



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Preparação, caracterização e aplicação
de ânodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_y\text{Ti}_{(1-y-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$
na degradação eletroquímica de clorofenóis”**

Roberta Duarte Coteiro

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área: **Química.**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Preparação, caracterização e aplicação
de ânodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_y\text{Ti}_{(1-y-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$
na degradação eletroquímica de clorofenóis”**

Roberta Duarte Coteiro

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química.

Orientador: Profa Dra Adalgisa Rodrigues de Andrade

RIBEIRÃO PRETO - SP

2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Coteiro, Roberta Duarte.

Preparação, caracterização e aplicação de ânodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_y\text{Ti}_{(1-y-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ na degradação eletroquímica de clorofenóis. Ribeirão Preto, 2006.

142 p. : il. ; 30 cm

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: De Andrade, Adalgisa Rodrigues

1. Eletroquímica. 2. Eletrodos de óxidos. 3. Degradação de clorofenóis. 4. Tratamento de efluentes.

ESTE TRABALHO É DEDICADO...

...ao meu “avô” João Pacco,
pelo incentivo para realização deste trabalho e
pelo apoio em todas as etapas da minha vida

e

...ao meu filho Wiggian,
pelas “agradáveis” e incansáveis
interrupções do meu trabalho.

Aprendi na vida que...

...não posso exigir o amor de ninguém, posso apenas dar boas razões para que gostem de mim e ter paciência, para que a vida faça o resto;

...não importa o quanto certas coisas são importantes para mim, tem gente que não dá a mínima e eu jamais conseguirei convencê-las;

...posso passar anos construindo uma verdade e destruí-la em apenas alguns segundos;

...posso usar meu charme por apenas 15 minutos; depois disso preciso saber do que estou falando;

...posso fazer algo em um minuto e ter que responder por isso o resto da vida;

...por mais que eu corte um pão em fatias, esse pão continua tendo duas faces, e o mesmo vale para tudo o que corto em meu caminho;

...vai demorar muito para me transformar na pessoa que quero ser, e devo ter paciência;

...posso ir além dos limites que eu própria coloquei;

...preciso escolher entre controlar meus pensamentos ou ser controlada por eles;

...os heróis são pessoas que fazem o que acham que devem fazer naquele momento, independente do medo que sentem;

...perdoar exige muita prática;

...a maioria das coisas com que eu me preocupo nunca acontece;

...posso ficar furiosa; tenho o direito de me irritar, mas não de ser cruel;

...jamais posso dizer a uma criança que seus sonhos são impossíveis; será uma tragédia para o mundo se eu conseguir convencê-la disso;

...meus amigos vão me machucar de vez em quando e tenho que me acostumar;

...não é o bastante ser perdoado pelos outros, preciso me perdoar primeiro;

...não importa o quanto meu coração esteja sofrendo, o mundo não pára por isto;

...as circunstâncias de minha infância são responsáveis pelo que sou, mas não pelas escolhas que fiz quando adulta;

...numa briga, preciso escolher de que lado estou, mesmo quando não quero me envolver;

...quando duas pessoas discutem, não significa que elas se odeiam; e quando duas pessoas não discutem não significa que elas se amam;

...por mais que eu queira proteger meus filhos, eles vão se machucar e eu também serei machucada; isto faz parte da vida;

...minha vida pode mudar para sempre, em poucas horas, por causa de gente que nunca vi antes;

...diplomas na parede não me tornam mais respeitável ou mais sábia;

...as palavras perdem o sentido, quando usadas sem critério;

...certas pessoas vão embora de qualquer maneira;

...é difícil traçar uma linha entre ser gentil, não ferir as pessoas e saber lutar pelas coisas em que acredito.

...tenho muito a aprender, pois...

...viver é aprender a viver!

(Autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

À Profa Dra Adalgisa Rodrigues de Andrade que, nos anos de convivência, muito contribuiu para meu crescimento científico;

Aos professores Paulo Olivi, Herenilton e José Fernando, pelo auxílio em várias etapas deste trabalho;

Ao professor Richard John Ward e à Elisângela A. Aragão, pelos testes bacteriológicos de toxicidade;

Ao professor Luis Alberto Beraldo de Moraes, pelas análises de EM e CG/EM;

Aos amigos do laboratório: Luíza, Fernando Teruel, Helder, Luciene, Demetrius, André, Regina, Emerson, Fernando Carmona, Carla, Carô, Sidnei e Tânia (*in memoriam*) pela amizade, discussões e ajuda em todos os momentos;

Aos amigos do laboratório vizinho: Adriano, Fernando Grine, Leandro e Valdir pela amizade, companheirismo e apoio na realização deste trabalho;

Às minhas amigas Daphine e Valéria, pelos momentos de descontração;

Aos funcionários do Departamento de Química e da Secretaria de Pós-Graduação da FFCLRP/USP;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de Doutorado Direto e pelo apoio financeiro para a realização deste projeto e,

A todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho...

Muito obrigada!!!

“Quase todos os nossos êxitos dependem, em parte, de outras pessoas”

(Luís Amaral)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	vi
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 - INTRODUÇÃO	
1.1 - Aspectos gerais de poluição ambiental	1
1.2 - Compostos clorofenólicos	2
1.3 - Degradação de poluentes orgânicos	6
1.4 - Eletrodos de óxidos	9
1.5 - Métodos de preparação de eletrodos de óxidos	12
1.5.1 - Decomposição térmica de precursores inorgânicos	13
1.5.2 - Decomposição térmica de precursores poliméricos	13
1.6 - Aplicação de eletrodos de óxidos tipo ADE	15
1.7 - Eletrodos de óxidos na degradação de compostos orgânicos	16
1.8 - Mecanismo de eletrooxidação de compostos orgânicos em eletrodos de óxidos	18
1.9 - Técnicas de caracterização de eletrodos de óxidos	20
1.9.1 - Análises <i>ex situ</i>	20
1.9.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura	20
1.9.1.2 - Análises de Energia Dispersiva de raios X	22
1.9.1.3 - Difração de Raios X	23
1.9.2 - Análises <i>in situ</i>	24
1.9.2.1 - Potencial em circuito aberto	25
1.9.2.2 - Voltametria cíclica	25
1.9.2.3 - Tempo de vida útil	26
1.10 - Técnicas de monitoramento da degradação de compostos orgânicos	26
1.10.1 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	26
1.10.2 - Carbono Orgânico Total	28
2 - OBJETIVOS	31

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação dos ânodos	32
3.1.1 - Cálculo para deposição dos recobrimentos de óxidos	32
3.1.2 - Pré-tratamento dos suportes metálicos	33
3.1.3 - Método Tradicional	35
3.1.4 - Método dos precursores poliméricos	36
3.1.5 - Configuração final dos ânodos	38
3.2 - Caracterização <i>ex situ</i> dos ânodos	38
3.2.1 - Análises de MEV e EDX	38
3.2.2 - Análises de DRX	39
3.3 - Estudo espectrofotométrico das soluções e misturas precursoras	39
3.4 - Caracterização <i>in situ</i> dos ânodos	40
3.4.1 - Potencial em circuito aberto e voltametria cíclica	40
3.4.2 - Tempo de vida útil	41
3.5 - Eletrólises	42
3.6 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	44
3.7 - Carbono Orgânico Total	46
3.8 - Íons cloreto	47
3.9 - Testes bacteriológicos de toxicidade	48
3.10 - Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa	50

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização <i>ex situ</i> dos ânodos	51
4.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura	51
4.1.2 - Análises de Energia Dispersiva de raios X	56
4.1.3 - Difração de Raios X	59
4.2 - Estudo espectrofotométrico das soluções e misturas precursoras	68
4.3 - Caracterização <i>in situ</i> dos ânodos na ausência do poluente orgânico .	71
4.3.1 - Potencial em circuito aberto	71
4.3.2 - Voltametria cíclica	73
4.3.2.1 - Limites anódico e catódico	73
4.3.2.2 - Condicionamento das superfícies dos eletrodos	75
4.3.2.3 - Área eletroquimicamente ativa	76
4.3.2.4 - Atividade eletrocatalítica para a RDO	79

4.3.3 - Tempo de vida útil	82
4.4 - Caracterização <i>in situ</i> dos ânodos na presença do poluente orgânico .	89
4.4.1 - Comportamento voltamétrico do 4-clorofenol	89
4.4.2 - Reativação dos eletrodos de óxidos	91
4.4.3 - Atividade eletrocatalítica para a RDO	93
4.5 - Eletrólises do 4-clorofenol	94
4.5.1 - Efeito da densidade de corrente	95
4.5.2 - Efeito da composição e do método de preparação dos ânodos	101
4.5.2.1 - Consumo de 4-CF e cinética de eletrooxidação	101
4.5.2.2 - Análises dos subprodutos	105
4.4.2.3 - Comportamento voltamétrico dos principais subprodutos ..	116
4.4.2.4 - Cinética de degradação para os principais subprodutos	118
4.4.2.5 - Análises de carbono orgânico total	120
4.4.2.6 - Análises de CO ₂	121
4.4.2.7 - Análises de íons cloreto	123
4.4.2.8 - Testes bacteriológicos de toxicidade	124
5 - CONCLUSÕES	128
6 - ESTUDOS FUTUROS	130
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais fontes responsáveis pela poluição dos recursos hídricos	2
Figura 2. Exemplos de compostos organoclorados presentes nos efluentes das indústrias papeleiras	5
Figura 3. Representação das etapas reacionais envolvidas no procedimento de preparação dos precursores poliméricos	14
Figura 4. Mecanismo de formação de filme polimérico durante a eletrooxidação de clorofenóis	17
Figura 5. Representação esquemática de um equipamento para análises de MEV e de Energia Dispersiva de raios X	21
Figura 6. Representação esquemática de uma análise por Difração de Raios X ..	23
Figura 7. Representação esquemática de um equipamento moderno de CLAE ...	27
Figura 8. Representação esquemática de um equipamento TOC- V_{CPN} da Shimadzu	30
Figura 9. Ilustração das placas de titânio empregadas nos estudos de caracterização e degradação eletroquímica	34
Figura 10. Representação esquemática da preparação de recobrimentos de óxidos por método tradicional	35
Figura 11. Representação esquemática da preparação de recobrimentos de óxidos por método dos precursores poliméricos	37
Figura 12. Configuração final dos ânodos destinados ao estudo de caracterização eletroquímica <i>in situ</i>	38
Figura 13. Ilustração da célula eletroquímica empregada nos estudos de E_{ca} e VC	40
Figura 14. Ilustração da célula eletroquímica empregada nos estudos de TVU ...	41
Figura 15. Representação do arranjo experimental utilizado nos estudos de eletrooxidação de 4-clorofenol	42
Figura 16. Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas eletrólises	44
Figura 17. Representação esquemática do ensaio bacteriológico de toxicidade ..	49
Figura 18. Micrografia representativa dos recobrimentos preparados por MT/HCl	51
Figura 19. Micrografias dos recobrimentos de óxidos preparados por MT/ISO ..	53
Figura 20. Micrografias dos recobrimentos de óxidos preparados por MPP	54

Figura 21. Razão entre as porcentagens atômicas de estanho e de rutênio, estabelecida por análises de EDX para recobrimentos preparados por MT/ISO e MPP	58
Figura 22. Padrões de difração dos pós preparados por MT/ISO e MPP ($T_{\text{calc.}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$)	60
Figura 23. Padrões de difração dos pós preparados por MT/ISO e MPP ($T_{\text{calc.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)	62
Figura 24. Refinamento do padrão de difração referente à amostra de composição nominal $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparada por MT/ISO	63
Figura 25. Parâmetros de célula unitária, calculados para as fases RuO_2 e SnO_2 , em função do conteúdo de RuO_2 nas amostras preparadas em 400 e 600 $^{\circ}\text{C}$ por MT/ISO e MPP	66
Figura 26. Espectros da solução precursora de rutênio dissolvida em solução de HCl 1:1 (v/v) e isopropanol	68
Figura 27. Espectros da solução precursora de rutênio e da mistura de rutênio e estanho, preparadas a partir de solução de HCl 1:1 (v/v) e isopropanol	70
Figura 28. Valores de potencial em circuito aberto, em função da porcentagem de SnO_2 , registrados em meio básico e ácido para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP	72
Figura 29. Limites anódico e catódico, estabelecidos em meio ácido e básico para o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO	74
Figura 30. Voltamogramas cíclicos representativos registrados após preparação, condicionamento por voltametria cíclica e condicionamento drástico dos eletrodos	75
Figura 31. Variação da carga anódica, em função da porcentagem de SnO_2 , em meio ácido e básico para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP ..	77
Figura 32. Variação da atividade electrocatalítica global (i) para a RDO, em função da porcentagem de SnO_2 , em meio ácido e básico para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP	80
Figura 33. Variação da atividade electrocatalítica para a RDO normalizada (i/q_a) em função da porcentagem de SnO_2 para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP	81
Figura 34. Curva cronopotenciométrica representativa obtida no estudo de TVU	84
Figura 35. Voltamogramas cíclicos representativos registrados antes e após o estudo de TVU	85
Figura 36. Micrografias representativas para recobrimentos preparados por MT/ISO e MPP, antes e após o estudo de TVU	86

Figura 37. Variação da quantidade de Ru antes e após o estudo de TVU determinada por EDX para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP, antes e após o estudo de TVU	88
Figura 38. Voltamogramas cíclicos registrados em meio ácido na presença de 4-CF para eletrodos de composição nominal Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ e Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ preparados por MT/ISO e MPP	89
Figura 39. Voltamogramas cíclicos representativos registrados em meio básico na presença de 4-CF após ciclos sucessivos	91
Figura 40. Variação da atividade eletrocatalítica (i) para a RDO, em função da porcentagem de SnO ₂ , na ausência e presença de 4-CF para eletrodos preparados por MT/ISO	94
Figura 41. Variação da porcentagem de consumo de 4-CF após 6 h de eletrólise em função da densidade de corrente aplicada	95
Figura 42. Variação da concentração de 4-CF em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente anódica	96
Figura 43. Determinação da constante de velocidade de degradação de 4-CF para $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$	98
Figura 44. Variação da eficiência de corrente para remoção de COT em função da densidade de corrente aplicada na degradação de 4-CF	100
Figura 45. Variação no consumo de 4-CF em função do tempo de eletrólise para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP. Inserção: medidas de potencial do sistema após 30 min de eletrólise	102
Figura 46. Cromatograma obtido para a identificação dos subprodutos aromáticos	105
Figura 47. Espectro de massa obtido por análise de CG/EM para o composto relativo ao pico D	107
Figura 48. Variação dos subprodutos aromáticos no decorrer das eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP	109
Figura 49. Cromatograma obtido para a identificação dos subprodutos não aromáticos	111
Figura 50. Variação dos subprodutos não aromáticos no decorrer das eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP ...	113
Figura 51. Proposta mecanística para a degradação eletroquímica de 4-clorofenol em meio ácido sobre eletrodos de óxidos contendo RuO ₂ , TiO ₂ e SnO ₂	115
Figura 52. Caracterização voltamétrica na ausência e presença de 4-CF, 4-CC, BQ e ácido oxálico	117
Figura 53. Porcentagem de redução de carbono orgânico total após 6 h de eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP ...	120

Figura 54. Porcentagem de formação de CO ₂ após 6 h de eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP	122
Figura 55. Porcentagem de formação de íons cloreto após 6 h de eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP	123
Figura 56. Porcentagem de unidades formadoras de colônias (UFC) em soluções do eletrólito de suporte e solução de 4-CF preparada a partir de solução de H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹	125
Figura 57. Porcentagem de unidades formadoras de colônias de acordo com a composição e o método de preparação dos eletrodos empregados na degradação de soluções de 4-CF	126

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Propriedades físico-químicas do principal grupo de clorofenóis	3
Tabela II. Exemplos de compostos orgânicos degradados por oxidação eletroquímica via eletrodos de óxidos tipo ADE	16
Tabela III. Valores de massa teórica e experimental em função da composição nominal do recobrimento	33
Tabela IV. Metodologias empregadas para análises por CLAE em função do tipo de composto analisado	45
Tabela V. Padrões empregados na identificação e na quantificação do CO ₂ e dos compostos orgânicos formados	46
Tabela VI. Especificações do eletrodo seletivo comercial sensível a íons cloreto	47
Tabela VII. Composição nominal e experimental dos recobrimentos preparados por MT/ISO e MPP (análises de EDX)	56
Tabela VIII. Valores de tamanho médio de cristalitos (t) para as fases RuO ₂ e SnO ₂ nas amostras preparadas em 400 °C	64
Tabela IX. Valores de tamanho médio de cristalitos (t) para as fases RuO ₂ e SnO ₂ nas amostras preparadas em 600 °C	64
Tabela X. Potenciais em circuito aberto para RuO ₂ , SnO ₂ e TiO ₂ de acordo com o pH do meio e o equilíbrio envolvido	71
Tabela XI. Tempo de vida útil em função da composição nominal do eletrodo para diferentes métodos de preparação	83
Tabela XII. Composição nominal e experimental dos recobrimentos preparados por MT/ISO, MPP e MT/HCl após TVU - análises de EDX	87
Tabela XIII. Tempo de limpeza eletroquímica em função do pH do meio para as diferentes composições eletródicas	92
Tabela XIV. Parâmetros para avaliação do efeito da densidade de corrente na degradação de 4-CF	99
Tabela XV. Valores de k e de k _{4-CF} para a eletrooxidação de 4-CF	103
Tabela XVI. Compostos aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica de 4-CF de acordo com o tempo de retenção (t _R)	106
Tabela XVII. Compostos não aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica de 4-CF de acordo com o tempo de retenção (t _R)	112
Tabela XVIII. Valores de constante cinética para a eletrooxidação dos principais subprodutos de degradação de 4-CF	119

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

4-CC	4-clorocatecol
4-CF	4-clorofenol
A	área / cm ²
Å	ångström
ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
BQ	Benzoquinona
CD	Condicionamento Drástico
CG/EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
CHQ	Cloro-hidroquinona
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
cm	centímetro
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONP	Carbono Orgânico Não Purgável
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
CVC	Condicionamento por Voltametria Cíclica
d	distância interplanar
DDB	Diamante Dopado com Boro
dm	decímetro
DRX	Difração de Raios X
DSA [®]	<i>Dimensionally Stable Anodes</i>
E	potencial elétrico / V
EC	Eficiência de corrente para remoção de COT
E _{ca}	potencial em circuito aberto / V
ECF	<i>Elemental Chlorine Free</i>
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDX	Energia Dispersiva de raios X
E _p	potencial de pico / V
EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i>
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
g	grama

h	hora
HQ	Hidroquinona
i	densidade de corrente / mA cm ⁻²
I	corrente elétrica / mA
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
k	constante de velocidade
K _a	constante de dissociação ácida
K _{o/a}	coeficiente de partição no sistema octanol/água
k _X	constante cinética para a degradação do composto X
L	litro
M	massa molar / g mol ⁻¹
m/v	massa/volume
mA	miliampère
mC	milicoulomb
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	miligrama
min	minuto
mL	mililitro
mol L ⁻¹	mol / Litro
MPP	Método dos Precursores Poliméricos
MT/HCl	Método Tradicional que emprega solução de HCl 1:1 (v/v)
MT/ISO	Método Tradicional que emprega Isopropanol como solvente
mV	milivolt
nm	nanômetro
OH [•]	radicais hidroxila
p.a.	para análise
PE	ponto de ebulição / °C
PF	ponto de fusão / °C
pH	antilog da concentração hidrogeniônica
pK _a	antilog da constante de dissociação ácida
POA	Processos Oxidativos Avançados
Q	carga elétrica transferida / C
q _a	carga voltamétrica anódica / mC

q_c	carga voltamétrica catódica / mC
RDCI	Reação de Desprendimento de Cloro
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
rpm	rotação por minuto
t	tamanho médio de cristalitos / nm, tempo
T	Temperatura / °C
$T_{calc.}$	Temperatura de calcinação / °C
t_R	tempo de retenção
TVU	Tempo de Vida Útil / h
u.a.	unidades arbitrárias
UFC	Unidade Formadora de Colônias
UV	Ultravioleta
V	volume ou Volt
v/v	volume/volume
VC	Voltametria Cíclica
Vis.	Visível
vs.	<i>versus</i>
x	fração molar do óxido no recobrimento
ϕ	espessura nominal do recobrimento de óxidos / μm
λ	comprimento de onda / nm
μ	força iônica / mol L^{-1}
μg	micrograma
μL	microlitro
μm	micrômetro
v	velocidade de varredura de potencial / mV s^{-1}
θ	ângulo de incidência do feixe de raios X / grau
ρ	densidade de óxido / g cm^{-3}

RESUMO

Neste trabalho foram preparados eletrodos de óxidos de composição nominal $Ti/Ru_yTi_{(1-y-x)}Sn_xO_2$ por decomposição térmica ($400\text{ }^\circ\text{C}$) via três rotas diferentes: Método Tradicional empregando-se precursores inorgânicos dissolvidos em Isopropanol (MT/ISO) e em solução de HCl 1:1 (v/v) (MT/HCl) e, Método dos Precursores Poliméricos (MPP).

Os recobrimentos de óxidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, análises de Energia Dispersiva de raios X e Difração de Raios X. A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi feita por estudos de potencial em circuito aberto, tempo de vida útil e voltametria cíclica na ausência e na presença do poluente selecionado como modelo, o 4-clorofenol.

Eletrólises do 4-clorofenol e de seus principais subprodutos foram realizadas em uma célula de fluxo tipo filtro-prensa e monitoradas por análises de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, Carbono Orgânico Total e íons cloreto em solução, além de testes bacteriológicos de toxicidade.

Os resultados mostram que o método de preparação influencia na morfologia e na composição dos eletrodos, mas não afeta o tamanho dos cristalitos. Apesar das características distintas, MT/ISO e MPP são adequados para o preparo desses eletrodos pois evitam perdas dos componentes e proporcionam recobrimentos de estabilidade eletroquímica bastante apropriada frente às condições drásticas de eletrólise, viabilizando assim a aplicação destes eletrodos na degradação de poluentes orgânicos.

Além disso, todos os eletrodos investigados são muito promissores para a degradação eletroquímica de clorofenóis, pois apresentam excelente atividade para o consumo do 4-clorofenol. Independente da composição e do método de preparação do eletrodo, os subprodutos formados na eletrooxidação de 4-clorofenol são: hidroquinona, benzoquinona, cloro-hidroquinona e 4-clorocatecol, além dos ácidos oxálico, maleico, málico, succínico e malônico. Embora a mineralização completa do poluente não tenha sido atingida, a toxicidade das soluções após o término das eletrólises diminui consideravelmente, visto que tanto o composto orgânico de partida quanto os subprodutos aromáticos formados são degradados com excelente eficiência, sobretudo quando se utilizam ânodos preparados por MT/ISO.

ABSTRACT

In this work oxides electrodes of nominal composition $\text{Ti/Ru}_y\text{Ti}_{(1-y-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ were prepared by thermal decomposition (400 °C) by three different routes: Traditional Method using inorganic precursors dissolved in either Isopropanol (MT/ISO) or a solution of HCl 1:1 (v/v) (MT/HCl) and the Polymeric Precursors Method (MPP).

Oxides coatings were characterized by Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive X ray analyses and X ray Diffraction. The electrochemical characterization of the electrodes was performed by studies of potential in open circuit, service lifetime, and cyclic voltammetry in the absence and in the presence of the model pollutant 4-chlorophenol.

Electrolyses of 4-chlorophenol and its main by-products were accomplished in filter-press flow cell and monitored by High Performance Liquid Chromatography, Total Organic Carbon, and analyses of chloride ions in solution, besides bacteriological toxicity tests.

Results show that the preparation method influences the morphology and composition of the electrodes, but it does not affect the crystallite size. In spite of their different characteristics, MT/ISO and MPP are appropriate methods for the preparation of these electrodes because they avoid the loss of components and provide electrochemically stable coatings before the drastic conditions of electrolysis. Therefore, these electrodes can be applied in the degradation of organic pollutants.

Furthermore, all the investigated electrodes are very promising for the electrochemical degradation of chlorophenols, because they present excellent activity regarding the consumption of 4-chlorophenol. Independent of the composition and the preparation method of the electrode, the by-products formed in the electrooxidation of 4-chlorophenol are hydroquinone, benzoquinone, chlorohydroquinone, and 4-chlorocatechol, as well as oxalic, maleic, malic, succinic, and malonic acids. Although the complete mineralization of the pollutant has not been reached, the toxicity of the solutions decreases considerably after the end of the electrolyses. This is because both the initial organic compound and the aromatic by-products formed in the electrolyses are degraded with excellent efficiency, especially when the anodes prepared by MT/ISO are employed.

INTRODUÇÃO

1.1 - Aspectos gerais de poluição ambiental

Nas últimas décadas, a produção industrial cresceu significativamente impulsionada pelo aumento da população mundial e seu anseio por melhor qualidade de vida. Embora a geração de resíduos faça parte de toda e qualquer atividade realizada pelo homem ao longo do tempo, a preocupação com os problemas ambientais aumentou consideravelmente devido à quantidade e à natureza dos resíduos provenientes de processos industriais. Desse modo, atualmente, o homem tem o dever de colaborar com a Natureza na degradação desses materiais.

Dentre os vários tipos de poluição provenientes dos processos industriais, a poluição dos recursos hídricos é a que mais causa preocupação, pois estes recursos se encontram em áreas de grande concentração populacional, o que requer monitorização constante e tratamento adequado dos resíduos gerados [1]. É importante ressaltar que, ao longo da História, populações de diversas cidades foram dizimadas por causa de doenças contraídas pela ingestão de água contaminada [2].

Desta forma, os estudos recentes buscam desenvolver tecnologias capazes de minimizar tanto o volume quanto a toxicidade dos efluentes industriais. Apesar da grande preocupação em evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos continuam ocorrendo porque grande parte dos processos produtivos é intrinsecamente poluente, isto é, nestes processos acumulam-se grandes quantidades de matérias-primas e insumos em uma área pequena e formam-se compostos nocivos ao homem e/ou ao meio ambiente pela conversão incompleta desses materiais [3,4].

Atualmente, uma importante parcela do processo de contaminação dos recursos hídricos pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo e às indústrias químicas, têxteis e farmacêuticas. Há também uma grande contribuição das atividades agrícolas, dos esgotos sanitários e dos resíduos domésticos. A **Figura 1** apresenta as principais fontes responsáveis pela poluição dos recursos hídricos.

1 - INTRODUÇÃO

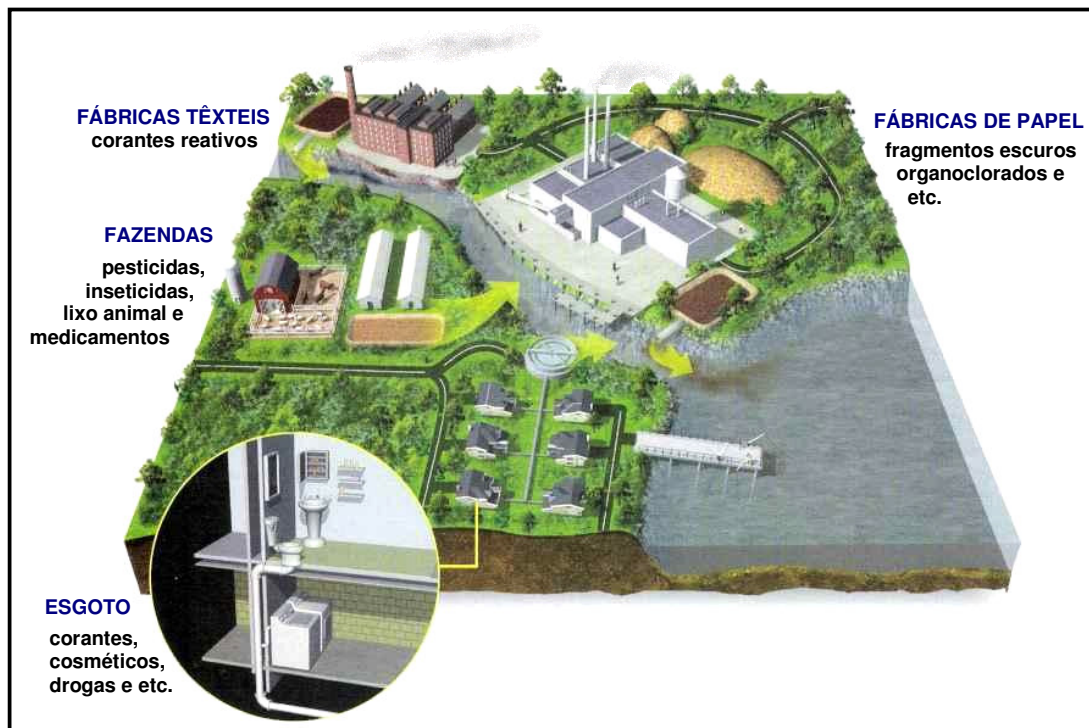


Figura 1. Principais fontes responsáveis pela poluição dos recursos hídricos - extraída da referência [5].

Atenção especial deve ser dada às indústrias de papel e celulose, geradoras de grandes problemas ambientais ocasionados durante o processamento da polpa da madeira, e ao processo de desinfecção das águas destinadas ao abastecimento doméstico que emprega cloro. Isto ocorre porque estes processos são responsáveis pela formação de compostos organoclorados de toxicidade elevada [4,6].

1.2 - Compostos clorofenólicos

Há muito tempo, os compostos organoclorados são considerados grandes responsáveis por episódios de contaminação ambiental especialmente devido à [6-10]:

- grande variedade de processos industriais em que participam e/ou são gerados;
- alta toxicidade e difícil degradação, por causa da estabilidade do anel aromático;
- tendência a bioacumulação nos seres vivos, visto que esses compostos são solúveis em tecidos gordurosos (lipossolubilidade);
- potencialidade carcinogênica e mutagênica e,

1 - INTRODUÇÃO

- persistência no ambiente.

Além disso, dioxinas e furanos clorados ainda mais tóxicos e persistentes são gerados pela combustão incompleta desses compostos [7]. Diante dessas características, os compostos organoclorados, principalmente os clorofenóis, são considerados poluentes prioritários.

O principal grupo de clorofenóis é constituído por 19 compostos que diferem entre si por sua estrutura molecular e, conseqüentemente, por suas propriedades físico-químicas, as quais estão apresentadas na **Tabela I**.

Tabela I. Propriedades físico-químicas do principal grupo de clorofenóis *

nº	composto	fórmula	M g mol ⁻¹	PF °C	PE °C	solubilidade g L ⁻¹ (20 °C)	pK _a	log K _{0/a}
1	2-clorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	9,3	174,9	28	8,3-8,6	2,12-2,17
2	3-clorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	33-34	214	26	8,8-9,1	2,48-2,50
3	4-clorofenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	42-44	217-219	27	9,1-9,4	2,35-2,44
4	2,3-diclorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	57-58	206	nd	6,4-7,8	3,15-3,19
5	2,4-diclorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	45	210	4,50	7,5-8,1	2,75-3,30
6	2,5-diclorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	58-59	211	nd	6,4-7,5	3,20-3,24
7	2,6-diclorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	68	219	nd	6,7-7,8	2,57-2,86
8	3,4-diclorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	65-68	253-254	nd	7,4-8,7	3,13-3,44
9	3,5-diclorofenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	68	233	nd	6,9-8,3	2,57-3,56
10	2,3,4-triclorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	77-84	sublima	0,22	6,5-7,7	3,49-4,07
11	2,3,5-triclorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	57-62	248-255	0,22	6,8-7,4	3,84-4,56
12	2,3,6-triclorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	58	246	nd	6,0-7,1	3,88
13	2,4,5-triclorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	67-70	sublima	0,948	7,0-7,7	3,72-4,10
14	2,4,6-triclorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	69	243-249	0,434	6,0-7,4	3,60-4,05
15	3,4,5-triclorofenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	101	271-277	nd	7,7-7,8	4,01-4,39
16	2,3,4,5-tetraclorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	116-117	sublima	0,166	6,2-7,0	4,21-5,16
17	2,3,4,6-tetraclorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	70	150	0,183	5,3-6,6	4,10-4,81
18	2,3,5,6-tetraclorofenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	114-116	188	0,100	5,2-5,5	3,88-4,92
19	pentaclorofenol	C ₆ Cl ₅ OH	266,34	190	300	0,014	4,7-4,9	5,01-5,86

nd –não disponível

* Tabela extraída da referência [7]

Todos os clorofenóis, exceto 2-clorofenol, são sólidos à temperatura ambiente com pontos de fusão que variam entre 33 e 190 °C. Geralmente, estes compostos são pouco solúveis em água, mas se dissolvem facilmente em solventes orgânicos; porém, sua solubilidade em água aumenta com a diminuição do número de átomos de cloro na molécula. Estes compostos são fracamente ácidos, apresentando acidez ligeiramente menor que a dos fenóis.

1 - INTRODUÇÃO

A velocidade e o transporte de um composto químico no ambiente natural dependem especialmente dos valores da constante de dissociação (K_a) e do coeficiente de partição no sistema octanol/água ($K_{o/a}$). No caso de clorofenóis, o valor de K_a aumenta, ou seja, o pK_a diminui com o aumento no número de átomos de cloro na molécula. Desse modo, dependendo do valor de pK_a , os clorofenóis se dissociam total ou parcialmente. Quanto ao $K_{o/a}$, seu valor aumenta fortemente com o número de átomos de cloro, enquanto a solubilidade em água (hidrofilicidade) diminui inversamente.

A toxicidade de clorofenóis depende do grau de cloração e da posição dos átomos de cloro em relação ao grupo hidroxila. Desta forma, a toxicidade destes compostos aumenta com o número de átomos de cloro substituintes e em virtude da posição do(s) substituinte(s); posições como 3-, 4- e 5- conferem maior toxicidade à molécula.

A indústria de papel e celulose é uma das que mais contribui com a poluição dos recursos hídricos por compostos organoclorados e por dioxinas. No processo Kraft de produção da polpa de papel e celulose, a madeira é reduzida a pequenos cavacos que são levados a um digestor no qual se adicionam sulfito de sódio e soda cáustica para promover a hidrólise de 95% da lignina, responsável pela coloração parda da polpa. O líquido obtido na etapa final deste processo alcalino, que é a polpa de papel e celulose, contém várias espécies polifenólicas formadas pela fragmentação parcial da lignina. Na seqüência, a polpa é submetida ao processo de branqueamento para eliminar o restante da lignina. O alvejante geralmente empregado neste processo é o cloro elementar (Cl_2). Neste caso, a quebra da molécula de lignina ocorre por meio da adição de cloro às ligações C-C deste composto. Desse modo, esse processo promove a formação de vários compostos organoclorados [2,4,11], conforme exemplifica a **Figura 2**.

1 - INTRODUÇÃO

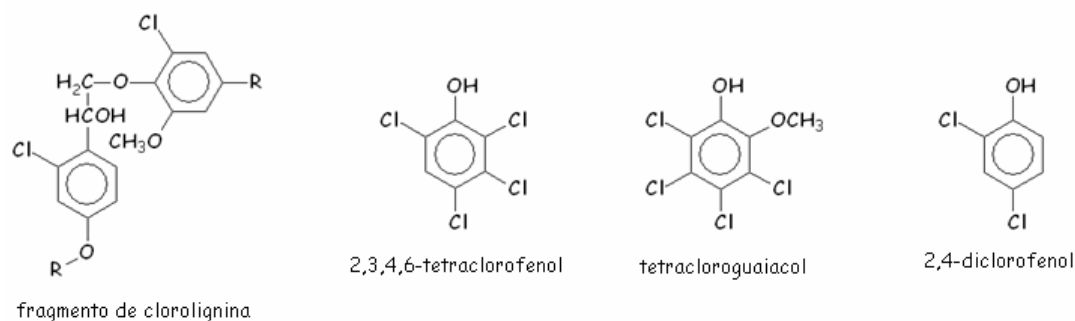


Figura 2. Exemplos de compostos organoclorados presentes nos efluentes das indústrias papelarias - extraída da referência [10].

O branqueamento da polpa de celulose com cloro elementar nas indústrias de papel é, portanto, uma grande fonte de dioxinas causadoras de câncer; motivo pelo qual a EPA (*US Environmental Protection Agency*), agência americana de proteção ambiental, proibiu o processo em 2001 [5].

É importante mencionar que algumas indústrias de papel e celulose estão substituindo o uso de cloro (Cl₂) por ozônio (O₃) ou dióxido de cloro (ClO₂), como agentes de branqueamento. Este processo é denominado pela indústria de “ECF” (*Elemental Chlorine Free*).

O ozônio não é extensivamente usado por causa da falta de seletividade na quebra de ligações, pois ataca tanto a lignina quanto as fibras de celulose, além dos riscos que um vazamento pode causar; afinal, ozônio é um gás extremamente tóxico e irritante aos seres vivos [2].

A maior parte das indústrias emprega atualmente dióxido de cloro (ClO₂) que reduz a geração de clorofenóis e dioxinas, porém não a elimina. Este composto é altamente seletivo em oxidar somente a lignina, transferindo-lhe um átomo de oxigênio para a quebra do anel aromático sem adição de átomos de cloro a seus fragmentos. Contudo, ácido hipocloroso (HOCl) é formado e pode reagir com os anéis aromáticos da lignina ou ser convertido a Cl₂ promovendo a formação de compostos organoclorados. Portanto, apesar de não ser introduzido, o cloro elementar é gerado durante o próprio processo de branqueamento junto com subprodutos que possuem certo grau de toxicidade [2,6].

1 - INTRODUÇÃO

Desse modo, níveis consideráveis de compostos clorofenólicos têm sido identificados em águas residuais, solos e águas superficiais [7], o que causa grande preocupação e requer legislação de controle adequada.

A resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece que o limite aceitável de compostos fenólicos em efluentes industriais é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Para compostos clorofenólicos, este limite diminui para $0,02 \text{ mg L}^{-1}$. Em adição, o limite em corpos aquáticos destinados ao abastecimento doméstico no Brasil é de $0,1-10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e em águas destinadas à navegação, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ [12].

1.3 - Degradação de poluentes orgânicos

A degradação de poluentes orgânicos, como clorofenóis, é um tópico muito atual visto que a combustão completa destes compostos continua sendo um desafio. Portanto, é preciso desenvolver processos que viabilizem a degradação total ou parcial desses poluentes com a finalidade de diminuir e/ou eliminar a toxicidade dos intermediários e subprodutos formados [10].

Em todo o mundo, a preocupação crescente com a descontaminação do meio ambiente e com a qualidade das águas fez com que fossem propostos vários métodos alternativos para a degradação de poluentes. É importante salientar que a escolha do método de degradação depende de vários fatores como custo, nível de controle, confiabilidade e eficiência [13].

O processo de degradação mais comumente empregado pelas indústrias é o biológico, realizado por meio de lagoas de sedimentação e remediação, que permite o tratamento de grandes volumes de efluentes e requer um acompanhamento rigoroso das condições do meio. Neste caso, a matéria orgânica é utilizada como substrato para crescimento e manutenção de microorganismos. No entanto, além de exalar odores desagradáveis, o processo apresenta baixa eficiência e limitações quando aplicado a materiais de alto peso molecular, como tempo elevado de degradação, que tornam o custo alto com a construção e manutenção das lagoas [10,14].

A utilização de fungos no tratamento biológico de efluentes também foi estudada, apesar destes microorganismos não apresentarem crescimento adequado em água [6,15]. Quando fungos são utilizados no tratamento de efluentes da indústria

1 - INTRODUÇÃO

papeleira, suas células secretam uma enzima extracelular, a *celulase*, que quebra a molécula de celulose insolúvel em carboidratos solúveis, que podem ser absorvidos pela própria célula do fungo [6]. Na prática, a porcentagem de matéria orgânica degradada é baixa, pois as concentrações destas espécies nos efluentes industriais são suficientemente altas a ponto de inibir o crescimento destes microorganismos.

Atualmente, a maioria das indústrias adota na remediação de seus efluentes uma etapa de pré-tratamento, que emprega sistemas físico-químicos, seguida pelo tratamento biológico [6,10]. Estudos de adsorção de substâncias orgânicas em carbono ativado são os principais exemplos [16]. Entretanto, os sistemas de biorremediação de lodos ativados são mais versáteis e eficientes. Neste caso, os principais inconvenientes estão relacionados ao custo elevado para sua implantação e à formação de grandes quantidades de lodo. Apesar das propostas de utilização do lodo como adubo, estudos verificaram que esse material não pode ser lançado ao solo por causa de sua grande capacidade de adsorver diversos compostos orgânicos e metais pesados presentes nos efluentes [6].

É importante salientar que os processos físico-químicos, como adsorção, coagulação e floculação, promovem somente a transferência dos poluentes para uma nova fase e não a degradação destes compostos.

Dentre os problemas relacionados aos sistemas de biorremediação, o principal fator que inviabiliza a degradação de poluentes nas lagoas de sedimentação é a ação bactericida de compostos como fenol e seus derivados clorados. Deste modo, é necessário investigar novos métodos de degradação.

A degradação de fenol e clorofenóis foi investigada por oxidação química. Estudos com ferrato de potássio, um reagente instável e altamente reativo em condições aquosas, mostraram que é preciso um controle rigoroso do pH e da quantidade de espécies oxidantes no meio [17,18].

A degradação eletroquímica é uma alternativa que permite o tratamento dos compostos tóxicos por meio de reações redox e, ao contrário da digestão bacteriológica, este processo pode ser facilmente controlado e não requer adição de grandes quantidades de agentes oxidantes, como no caso da oxidação química. Além disso, o processo eletroquímico apresenta as seguintes vantagens [14,19-22]:

1 - INTRODUÇÃO

- facilidade de operação e automação;
- utilização de reagente simples e não poluente, o elétron;
- uso de catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos, que aumenta a eficiência da degradação e evita problemas de separação destes catalisadores do meio reacional;
- emprego de eletrodos de óxidos de metais nobres produzidos atualmente em escala industrial e,
- formação de espécies reativas, como O_3 , OH^\bullet e H_2O_2 , na superfície do eletrodo, que contribuem para o aumento da capacidade de degradação dos compostos orgânicos.

Portanto, o tratamento eletroquímico torna-se atrativo na degradação de poluentes orgânicos em virtude da versatilidade, eficiência de energia, compatibilidade ambiental e custo efetivo do processo [20,23-31].

Nos últimos anos, diversos trabalhos propuseram a utilização de eletrodos de diamante dopados com boro (DDB) na degradação eletroquímica de compostos orgânicos [32-37]. O custo de implantação e construção de reatores que empregam esses eletrodos é significativo, pois, além do custo elevado destes materiais, a oxidação de poluentes orgânicos em eletrodos tipo DDB ocorre em altos valores de potencial (> 3 V). Para fins analíticos, estes eletrodos têm sido empregados na detecção de poluentes pela técnica de voltametria de onda quadrada, que possui elevada sensibilidade [38,39].

Os processos oxidativos avançados (POA) também são uma alternativa viável para o tratamento eletroquímico de efluentes, pois promovem a geração de espécies fortemente oxidantes, especialmente radicais hidroxila (OH^\bullet) [10,40-51]. Contudo, o processo de geração de OH^\bullet apresenta custo elevado e dificuldades de implantação em maior escala, associadas principalmente à remoção e imobilização das partículas dos fotocatalisadores e à necessidade de fontes de radiação ultravioleta e de adição constante de reagentes instáveis como ozônio [19,52]. O consumo de OH^\bullet em reações paralelas que não envolvem a degradação do poluente é outro fator que aumenta ainda mais o custo da remediação utilizando POA.

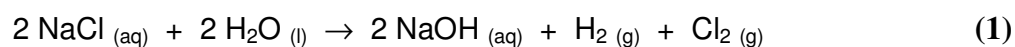
1 - INTRODUÇÃO

Estudos recentes empregaram processos combinados com o intuito de usufruir das vantagens de diferentes métodos para aumentar a eficiência de degradação de poluentes. A aplicação de eletrodos com superfícies fotoativas na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos permite que a eletrólise seja assistida pela fotocatalise heterogênea, sendo denominado de processo eletroquímico fotoassistido ou fotoeletroquímico [53,54]. Em outro estudo, investigou-se a aplicação do carbono ativado modificado combinando adsorção, oxidação eletroquímica, coagulação do material orgânico e regeneração eletroquímica do carbono ativado granular para o tratamento de resíduos contendo fenol [55].

Estudos de degradação eletroquímica revelaram ainda que eletrodos de óxidos denominados ânodos dimensionalmente estáveis são muito promissores na síntese orgânica e na oxidação de poluentes orgânicos [29,56].

1.4 - Eletrodos de óxidos

Uma das mais importantes aplicações tecnológicas da Eletroquímica na indústria consiste na produção de cloro e soda cáustica a partir da eletrólise de soluções quase saturadas de cloreto de sódio, como mostra a **equação (1)**:



Entre 1900 e 1970, a indústria de cloro-soda empregava, em suas células de produção, cátodos de mercúrio e ânodos de grafite, cujo tempo de vida útil era relativamente baixo, aproximadamente um ano, devido à oxidação do carbono a CO_2 e ao desgaste físico causado pelo intenso desprendimento de gás. Além de comprometerem o funcionamento da célula, esses fatores promoviam a contaminação do meio reacional, pelos produtos de degradação da grafite, e o aumento na distância ânodo-cátodo. Deste modo, aumentava-se tanto o consumo de energia, causado pelo aumento da queda ôhmica (iR) na célula, quanto os custos de manutenção para ajuste e substituição periódica dos ânodos.

Apesar dos problemas citados, o baixo custo e a fácil disponibilidade fizeram com que os eletrodos de grafite fossem satisfatórios para as exigências das indústrias.

1 - INTRODUÇÃO

Porém, as pesquisas continuaram em busca de materiais que apresentassem estabilidade quando submetidos a intensa liberação de gás.

Em meados dos anos 60, Henry B. Beer descobriu que óxidos de metais nobres eram catalisadores melhores que os metais puros. A partir de então, iniciaram-se as investigações de eletrodos revestidos por óxidos condutores e foram observadas as seguintes vantagens em relação aos ânodos de grafite [57,58]:

- sobrepotencial anódico reduzido;
- propriedades catalíticas excelentes;
- resistência à corrosão;
- estabilidade dimensional;
- maior durabilidade (8 a 10 anos);
- maior área eletroquimicamente ativa;
- construção de eletrodos com diferentes formatos;
- menor custo de manutenção e,
- redução no consumo de energia.

Estas propriedades estimularam a indústria de cloro-soda a substituir os ânodos de grafite pela descoberta de Beer [59,60].

Dessa forma, nos ânodos industriais depositava-se uma mistura apropriada de dióxido de rutênio e dióxido de titânio (30% RuO₂ + 70% TiO₂) sobre substrato de titânio metálico. Esses ânodos foram desenvolvidos por Vittorio e Oronzio De Nora e patenteados pela Diamond Shamrock Technologies S. A. (Genebra, Suíça) com o nome comercial de *Dimensionally Stable Anodes* ou DSA[®] [58], daqui para frente denominados Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE).

O impacto dos ADE na indústria de cloro-soda e suas potencialidades motivaram a comunidade científica a explorar as propriedades fundamentais e eletrocatalíticas destes materiais. Assim, entre 1970 e 1980, vários grupos de pesquisa investigaram a preparação, caracterização e aplicação desses eletrodos nas reações de desprendimento de cloro (RDCl) e de oxigênio (RDO) [58].

1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, os ADE são preparados de forma similar à dos ânodos industriais desenvolvidos em 1970, porém a mistura precursora dos óxidos passou a ser aplicada ao suporte metálico por pincelamento, pulverização ou imersão. O recobrimento é normalmente depositado via decomposição térmica de solução de sais precursores apropriados, sob temperatura e fluxo de O_2 adequado. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte é assegurada pelo isomorfismo do TiO_2 , formado a partir da oxidação do suporte de titânio metálico na etapa de calcinação dos recobrimentos, com outros óxidos de mesma simetria (tetragonal) e pela utilização de suporte com superfície bastante rugosa [58].

Usualmente, o recobrimento de óxidos é composto por uma mistura contendo um óxido com propriedades catalíticas, como RuO_2 ou IrO_2 ; um óxido que fornece estabilidade química e mecânica, como TiO_2 ou Ta_2O_5 , e, aditivos moduladores das propriedades eletrocatalíticas, que devem proporcionar maior atividade catalítica para dadas reações, maior resistência mecânica do recobrimento de óxidos, expansão do intervalo de potencial empregado, maior seletividade e estabilidade. É importante salientar que a ação de cada componente depende tanto de sua estrutura cristalina e eletrônica quanto do seu grau de mistura com os demais componentes [61].

O RuO_2 é um dos óxidos mais investigados em razão de sua excelente atividade eletrocatalítica e estabilidade, além de minimizar a passivação do titânio [62-65]. No entanto, o fator mais relevante está relacionado aos vários pares redox $Ru(II) / Ru(III)$, $Ru(III) / Ru(IV)$, $Ru(IV) / Ru(VI)$ e $Ru(VI) / Ru(VII)$ formados na superfície do eletrodo, no intervalo de potencial limitado pela reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e pela RDO [58,66,67]. Com relação ao custo elevado dos precursores de rutênio, este fator pode ser consideravelmente reduzido pela utilização de aditivos moduladores nos recobrimentos de óxidos.

O SnO_2 é um semicondutor (tipo-n) muito empregado como modulador em eletrodos de óxidos devido à combinação de alto sobrepotencial para RDO e de alta estabilidade química e eletroquímica em soluções aquosas ácidas, neutras e básicas, proporcionada pelo intervalo de energia entre bandas (*band gap*) bastante grande, de aproximadamente 3,5 eV [68-73].

1 - INTRODUÇÃO

Além de óxidos com propriedades apropriadas, a escolha do método de preparação dos eletrodos tipo ADE também é extremamente importante por direcionar suas propriedades e características finais.

1.5 - Método de preparação de eletrodos de óxidos

O método adotado na preparação de eletrodos de óxidos é selecionado para atender as seguintes exigências:

- suporte metálico de baixo custo e de condutividade elétrica satisfatória;
- recobrimento de óxidos de espessura muito fina, para reduzir o custo e minimizar as propriedades elétricas desfavoráveis;
- recobrimento com materiais de alta atividade eletrocatalítica;
- eletrodo de alta estabilidade química e mecânica e,
- construção rápida e simples do eletrodo.

Atualmente, os eletrodos revestidos por óxidos condutores podem ser preparados por diferentes procedimentos, como eletrodeposição anódica, decomposição térmica e deposição química a vapor [58,74].

Dentre os métodos citados, o mais usualmente empregado na preparação dos eletrodos tipo ADE consiste na decomposição térmica de precursores apropriados, adotado desde 1969 por proporcionar maior estabilidade aos recobrimentos de óxidos.

Os óxidos formados termicamente são não estequiométricos e suas propriedades físico-químicas (como composição, cristalinidade etc.) são fortemente dependentes do procedimento de preparação.

Além disso, o processo de decomposição térmica confere aos eletrodos tipo ADE grande área superficial em virtude da formação de inúmeras fendas, fissuras e microrrachaduras no recobrimento de óxidos, que ocorre devido ao choque térmico e às tensões mecânicas em razão da variação constante de temperatura (25 - 400 °C). Diante do aspecto superficial, essa morfologia foi denominada “barro-rachado” [58].

1 - INTRODUÇÃO

1.5.1 - Decomposição térmica de precursores inorgânicos

O método tradicional de preparação de eletrodos tipo ADE consiste na decomposição térmica de precursores inorgânicos dissolvidos em solução de HCl 1:1 (v/v) [58]. Desta forma, são realizadas etapas sucessivas de aplicação da solução precursora e de calcinação em temperaturas elevadas ($T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob fluxo de O_2 adequado [58,68-72].

As grandes vantagens deste método são: facilidade de preparação, disponibilidade e baixo custo. Entretanto, foram constatadas evidências de envenenamento do recobrimento de óxidos por íons cloreto residuais, cuja presença influencia nas propriedades eletrocatalíticas do eletrodo [58,61]. Além disso, perdas de material são bastante discutidas, especialmente para eletrodos em que Sn (IV) é empregado como precursor ou formado, pela oxidação do Sn (II), durante o processo de decomposição térmica. Esse fenômeno de perda de estanho é atribuído à volatilização do SnCl_4 , que ocorre em temperaturas superiores a $114\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante a etapa de calcinação [75]. Estudos relataram perda de até 80% de estanho no recobrimento quando as soluções precursoras são dissolvidas em solução de ácido clorídrico [70,75].

Dessa forma, várias modificações foram introduzidas, tanto na forma de aplicação do precursor quanto no tipo de precursor ou solvente empregado, a fim de produzir materiais que atendam às características desejadas.

1.5.2 - Decomposição térmica de precursores poliméricos

Dentre os diferentes métodos de preparação de recobrimentos cerâmicos, a decomposição de precursores poliméricos, baseada no método desenvolvido por Pechini e Adams [76], tem se mostrado promissor [71,77].

A **Figura 3** mostra uma representação das etapas reacionais envolvidas no procedimento de preparação dos precursores poliméricos.

1 - INTRODUÇÃO

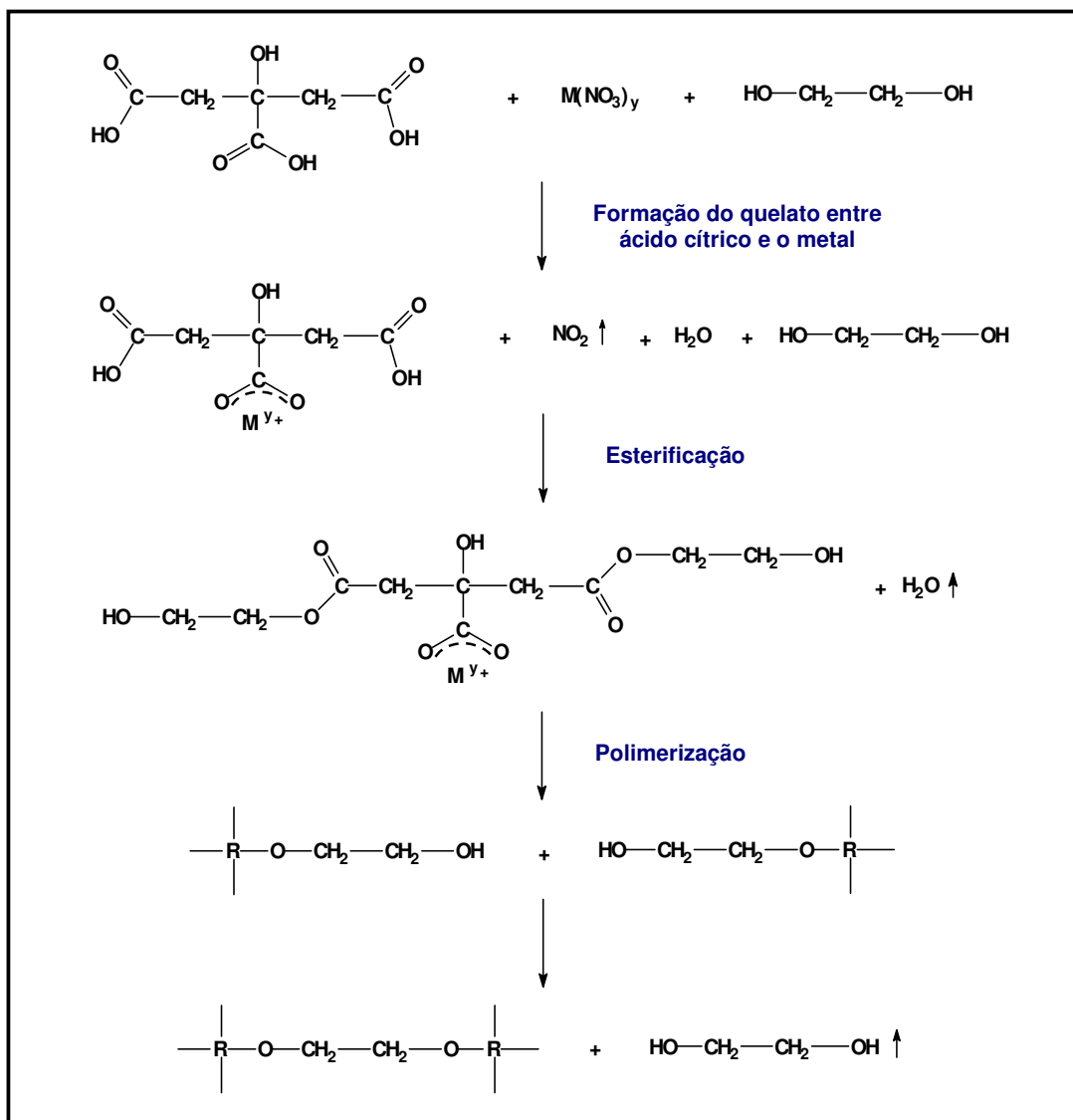


Figura 3. Representação das etapas reacionais envolvidas no procedimento de preparação dos precursores poliméricos - extraída da referência [78].

Este método baseia-se na formação de quelatos entre os metais, dissolvidos em solução aquosa, com ácidos carboxílicos e posterior polimerização por meio de reação de esterificação com álcoois. Neste caso, a formação de uma estrutura polimérica permite a melhor distribuição dos metais, em nível atômico. Deste modo, os metais são incorporados à matriz polimérica, dificultando sua evaporação e conseqüente perda. Este filme polimérico é submetido a altas temperaturas (400 °C) para eliminar todo o material orgânico e formar o recobrimento de óxidos.

1 - INTRODUÇÃO

Em contraste com o método de preparação tradicional (decomposição térmica de precursores inorgânicos), o método de Pechini-Adams permite o maior controle da relação entre os componentes do recobrimento [71,79].

Em estudos recentes, foram investigados eletrodos de óxidos de IrO_2 preparados por três métodos diferentes: decomposição de cloretos, sol-gel e Pechini-Adams. Os eletrodos apresentaram diferenças bastante significativas com relação à morfologia, ao comportamento eletroquímico e ao tempo de vida útil [71,80].

1.6 - Aplicação de eletrodos de óxidos tipo ADE

A produção de cloro e soda é considerada um marco na aplicação industrial dos ADE em virtude das diversas vantagens tecnológicas proporcionadas. Por isso, os estudos atuais buscam investigar diferentes aplicações para estes materiais.

Ânodos tipo ADE constituídos por IrO_2 e Ta_2O_5 são utilizados comercialmente para produção de oxigênio, a partir da eletrólise da água. Em razão das condições drásticas de operação, como alta densidade de corrente, elevada temperatura, meio corrosivo e intenso desprendimento de gás, a eletrólise em meio ácido requer materiais anódicos de elevada resistência mecânica e química.

Nos últimos anos, para aumentar a resistência e a estabilidade dos eletrodos de óxidos comerciais, foram investigadas variações quanto ao método de preparação (como método sol-gel e decomposição de precursores poliméricos) e ao suporte metálico (como zircônio, nióbio e tântalo) [81-83].

Estudos mostraram que eletrodos de óxidos podem ser empregados ainda em:

- capacitores eletroquímicos para estocagem de energia, em virtude de sua área efetiva elevada [84-86];
- medidores de pH, devido à resposta dos óxidos às mudanças de pH e sua resistência a condições drásticas [87] e,
- degradação eletroquímica de compostos orgânicos.

1 - INTRODUÇÃO

1.7 - Eletrodos de óxidos na degradação de compostos orgânicos

A atividade electrocatalítica dos eletrodos de óxidos ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ em suporte de Ti) para a RDCI e RDO e as propriedades físico-químicas destes materiais levaram a comunidade científica a explorar, de forma ativa, os ADE para a electrooxidação de compostos orgânicos [13,19,25,27,57].

A **Tabela II** apresenta alguns compostos orgânicos degradados por oxidação electroquímica empregando-se eletrodos de óxidos tipo ADE.

Tabela II. Exemplos de compostos orgânicos degradados por oxidação electroquímica via eletrodos de óxidos tipo ADE

composto orgânico	eletrodo de óxidos	referência
4-clorofenol	Ti/filme de TiO_2 e RuO_2	[24]
fenol	Ti/ SnO_2 – Ti/ IrO_2	[13]
fenol	Ti/ SnO_2	[25]
2-clorofenol	Ti/ SnO_2 - Ti/ PbO_2	[28]
fenol	70 TiO_2 /30 RuO_2 45 IrO_2 /55 Ta_2O_5	[29]
fenol, corante reativo 19 e chorume	70 TiO_2 /30 RuO_2	[56]
1,4-benzoquinona	Ti/ $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$	[88]
4-clorofenol	Ru-Ti-Sb- SnO_2	[89]

Os processos electroquímicos empregados no tratamento de poluentes ambientais baseiam-se na reação direta destes compostos na superfície de eletrodos e/ou na reação indireta, que envolve a produção de espécies electroativas no eletrodo que reagem com esses poluentes [20,27].

Na degradação electroquímica de compostos orgânicos, os eletrodos de óxidos têm sido largamente empregados devido às seguintes vantagens [58]:

- catalisador estável e imobilizado na superfície do eletrodo;
- baixo custo em relação aos eletrodos de metais nobres;

1 - INTRODUÇÃO

- favorecimento de rotas sintéticas de acordo com as interações dos compostos orgânicos e a superfície dos eletrodos de óxidos;
- intervalo de potencial facilmente modificado pela substituição do material catalítico ou do solvente utilizado;
- possibilidade de explorar o Cl_2 e o O_2 , no seu estado nascente (RDCI e RDO), como oxidantes dos compostos orgânicos;
- interação superficial dos óxidos com moléculas orgânicas de estrutura complexa e,
- possibilidade de aumento do sobrepotencial para a RDO.

Os potenciais necessários para a oxidação de compostos orgânicos são usualmente altos e assim a RDO, proveniente da oxidação eletroquímica da água, é normalmente uma reação paralela. A eletropolimerização dos subprodutos de eletrooxidação de compostos orgânicos [89-92] também diminui a eficiência de degradação, além de dificultar o estudo mecanístico. A formação desse filme polimérico é favorecida em baixos valores de densidade de corrente e em altos valores de pH, temperatura e concentração do composto orgânico. A aplicação destes filmes tem sido estudada para proteção contra corrosão, formação de filme redox ativo, análise de estados superficiais em semicondutores etc. [20,24,93,94].

A **Figura 4** apresenta o mecanismo de formação do filme polimérico na eletrooxidação de fenóis clorados, baseado na proposta de Ezerskis e Jusys [95].

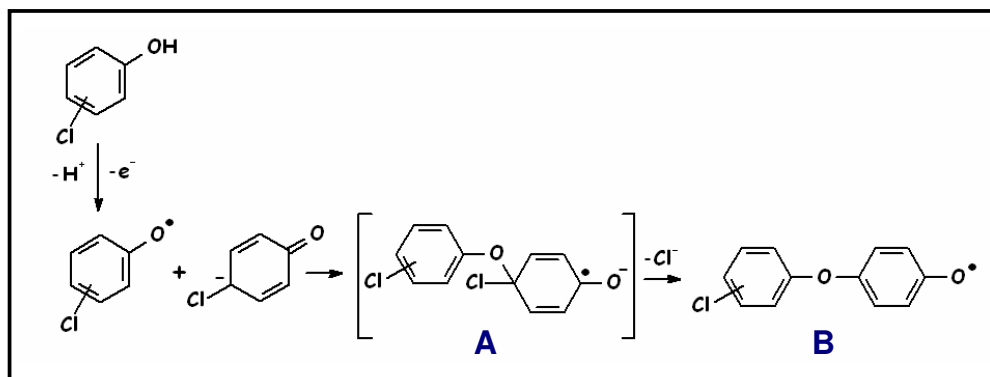


Figura 4. Mecanismo de formação de filme polimérico durante a eletrooxidação de clorofenóis.

1 - INTRODUÇÃO

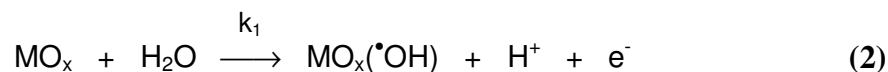
A eletrooxidação de muitos compostos clorofenólicos ocorre pela formação de radicais a partir de ânions clorofenóxidos e, na seqüência, pelo acoplamento ânion-radical (**A**). Neste intermediário, ocorre a quebra de uma ligação C-Cl formando um dímero-radical (**B**), que participa de acoplamentos seguintes promovendo a formação do filme polimérico, que passiva a superfície eletródica [20,24,90].

Desse modo, o bloqueio superficial pelo filme polimérico limita a eficiência dos processos de oxidação não só para eletrodos de óxidos, mas também para eletrodos de ouro [30], platina [91] e diamante dopado com boro [32-34].

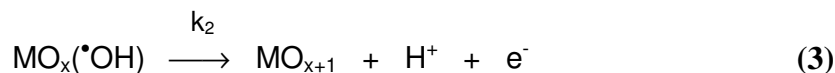
Estudos mostraram ainda que a seletividade para a oxidação de compostos orgânicos está intimamente ligada ao tipo de material anódico. Eletrodos contendo SnO₂ apresentam maior capacidade de oxidação para estes compostos, com alta eficiência de corrente e combustão quase completa, enquanto ânodos contendo RuO₂, TiO₂ e/ou PtO₂ promovem a oxidação parcial e, portanto, uma síntese mais seletiva [26,27].

1.8 - Mecanismo de eletrooxidação de compostos orgânicos em eletrodos de óxidos

Conforme proposto por Comninellis [96], radicais hidroxila são formados a partir da descarga da água sobre a superfície dos eletrodos de óxidos e se adsorvem nesta superfície imediatamente após sua formação, como mostra a **equação (2)**:



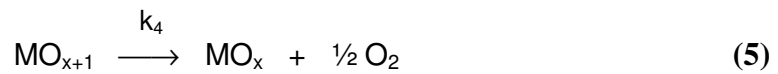
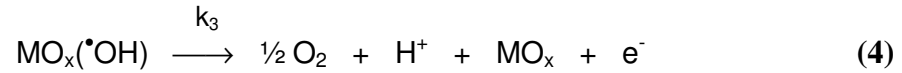
Os radicais adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio, presentes no ânodo oxidado, com possível transferência do oxigênio do radical adsorvido para a estrutura do óxido, formando assim óxidos superiores:



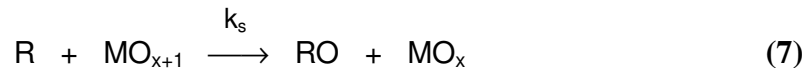
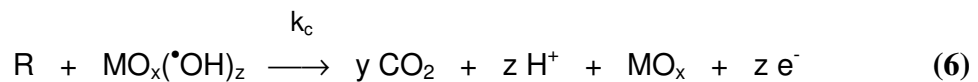
Desse modo, a adsorção física de radicais hidroxila e/ou a adsorção química de oxigênio na estrutura de óxidos podem ocorrer na superfície eletródica.

1 - INTRODUÇÃO

Na ausência de material orgânico, ambas as formas de adsorção descritas acima produzem oxigênio molecular que se desprende na forma de gás, de acordo com as equações (4) e (5):



Na presença de material orgânico (**R**), a RDO ocorre simultaneamente à oxidação de **R**. Desta forma, a combustão completa de **R** (equação (6)) pode ser promovida pelos radicais hidroxila, enquanto os óxidos superiores promovem a oxidação seletiva de **R** (equação (7)):



Portanto, para favorecer a combustão completa de materiais orgânicos, é necessária uma alta concentração de radicais hidroxila sobre a superfície do eletrodo. Isto ocorre quando a velocidade de formação desses radicais (equação (2)) for muito maior que a velocidade de transferência de oxigênio para a estrutura de óxidos (equação (3)), ou seja:

$$k_1[\text{MO}_x] \gg k_2[\text{MO}_x(\bullet\text{OH})]$$

Quando a concentração de radicais hidroxila adsorvidos na superfície do ânodo for próxima de zero, a oxidação de materiais orgânicos é seletiva. Isto ocorre quando a velocidade de incorporação de oxigênio na estrutura de óxidos for maior que a de formação de $\bullet\text{OH}$.

$$k_2[\text{MO}_x(\bullet\text{OH})] \gg k_1[\text{MO}_x]$$

1 - INTRODUÇÃO

Diante do mecanismo proposto, que mostra que a reação de oxidação do material orgânico ocorre simultaneamente à RDO, é possível favorecer a combustão completa do material orgânico utilizando-se óxidos pouco ativos para a RDO, tais como SnO₂.

1.9 - Técnicas de caracterização de eletrodos de óxidos

A caracterização dos eletrodos de óxidos é extremamente importante porque tanto o material eletródico quanto o método de preparação empregado (precursores, tempo e temperatura de calcinação, espessura do recobrimento de óxidos, solvente, atmosfera de calcinação, técnica de aplicação etc.) influenciam nas características e propriedades finais, como morfologia e tempo de vida útil.

Atualmente, os eletrodos de óxidos são caracterizados por diversas técnicas físico-químicas (*ex situ*) e eletroquímicas (*in situ*) para elucidar os processos que ocorrem em suas superfícies. As técnicas empregadas neste trabalho estão brevemente apresentadas a seguir.

1.9.1 - Análises *ex situ*

1.9.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica largamente utilizada para examinar a morfologia dos eletrodos de óxidos [70,71,80].

A **Figura 5** mostra uma representação esquemática de um equipamento para análises de MEV que contém basicamente coluna óptico-eletrônica (fonte de elétrons), câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e sistema de imagem (tubo de raios catódicos).

1 - INTRODUÇÃO

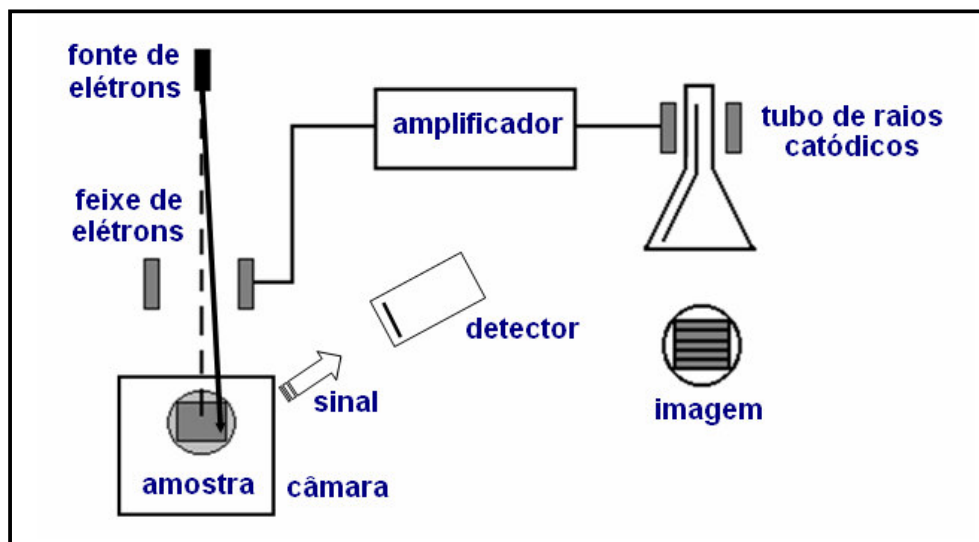


Figura 5. Representação esquemática de um equipamento para análises de MEV e de Energia Dispersiva de raios X - extraída da referência [97] e traduzida.

Em um equipamento clássico de MEV, as imagens são construídas ponto a ponto de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Nesta técnica, um feixe de elétrons incide sobre a amostra, causando a emissão de seus elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos. Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido de um lado ao outro sobre a superfície da amostra, enquanto um feixe no tubo é varrido sincronicamente sobre um rastro, geometricamente similar, do feixe de elétrons [97-99].

A interpretação das imagens em MEV é direta, pois é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra.

Análises de MEV dos recobrimentos de óxidos têm mostrado que sua morfologia apresenta distintos aspectos (como “barro-rachado”, compacto, amorfo e cristalino) de acordo com o precursor, tempo e temperatura de calcinação, solvente no qual os precursores são dissolvidos e procedimentos adotados em sua preparação [58].

Desse modo, estudos foram realizados para avaliar o efeito do método de preparação sobre o aspecto morfológico de eletrodos de IrO_2 . As análises de MEV mostraram que o método de decomposição de precursores inorgânicos proporciona

1 - INTRODUÇÃO

recobrimentos com aspecto típico de “barro-rachado”, contendo microrrachaduras e camadas lisas; o método sol-gel promove aspecto homogêneo com a presença de grãos bem definidos e, o método de Pechini-Adams propicia inúmeras fissuras e placas ao recobrimento [80]. Portanto, constata-se pela técnica de MEV que eletrodos com morfologias distintas podem ser obtidos a partir de diferentes métodos de preparação.

1.9.1.2 - Análises de Energia Dispersiva de raios X

A análise de Energia Dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica qualitativa e semi-quantitativa usualmente realizada acoplada à MEV para determinar a composição química experimental dos eletrodos tipo ADE [70,71,75].

Neste caso, o feixe de elétrons incide sobre a amostra removendo elétrons das camadas internas dos átomos. Os elétrons das camadas externas saltam para ocupar a posição dos elétrons removidos resultando em uma emissão de raios X característica do elemento investigado, que é então analisada. A posição dos picos dá informações sobre os elementos presentes na amostra, enquanto a área destes picos fornece a porcentagem dos elementos analisados [97].

A técnica de EDX possibilita ainda uma análise multielementar para determinar, de forma simultânea ou seqüencial, a quantidade de vários elementos presentes sem a destruição da amostra.

Desta forma, para acoplar a análise de EDX à de MEV basta conectar um detector de sinal de raios X ao equipamento de MEV, conforme representado na **Figura 5**.

Na caracterização de eletrodos tipo ADE, as análises de EDX são muito importantes, pois é fundamental conhecer a composição experimental do recobrimento de óxidos antes de estabelecer uma correlação entre a composição e o desempenho destes materiais.

Estudos mostraram que a deposição de óxidos a partir de cloretos de estanho, pelo método tradicional de decomposição térmica, não é completa. Por meio de análises de EDX, foram observadas perdas de estanho de 40-80% em mol [70,75]. Portanto, a composição experimental de eletrodos de óxidos deve ser determinada e considerada nas discussões que envolvem a atividade eletrocatalítica destes materiais.

1 - INTRODUÇÃO

1.9.1.3 - Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios X (DRX) tem sido utilizada para determinar o arranjo e o espaçamento dos átomos em compostos sólidos, identificar as estruturas cristalinas presentes nos materiais, identificar qualitativamente compostos cristalinos e caracterizar suas propriedades estruturais, como tamanho de cristalitos, composição da fase etc.

Na análise de DRX de materiais cristalinos, assim como na de EDX, o feixe de elétrons monocromático incide sobre a amostra removendo elétrons das camadas internas dos átomos. Os elétrons das camadas externas saltam para ocupar a posição dos elétrons removidos resultando em uma emissão de raios X. Desse modo, a intensidade da difração é medida para os diferentes ângulos (2θ) posicionados pelo detector, fornecendo assim o padrão de difração, conforme representado na **Figura 6**.

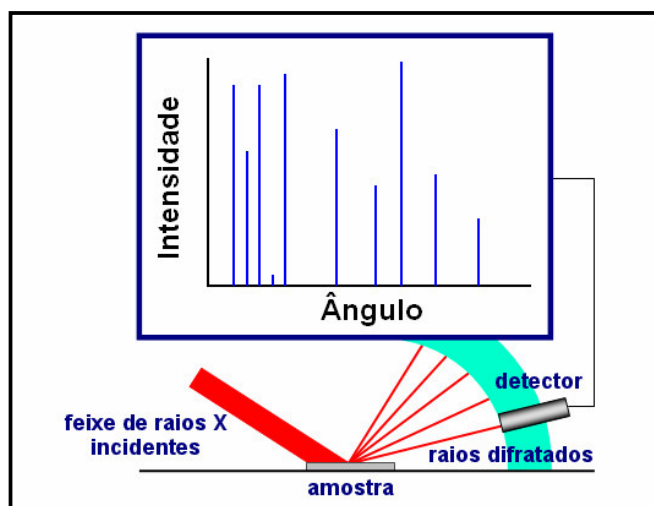


Figura 6. Representação esquemática de uma análise por Difração de Raios X - extraída da referência [100] e modificada.

A identificação de um material a partir de seu padrão de difração baseia-se na posição das linhas e suas intensidades relativas. Assim, o padrão de difração obtido é característico do material que compõe a amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados, mantida pelo *International Center for*

1 - INTRODUÇÃO

Diffraction Data em Swathmore, Pensilvânia, e denominada *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) [97].

Estudos anteriores, realizados para identificar a estrutura cristalina dos óxidos empregados neste trabalho, mostraram por meio de análises de DRX que os óxidos de rutênio, titânio e estanho apresentam estrutura de simetria tetragonal, na forma rutila para RuO_2 e TiO_2 e na forma cassiterita para SnO_2 [71,101].

Análises de DRX revelaram também que as fases dos óxidos presentes em eletrodos tipo ADE podem formar solução sólida a 450 °C. Este fenômeno foi observado em eletrodos contendo RuO_2 e SnO_2 e ocorre porque as espécies Ru^{4+} e Sn^{4+} apresentam, sobretudo, raios iônicos bastante próximos [102,103].

Além do tamanho do átomo, existem outras características dos elementos, como estrutura cristalina, eletronegatividade e valência, que devem satisfazer as condições de Hume-Rothery para a formação de solução sólida entre os componentes [101].

Por meio de análises de DRX, é possível ainda verificar em recobrimentos de óxidos a formação de solução sólida com miscibilidade limitada ($\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$); mistura de cristais de óxidos ($\text{RuO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{IrO}_2\text{-ZrO}_2$), sem formar solução sólida; mistura de cristais de óxidos e fase amorfa ($\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$); mistura de metal e óxido (Pt-ZrO_2 , Pt-TiO_2) e, mistura de metal junto com fase amorfa ($\text{Pt-Ta}_2\text{O}_5$) [104].

1.9.2 - Análises *in situ*

A análise *in situ* consiste na caracterização dos eletrodos quando imersos em solução adequada. Este tipo de análise é importante porque o contato de eletrodos de óxidos com eletrólito promove fenômenos eletroquímicos na interface eletrodo/solução, além da hidratação dos sítios ativos e/ou rearranjo dos átomos. Sob condições de equilíbrio, é promovida a formação da dupla camada elétrica resultante da anisotropia de forças que ocorre quando duas fases com composições distintas são colocadas em contato. Em condições fora do equilíbrio, a corrente elétrica aplicada na célula eletroquímica provoca um desequilíbrio no sistema, caracterizado, de forma simplificada, pelos fenômenos de transferência de carga, condução iônica e, conseqüentemente, pelo deslocamento dos potenciais dos eletrodos [105,106].

1 - INTRODUÇÃO

1.9.2.1 - Potencial em circuito aberto

As medidas de potencial em circuito aberto (E_{ca}) dão indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos, pois o valor do potencial é influenciado pelas propriedades ácido-base da superfície eletródica e pela natureza das reações redox dos materiais que compõem o recobrimento de óxidos. Desta forma, os valores de E_{ca} são resultantes do processo de decomposição térmica.

Essas medidas são obtidas para eletrodos recém-preparados, sem qualquer contato prévio com a solução. O eletrodo é imerso em eletrólito de suporte e o valor de E_{ca} é registrado depois de estabelecida a condição de equilíbrio [71,107].

1.9.2.2 - Voltametria cíclica

A técnica de Voltametria Cíclica (VC) tem sido largamente empregada na detecção de compostos farmacológicos, biológicos e de interesse ambiental e em estudos fundamentais de processos redox, processos de adsorção e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies eletródicas. Deste modo, VC é usualmente utilizada para avaliar qualitativamente os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução, além de fornecer informações quantitativas sobre espécies envolvidas em reações de redução e/ou oxidação [106].

Nos estudos de eletrodos tipo ADE, a caracterização eletroquímica por VC tem um papel determinante, pois esta técnica é um instrumento poderoso e indispensável para avaliar os fenômenos superficiais nestes materiais [58].

Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de óxidos são geralmente registrados em eletrólitos de suporte inertes. Por meio de curvas voltamétricas, é possível obter informações relacionadas aos processos superficiais como as listadas a seguir:

- picos de transição eletrônica de pares redox no estado sólido, que indicam mudanças de estado de oxidação do material eletródico;
- área eletroquimicamente ativa, determinada pelo valor de carga anódica (q_a);
- intervalo de potencial de trabalho, limitado pela RDO e pela RDH e,
- pico(s) de oxidação e/ou redução de compostos orgânicos, na presença destas espécies.

1 - INTRODUÇÃO

1.9.2.3 - Tempo de vida útil

O estudo de Tempo de Vida Útil (TVU) é realizado para avaliar a estabilidade eletroquímica dos eletrodos de óxidos sob condições drásticas de operação. Esta avaliação é usualmente feita por meio da técnica de cronopotenciometria, que consiste na variação do potencial em função do tempo, aplicando-se alto valor de densidade de corrente ($i = 100-800 \text{ mA cm}^{-2}$) até que o potencial do eletrodo atinja 6,0 V (vs. eletrodo reversível de hidrogênio - ERH). Neste potencial, o eletrodo deve ser considerado inativo em virtude da alta resistividade do recobrimento. Para os eletrodos de óxidos, a desativação pode ocorrer por três processos:

- crescimento gradativo de uma intercamada não condutora de TiO_x entre o recobrimento de óxidos e o suporte metálico [108];
- erosão do recobrimento de óxidos por causa do intenso desprendimento de gás (RDO) [96] e/ou,
- dissolução do material eletródico devido à oxidação de óxidos metálicos a estados superiores, cujas espécies sejam solúveis [69].

1.10 - Técnicas de monitoramento da degradação de compostos orgânicos

Por causa da complexidade dos mecanismos de degradação eletroquímica de compostos organoclorados, faz-se necessário realizar análises para monitoramento da degradação destes materiais a fim de identificar e quantificar tanto os intermediários e subprodutos formados quanto avaliar a eficiência de degradação. Desse modo, as análises empregadas neste trabalho estão brevemente apresentadas a seguir.

1.10.1 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Atualmente, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) é a mais usada dentre as técnicas analíticas. O sucesso de vendas do equipamento e a popularidade do método se devem a sua elevada sensibilidade, fácil adaptação para determinações quantitativas precisas, adequação à separação de espécies não voláteis ou termicamente instáveis e, acima de tudo, sua ampla aplicabilidade a substâncias de

1 - INTRODUÇÃO

grande interesse para a indústria e muitos campos da ciência, como análises de aminoácidos, proteínas, hidrocarbonetos, carboidratos, drogas, terpenóides, pesticidas, antibióticos, esteróides, espécies organometálicas e muitas substâncias inorgânicas.

Os equipamentos modernos para análises de CLAE apresentam vantagens como alto poder de resolução; separações rápidas; monitoramento contínuo da amostra; medidas quantitativas precisas; análises repetitivas e reprodutivas com a mesma coluna e, automação do procedimento analítico e do manuseio dos dados.

A **Figura 7** mostra uma representação esquemática dos componentes de um cromatógrafo líquido moderno.

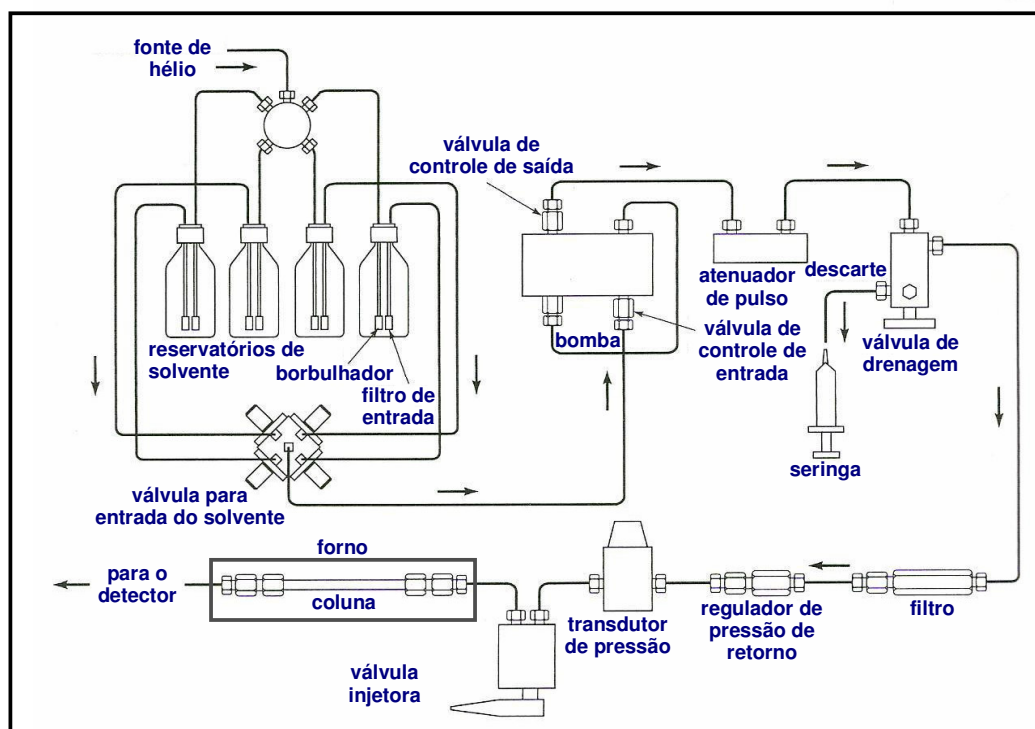


Figura 7. Representação esquemática de um equipamento moderno de CLAE - extraída da referência [109].

O equipamento de CLAE contém reservatórios de vidro ou aço inoxidável com filtros de entrada para evitar a passagem de partículas minúsculas e borbulhadores que utilizam gás hélio para remover os gases dissolvidos, usualmente oxigênio e nitrogênio, que interferem formando bolhas na coluna e nos sistemas de detecção [109].

1 - INTRODUÇÃO

O solvente é bombeado a uma alta pressão para passar por uma pré-coluna e uma coluna, que contém partículas muito finas da fase estacionária. As colunas podem ser colocadas em forno para que a temperatura seja mantida constante durante a análise. A eficiência da coluna aumenta em temperaturas elevadas porque aumenta a taxa de transferência de massa entre as fases. O suporte mais comumente usado na fase estacionária consiste em partículas microporosas de sílica, com diâmetros de 3-10 μm . A coluna C_{18} (designada ODS (octadecilsilano)) contém grupos octadecila ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), ligados covalentemente às partículas de sílica, que permitem a separação de misturas moderadamente polares. Esta coluna é muito usada na análise de produtos farmacêuticos, drogas e pesticidas.

Dentre as técnicas de detecção, a ultravioleta é a mais comumente utilizada por causa de sua alta sensibilidade (limite de detecção da ordem de $10^{-9} \text{ g mL}^{-1}$ para compostos de alta absorvidade). Contudo, a detecção por índice de refração é mais ampla, porém menos sensível. Detectores eletroquímicos e por fluorescência são extremamente sensíveis, porém seletivos.

A análise quantitativa em CLAE requer uma relação linear entre a magnitude do sinal e a concentração da amostra. A intensidade do sinal é dada pela área do pico ou por sua altura máxima. Quando o fluxo da coluna puder ser controlado com precisão, é melhor usar a área do pico, que é relativamente independente da composição da fase móvel. Atualmente, os sistemas de CLAE incorporam sistemas computadorizados de tratamento de dados e, quando concentrações padronizadas são usadas para preparar curvas de calibração, é possível obter automaticamente um conjunto de resultados para cada composto isolado, de acordo com seu tempo de retenção [110].

1.10.2 - Carbono Orgânico Total

O carbono total (CT) é definido pela quantidade de CO_2 produzido quando uma amostra é completamente oxidada. Engloba matéria orgânica dissolvida (carbono orgânico total), carbonatos e bicarbonatos dissolvidos (carbono inorgânico).

O carbono orgânico total (COT) é definido como a soma de todos os carbonos presentes em compostos orgânicos dissolvidos ou não dissolvidos. Para determinar a quantidade de COT, as moléculas orgânicas devem ser convertidas a CO_2 por meio de

1 - INTRODUÇÃO

calor e oxigênio, radiação ultravioleta, oxidação química ou combinações destes métodos. O CO₂ formado pode ser medido diretamente por um analisador não dispersivo de infravermelho.

Os métodos e instrumentos usados comercialmente realizam as seguintes determinações, além de CT:

- CI - carbono inorgânico - carbonato, bicarbonato e CO₂ dissolvido;
- COT - carbono orgânico total - todos os átomos de carbono presentes em compostos orgânicos;
- COD - carbono orgânico dissolvido - fração de COT que passa através de um filtro, cujo diâmetro do poro equivale a 0,45 µm;
- COS - carbono orgânico suspenso (particulado) - também utilizado para o carbono orgânico não dissolvido; a fração de COT retida pelo filtro de 0,45 µm;
- COV - carbono orgânico volátil - também empregado para carbono orgânico purgável; fração de COT removida da solução aquosa pelo borbulhamento de gás sob condições específicas e,
- CONP - carbono orgânico não purgável - fração de COT não removida pelo borbulhamento de gás ou a quantidade de carbono orgânico não volátil presente em uma amostra.

Desse modo:

$$CT = CI + COT \quad (8)$$

$$COT = COD + COS \quad (9)$$

$$COT = COV + CONP \quad (10)$$

O método de CONP é o mais comumente usado para análises de COT. Basicamente, a amostra é acidificada e borbulhada com gás oxigênio ultrapuro para eliminar o CI. O CT resultante é medido para determinar o COT. Contudo, no equipamento TOC-V_{CPN} da Shimadzu, esta análise é denominada de CONP para distingui-la do COT obtido pelo cálculo da diferença entre CT e CI [111].

1 - INTRODUÇÃO

A **Figura 8** mostra uma representação esquemática de um moderno equipamento para análises de COT.

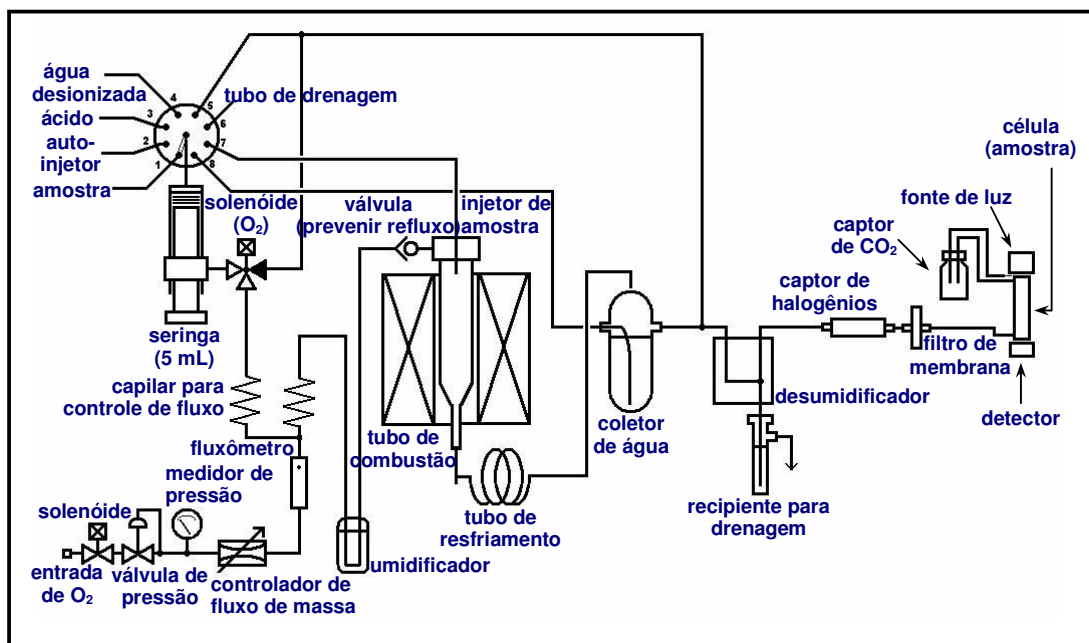


Figura 8. Representação esquemática de um equipamento TOC-V_{CPN} da Shimadzu - extraída do manual do equipamento e traduzida.

Para análise de CONP, a amostra é aspirada para uma seringa, onde é acidificada (pH = 3) e borbulhada com oxigênio ultrapuro, isento de carbonato e CO₂, para remoção de todo CO₂ proveniente de carbonatos e bicarbonatos presentes e, se necessário, a amostra é diluída. Enquanto isto, o O₂ altamente seco passa por um umidificador para ser saturado com água ultrapura, a fim de evitar que ele absorva parte da amostra quando for inserido no tubo de combustão. Em seguida, a amostra é injetada no tubo de combustão (680 °C) para ser oxidada a CO₂ e H₂O. Esta mistura é resfriada para condensar a água, que é extraída na próxima etapa. Então, o CO₂ passa pelo desumidificador para completa secagem do gás, antes de chegar ao detector, e pelo filtro de halogênios a fim de proteger o caminho e as janelas do detector de infravermelho não dispersivo. Finalmente, o CO₂ é coletado em um frasco contendo pastilhas de NaOH.

OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem em:

- preparar e caracterizar eletrodos de óxidos tipo ADE contendo RuO_2 , TiO_2 e SnO_2 ;
- avaliar a atividade eletrocatalítica destes eletrodos para a degradação eletroquímica de clorofenóis;
- investigar a influência da composição e do método de preparação dos eletrodos na sua atividade para a degradação de compostos orgânicos e,
- buscar condições que viabilizem a degradação total ou parcial dos compostos orgânicos investigados e de seus subprodutos formados durante o processo oxidativo.

PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho, os estudos voltamétricos e de degradação foram feitos à temperatura ambiente (25 ± 3 °C) e as soluções foram preparadas com água desionizada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com. Ltda-18 MΩ cm⁻¹).

É importante mencionar também que todos os estudos foram realizados pelo menos em duplicata para garantir maior confiabilidade aos resultados obtidos. Desse modo, os resultados mostrados representam um valor médio.

3.1 - Preparação dos ânodos

Foram empregados, neste trabalho, eletrodos de óxidos tipo ADE de composição nominal Ti/Ru_yTi_(1-y-x)Sn_xO₂, sendo y = 0,3 e 0,7 e x variado em passos de 0,1; totalizando 12 composições. Estes ânodos foram preparados via decomposição térmica por três rotas: Método Tradicional que emprega precursores inorgânicos dissolvidos em solução de HCl 1:1 (v/v) (MT/HCl), Método Tradicional que parte de precursores inorgânicos dissolvidos em Isopropanol (MT/ISO) e Método dos Precursores Poliméricos (MPP). Cada composição de eletrodo foi preparada em quadruplicata de acordo com os estudos necessários.

3.1.1 - Cálculo para deposição dos recobrimentos de óxidos

A massa de óxidos depositada sobre o suporte de titânio foi calculada a fim de obter um filme de 2 μm de espessura nominal (φ), considerando-se a área do suporte metálico (A), a fração molar (x) de cada óxido no recobrimento e suas respectivas densidades (ρ), por meio da seguinte relação [112]:

$$m \text{ (g)} = A \cdot \phi \times [x_{\text{RuO}_2} \cdot \rho_{\text{RuO}_2} + x_{\text{TiO}_2} \cdot \rho_{\text{TiO}_2} + x_{\text{SnO}_2} \cdot \rho_{\text{SnO}_2}] \quad (11)$$

Diante da área da placa de Ti de 1 cm², o volume total (A . φ) do óxido depositado é de 4 x 10⁻⁴ cm³ considerando-se que foram revestidos ambos os lados do

3 - PARTE EXPERIMENTAL

suporte. Além disso, foram utilizados os seguintes valores de densidade dos óxidos: $\rho_{\text{RuO}_2} = 7,01 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{TiO}_2} = 4,26 \text{ g cm}^{-3}$ e $\rho_{\text{SnO}_2} = 6,95 \text{ g cm}^{-3}$ [113].

A **Tabela III** apresenta os valores de massa calculados com base na **equação 11** e de massa experimental depositada, de acordo com a composição nominal do recobrimento de óxidos.

Tabela III. Valores de massa teórica (m_t) e experimental (m_{exp}) em função da composição nominal do recobrimento ($A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h e fluxo de $\text{O}_2 = 5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$)

composição nominal / % em mol			m_t / mg	$m_{\text{exp}}^* / \text{mg}$
RuO ₂	TiO ₂	SnO ₂		
30	70	0	2,00	2,06 ± 0,04
30	60	10	2,10	2,12 ± 0,03
30	50	20	2,18	2,20 ± 0,01
30	40	30	2,28	2,31 ± 0,02
30	30	40	2,37	2,38 ± 0,09
30	20	50	2,46	2,46 ± 0,03
30	10	60	2,55	2,58 ± 0,03
30	0	70	2,64	2,67 ± 0,06
70	30	0	2,45	2,48 ± 0,05
70	20	10	2,54	2,59 ± 0,02
70	10	20	2,63	2,68 ± 0,03
70	0	30	2,72	2,76 ± 0,01

* Valor médio das massas depositadas em quadruplicata.

3.1.2 - Pré-tratamento dos suportes metálicos

Placas de titânio metálico, adquiridas da Realum Ind. Com. Ltda e previamente jateadas, foram utilizadas como suportes para os recobrimentos de óxidos (**Figura 9**). O processo de jateamento foi executado manualmente em um equipamento comercial empregando-se granalha (microesferas) de aço ($0,5 \text{ }\mu\text{m}$) e diferentes ângulos de incidência. Este tratamento tem como finalidade aumentar a rugosidade dos suportes possibilitando assim melhor aderência dos recobrimentos de óxidos.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

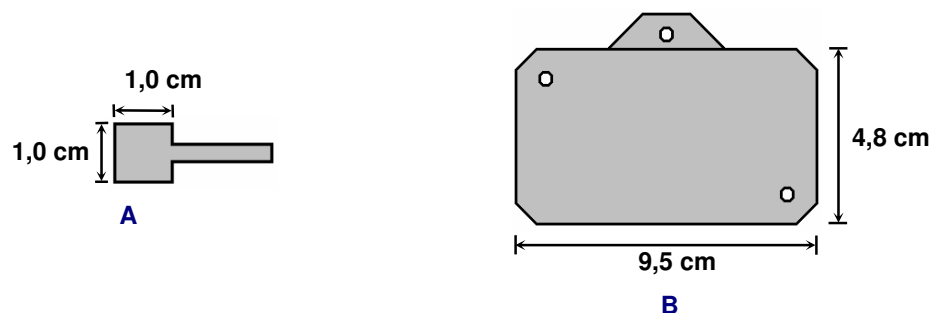


Figura 9. Ilustração das placas de titânio empregadas nos estudos de: **(A)** caracterização e **(B)** degradação eletroquímica.

Após o jateamento, os suportes de titânio foram submetidos ao seguinte procedimento de limpeza:

- enxágüe com água desionizada;
- estocagem em isopropanol (Merck, p.a.), por pelo menos dois dias, para eliminação de gordura;
- fervura em água desionizada, por 30 min, para remoção de eventuais impurezas;
- imersão em isopropanol sob ultra-som, por 30 min, para remoção de impurezas orgânicas;
- fervura em solução de HCl (Merck) 20% (v/v), por 5 min, para remoção de ferro e outros metais provenientes do jateamento;
- fervura em ácido oxálico (Synth) 10% (m/v), durante 20 min, para remoção da película de TiO_2 que se forma sobre o titânio metálico e,
- enxágüe com bastante água desionizada.

Entre uma etapa e outra, os suportes foram exaustivamente enxaguados com água desionizada. Finalmente, estes suportes foram secos com corrente de ar quente e pesados a fim de, imediatamente, dar início à aplicação das misturas precursoras e à deposição dos recobrimentos de óxidos.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1.3 - Método Tradicional

Os precursores inorgânicos empregados em MT/ISO e MT/HCl, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), TiCl_4 (Aldrich) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), foram individualmente dissolvidos ($\sim 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em isopropanol e em solução de HCl 1:1 (v/v).

As soluções de rutênio e titânio foram padronizadas, em triplicatas, por gravimetria (Mufla EDG3P-S 7000 da EDG) a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h sob fluxo de O_2 de $5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, a partir de alíquotas de 1 mL. As soluções de estanho foram padronizadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA-680 da Shimadzu) tomando-se por base uma curva de calibração previamente estabelecida.

As misturas precursoras foram preparadas, a partir das soluções recém-preparadas e padronizadas, de acordo com a composição do eletrodo, mantendo-se o volume final em 5 mL, suficiente para preparar 4 eletrodos.

A **Figura 10** mostra uma representação do procedimento para a deposição dos recobrimentos de óxidos pelo método tradicional.

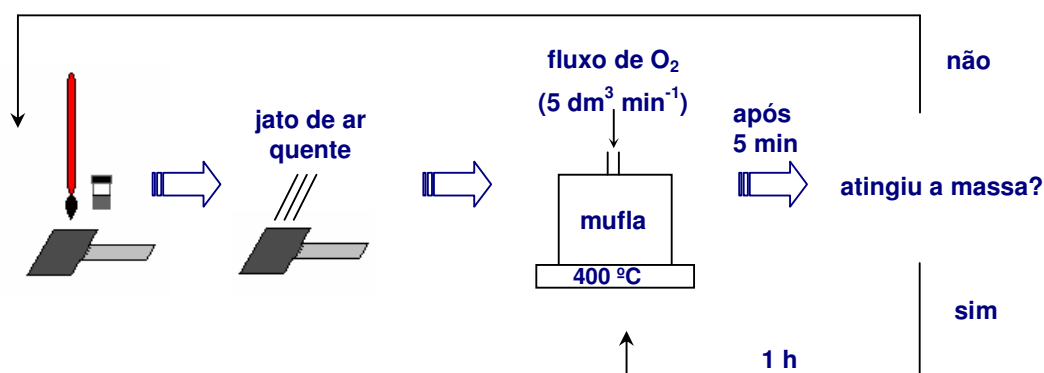


Figura 10. Representação esquemática da preparação de recobrimentos de óxidos por método tradicional.

A deposição dos recobrimentos de óxidos no método tradicional foi feita de acordo com as seguintes etapas:

- aplicação das misturas precursoras por pincelamento em ambos os lados dos suportes de titânio previamente tratados;
- evaporação do solvente utilizando um jato de ar quente ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) e,

3 - PARTE EXPERIMENTAL

- calcinação das misturas precursoras em mufla a 400 °C por 5 min e fluxo de O₂ de 5 dm³ min⁻¹ (White-Martins S. A.).

Etapas sucessivas de pincelamento e calcinação foram realizadas até que se atingisse a massa teórica (**equação 11 e Tabela III**). Foram necessárias, em média, de 7 a 10 aplicações por eletrodo. Alcançada a massa, os recobrimentos foram finalmente calcinados a 400 °C por 1 h sob fluxo de O₂ (5 dm³ min⁻¹).

3.1.4 - Método dos precursores poliméricos

A resina precursora de rutênio foi preparada pela dissolução de ácido cítrico (Merck, p.a.) em etilenoglicol (Merck, p.a.) a 65 °C. Após a dissolução completa do ácido, a temperatura foi elevada a 90-95 °C e se adicionou uma solução precursora de rutênio 0,133 mol L⁻¹, preparada pela dissolução de RuCl₃.nH₂O (Aldrich) em solução de HCl (Merck) 1:1 (v/v). Neste caso, foi mantida a proporção em mol 1:3:10 em rutênio:ácido cítrico:etilenoglicol. Em seguida, esta mistura foi mantida a 90-95 °C por cerca de 3 h para a “cura” da resina [88].

A resina precursora de titânio foi preparada de forma similar à descrita acima utilizando isopropóxido de titânio (Acros, p.a.) como precursor, de acordo com a proporção em mol 1:4:16 em titânio:ácido cítrico:etilenoglicol.

O precursor empregado na preparação da resina de estanho foi citrato de estanho (C₆H₈O₈Sn₂ - M = 445,44 g mol⁻¹), sintetizado em duas etapas conforme procedimento descrito por Besso [114]. Na primeira etapa, realizou-se a dissolução total de ácido cítrico (13,13 g) em cerca de 1,0 mL de água desionizada e, em seguida, foi adicionado SnCl₂.2H₂O (Merck), lentamente e com agitação para evitar que o estanho sofresse hidrólise. Desta forma, preparou-se uma solução de cloreto de estanho 0,5 mol L⁻¹. Na segunda etapa, uma solução de NH₄OH (Merck) 2,0 mol L⁻¹ foi adicionada, gota a gota e com agitação, à solução de cloreto de estanho dissolvido em ácido cítrico até pH próximo de 2,5. Atingido o pH desejado, a mistura foi filtrada a vácuo para isolar o citrato de estanho sólido, que foi mantido em estufa a 70 °C por 24 h para a secagem completa do sal.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

A resina precursora de estanho foi preparada mantendo-se a proporção em mol 1:3:10 em estanho:ácido cítrico:etilenoglicol. Após a dissolução completa do ácido cítrico em etilenoglicol a 65 °C, a solução foi aquecida até 90-95 °C e foi adicionado o citrato de estanho. Em seguida, adicionou-se uma solução concentrada de HNO₃ (Merck, p.a.), gota a gota, até a dissolução completa do citrato, provocando um intenso desprendimento de NO₂ e um aumento acentuado na viscosidade da solução.

Todas as resinas foram estocadas em frasco de vidro revestido com papel alumínio para evitar decomposição na presença de luz.

A padronização da solução precursora de rutênio e das resinas precursoras foi feita, em triplicata, por gravimetria a 450 °C por 1 h sob fluxo de O₂ (5 dm³ min⁻¹).

As misturas poliméricas precursoras foram preparadas a partir de massas apropriadas de cada resina, de acordo com a composição nominal do eletrodo mantendo-se o volume final em 5 mL.

Em MPP, a deposição dos recobrimentos de óxidos foi feita por um procedimento similar àquele empregado na preparação por MT (**Figura 10**), como mostra a **Figura 11**. Porém, para promover a polimerização da mistura precursora, foi necessário realizar uma etapa adicional que consistiu em aquecer os recobrimentos em estufa a 120 °C por 5 min, antes da etapa de calcinação.

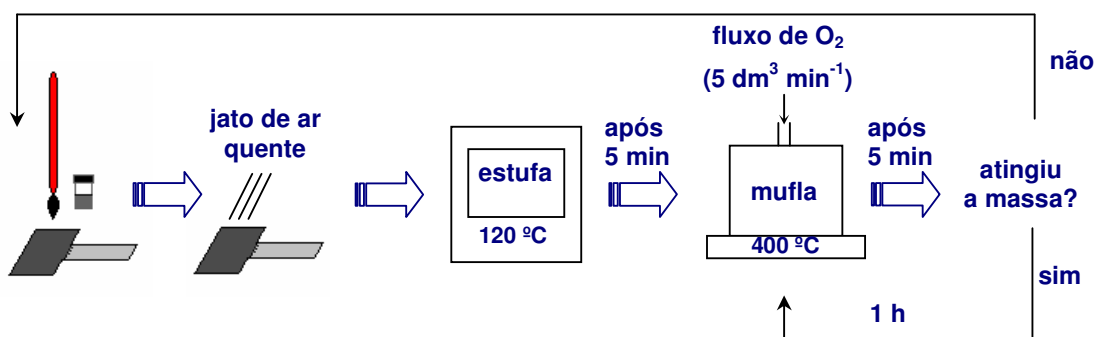


Figura 11. Representação esquemática da preparação de recobrimentos de óxidos por método dos precursores poliméricos.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1.5 - Configuração final dos ânodos

Os eletrodos de óxidos destinados ao estudo de caracterização eletroquímica *in situ* foram devidamente construídos para adquirirem a configuração mostrada na **Figura 12**.

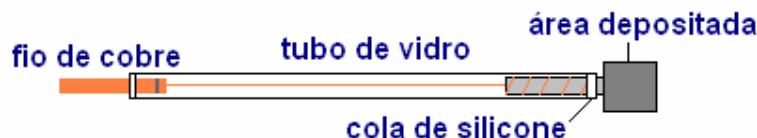


Figura 12. Configuração final dos ânodos destinados ao estudo de caracterização eletroquímica *in situ*.

A construção dos eletrodos foi feita de acordo com o procedimento descrito por Garavaglia *et al.* [107]. Deste modo, o contato elétrico foi promovido por meio de solda, de ponta, de um fio de cobre fino em torno da haste do suporte metálico previamente lixada. Na ponta oposta do fio, soldou-se, com estanho, um fio de cobre grosso e previamente lixado para promover e facilitar o contato elétrico do eletrodo com o potenciostato. A resistência deste sistema foi avaliada utilizando-se um multímetro (197A da Keithley), cujos pólos foram conectados entre uma extremidade e outra do sistema. Comprovado o contato elétrico, este sistema foi colocado num tubo de vidro Pyrex[®] e vedado com cola de silicone em ambas as extremidades.

3.2 - Caracterização *ex situ* dos ânodos

3.2.1 - Análises de MEV e EDX

A morfologia e a composição dos recobrimentos de óxidos foram investigadas por análises de MEV e EDX, respectivamente, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura LEO 440 da Leica-Zeiss acoplado a um microanalisador de raios X 7060 da Oxford com método de correção das interferências da matriz (número atômico, absorvância e fluorescência) - Instituto de Química de São Carlos/USP (Central de Análises Químicas Instrumentais). Foi utilizado também um microscópio DSM 940 da Zeiss acoplado a um microanalisador de raios X QX 2000 da Link

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Analytical com método de correção das interferências da matriz ZAF 4FLF da *Link Analytical* - Instituto de Física de São Carlos/USP. Estas análises foram realizadas com ampliações de 500, 2000 e 4000 vezes.

3.2.2 - Análises de DRX

Análises de DRX foram realizadas para amostras na forma de pó utilizando-se um difratômetro D5005 da Siemens com radiação de Cu (K_{α}) (30 kV e 30 mA), monocromador de grafite e acessório de ângulo rasante de incidência empregando-se o intervalo (2θ) de 20-80°, em passos de 0,02°/s. A identificação da estrutura cristalina dos óxidos foi feita por meio da base de dados JCPDS. Foi possível determinar também o tamanho médio dos cristallitos (t) por meio da equação de Scherrer [115]:

$$t = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (12)$$

em que $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, B equivale à largura do pico a meia altura (na escala 2θ) em radianos e θ_B é o ângulo de máxima intensidade do pico.

Para a preparação dos óxidos na forma de pó, as soluções precursoras foram misturadas nas devidas proporções, de acordo com a composição nominal selecionada. O solvente foi evaporado numa chapa de aquecimento e a calcinação, para obtenção dos óxidos, foi feita em mufla por 5 h. Duas temperaturas de calcinação foram investigadas, 400 e 600 °C.

Para esta análise, foram selecionadas as seguintes composições: SnO_2 , $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, $\text{Ru}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$ e RuO_2 preparadas por MT/ISO e MPP.

3.3 - Estudo espectrofotométrico das soluções e misturas precursoras

As soluções precursoras preparadas a partir da dissolução dos sais $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), TiCl_4 (Aldrich) e $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) em isopropanol (Merck) e em solução de HCl 1:1 (v/v) e suas devidas misturas, utilizadas na preparação dos eletrodos, foram diluídas ($6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e analisadas por Espectrofotometria

3 - PARTE EXPERIMENTAL

UV-Vis. em um espectrofotômetro DU-70 da Beckman, na região visível do espectro ($\Delta\lambda = 300$ a 700 nm).

3.4 - Caracterização *in situ* dos ânodos

3.4.1 - Potencial em circuito aberto e voltametria cíclica

Os estudos de E_{ca} e de caracterização eletroquímica (VC, cronopotenciometria e cronoamperometria) foram realizados em um potenciostato/galvanostato 273A da EG&G Princeton Applied Research Corporation (PARC), acoplado a um microcomputador e controlado pelo programa M270 da PARC. Estes estudos foram feitos em solução de $HClO_4$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Merck) ($pH = 3$) e em solução de $NaOH$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Merck) ($pH = 11$) empregando-se $NaClO_4$ (Carlo Erba) $\sim 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para ajustar a força iônica ($\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) de ambos os meios.

A **Figura 13** apresenta uma ilustração da célula eletroquímica empregada nestes estudos e da disposição de seus componentes.

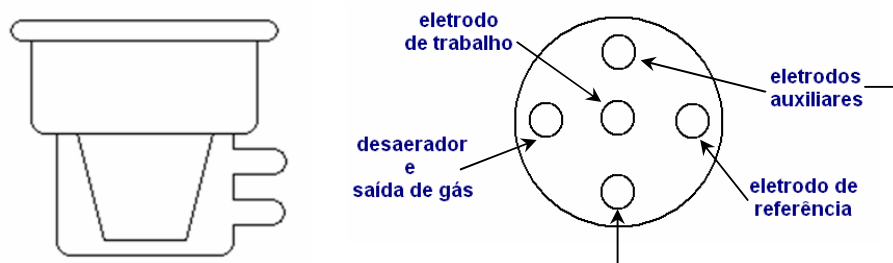


Figura 13. Ilustração da célula eletroquímica empregada nos estudos de E_{ca} e VC.

A célula eletroquímica foi feita de vidro com tampa de Teflon[®] e capacidade para 30 mL. As duas faces do eletrodo de trabalho, situado na parte central desta célula, ficaram expostas a dois eletrodos auxiliares de platina em espiral platinizada. Um eletrodo de calomelano saturado (ECS) R-682C da Analion (solução de KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizado como eletrodo de referência. E um desaerador foi usado para borbulhar gás nitrogênio (White-Martins S. A.) nas soluções de trabalho.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

A platinização dos eletrodos auxiliares foi feita galvanostaticamente aplicando-se uma corrente de 30 mA por 10 min sobre eletrodos de platina, em espiral, imersos em solução de ácido hexacloroplátinico (H_2PtCl_6 - Merck, p.a.) (1 g do ácido em 100 mL de água desionizada - com adição de uma quantidade pequena de acetato de chumbo (Merck, p.a.)).

Os estudos de caracterização eletroquímica dos eletrodos na presença de poluente orgânico foram realizados a partir de uma solução de 4-clorofenol (Riedel-de-Haën) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, recém-preparada pela dissolução do composto sólido em eletrólito de suporte apropriado.

As soluções de trabalho utilizadas nos estudos de caracterização eletroquímica foram devidamente desaeradas pelo borbulhamento de gás nitrogênio. Durante as medidas voltamétricas, a agitação mecânica foi interrompida e o fluxo de N_2 foi transferido e mantido na superfície da solução para não causarem qualquer interferência.

3.4.2 - Tempo de vida útil

Os estudos de TVU foram realizados em solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck) por meio de um potenciostato/galvanostato 1480 Multistat da Solartron aplicando-se uma densidade de corrente anódica de 400 mA cm^{-2} . A **Figura 14** apresenta uma ilustração da célula eletroquímica utilizada nestes estudos e a disposição de seus componentes.

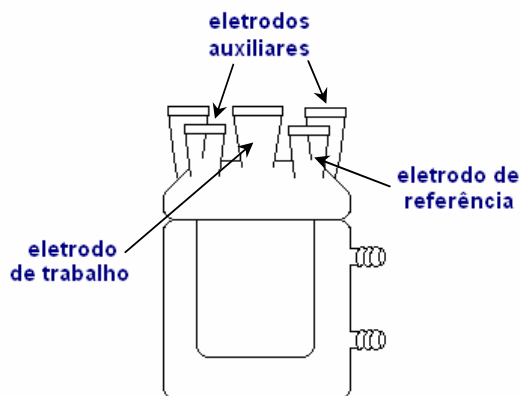


Figura 14. Ilustração da célula eletroquímica empregada nos estudos de TVU.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

A célula empregada nos estudos de TVU e a disposição dos seus componentes são semelhantes àquela apresentada na **Figura 13**; porém, neste caso, empregou-se um ERH como eletrodo de referência e não se utilizou agitação nem borbulhamento de N_2 .

Para esse estudo, foram selecionados os eletrodos de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,5}Sn_{0,2}O_2$, $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Sn_{0,4}O_2$ e $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ preparados por MT/ISO e MPP.

3.5 - Eletrólises

A **Figura 15** mostra uma representação do arranjo experimental utilizado nos estudos de degradação eletroquímica de 4-clorofenol.

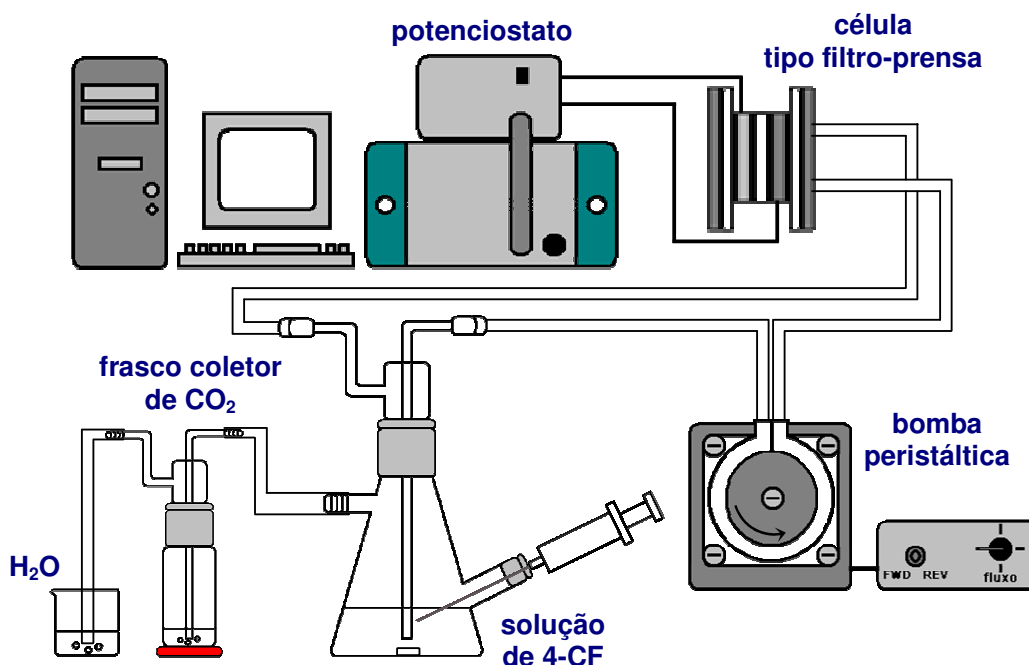


Figura 15. Representação do arranjo experimental utilizado nos estudos de eletrooxidação de 4-clorofenol.

As eletrólises foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT30 acoplado a um *Booster* (amplificador) de corrente BRTS10A, ambos AUTOLAB da Eco Chemie. A solução contendo o poluente orgânico foi mantida em fluxo numa célula tipo filtro-prensa por meio de uma bomba peristáltica 7553-70 da Cole-Parmer acoplada a um controlador de rotação da Masterflex[®]. O fluxo foi mantido constante

3 - PARTE EXPERIMENTAL

em $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ durante 6 h de eletrólise. Os experimentos foram realizados em uma capela mantida sob o abrigo da luz para evitar possíveis reações de fotodegradação do poluente orgânico.

Para a degradação, utilizou-se 100 mL de uma solução do composto orgânico $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, recém-preparada em solução de H_2SO_4 (Merck, p.a.) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e mantida em um erlenmeyer adaptado contendo duas saídas, uma para a coleta do CO_2 e a outra para a retirada de alíquotas por meio de uma seringa.

O CO_2 formado durante as eletrólises foi coletado em um frasco contendo uma solução de NaOH (Acros Organics, solução aquosa 50%, m/v) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para convertê-lo em carbonato e assim quantificá-lo pela técnica de CLAE. Um béquer contendo água foi conectado ao frasco coletor de CO_2 para prevenir a contaminação da solução de NaOH pelo dióxido de carbono presente no ar.

É importante esclarecer que as eletrólises foram feitas a partir de uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e de uma solução de 4-CF $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$, ao invés de utilizar o eletrólito de suporte ($\text{HClO}_4 / \text{NaClO}_4$ - [perclorato] = $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e a concentração do poluente orgânico ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) empregados nos estudos de caracterização voltamétrica, em razão de preservar o equipamento de COT e evitar a quantificação dos subprodutos formados no limite de detecção da técnica de CLAE.

Uma célula tipo filtro-prensa foi utilizada nos estudos de degradação dos poluentes orgânicos, conforme representação esquemática mostrada na **Figura 16**.

A célula contém somente dois eletrodos, o auxiliar (aço inoxidável) e o de trabalho, cujas áreas geométricas efetivas são de 14 cm^2 . A estrutura externa desta célula é constituída por duas placas de titânio e duas de Teflon[®] e a estrutura interna, por materiais de borracha para garantir a vedação adequada da célula. Os espaçadores de borracha e Teflon[®] são empregados para aumentar o volume da solução que flui entre os eletrodos e impedir o contato elétrico entre eles. A placa de Teflon[®] contém duas aberturas que permitem a entrada e a saída da solução.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

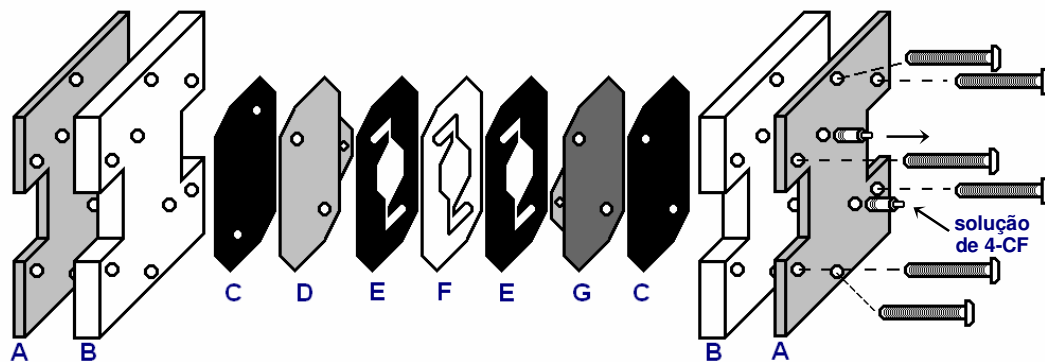


Figura 16. Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada nas eletrólises. Componentes: (A) placas metálicas de titânio, (B) placas de Teflon[®], (C) borrachas de vedação, (D) eletrodo auxiliar de aço inoxidável, (E) espaçadores de borracha, (F) espaçador de Teflon[®] e (G) eletrodo de trabalho.

Para esse estudo, foram selecionados os eletrodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por MT/ISO e MPP. Foram realizados também estudos de degradação em diferentes densidades de corrente aplicadas: 20, 40, 50, 60, 80 e 100 mA cm^{-2} .

3.6 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

A técnica de CLAE foi utilizada para acompanhar o consumo do material de partida, identificar e monitorar os intermediários e subprodutos formados e quantificar o CO_2 produzido durante as eletrólises.

Alíquotas de 25 μL da solução foram coletadas em intervalos regulares de tempo, a cada 10 min na primeira hora e a cada 15 min na segunda hora, a fim de estudar a cinética de degradação do poluente de partida. Para identificação e quantificação dos subprodutos formados, as alíquotas foram coletadas a cada hora. O CO_2 produzido foi quantificado somente após o término da eletrólise (6 h).

As análises por CLAE foram realizadas em um equipamento da Shimadzu contendo sistema controlador SCL-10A VP, bomba LC-10AT VP, forno CTO-10AS VP e dois detectores acoplados em série, detector UV SPD-10A VP e detector por índice de refração RID-10A. Os cromatogramas foram registrados e integrados pelo programa CLASS-VP da Shimadzu.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Diversos ensaios foram realizados variando-se o fluxo e a proporção entre os componentes da fase móvel. A **Tabela IV** apresenta as melhores condições de análise estabelecidas para CLAE para os diferentes compostos analisados.

Tabela IV. Metodologias empregadas para análises por CLAE em função do tipo de composto analisado

parâmetros	aromáticos	não-aromáticos	carbonato
coluna	C18 CLC-ODS(M) Shimadzu	HPX-87H Bio-rad	HPX-87H Bio-rad
T _{forno} / °C	40	35	35
fase móvel	metanol : água 60:40 (v/v)	H ₂ SO ₄ 3,33 mmol L ⁻¹	H ₂ SO ₄ 3,33 mmol L ⁻¹
fluxo / mL min ⁻¹	0,8	0,6	0,4
detector	UV - $\lambda = 254$ nm	UV - $\lambda = 210$ nm	RID

Para análise dos subprodutos não aromáticos em coluna de exclusão iônica HPX-87H da Bio-Rad (*Aminex*), foi necessário realizar uma extração em fase sólida a fim de separar os compostos aromáticos dos não aromáticos. Este procedimento assegura a preservação da coluna, pois a retenção dos compostos aromáticos é irreversível.

Desta forma, as amostras de eletrólise foram eluídas em cartuchos C18 da Alltech (tamanho de partícula = 50 μ m, tamanho do poro = 60 Å e área superficial de 491 m² g⁻¹) com etanol (Carlo Erba, p.a.) para extração dos subprodutos não aromáticos e retenção dos compostos aromáticos. Análises preliminares de CLAE garantiram a eficiência desta extração. Finalmente, os cartuchos foram regenerados com metanol (Aldrich, grau HPLC) para extrair os subprodutos aromáticos.

Com base nos mecanismos de degradação de clorofenóis propostos na literatura [31,34,37,43,89,116], foram adquiridos diversos produtos de referência, ou seja, padrões para a identificação dos intermediários e subprodutos formados neste trabalho, como mostra a **Tabela V**.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Tabela V. Padrões empregados na identificação e na quantificação do CO₂ e dos compostos orgânicos formados

produto	procedência*	produto	procedência*
1,4-benzoquinona	Fluka	ácido malônico	Acros
hidroquinona	Baker	ácido oxálico	Merck
catecol	Acros	ácido fumárico	Carlo Erba
pirocatecol	Aldrich	ácido fórmico	Merck
4-clorocatecol	Aldrich	ácido acético	Merck
fenol	Aldrich	ácido succínico	Aldrich
2,4-diclorofenol	Acros	ácido tartárico	Mallinkrodt
ácido maléico	Baker	ácido glicólico	Mallinkrodt
ácido málico	Fluka	carbonato de sódio	Merck

* Todos os produtos são de pureza analítica.

Os compostos orgânicos foram identificados por comparação de seus tempos de retenção (t_R) com aqueles encontrados para as soluções padrões sob as mesmas condições de análise. A quantificação dos subprodutos foi feita por meio de curvas de calibração previamente construídas a partir da integração dos picos associados aos padrões, cuja identificação tenha sido positiva.

Com o intuito de garantir maior confiabilidade na identificação dos subprodutos, foram realizados testes preliminares para avaliar se o sinal de cada pico aumenta após adição de padrões na amostra coletada; além de teste de variação da fase móvel e de seu fluxo para verificar se os picos da amostra coletada e das soluções padrão se deslocam da mesma forma.

3.7 - Carbono Orgânico Total

As análises de COT foram feitas em um equipamento TOC-V_{CPN} da Shimadzu, acoplado a um microcomputador, utilizando o programa TOC-Control V da Shimadzu e a técnica de CONP (carbono orgânico não purgável). De acordo com esta técnica, a amostra (3 mL) foi acidificada com solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ e borbulhada com O₂

3 - PARTE EXPERIMENTAL

ultrapuro (tipo 6.0 da White Martins Praxair Inc.) para remover todo o carbono inorgânico presente.

A quantificação do COT foi feita tomando-se por base uma curva de calibração empregando-se uma solução padrão de biftalato de potássio 1000 mg L^{-1} . Este padrão (fornecido pela Shimadzu) foi previamente seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

A integração dos picos e a construção da curva de calibração foi feita pelo próprio programa do equipamento.

3.8 - Íons cloreto

Análises de íons cloreto em solução foram realizadas, após o término das eletrólises, utilizando-se um eletrodo íon-seletivo, cujos conceitos envolvidos bem como o mecanismo de resposta foram revisados recentemente por Fernandes *et al.* [117]. Estas análises foram feitas empregando-se um eletrodo íon-seletivo para cloreto CL-651 da Analion, um ECS como eletrodo de referência, um medidor potenciométrico B-374 da Micronal e uma ponte salina para evitar a introdução de íons cloreto provenientes do eletrodo de referência na solução analisada.

A quantificação destes íons foi feita tomando-se por base uma curva de calibração previamente estabelecida pelo método de adição padrão empregando-se uma solução de H_2SO_4 (Merck, p.a.) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte, a mesma utilizada nas eletrólises, e uma solução padrão de KCl (Merck, p.a.) $32,61 \text{ mmol L}^{-1}$.

A **Tabela VI** mostra as especificações do eletrodo seletivo a íons cloreto adquirido comercialmente.

Tabela VI. Especificações do eletrodo seletivo comercial sensível a íons cloreto

parâmetros	especificações*
intervalo de pH	0 - 14
interferentes	CN^- , S^{2-} , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ e Br^-
limite de detecção	5×10^{-5} a 1 mol L^{-1}
faixa de temperatura	0 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$

* Dados extraídos do manual da Analion.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

As especificações listadas variam de acordo com o fabricante e devem ser consideradas durante a análise para garantir o desempenho adequado do eletrodo e a confiabilidade nas determinações.

3.9 - Testes bacteriológicos de toxicidade

Por causa do alto nível de toxicidade apresentado por poluentes orgânicos como clorofenóis, faz-se necessário monitorar a toxicidade das soluções no decorrer dos estudos de degradação desses compostos.

A toxicidade pode ser facilmente acompanhada por meio de testes com bactérias [118,119]. Estes bioensaios fornecem dados rápidos e confiáveis, por meio dos quais é possível prever e controlar os riscos de exposição de um dado poluente aos seres vivos. Usualmente, a toxicidade é monitorada pela inibição das unidades formadoras de colônias (UFC), pois este teste permite obter resultados com maior rapidez (horas) e simplicidade. Em meio adequado de cultura e ausência do poluente considera-se que a quantidade de UFC que crescem no meio equivale a 100%. Portanto, na presença do poluente, observa-se uma redução na quantidade de UFC em função do nível de toxicidade deste composto.

Desse modo, para avaliar a toxicidade das soluções contendo os poluentes orgânicos, foram realizados testes bacteriológicos antes e após as eletrólises utilizando a *Escherichia coli*. Neste estudo, foram testadas duas linhagens desta bactéria: K12, gentilmente fornecida pelo Prof. Dr Richard John Ward (Departamento de Química da FFCLRP-USP), e ATCC 25922, adquirida da Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia André Tosello.

Os testes, realizados para cada linhagem da *E. coli*, foram feitos de acordo com o protocolo descrito por Páramo *et al.* [120] e representado na **Figura 17**.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

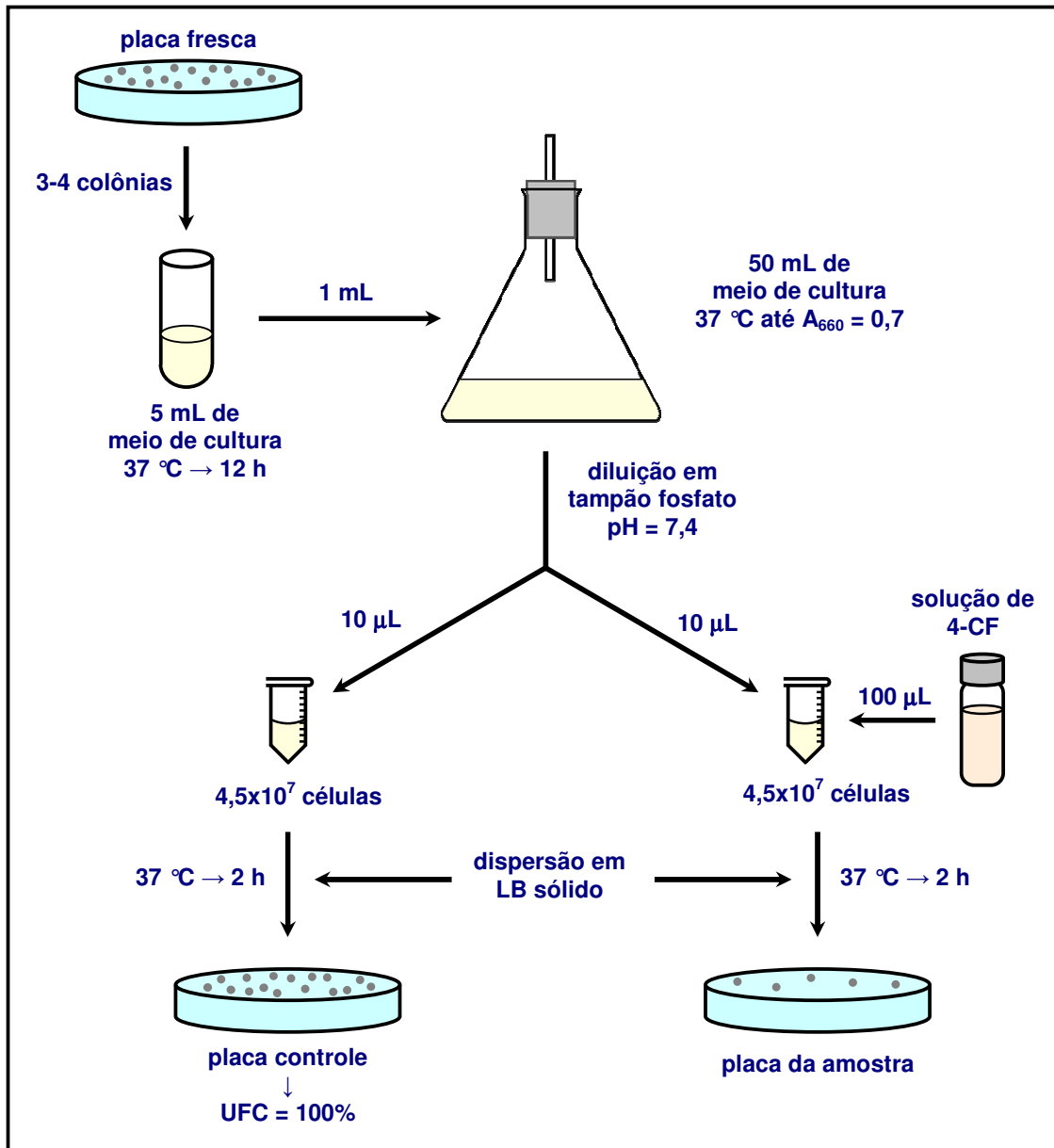


Figura 17. Representação esquemática do ensaio bacteriológico de toxicidade realizado com a *Escherichia coli* para ambas as linhagens investigadas.

De acordo com esse protocolo, em torno de 3-4 colônias foram coletadas de uma placa fresca. A *E. coli* K12 foi inoculada em 5 mL de LB, *Luria Bertani* - meio de cultura previamente preparado a partir de 10 g de triptona, 5 g de extrato de levedura, 10 g de NaCl e 15 g de ágar para 1 L. A *E. coli* ATCC 25922 foi inoculada em 5 mL de “TSB + TSA” (*Tryptic Soy Broth* + *Tryptic Soy Agar* - meio de cultura líquido

3 - PARTE EXPERIMENTAL

previamente preparado a partir de 30 g de TSB e 40 g de TSA para 1 L). O tempo de crescimento dessas bactérias foi de 12 h, a 37 °C sob agitação.

Após o crescimento adequado, 1,0 mL da cultura da *E. coli* K12 e outro da *E. coli* ATCC 25922 foram inoculados em 50 mL de LB e em 50 mL de TSB + TSA, respectivamente. Estas culturas foram agitadas em 180 rpm a 37 °C até que se atingisse densidade óptica de 0,7 em 660 nm. Em seguida, as bactérias foram diluídas em solução tampão de fosfato de sódio 0,01 mol L⁻¹ (pH = 7,4) contendo 1% de triptona e ajustadas para 4,5 x 10⁷ UFC em 1,0 mL.

Para o teste de atividade das bactérias diante do poluente orgânico, utilizou-se uma solução de 4-clorofenol 5,0 mmol L⁻¹, recém-preparada em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e neutralizada com solução de NaOH 3,0 mol L⁻¹. A solução do poluente, devidamente ajustada, foi incubada durante 2 h a 37 °C em ambas as culturas, cada uma contendo 4,5 x 10⁷ células. Em seguida, realizou-se para cada cultura uma dispersão das bactérias em LB sólido. A sobrevivência das células foi contada após 12 h de incubação, considerando-se a solução tampão de fosfato como controle experimental, isto é, UFC = 100% na ausência do poluente.

Foram realizados também ensaios para a solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, usada como eletrólito de suporte nas soluções de 4-CF, para verificar sua influência sobre o crescimento das bactérias.

Constatada a atividade da bactéria diante do poluente investigado, foi empregado um procedimento idêntico àquele representado na **Figura 17** para avaliar a toxicidade das soluções de eletrólise.

3.10 - Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa

Para identificação de um dos subprodutos aromáticos formados foram realizadas análises de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG/EM) em um equipamento QP-2010 da Shimadzu de acordo com as seguintes condições: coluna DBS-MS, T_{interface} = 230 °C, T_{injetor} = 250 °C, modo de injeção *split* - T_i = 80 °C e T_f = 280 °C, FCFRP/USP. Análises de Espectrometria de Massa (EM) foram também realizadas, no Laboratório Thompson na Unicamp, em um equipamento Q-TOF II da Micromass UK com fonte de ionização *eletrospray*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em estudos de aplicação de eletrodos de óxidos, como na degradação eletroquímica de compostos orgânicos, é fundamental conhecer as características químicas e físicas dos eletrodos para que se possa estabelecer uma correlação entre as características do recobrimento e sua atividade eletrocatalítica para a reação de interesse. Desse modo, este trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte, os eletrodos foram preparados, de acordo com as composições e métodos selecionados, e caracterizados quanto a sua composição, morfologia, estrutura cristalina e seu comportamento eletroquímico. Na segunda parte, foi investigada a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a degradação de clorofenóis, utilizando-se 4-clorofenol como modelo.

4.1 - Caracterização *ex situ* dos ânodos

4.1.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Os recobrimentos de óxidos recém-preparados foram caracterizados por MEV para determinar sua morfologia. Análises globais (500 x) e pontuais (2000 x e 4000 x) foram feitas para maior esclarecimento do aspecto morfológico.

A **Figura 18** mostra uma micrografia representativa obtida para recobrimentos preparados por MT/HCl.

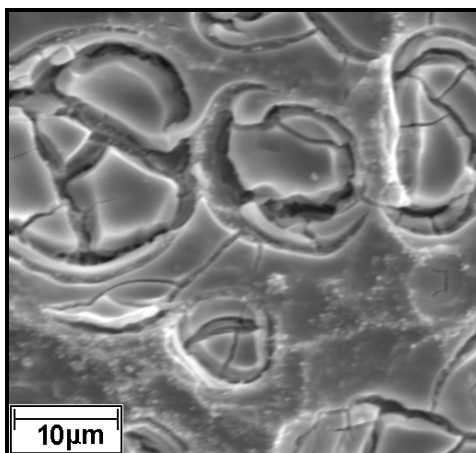


Figura 18. Micrografia do recobrimento de composição $\text{Ti/Ru}_{0,30}\text{Sn}_{0,40}\text{Ti}_{0,30}\text{O}_2$ preparado por MT/HCl (ampliação de 4000 x, $\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os recobrimentos preparados por MT/HCl apresentam morfologia com aspecto de “barro-rachado” contendo inúmeras microrrachaduras e porções macroscopicamente lisas uniformemente distribuídas. Esta morfologia é característica de eletrodos preparados por decomposição térmica via método tradicional [58] e não varia em função da composição.

A **Figura 19** apresenta as micrografias obtidas para os recobrimentos preparados por MT/ISO.

Dentre os eletrodos preparados por MT/ISO contendo 30% de RuO₂, o recobrimento de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ (**Figura 19A**) apresenta uma morfologia aparentemente compacta com microrrachaduras discretas e inúmeros grãos, que caracterizam regiões de maior densidade de metais, uniformemente distribuídos. À medida que TiO₂ é gradativamente substituído por SnO₂ (**Figura 19, B e C**), a segregação de metais diminui e o aspecto de “barro-rachado” torna-se predominante. Para o recobrimento de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ (**Figura 19D**) prevalece o aspecto de “barro-rachado”.

A morfologia dos recobrimentos contendo 70% de RuO₂ (**Figura 19, E e F**) tem um aspecto mais compacto que varia, em função da composição, de forma semelhante à descrita para aqueles contendo 30%. Este aspecto é típico de eletrodos contendo alto conteúdo de RuO₂ [121,122].

O aspecto morfológico dos recobrimentos preparados por MT/ISO está de acordo com aquele observado por Ito *et al.* para Ti/RuO₂-SnO₂ e Ti/RuO₂-TiO₂ preparados por mesmo método. Estes autores observaram inclusive segregação de Ru para Ti/RuO₂ (20%)-TiO₂ (80%) [121]. Em outro trabalho, Teruel também verificou que o aspecto de “barro-rachado” prevalece em eletrodos preparados por MT/ISO contendo maior conteúdo de SnO₂ [123], assim como observado no presente trabalho.

O fenômeno de segregação, relatado anteriormente para estes materiais, é atribuído à não-formação de solução sólida entre os componentes do recobrimento [88,101-103,121] e está relacionado a diferenças na cinética de decomposição térmica dos precursores [70].

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

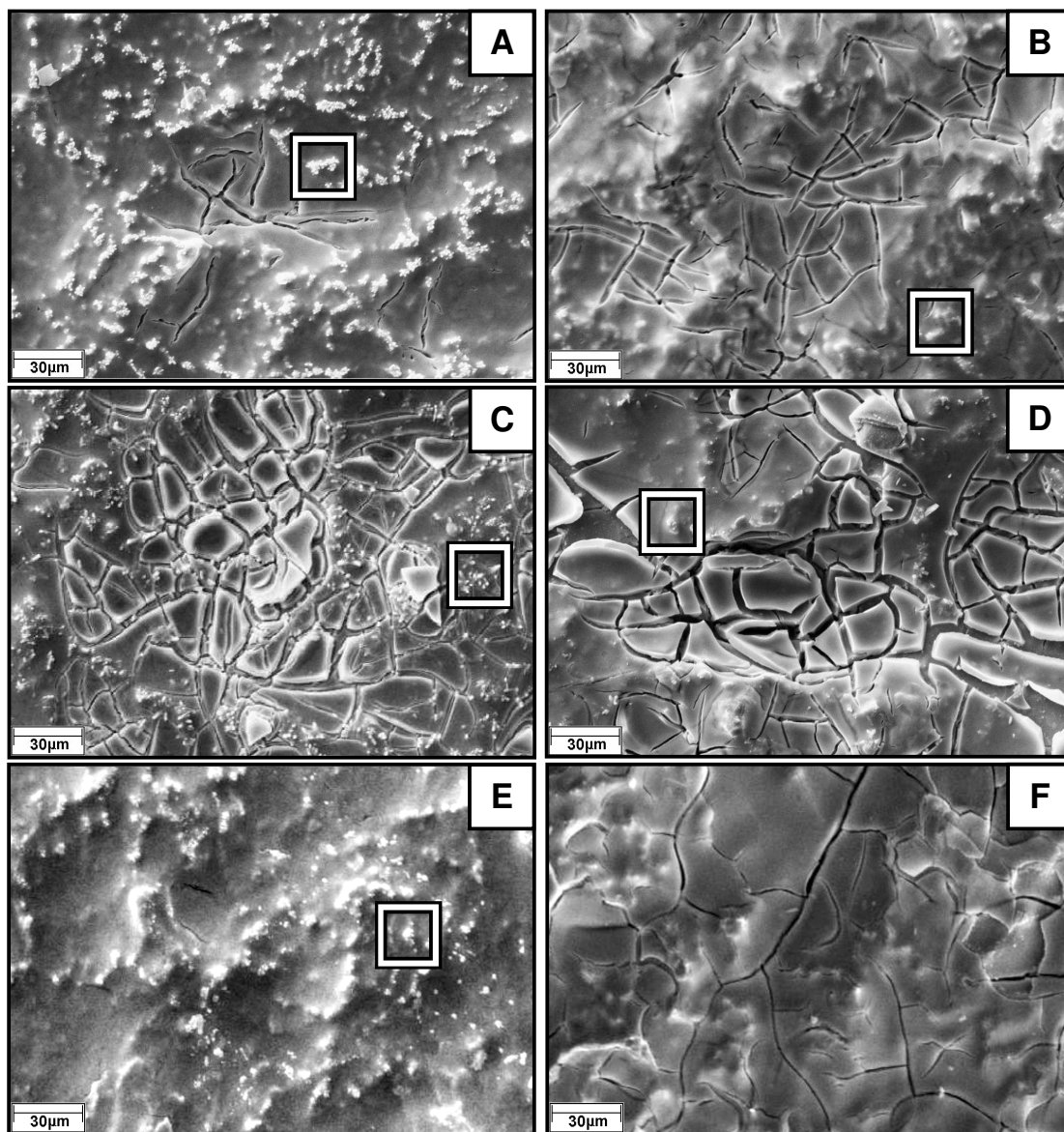


Figura 19. Micrografias dos recobrimentos de óxidos preparados por MT/ISO de composição nominal: **(A)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, **(B)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$, **(C)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$, **(D)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, **(E)** $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ e **(F)** $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ (ampliação de 2000 x, $\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Desta forma, as micrografias obtidas no trabalho atual mostram que a substituição de TiO_2 por SnO_2 , em eletrodos preparados por MT/ISO, promove um aumento na rugosidade e uma melhor distribuição dos metais no recobrimento. Possivelmente, isto ocorre devido à formação de planos macroscopicamente lisos constituídos por partículas ultrafinas, segundo análises de Microscopia Eletrônica de

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Varredura de Alta Resolução e de Microscopia de Força Atômica realizadas por Ito *et al.* [121], e à formação de solução sólida preferencial entre RuO_2 e SnO_2 , embora os três óxidos investigados apresentem mesma estrutura cristalina, raios iônicos próximos e mesma valência, satisfazendo assim as condições de Hume-Rothery [101].

A **Figura 20** apresenta as micrografias obtidas para os recobrimentos preparados por MPP.

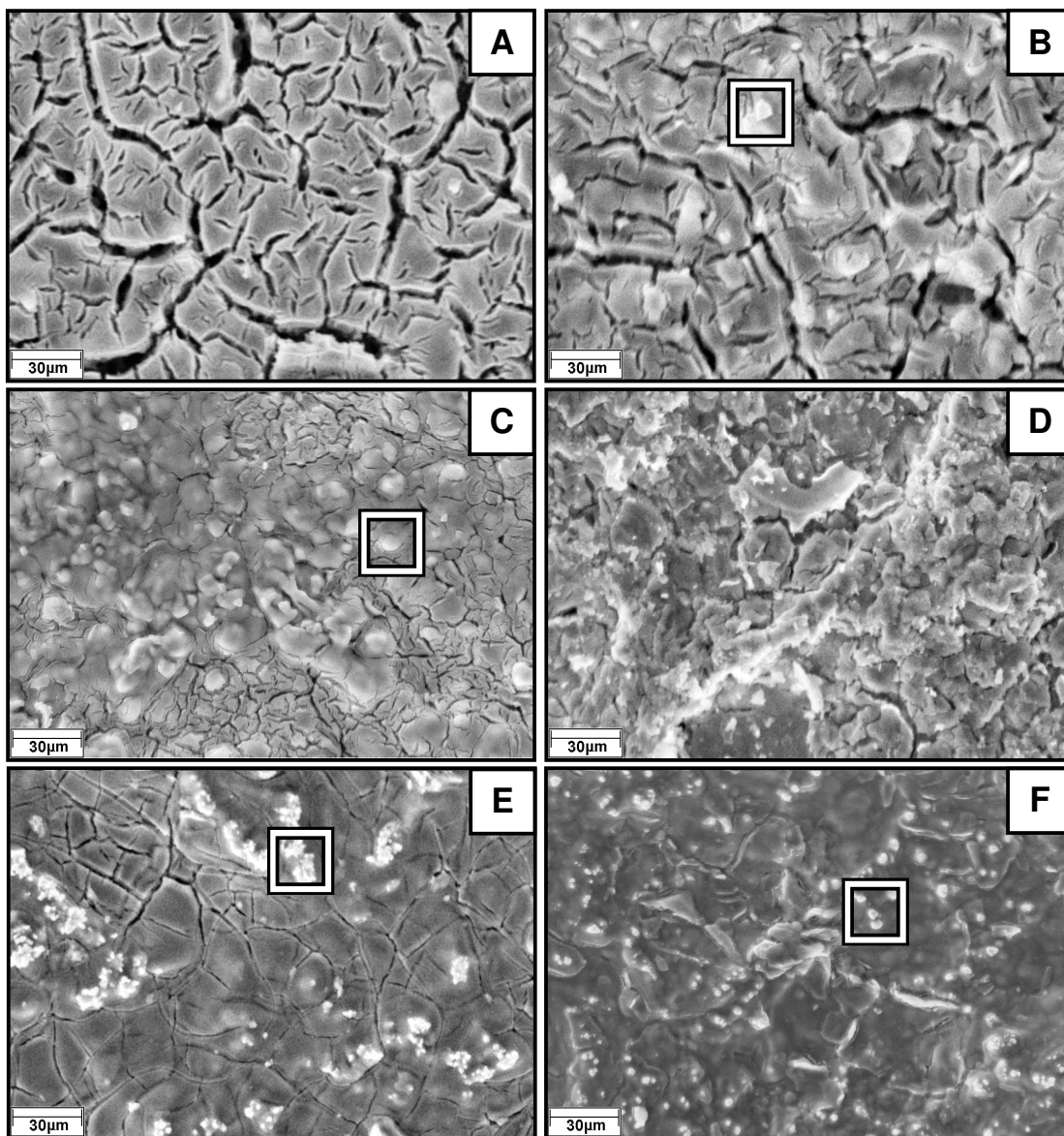


Figura 20. Micrografias dos recobrimentos de óxidos preparados por MPP de composição nominal: **(A)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, **(B)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$, **(C)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$, **(D)** $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, **(E)** $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ e **(F)** $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ (ampliação de 2000 x, $\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre os eletrodos preparados por MPP contendo 30% de RuO_2 , o recobrimento de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ (**Figura 20A**) apresenta morfologia com aspecto de “barro-rachado” contendo inúmeras microrrachaduras e fendas distribuídas uniformemente. À medida que TiO_2 é gradativamente substituído por SnO_2 (**Figura 20, B e C**), a quantidade de microrrachaduras diminui e o aspecto torna-se compacto e pouco uniforme. Para o recobrimento de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ (**Figura 20D**), a morfologia apresenta microrrachaduras muito discretas e aspecto de “barro-rachado” pouco definido.

A morfologia dos recobrimentos contendo 70% de RuO_2 (**Figura 20, E e F**) tem um aspecto bastante compacto que varia, em função da composição, de forma similar à descrita para aqueles contendo 30%. No entanto, o fenômeno de segregação é mais aparente nestes recobrimentos.

Deste modo, as micrografias obtidas neste trabalho indicam que, em eletrodos preparados por MPP, a substituição de TiO_2 por SnO_2 promove a diminuição na rugosidade dos recobrimentos.

O aspecto morfológico dos recobrimentos preparados por MPP varia de modo contrário àqueles preparados por MT/ISO, mas está de acordo com o observado por Santos para $\text{Ti/Sn}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$ e por Terezo e Pereira para $\text{Ti/RuO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, ambos preparados por MPP [88,124]; porém, difere do aspecto misto de “barro-rachado” e glóbulos observado por Forti *et al.* para recobrimentos de mesma composição também preparados por MPP [71]. Neste trabalho, foram empregadas resinas de titânio e de estanho ao passo que o precursor de rutênio foi simplesmente dissolvido em solução de HCl 1:1 (v/v). Desse modo, a utilização de precursores distintos, em MPP, pode ter contribuído para as mudanças no aspecto morfológico dos recobrimentos de óxidos.

Portanto, constata-se pelos resultados de MEV que o aspecto morfológico e a distribuição dos metais no recobrimento variam significativamente em função da composição e do método de preparação dos eletrodos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.2 - Análises de Energia Dispersiva de raios X

Análises globais de EDX foram feitas para determinar a composição química experimental dos recobrimentos de óxidos.

Os eletrodos preparados por MT/HCl apresentam redução, de até 100%, no conteúdo de estanho. Neste caso, o estanho só pôde ser identificado para eletrodos com porcentagem atômica de $\text{Sn} \geq 40\%$. Assim, a composição experimental do eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ equivale a $\text{Ti/Ru}_{0,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$.

Perdas de componentes foram também relatadas em outros trabalhos para eletrodos preparados por MT/HCl em que Sn (IV) foi empregado como precursor ou formado, pela oxidação do Sn (II), durante o processo de decomposição térmica. Neste caso, o fenômeno de perda de estanho é atribuído à volatilização do SnCl_4 , que ocorre em temperaturas superiores a 114°C , durante a etapa de calcinação [58,75].

A **Tabela VII** apresenta as composições nominais e experimentais, obtidas por análises de EDX, para os recobrimentos preparados por MT/ISO e MPP.

Tabela VII. Composição nominal e experimental dos recobrimentos preparados por MT/ISO e MPP (análises de EDX - ampliação de 500 x, $\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$)

porcentagem atômica nominal e (experimental: MT/ISO-MPP)					
Ru		Ti		Sn	
30	(29,6 - 25,2)	70	(70,4 - 74,8)	0	(0 - 0)*
30	(30,6 - 25,1)	60	(58,5 - 66,0)	10	(10,9 - 8,9)
30	(30,8 - 27,2)	50	(49,0 - 54,7)	20	(20,2 - 18,1)
30	(30,9 - 26,6)	40	(38,4 - 47,0)	30	(30,7 - 26,4)
30	(30,2 - 26,2)	30	(30,3 - 34,4)	40	(39,5 - 39,4)
30	(29,8 - 29,3)	20	(19,2 - 24,3)	50	(51,0 - 46,4)
30	(31,2 - 29,6)	10	(9,7 - 13,8)	60	(59,1 - 56,6)
30	(30,6 - 31,7)	0	(0 - 0)*	70	(69,4 - 68,3)
70	(70,9 - 69,7)	30	(29,1 - 30,3)	0	(0 - 0)*
70	(68,4 - 67,9)	20	(20,9 - 22,9)	10	(10,7 - 9,2)
70	(70,9 - 69,1)	10	(9,9 - 12,7)	20	(19,2 - 18,2)
70	(70,3 - 65,8)	0	(0 - 4,8)	30	(29,7 - 29,4)

* Valores determinados experimentalmente.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ambos os métodos de preparação proporcionam excelente concordância entre as composições nominais e experimentais dos eletrodos. Isto indica que os métodos MT/ISO e MPP são eficientes em manter a relação entre os diferentes metais e em evitar perdas dos componentes, diferenciando-se assim de MT/HCl.

Para os recobrimentos preparados por MPP, a porcentagem experimental de titânio é ligeiramente maior que a nominal. Isto normalmente ocorre porque as microrrachaduras presentes no recobrimento permitem a detecção do suporte metálico pelo feixe de raios X que, em virtude de sua intensidade, é capaz de penetrar na amostra e detectar o suporte aumentando assim o sinal utilizado na quantificação de titânio [70,125]. Este enriquecimento não foi observado nos eletrodos preparados por MT/ISO, o que indica que este método promove a formação de recobrimentos bastante compactos e/ou que o suporte metálico foi completamente recoberto por uma camada espessa de óxidos [126].

Análises pontuais de EDX foram também realizadas para os eletrodos preparados por MPP e MT/ISO a fim de esclarecer as micrografias obtidas por MEV.

Os resultados mostram que as regiões demarcadas nas micrografias dos recobrimentos preparados por MT/ISO (**Figura 19**) resultam da segregação de rutênio. Assim, para o eletrodo de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, a composição na região demarcada corresponde a $\text{Ti/Ru}_{0,92}\text{Ti}_{0,08}\text{O}_2$.

A **Figura 21** permite avaliar melhor a relação entre os componentes, pois apresenta a razão entre as porcentagens atômicas de Ru e Sn, obtidas por análises globais e pontuais de EDX, para eletrodos preparados por MPP e MT/ISO.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

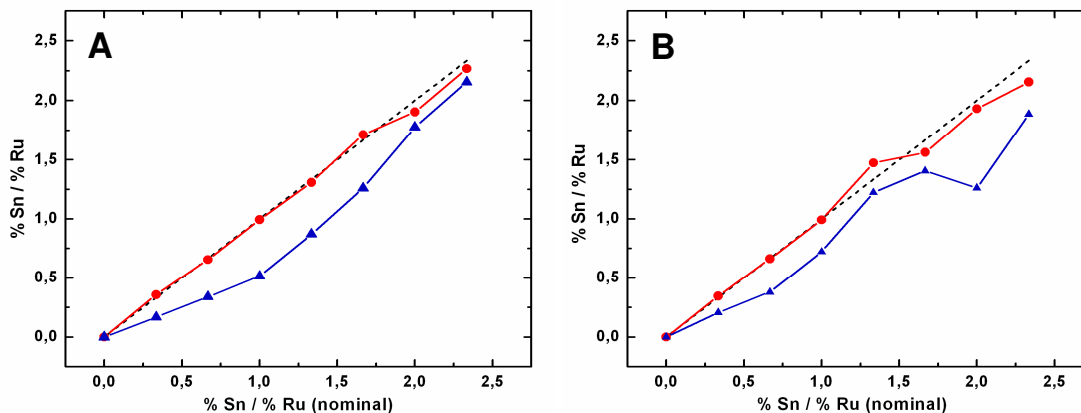


Figura 21. Razão entre as porcentagens atômicas de estanho e de rutênio, estabelecida a partir de: (---) valores teóricos, (●) análise global e (▲) análise pontual de EDX para recobrimentos contendo 30% de RuO_2 preparados por: (A) MT/ISO e (B) MPP ($\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Por meio da análise global pode-se verificar claramente a excelente eficiência de MPP e MT/ISO em manter a relação entre os componentes para todas as composições investigadas.

Além disso, a segregação do rutênio pode ser confirmada pelo desvio negativo, em relação à reta teórica, das razões obtidas pelas análises pontuais. Desta forma, as análises de EDX revelam também que ambos os métodos de preparação favorecem o fenômeno de segregação, evidenciado nas análises de MEV, com enriquecimento preferencial de rutênio.

A segregação de rutênio também foi relatada para $\text{Ti/Sn}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$ preparados por MPP [88] e por método sol-gel [102]. No entanto, Forti *et al.* verificaram enriquecimento de estanho para $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ preparados por MPP partindo-se de uma solução precursora de rutênio (dissolução do precursor em solução de HCl 1:1 (v/v)) [71]. Deste modo, a distribuição dos metais no recobrimento se mostra bastante sensível às variações no método de preparação e nos precursores empregados.

Portanto, as análises de EDX mostram que MT/ISO e MPP são métodos apropriados para a preparação de eletrodos de óxidos contendo RuO_2 , TiO_2 e SnO_2 e, que ambos os métodos não promovem a distribuição uniforme dos metais nos recobrimentos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.2 - Difração de Raios X

Análises de DRX foram realizadas para as amostras na forma de pó a fim de avaliar as características estruturais dos óxidos investigados em duas temperaturas de preparação (400 e 600 °C).

A **Figura 22** apresenta os padrões de difração para as diferentes composições de eletrodo preparadas por MT/ISO e MPP em 400 °C.

De acordo com a base de dados JCPDS, a estrutura cristalina de RuO₂ corresponde à forma rutila (03-065-2824) e a de SnO₂, à forma cassiterita (01-070-4176), ambas de simetria tetragonal.

Em 400 °C, os padrões de difração exibem picos bastante largos e de baixa intensidade, o que indica que os óxidos investigados possuem baixo grau de cristalinidade nesta temperatura, independente do método de preparação empregado.

Para os pós de óxidos contendo $0 \leq \text{Sn} \leq 30\%$, preparados por ambos os métodos, a posição dos picos referentes à fase RuO₂ está em perfeita concordância com a posição do padrão identificado no JCPDS e independe da composição das amostras. Isto mostra que, para essas composições, não ocorre distorção na estrutura cristalina de RuO₂ conforme se adiciona estanho na amostra. Por outro lado, os picos de difração da fase SnO₂ para essas composições aparentemente localizam-se junto aos picos de RuO₂, o que indica distorção na estrutura cristalina de SnO₂ conforme se adiciona rutênio na amostra. Deste modo, constata-se a formação de solução sólida entre estes componentes, que ocorre pela inserção dos átomos de Ru na fase do SnO₂.

Quanto à amostra de composição Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂, é difícil avaliar se ocorre formação de solução sólida para MT/ISO (**Figura 22A**), pois o padrão de difração desta amostra apresenta picos muito largos e de baixa intensidade. Entretanto, para os óxidos preparados por MPP (**Figura 22B**), não há formação de solução sólida para esta composição visto que os picos referentes ao SnO₂ e ao RuO₂ não se deslocam em relação ao padrão obtido para os óxidos puros.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

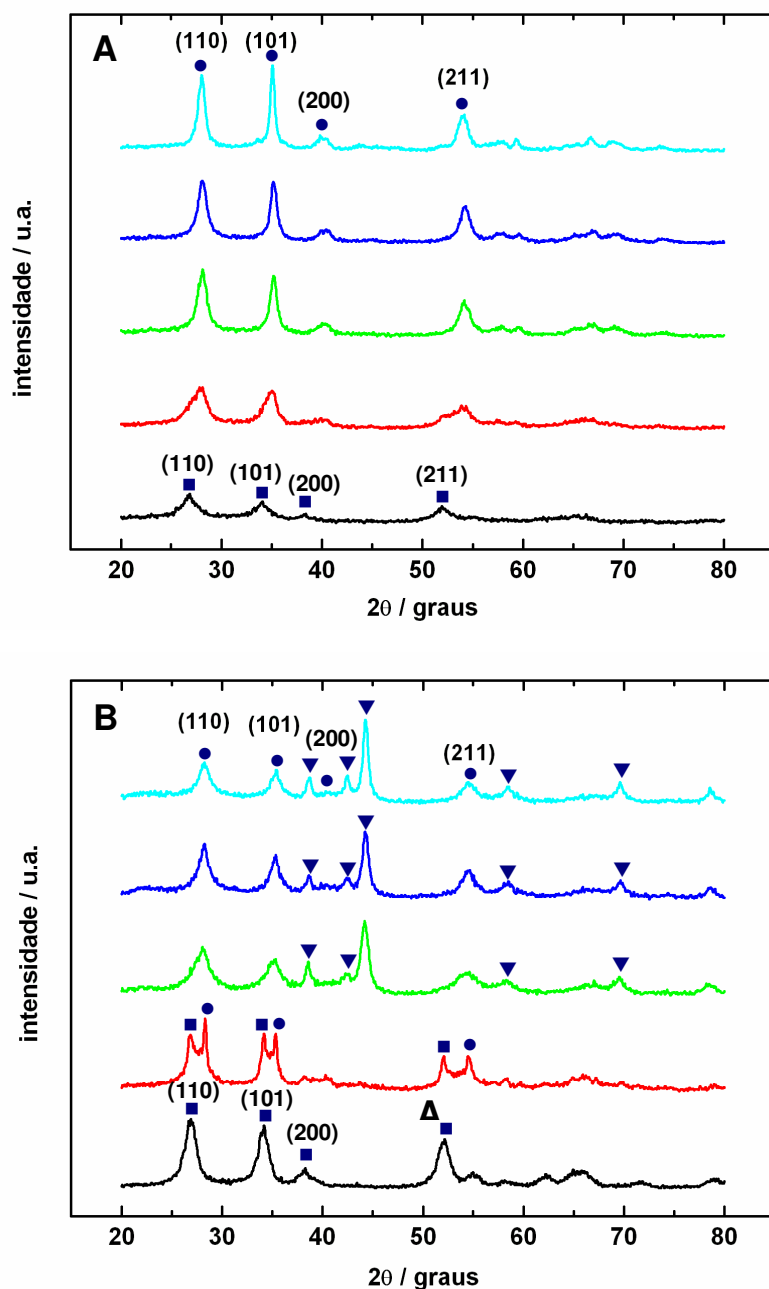


Figura 22. Padrões de difração dos pós de composição nominal: (—) SnO₂, (—) Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂, (—) Ru_{0,7}Sn_{0,3}O₂, (—) Ru_{0,9}Sn_{0,1}O₂ e (—) RuO₂ preparados por: (A) MT/ISO e (B) MPP ($T_{\text{calc.}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h e passos de $0,02\text{ grau s}^{-1}$). Indicação das formas estruturais pelo JCPDS: (●) RuO₂ - rutila (03-065-2824), (▼) Ru metálico (03-065-7645) e (■) SnO₂ - cassiterita (01-070-4176).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de DRX indicam ainda a presença de rutênio metálico (JCPDS: 03-065-7645) somente nas amostras preparadas por MPP com porcentagem de $\text{Sn} \leq 30\%$. Constatação similar foi feita por Terezo e Pereira para Ti/RuO₂ preparado por MT/ISO e MPP [121]. Rutênio metálico também foi identificado por Ito *et al.* em RuO₂-SnO₂ preparados por método sol-gel [102].

A **Figura 23** apresenta os padrões de difração obtidos para as diferentes composições de eletrodos preparadas por MT/ISO e MPP em 600 °C.

Nesta temperatura, os padrões de difração exibem picos mais estreitos e de maior intensidade que aqueles obtidos a 400 °C, indicando maior grau de cristalinidade dos óxidos. Isto normalmente ocorre porque a temperatura de calcinação dos óxidos governa a cristalinidade e o tamanho dos cristalitos [58].

Em 600 °C, ambos os métodos de preparação promovem, para as amostras contendo $0 \leq \text{Sn} \leq 30\%$, a formação de solução sólida entre seus componentes, assim como observado em 400 °C. No entanto, para as amostras preparadas por MPP (**Figura 23B**), não se observa formação de rutênio metálico nessa temperatura. Isso ocorre porque o aumento de temperatura sob uma atmosfera altamente oxidante (fluxo de oxigênio de 5 dm³ min⁻¹) favorece a conversão completa do metal a RuO₂.

Para as amostras de composição Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂, o aumento da temperatura não favorece a formação de solução sólida entre os componentes dos recobrimentos preparados por MPP; porém, é difícil observar o pico referente a fase SnO₂ nesta composição somente por uma questão de escala, dada a intensidade elevada do pico referente a fase RuO₂.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

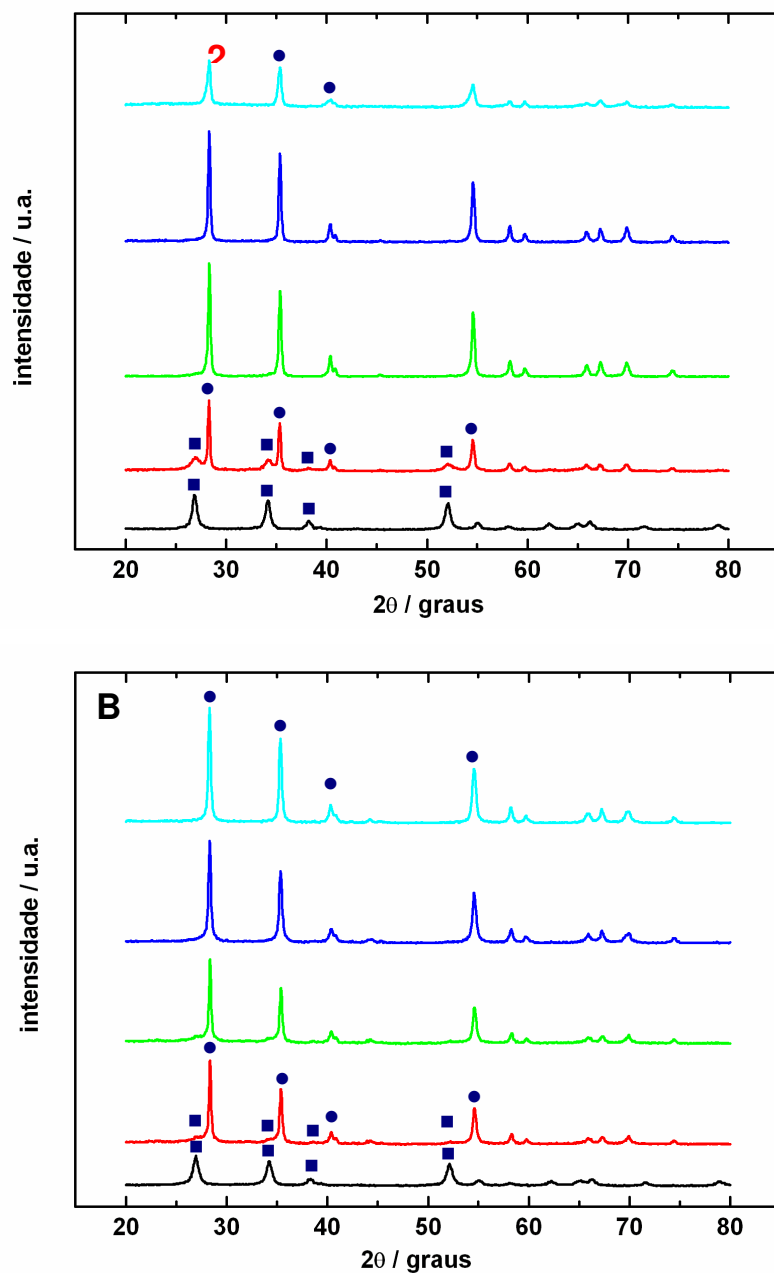


Figura 23. Padrões de difração dos recobrimentos de composição nominal: (—) SnO₂, (—) Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂, (—) Ru_{0,7}Sn_{0,3}O₂, (—) Ru_{0,9}Sn_{0,1}O₂ e (—) RuO₂ preparados por: (A) MT/ISO e (B) MPP ($T_{\text{calc.}} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 h e passos de $0,02\text{ grau s}^{-1}$). Indicação das formas estruturais pelo JCPDS: (●) RuO₂ - rutila (03-065-2824) e (■) SnO₂ - cassiterita (01-070-4176).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de DRX permitem ainda determinar o tamanho médio de cristaltos (t), valendo-se da equação de Scherrer [115] e de um programa para refinamento dos padrões obtidos, Profile Plus - versão 1.0 Siemens AG. A determinação das posições dos picos relacionadas à radiação $K\alpha_1$ foi feita por meio do modelo pseudo-Voigt 1 que descreve o duplete $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, conforme representação mostrada na **Figura 24**.

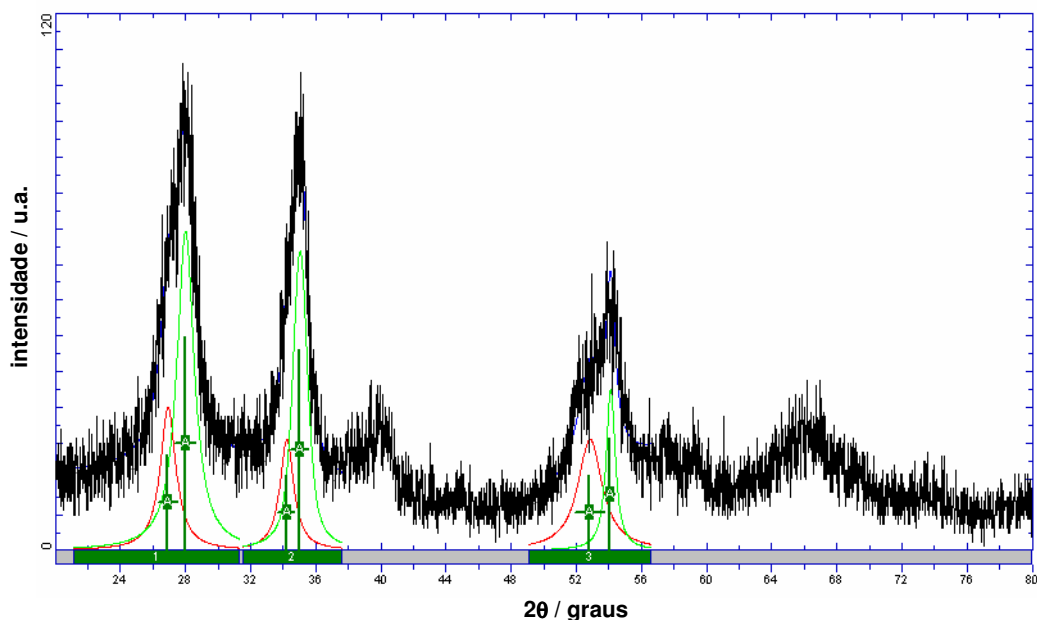


Figura 24. Refinamento do padrão de difração referente à amostra de composição nominal $\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparada por MT/ISO ($T_{\text{calc.}} = 400\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, passos de $0,02\text{ grau s}^{-1}$). Indicação das fases pelo JCPDS: (—) RuO_2 e (—) SnO_2 (programa Profile Plus: modelo pseudo-Voigt 1 - radiações $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$).

Desse modo, os valores de t foram calculados para os planos de reflexão (110) (101) e (211) que se referem aos picos mais intensos. Estes valores encontram-se listados nas **Tabelas VIII** e **IX** para ambas as temperaturas de preparação investigadas.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela VIII. Valores de tamanho médio de cristalitos (t) para as fases RuO_2 e SnO_2 nas amostras preparadas em $400\text{ }^\circ\text{C}$

composição		t / nm							
		RuO ₂				SnO ₂			
		110	101	211	\bar{t}	110	101	211	\bar{t}
MT/ISO	SnO ₂	—	—	—	—	10,2	11,5	9,8	10,5
	Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	6,4	7,8	5,8	6,7	7,1	8,2	4,9	6,7
	Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	9,3	11,3	7,6	9,4	9,5	12,6	6,9	9,7
	Ru _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	8,2	11,5	8,8	9,5	10,9	14,1	8,9	11,3
	RuO ₂	9,6	17,1	8,5	11,7	—	—	—	—
MPP	SnO ₂	—	—	—	—	10,3	17,6	8,2	12,0
	Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	15,5	16,0	10,2	13,9	7,2	10,5	8,1	8,6
	Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	5,8	11,5	8,0	8,4	4,1	7,7	8,0	6,6
	Ru _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	7,5	9,2	7,2	8,0	12,7	15,8	9,7	12,7
	RuO ₂	10,9	7,8	10,1	9,6	—	—	—	—

Tabela IX. Valores de tamanho médio de cristalitos (t) para as fases RuO_2 e SnO_2 nas amostras preparadas em $600\text{ }^\circ\text{C}$

composição		t / nm							
		RuO ₂				SnO ₂			
		110	101	211	\bar{t}	110	101	211	\bar{t}
MT/ISO	SnO ₂	—	—	—	—	15,5	16,3	13,7	15,2
	Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	27,6	26,4	23,2	25,7	16,9	20,0	17,6	18,2
	Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	26,5	27,0	25,6	26,4	22,3	29,3	20,5	24,0
	Ru _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	28,1	29,7	24,4	27,4	27,5	28,7	23,8	26,7
	RuO ₂	24,2	22,7	16,6	21,2	—	—	—	—
MPP	SnO ₂	—	—	—	—	13,0	12,6	14,0	13,2
	Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	20,8	26,4	24,7	24,0	11,1	14,4	12,6	12,7
	Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	28,6	26,4	26,9	27,3	8,4	9,1	8,1	8,5
	Ru _{0,9} Sn _{0,1} O ₂	17,7	22,5	21,7	20,6	16,6	17,6	25,2	19,8
	RuO ₂	22,3	26,2	20,3	22,9	—	—	—	—

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos valores de t obtidos para cada amostra revela que o tamanho médio dos cristalitos varia em função do plano de reflexão analisado. Isto normalmente ocorre porque materiais de simetria tetragonal são anisotrópicos, isto é, causam um desvio nos raios difratados quando são incididos pelo feixe, principalmente quando se encontram na forma de pó [127,128].

Quanto ao método de preparação, os valores de t para MT/ISO e MPP variam na mesma ordem de magnitude, sem qualquer alteração significativa, indicando que o tamanho dos cristalitos independe do método de preparação. No entanto, Terezo e Pereira observaram valores de t de 22,76 e 9,05 nm para amostras contendo somente RuO₂ preparadas em 450 °C por MT/ISO e MPP, respectivamente. Neste caso, os autores sugerem que o tamanho médio dos cristalitos preparados por MT/ISO é maior devido à presença, na estrutura cristalina, de íons cloreto provenientes do processo de decomposição térmica [122]. Por outro lado, Nanni *et al.* observaram para RuO₂ preparado por MT/etanol um valor de t de 13 nm, menor que o observado por Terezo e Pereira [101] e bastante próximo dos valores obtidos no presente trabalho.

Constata-se ainda que o valor de t aumenta em função da temperatura de calcinação dos óxidos, independente do método de preparação. Este comportamento é usualmente observado para óxidos não estequiométricos preparados por decomposição térmica. Deste modo, recobrimentos preparados entre 400 e 500 °C são formados por pequenos cristalitos finamente dispersos, ao passo que em 600 °C ocorre a sinterização do recobrimento e o crescimento dos cristalitos [58].

Com relação à variação dos valores de t em função da composição da amostra, não se pode estabelecer uma relação direta entre estes parâmetros, pois esta relação depende da fase, da temperatura de preparação da amostra e do plano de reflexão analisado, conforme discutido acima. Deste modo, as alterações estruturais podem ser avaliadas, mais adequadamente, pela análise dos parâmetros de célula unitária [101,102,128].

Estes parâmetros foram calculados para as fases RuO₂ e SnO₂ valendo-se da distância interplanar (d), obtida pelo programa Profile Plus usado na determinação de t , dos índices $h k l$ para os planos de reflexão investigados e da equação que relaciona estes parâmetros para cristalitos de simetria tetragonal ($a = b, c$) [115]:

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \quad (12)$$

A **Figura 25** mostra os valores de a , b e c obtidos para as diferentes composições analisadas.

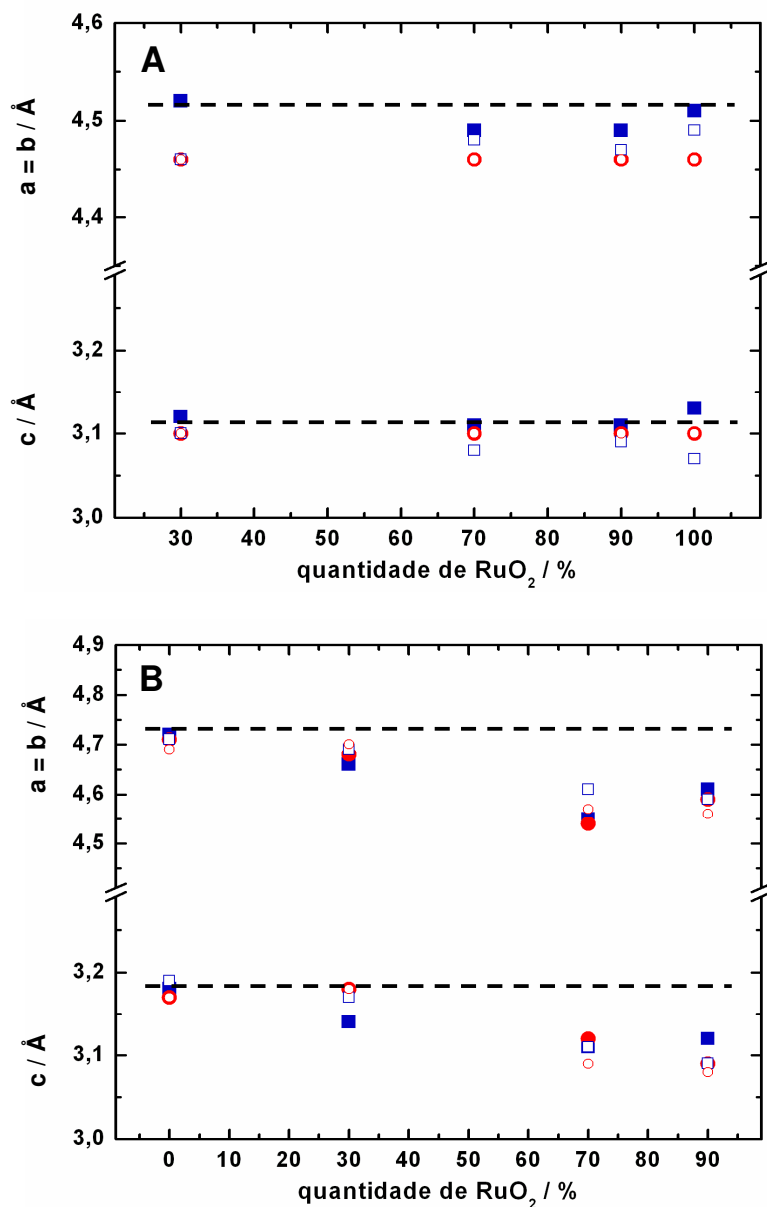


Figura 25. Parâmetros de célula unitária, calculados para as fases: **(A)** RuO₂ e **(B)** SnO₂, em função do conteúdo de RuO₂ nas amostras preparadas em: (□, ■) 400 °C e (○, ●) 600 °C por: (símbolos preenchidos) MT/ISO e (símbolos abertos) MPP. Os valores teóricos das fases RuO₂ (a = b = 4,52 Å e c = 3,116 Å) e SnO₂ (a = b = 4,7385 Å e c = 3,1865 Å) correspondem às linhas tracejadas (JCPDS).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros de célula para a fase RuO₂ (**Figura 25A**) apresentam uma ligeira variação em função da temperatura e do método de preparação. Isto ocorre porque a posição dos picos (2θ), empregada nesta determinação, se altera ligeiramente em função destes parâmetros de acordo com erros intrínsecos da técnica de DRX.

A análise dos parâmetros de célula para a fase SnO₂ (**Figura 25B**), em função da temperatura e do método de preparação, indica uma pequena variação nestes parâmetros. Por outro lado, estes parâmetros se alteram significativamente em função da composição da amostra. Neste caso, os parâmetros de célula para a fase SnO₂ diminuem, à medida que se aumenta a quantidade de RuO₂, até valores de a, b e c próximos aos da fase RuO₂. Isso ocorre em razão do raio iônico de Ru⁴⁺ (0,076 nm) ser menor que aquele observado para Sn⁴⁺ (0,083 nm). Deste modo, estes resultados comprovam a hipótese de inserção de Ru na estrutura cristalina de SnO₂, em perfeita concordância com os resultados obtidos por Ito *et al.* para RuO₂-SnO₂ preparados por método sol-gel [102].

A partir dos parâmetros de célula unitária foram calculados os volumes de célula, assumindo-se simetria tetragonal ($V = a^2 \cdot c$). Para as amostras contendo somente RuO₂, o volume obtido para MPP e MT/ISO corresponde a 61,9 e 63,7 Å³, respectivamente. Estes valores são bastante próximos àquele calculado neste trabalho para o padrão obtido pelo JCPDS (62,6 Å³). Para as amostras contendo somente SnO₂, o volume obtido para ambos os métodos corresponde a 70,8 Å³, cujo valor também é bastante próximo àquele calculado para o padrão (71,6 Å³). Quanto às amostras binárias, observam-se valores intermediários em virtude da formação de solução sólida entre os componentes.

Portanto, as análises de DRX confirmam o fenômeno de formação de solução sólida entre os componentes para determinadas composições eletródicas. Os resultados mostram ainda que o grau de cristalinidade dos óxidos e o tamanho médio dos cristalitos dependem fortemente da temperatura de calcinação destes materiais, mas independem do método de preparação.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 - Estudo espectrofotométrico das soluções e misturas precursoras

Análises espectrofotométricas das soluções e misturas precursoras, dissolvidas em solução de HCl 1:1 (v/v) e em isopropanol, foram realizadas para esclarecer o fenômeno de perda de estanho em recobrimentos preparados por MT/HCl.

Testes preliminares mostraram que as soluções precursoras de titânio e de estanho e suas devidas misturas não apresentam absorção significativa na região visível do espectro para ambos os solventes investigados. Neste caso, somente as soluções precursoras de rutênio exibem bandas de absorção nesta região do espectro, como mostra a **Figura 26**.

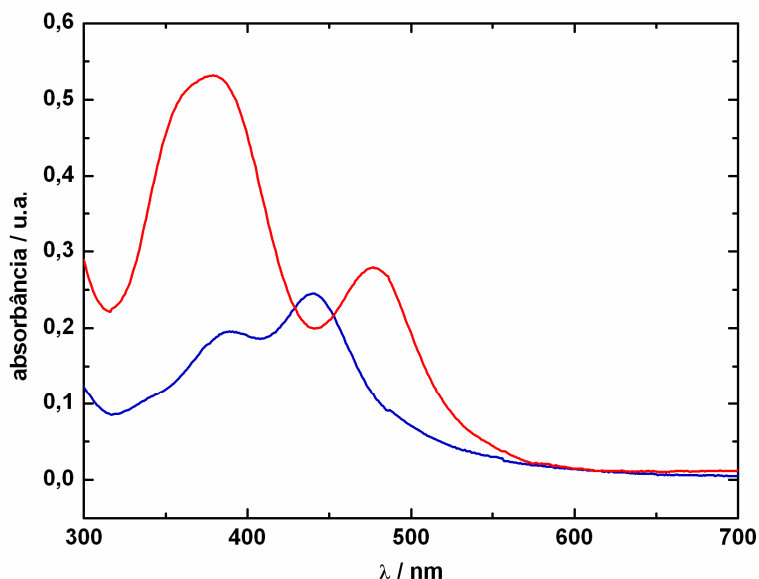


Figura 26. Espectros da solução precursora de rutênio dissolvida em: (—) solução de HCl 1:1 (v/v) e (—) isopropanol ($[\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}] = 6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Em solução de HCl, são obtidas duas bandas bem definidas em 379 e 477 nm, ao passo que em isopropanol estas bandas apresentam menores absorvidades e se deslocam para 389 e 441 nm, respectivamente. Estas diferenças espectrais normalmente ocorrem porque as transferências de carga em ligações Ru-Cl e as transições d-d variam de acordo com o solvente investigado [129].

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Além disso, ambas as soluções precursoras de rutênio apresentam coloração laranja-marrom. Estudos realizados por Jorgensen revelaram que a coloração de soluções de sais de rutênio está diretamente relacionada com o estado de oxidação do íon metálico. Assim, soluções contendo sais de Ru (III) são incolores e aquelas que contêm sais de Ru (IV) apresentam coloração laranja-marrom [130], a qual coincide com a observada no presente trabalho.

Uma vez que as soluções precursoras foram preparadas pela dissolução de certa quantidade de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a solução deveria ser incolor. Desse modo, constata-se que a oxidação do Ru (III) para Ru (IV) está sendo promovida na etapa de dissolução do sal de partida em ambos os solventes investigados. Isto ocorre porque durante a dissolução do precursor formam-se aqua-complexos, cujos sítios ativos $\text{Ru} \cdots \text{OH}_2$ permitem a transferência de elétrons entre o centro metálico e o solvente [131].

Esta hipótese pôde ser confirmada empregando-se, como precursor, um sal de rutênio (III) não hidratado, K_3RuCl_6 , sintetizado de acordo com procedimento descrito por James e McMillan [132]. A dissolução deste precursor em ambos os solventes produz soluções incolores. No entanto, a adição de algumas gotas de H_2O_2 (30 volumes) promove a oxidação dos íons metálicos e a alteração da cor das soluções, de incolor para laranja-marrom. Verifica-se ainda que os espectros obtidos para a solução de K_3RuCl_6 após a oxidação são idênticos àqueles mostrados na **Figura 26**.

A **Figura 27** apresenta os espectros obtidos para a mistura precursora de rutênio e estanho em ambos os solventes investigados. Para fins comparativos, os espectros das soluções precursoras de rutênio estão devidamente incluídos nessa figura.

Em solução de HCl (**Figura 27A**), uma única banda de baixa absorção, característica de complexos de Ru (III) [130], passa a ser observada em 341 nm após a adição da solução precursora de estanho. Esta alteração no espectro é acompanhada pela mudança na coloração da solução, de laranja-marrom para incolor, indicando a formação de complexos de Ru (III).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

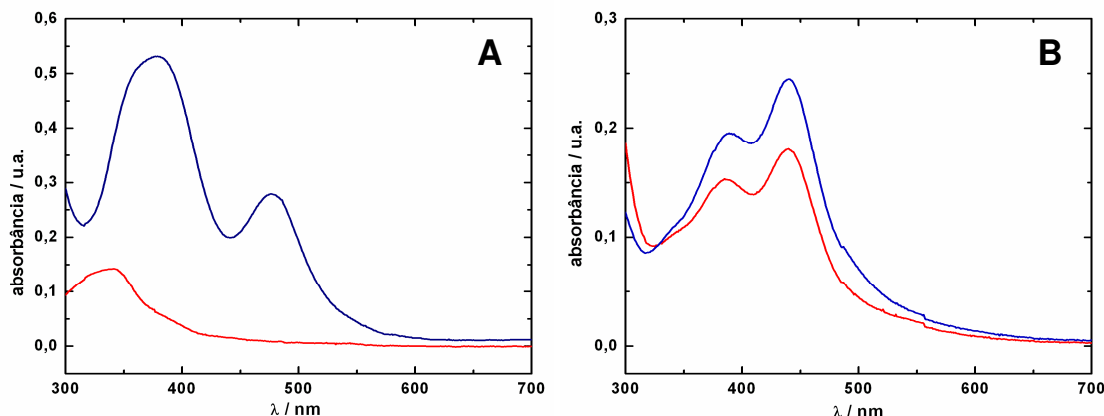
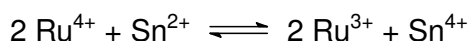


Figura 27. Espectros da: (—) solução precursora de rutênio e (—) mistura de rutênio e estanho, preparadas a partir de: **(A)** solução de HCl 1:1 (v/v) e **(B)** isopropanol.

Portanto, as variações observadas para a mistura precursora preparada a partir de solução de HCl estão associadas com a seguinte reação redox:



Uma vez formado, SnCl_4 é facilmente perdido devido a sua volatilização durante a decomposição térmica. Resultado semelhante foi obtido para misturas contendo irídio e estanho preparadas por mesmo método [70].

Por outro lado, a mistura das soluções de rutênio e estanho em isopropanol (**Figura 27B**) não exhibe qualquer alteração significativa na coloração nem no espectro em relação à solução de rutênio; observa-se somente uma pequena diminuição na intensidade das bandas de absorção. Isso indica que isopropanol promove a inibição da reação redox entre Ru (IV) e Sn (II). Possivelmente, o isopropanol deve solvatar os centros metálicos em questão dificultando a transferência eletrônica entre eles. Não se pode descartar também a hipótese do solvente atuar como ligante substituindo a água, que é o sítio quimicamente ativo responsável pela reação redox, na esfera de coordenação das espécies complexas.

Neste caso, a pequena diminuição na intensidade das bandas pode ser atribuída à oxidação de isopropanol a acetona pelos complexos de Ru (IV) [131].

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Portanto, as análises espectrofotométricas esclarecem o fenômeno de perda de estanho em eletrodos preparados por MT/HCl, constatado pelas análises de EDX, pois revelam que este fenômeno está diretamente relacionado com a formação de Sn^{4+} durante a etapa de dissolução do precursor metálico hidratado.

Estes resultados comprovam, assim como aqueles obtidos por EDX, que a utilização de isopropanol na dissolução dos precursores é um modo adequado de controlar a relação entre os componentes de eletrodos preparados pelo método tradicional.

4.3 - Caracterização *in situ* dos ânodos na ausência do poluente orgânico

4.3.1 - Potencial em circuito aberto

Medidas de E_{ca} foram feitas para determinar o par redox que governa a eletroquímica superficial dos eletrodos, tomando-se como base os equilíbrios estabelecidos por Pourbaix [133] para os óxidos investigados no presente trabalho.

A **Tabela X** apresenta os equilíbrios dos pares redox associados aos óxidos investigados e seus respectivos valores de potencial, calculados e ajustados de acordo com as condições empregadas (pH do meio e eletrodo de referência).

Tabela X. Potenciais em circuito aberto para RuO_2 , SnO_2 e TiO_2 de acordo com o pH do meio e o equilíbrio envolvido

equilíbrio	E / V vs. ECS	
	pH = 3	pH = 11
$\text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{RuO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	+ 0,519	+ 0,046
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{TiO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	- 0,974	- 1,447
$\text{SnO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$	- 0,526	- 0,999

Neste trabalho, os valores de E_{ca} foram registrados após 30 min de imersão dos eletrodos recém-preparados em solução. A **Figura 28** apresenta estes valores em função do conteúdo de estanho, para ambos os métodos de preparação e meios estudados.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

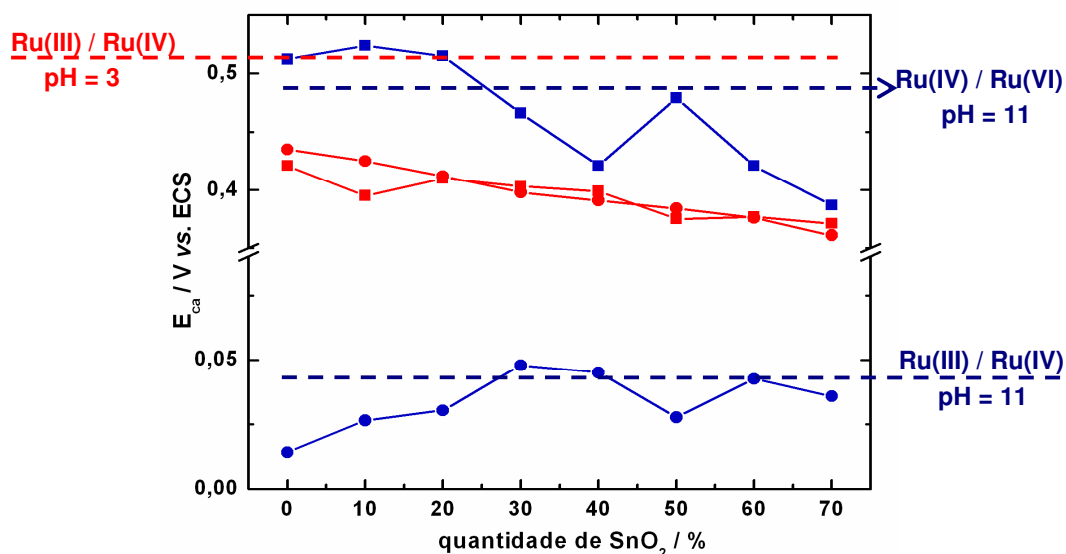


Figura 28. Valores de potencial em circuito aberto, em função da porcentagem de SnO₂, registrados em meio: (—) básico e (—) ácido para eletrodos de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_(1-x)Sn_xO₂ preparados por: (□) MT/ISO e (○) MPP. Os valores teóricos de E_{ca} correspondem às linhas tracejadas ($\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Em meio básico, os valores de E_{ca} dos eletrodos preparados por MT/ISO correspondem ao par redox Ru (IV) / Ru (VI), que envolve o equilíbrio $\text{RuO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RuO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$ [69,133]. Para os recobrimentos preparados por MPP, os valores de E_{ca} situam-se próximos ao par redox Ru (III) / Ru (IV).

Após 2 h de monitoramento, os valores de E_{ca} para os eletrodos preparados por MT/ISO estabilizam-se em valores compatíveis com o par redox Ru (III) / Ru (IV). Esta mudança no estado de oxidação do rutênio pode ser atribuída à hidratação e/ou a rearranjos superficiais [58].

Em meio ácido, os valores de E_{ca} dos eletrodos preparados por MT/ISO e MPP são bastante próximos e não se alteram em função do tempo. Estes valores são menores que o valor teórico referente à transição no estado sólido do par redox Ru (III) / Ru (IV). Além disso, a introdução gradativa de SnO₂ no recobrimento contribui na diminuição dos valores obtidos frente ao valor teórico. Comportamento semelhante foi observado por Santos para Ti/Sn_(1-x)Ru_xO₂ preparados por MPP [88].

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em outro trabalho, Forti *et al.* também verificaram, para $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ preparados por MPP, que SnO_2 tem influência apreciável sobre os valores de E_{ca} em razão da segregação superficial deste óxido [71]. No entanto, Onuchukwu e Trasatti observaram para $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ preparados por MT que SnO_2 não tem influência considerável nas reações superficiais [134].

Para os recobrimentos contendo 70% de RuO_2 preparados por ambos os métodos, os valores de E_{ca} encontram-se bastante próximos à transição no estado sólido do par redox Ru (III) / Ru (IV) e não variam, de forma significativa, em função do conteúdo de estanho e pH do meio.

Portanto, o estudo de E_{ca} revela que a contribuição da transição do par redox Ru (III) / Ru (IV) predomina em ambos os meio investigados. Além disso, constata-se que os valores de E_{ca} mostram-se bastante sensíveis às variações na composição e no método de preparação dos recobrimentos.

4.3.2 - Voltametria cíclica

4.3.2.1 - Limites anódico e catódico

A **Figura 29** mostra voltamogramas cíclicos registrados com o objetivo de estabelecer os limites anódico e catódico, de acordo com o meio investigado. Estes limites correspondem ao intervalo de potencial no qual se observam apenas o carregamento da dupla camada elétrica e as transições redox no estado sólido dos óxidos.

O perfil das curvas voltamétricas é característico de eletrodos contendo RuO_2 [58,62,63,71].

A janela de potencial estabelecida neste trabalho não se desloca em função do método de preparação dos recobrimentos, mas depende do pH do meio. Neste caso, um maior intervalo de potencial, em torno de 600 mV, pode ser observado em meio básico.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

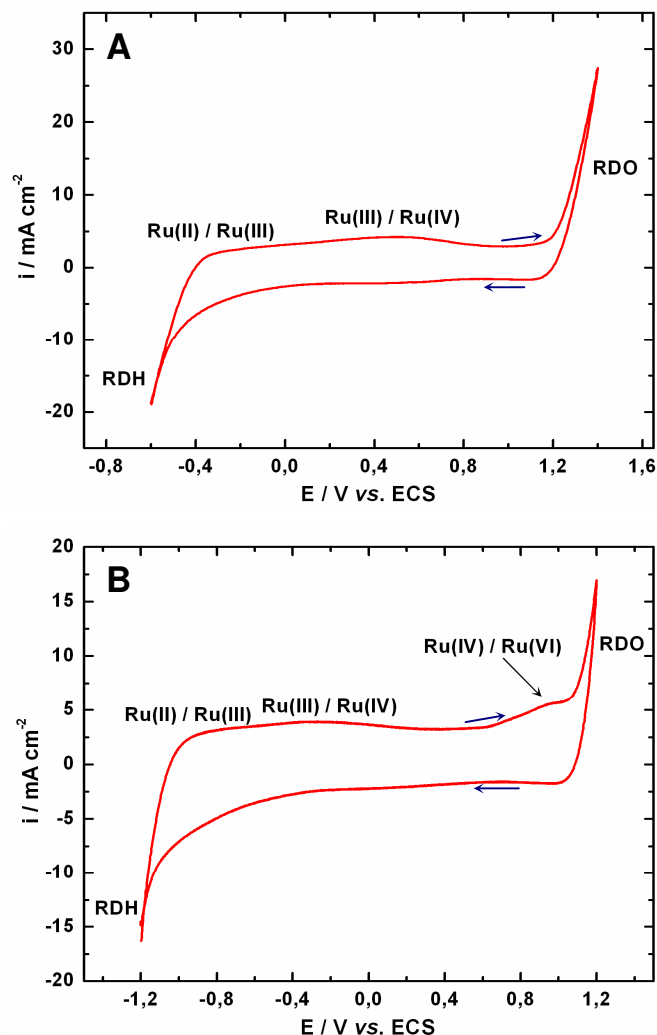


Figura 29. Limites anódico e catódico, estabelecidos em meio: **(A)** ácido (pH = 3) e **(B)** básico (pH = 11) para o eletrodo de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,3}Sn_{0,4}O₂ preparado por MT/ISO ($\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

Para ambos os meios, os voltamogramas cíclicos exibem picos pouco definidos, atribuídos às transições redox no estado sólido dos pares Ru (II) / Ru (III) e Ru (III) / Ru (IV) [58,133]. A largura destes picos deve ser compreendida em termos da grande heterogeneidade nos sítios superficiais [57,58].

Em meio básico (**Figura 29B**), a curva voltamétrica exhibe um pico adicional, em torno de 0,95 V vs. ECS, referente à transição no estado sólido do par redox Ru (IV) / Ru (VI), observada em outros trabalhos [69,121] e sugerida por análises de E_{ca} .

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.2.2 - Condicionamento das superfícies dos eletrodos

Uma vez estabelecidos os limites anódico e catódico, os eletrodos foram submetidos ao condicionamento com o intuito de garantir a estabilidade eletroquímica dos recobrimentos, isto é, assegurar que a área eletroquimicamente ativa dos eletrodos se mantivesse constante durante os estudos de caracterização eletroquímica e as eletrólises.

Neste caso, dois procedimentos foram investigados: condicionamento por voltametria cíclica (CVC), realizado por meio do registro de 50 curvas voltamétricas sucessivas em um intervalo de potencial que não envolve o desprendimento de O_2 nem H_2 , e condicionamento drástico (CD), realizado pela técnica de cronopotenciometria aplicando-se uma densidade de corrente anódica de 50 mA cm^{-2} durante 1 h.

A **Figura 30** mostra voltamogramas cíclicos representativos registrados antes e após o condicionamento dos eletrodos.

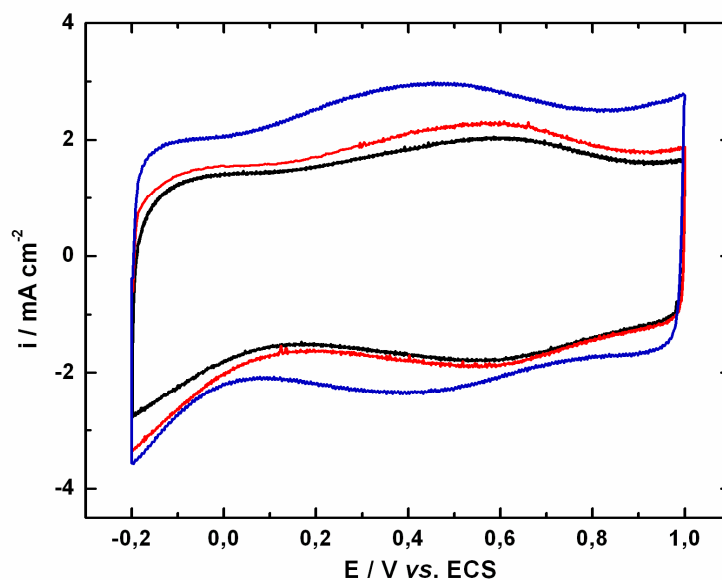


Figura 30. Voltamogramas cíclicos registrados para o eletrodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,4}Sn_{0,3}O_2$ preparado por MT/ISO após: (—) preparação, (—) condicionamento por voltametria cíclica (50 ciclos) e (—) condicionamento drástico ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 1 h) ($pH = 3$, $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após CVC, a carga voltamétrica dos eletrodos apresenta um ligeiro aumento; porém, este procedimento não é capaz de promover a estabilidade dos recobrimentos, justificando assim a aplicação do CD.

Após CD, a carga voltamétrica dos eletrodos aumenta significativamente e o pico bastante largo referente à transição do par redox Ru (III) / Ru (IV) no estado sólido apresenta uma melhor definição.

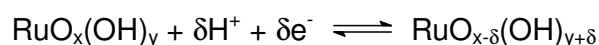
É importante mencionar que a carga voltamétrica dos eletrodos foi monitorada no decorrer do procedimento de CD, a cada 15 min. Desta forma, verificou-se que, a partir de 1 h de aplicação de CD, a carga voltamétrica não exibe qualquer variação, o que indica que este intervalo de tempo é ideal para promover a ativação adequada dos recobrimentos de óxidos.

O aumento na carga voltamétrica dos eletrodos, proporcionado por ambos os procedimentos, deve-se à hidratação dos sítios ativos mais internos do recobrimento de óxidos e ao aumento na quantidade de defeitos na microestrutura causado pelo intenso desprendimento de oxigênio ($E > 1,5 \text{ V vs. ECS}$) [58].

Portanto, o estado estacionário nos voltamogramas cíclicos só pode ser estabelecido quando se emprega o condicionamento drástico.

4.3.2.3 - Área eletroquimicamente ativa

Sob condições apropriadas, os picos exibidos pelas curvas voltamétricas associam-se às transições redox no estado sólido dos sítios superficiais e, a carga voltamétrica, obtida por integração das curvas $i \text{ vs. } E$, mede a quantidade de prótons que os sítios ativos trocam com a solução, de acordo com a seguinte reação [61]:



Desse modo, a carga voltamétrica é proporcional ao número de sítios ativos expostos e pode ser considerada como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de óxidos [58,61]. Diante deste fato, a carga voltamétrica foi determinada antes e após os experimentos eletroquímicos para monitorar a superfície dos eletrodos de óxidos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A **Figura 31** mostra a variação da carga voltamétrica anódica (q_a) em função do conteúdo de SnO_2 para ambos os métodos de preparação e meios investigados.

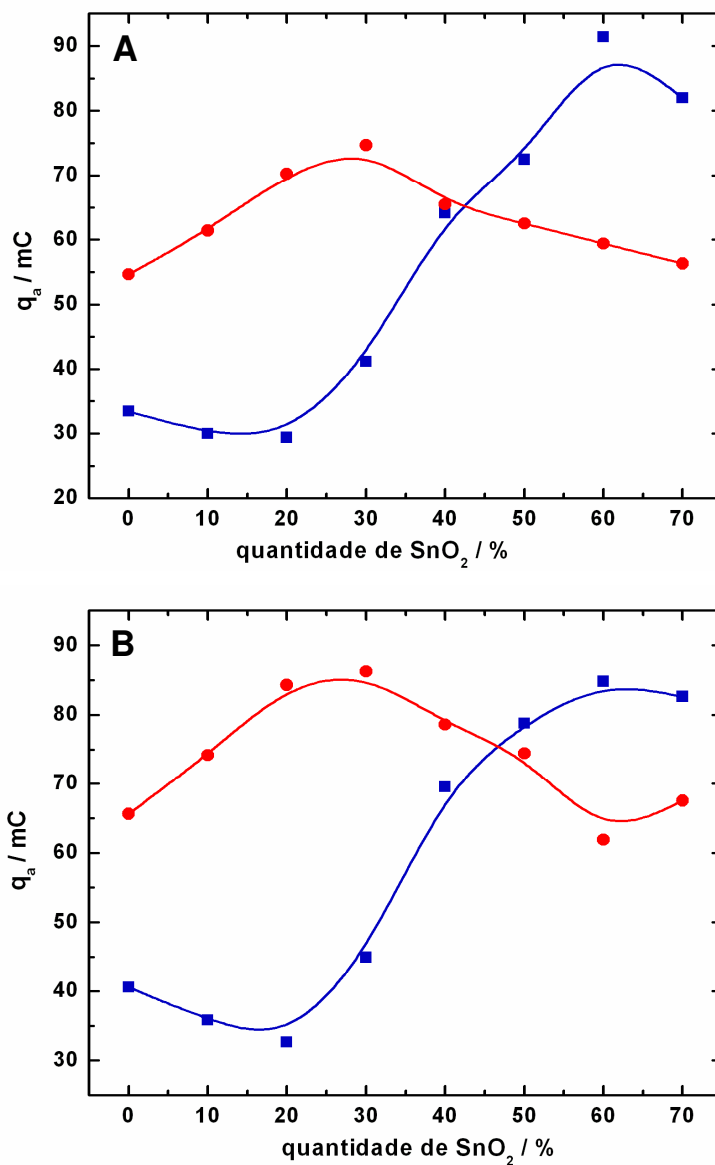


Figura 31. Variação da carga anódica, em função da porcentagem de SnO_2 , em meio: **(A)** ácido e **(B)** básico para eletrodos de composição $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ preparados por: (■) MT/ISO e (●) MPP ($\Delta E_{\text{pH}3} = 0,1$ a $1,0$ V e $\Delta E_{\text{pH}11} = -0,6$ a $0,8$ V vs. ECS, $\mu = 1,0$ mol L^{-1} , $T = 25 \pm ^\circ\text{C}$, $A = 2$ cm², $\phi = 2$ μm e $T_{\text{calc.}} = 400$ $^\circ\text{C}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para ambos os métodos de preparação investigados, o comportamento de q_a vs. conteúdo de SnO_2 não varia em função do pH do meio. No entanto, vale ressaltar que a diferença nos valores absolutos de q_a deve-se à variação da janela de potencial de acordo com o meio, conforme discutido anteriormente (item 4.3.2.1).

Com relação ao comportamento de q_a em função do conteúdo de SnO_2 , ele depende do método de preparação dos recobrimentos. Deste modo, para os eletrodos preparados por MPP, a carga anódica aumenta em função do conteúdo de SnO_2 até um valor máximo em 30% de SnO_2 , a partir do qual diminui gradativamente devido à saturação entre as fases [135]. Isto mostra que a área eletroquimicamente ativa destes recobrimentos não varia significativamente com a substituição de TiO_2 por SnO_2 . Esta variação está de acordo com o comportamento de q_a diante da introdução de um terceiro óxido em composições binárias preparadas por MT, que apresenta aspecto de uma parábola invertida [68,134,136].

Para os eletrodos preparados por MPP contendo 70% de RuO_2 , os valores de q_a variam, em função do conteúdo de SnO_2 , de forma similar àqueles contendo 30%. Entretanto, estes recobrimentos apresentam maiores valores de área ativa em virtude somente da maior quantidade de material catalítico que apresentam.

Por outro lado, a carga anódica dos eletrodos preparados por MT/ISO aumenta consideravelmente em função do conteúdo de SnO_2 , o que indica que estes eletrodos são bem mais sensíveis à troca de TiO_2 por SnO_2 que aqueles preparados por MPP. Este aumento na área eletroquimicamente ativa está relacionado à morfologia dos eletrodos, pois, de acordo com as análises de MEV, a quantidade de microrrachaduras no recobrimento aumenta em função do conteúdo de SnO_2 , proporcionando assim um aumento no número de sítios ativos expostos. Comportamento semelhante foi observado por Nanni *et al.* para $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2$ preparados por MT [101].

Para os eletrodos contendo 70% de RuO_2 , as cargas voltamétricas variam, em função do conteúdo de SnO_2 , de forma similar àqueles contendo 30%; porém, observam-se maiores valores de q_a , apesar da morfologia bastante compacta. Esta aparente contradição pode ser explicada pela maior quantidade de material catalítico e, de acordo com Murukami *et al.*, pela presença de partículas ultrafinas sobre os planos macroscopicamente lisos [103].

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desse modo, para os recobrimentos contendo baixo conteúdo de SnO₂ (de 0 a 30%), MPP proporciona valores de q_a maiores que MT/ISO; em valores intermediários de SnO₂ (40%), os dois métodos apresentam valores de q_a bastante próximos e, em altas percentagens de SnO₂ ($\geq 50\%$), MT/ISO proporciona maiores valores de q_a . Estas variações estão claramente relacionadas com a morfologia dos recobrimentos, que varia em função do método de preparação.

A razão entre as cargas voltamétricas anódica e catódica (q_a/q_c) foi calculada a fim de avaliar a reversibilidade das transições redox superficiais. Foram encontrados, para todos os recobrimentos, valores de $1,00 \pm 0,03$ indicando que a transição no estado sólido do par redox Ru (III) / Ru (IV) apresenta excelente reversibilidade. Este resultado sugere que os eletrodos investigados neste trabalho comportam-se como pseudo-capacitores capazes de serem carregados e descarregados reversivelmente [137].

Portanto, os resultados mostram que ambos os métodos de preparação fornecem eletrodos de elevada área eletroquimicamente ativa, porém este parâmetro se revela muito sensível às variações na composição e no método de preparação dos eletrodos.

4.3.2.4 - Atividade eletrocatalítica para a RDO

A atividade eletrocatalítica é usualmente avaliada, de forma relativa, por medidas de densidade de corrente em um valor fixo de potencial [61,68,134].

No presente trabalho, a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a RDO foi estabelecida por meio de VC tomando-se o valor da densidade de corrente no potencial de 1,20 V vs. ECS. A **Figura 32** mostra a variação da atividade eletrocatalítica global em função do conteúdo de SnO₂.

Independente do meio investigado, a atividade eletrocatalítica para a RDO depende da composição e do método de preparação dos eletrodos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

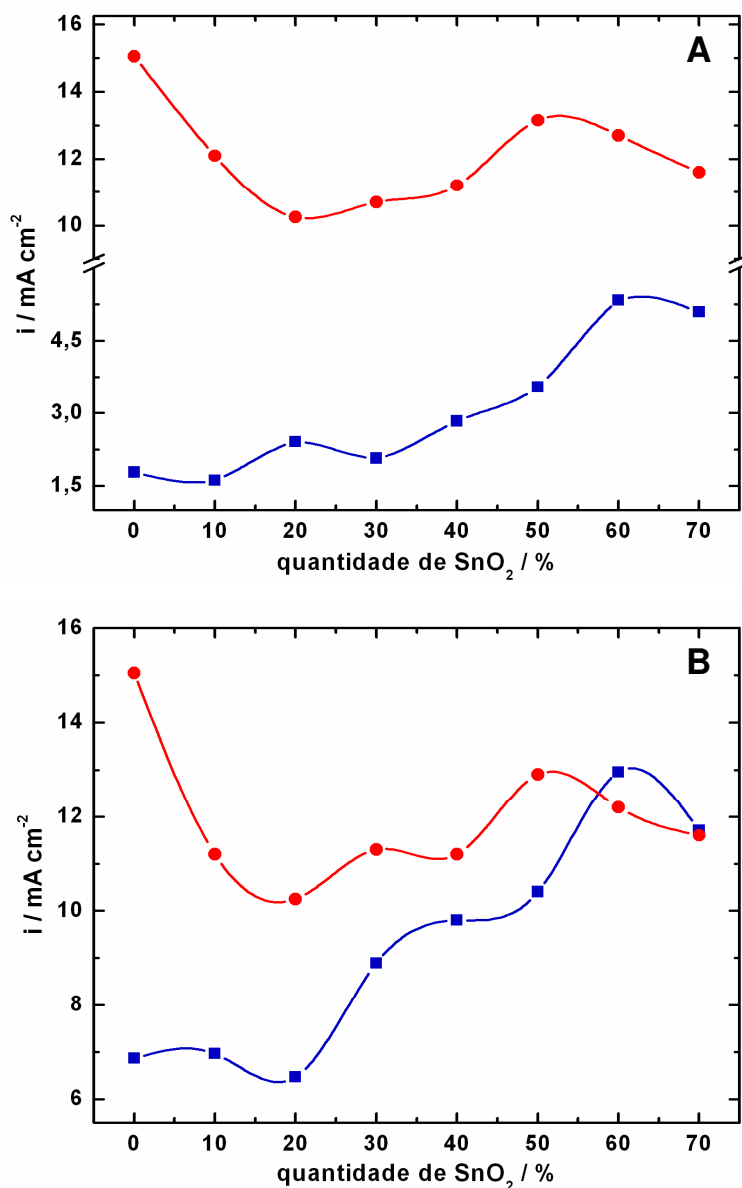


Figura 32. Variação da atividade eletrocatalítica global (i) para a RDO, em função da porcentagem de SnO_2 , em meio: **(A)** ácido e **(B)** básico para eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ preparados por: (■) MT/ISO e (●) MPP ($E = 1,20 \text{ V vs. ECS}$, $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Para MT/ISO, a atividade eletrocatalítica global dos eletrodos contendo de 0 a 20% de SnO_2 permanece praticamente constante ao passo que, para aqueles contendo porcentagem de $\text{SnO}_2 \geq 30\%$, a atividade aumenta consideravelmente em função do conteúdo de SnO_2 . Por outro lado, a atividade eletrocatalítica dos eletrodos preparados

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

por MPP diminui com a introdução de SnO_2 e varia de forma menos significativa. Para os recobrimentos contendo 70% de RuO_2 , a variação na atividade eletrocatalítica ocorre de forma similar àqueles contendo 30%, de acordo com seu respectivo método.

Em ambos os meios, a diferença de atividade entre recobrimentos de mesma composição pode estar relacionada com a variação da área eletroquimicamente ativa, pois a atividade catalítica global é a soma da atividade eletrocatalítica intrínseca (efeito catalítico) e do fator morfológico (efeito de área). Deste modo, a atividade eletrocatalítica global deve ser normalizada pela área superficial ativa para permitir a comparação entre os diferentes eletrodos. Esta normalização é usualmente feita pela razão i/q_a [61].

A **Figura 33** mostra a variação, em meio básico, da atividade eletrocatalítica para a RDO normalizada em função do conteúdo de SnO_2 .

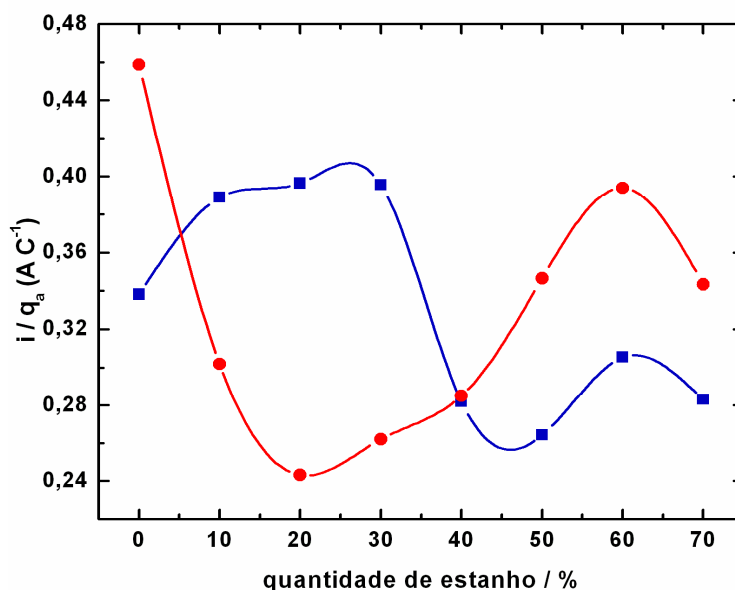


Figura 33. Variação da atividade eletrocatalítica para a RDO normalizada (i/q_a) em função da porcentagem de SnO_2 para eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ preparados por: (■) MT/ISO e (●) MPP ($E = 1,20 \text{ V vs. ECS}$, $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 11$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A atividade eletrocatalítica intrínseca dos eletrodos preparados por MPP apresenta o mesmo comportamento que a atividade global, o que indica que a contribuição dos efeitos morfológicos proporcionados por este método não é expressiva.

Por outro lado, a atividade eletrocatalítica intrínseca dos eletrodos preparados por MT/ISO varia drasticamente em relação à atividade global. Neste caso, a atividade dos eletrodos contendo de 10 a 30% de SnO₂ mantém-se constante e maior que daqueles contendo porcentagem de SnO₂ ≥ 40%. Este comportamento indica que o aumento da atividade eletrocatalítica global dos eletrodos preparados por MT/ISO, em função do conteúdo de SnO₂, deve-se especialmente aos efeitos morfológicos proporcionados pela substituição de TiO₂ por SnO₂.

Comportamento similar foi observado em meio ácido para a atividade eletrocatalítica intrínseca dos eletrodos.

Comparar os resultados de atividade eletrocatalítica para a RDO dos eletrodos investigados no presente trabalho com aqueles relatados na literatura é uma tarefa bastante complicada visto que esse parâmetro reflete todo o histórico de preparação do eletrodo e que diferentes materiais apresentam diferentes atividades eletrocatalíticas.

No entanto, alguns trabalhos podem ser citados. Aspecto semelhante ao observado neste trabalho, para eletrodos preparados por MT/ISO, foi verificado por Forti *et al.* para aqueles de mesma composição, porém preparados por MPP [71]. Por outro lado, outros autores observaram que, para as composições ternárias, a atividade eletrocatalítica para a RDO permanece constante [68,134].

4.3.3 - Tempo de vida útil

A estabilidade eletroquímica dos recobrimentos de óxidos diante das condições drásticas de eletrólise foi investigada, em uma solução de HClO₄ 1,0 mol L⁻¹, por meio de estudos de TVU empregando-se a técnica de cronopotenciometria ($i = 400 \text{ mA cm}^{-2}$). Para fins comparativos, o tempo de vida útil é considerado como o tempo decorrido até o potencial do eletrodo atingir 6,0 V (vs. ERH).

A **Tabela XI** mostra os valores de TVU para as diferentes composições e métodos de preparação investigados.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela XI. Tempo de vida útil em função da composição nominal do eletrodo para diferentes métodos de preparação ($T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 400 \text{ mA cm}^{-2}$, solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$)

composição nominal	TVU / h		
	MPP	MT/ISO	MT/HCl
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	28	46	7
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Sn _{0,2} O ₂	29	30	9
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Sn _{0,4} O ₂	28	50	14
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	116	149	12

Dentre os métodos investigados, MT/HCl fornece eletrodos de tempo de vida reduzido, ou seja, de baixa estabilidade, independente da composição. Por outro lado, os recobrimentos preparados por MPP e MT/ISO apresentam estabilidade bastante apropriada. Para estes métodos, o TVU aumenta significativamente apenas quando TiO_2 é totalmente substituído por SnO_2 . Possivelmente, isto ocorre porque eletrodos que contêm SnO_2 devem apresentar recobrimentos mais compactos que retardam o fenômeno de passivação do suporte de titânio metálico por dificultar o acesso da solução até este suporte. Embora as análises de MEV mostrem que o recobrimento de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO apresenta inúmeras microrrachaduras, as análises globais de EDX esclarecem que se tratam de fendas superficiais.

Musiani *et al.* também observaram um aumento no TVU, de 50 para 160 h, após a adição de SnO_2 ao sistema $\text{RuO}_2 + \text{PbO}_2$ eletrodepositado em eletrodo de ouro na forma de disco [138]. Estes autores empregaram uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e densidade de corrente anódica de 100 mA cm^{-2} nos estudos de TVU. Por outro lado, Lassali *et al.* verificaram que a substituição de TiO_2 por SnO_2 em eletrodos de composição $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ promove uma diminuição no TVU deste sistema [139].

Comparar os dados de TVU obtidos no presente trabalho com aqueles relatados na literatura é uma tarefa difícil, pois variações como conteúdo de material catalítico, pré-tratamento do suporte metálico, espessura do recobrimento de óxidos, eletrólito de

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

suporte etc., têm um efeito considerável sobre a estabilidade eletroquímica dos eletrodos de óxidos.

Ainda assim, o recobrimento de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO apresenta valor de TVU (149 h) bastante apropriado diante de 9-12 h para MT [71] e 80 h para MPP [81].

A **Figura 34** apresenta uma curva cronopotenciométrica representativa que mostra a variação do potencial em função do tempo durante o estudo de TVU.

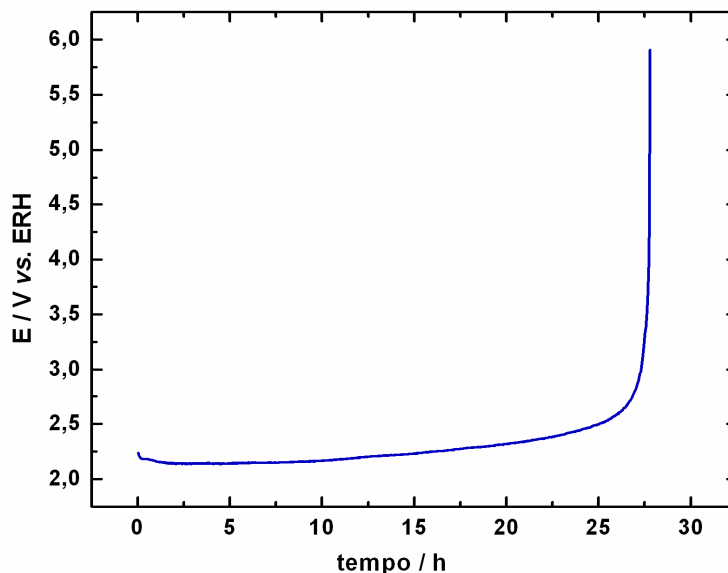


Figura 34. Curva cronopotenciométrica obtida no estudo de TVU para o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MPP ($T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 400 \text{ mA cm}^{-2}$, solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Para todos os eletrodos investigados, as curvas mostram que o potencial permanece praticamente constante no decorrer do tempo até que aumenta bruscamente. Esta constatação sugere que a desativação dos eletrodos investigados está associada à formação de uma intercamada não condutora de TiO_x entre o suporte e o recobrimento de óxidos [140].

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

No decorrer do estudo de TVU, a carga voltamétrica dos eletrodos foi monitorada com a finalidade de obter mais evidências quanto aos processos responsáveis pela desativação dos recobrimentos. A **Figura 35** mostra voltamogramas cíclicos representativos registrados antes e após este estudo.

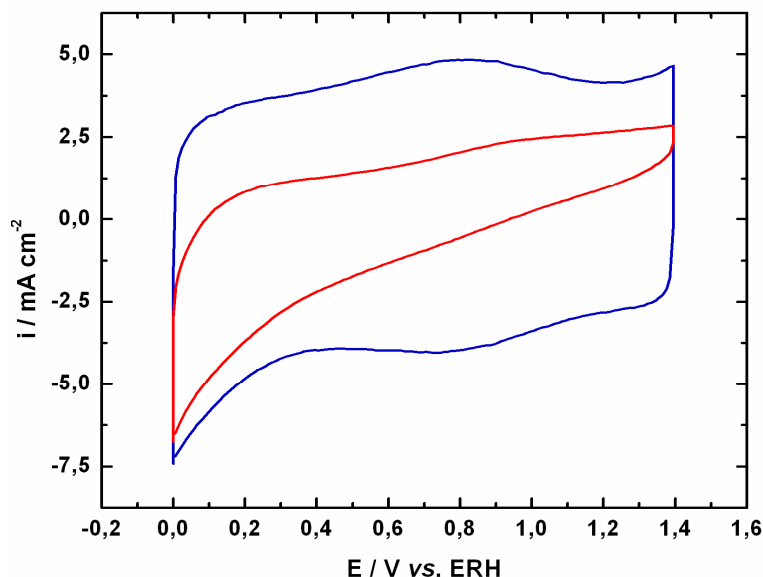


Figura 35. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$ preparado por MPP registrados: (—) antes e (—) após o estudo de TVU ($T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, solução de HClO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Após desativação, o perfil das curvas voltamétricas se mostra distorcido em relação ao inicial para todos os eletrodos investigados. O aspecto destas curvas indica elevada resistividade do recobrimento, inibição das transições redox superficiais e redução considerável da carga voltamétrica.

Para os eletrodos preparados por MT/HCl, a perda de material catalítico pôde ser evidenciada em razão da intensa coloração laranja-marrom que as soluções adquiriram no final deste estudo.

Análises de MEV e EDX foram realizadas para elucidar melhor o processo de desativação. A **Figura 36** mostra micrografias representativas obtidas por MEV para eletrodos preparados por MT/ISO e MPP, antes e após TVU.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

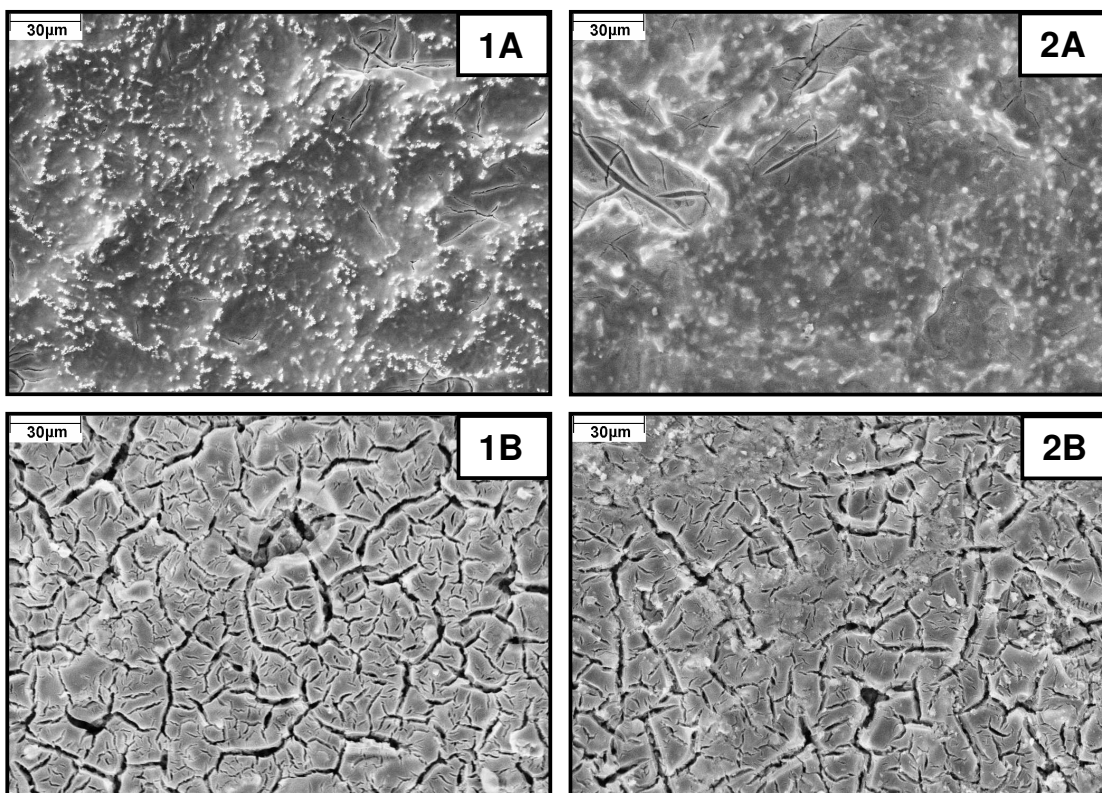


Figura 36. Micrografias para recobrimentos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por: **(A)** MT/ISO e **(B)** MPP, **(1)** antes e **(2)** após o estudo de TVU (MEV ampliação de 2000 x, $\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

O aspecto morfológico dos eletrodos preparados por MPP e MT/ISO não apresenta alteração significativa após desativação, o que evidencia um processo brando de corrosão e/ou erosão [69,96].

A **Tabela XII** mostra o conteúdo de cada componente determinado por análises de EDX para os recobrimentos preparados por diferentes métodos, após o estudo de TVU.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela XII. Composição nominal e experimental dos recobrimentos preparados por MT/ISO, MPP e MT/HCl após TVU - análises de EDX (ampliação de 500 x, $\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$)

composição nominal	porcentagem atômica após TVU								
	MT/ISO			MPP			MT/HCl		
	Ru	Ti	Sn	Ru	Ti	Sn	Ru	Ti	Sn
Ti/Ru ₃₀ Ti ₇₀ O ₂	8,1	91,9	—	14,6	85,4	—	1,8	98,2	—
Ti/Ru ₃₀ Ti ₅₀ Sn ₂₀ O ₂	7,5	84,6	7,9	20,5	62,6	16,9	1,9	98,1	0*
Ti/Ru ₃₀ Ti ₃₀ Sn ₄₀ O ₂	6,0	73,2	20,8	19,4	47,3	33,3	1,7	98,3	0*
Ti/Ru ₃₀ Sn ₇₀ O ₂	8,6	52,5	38,9	23,4	10,4	66,2	4,0	96,0	0*

* Valores determinados experimentalmente.

A composição dos eletrodos investigados se altera consideravelmente após o estudo de TVU. Neste caso, a maior quantidade de titânio deve-se ao aumento na intensidade do sinal proveniente do suporte metálico.

Para MT/HCl, as análises de EDX revelam que as porcentagens atômicas de Ru e de Sn diminuem significativamente com perdas de até 100%, o que indica que a desativação destes eletrodos ocorre por causa da dissolução do material eletródico e/ou erosão do recobrimento de óxidos causada pelo intenso desprendimento de gás (RDO).

Para recobrimentos preparados por MT/ISO e MPP, a alteração na composição é bastante considerável. Desse modo, é preciso analisar a quantidade de material catalítico residual. A **Figura 37** mostra o conteúdo de Ru para as diferentes composições analisadas, antes e após o estudo de TVU.

A redução na quantidade de material catalítico é bastante significativa, de 22 a 80%, sobretudo para os eletrodos preparados por MT/ISO.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

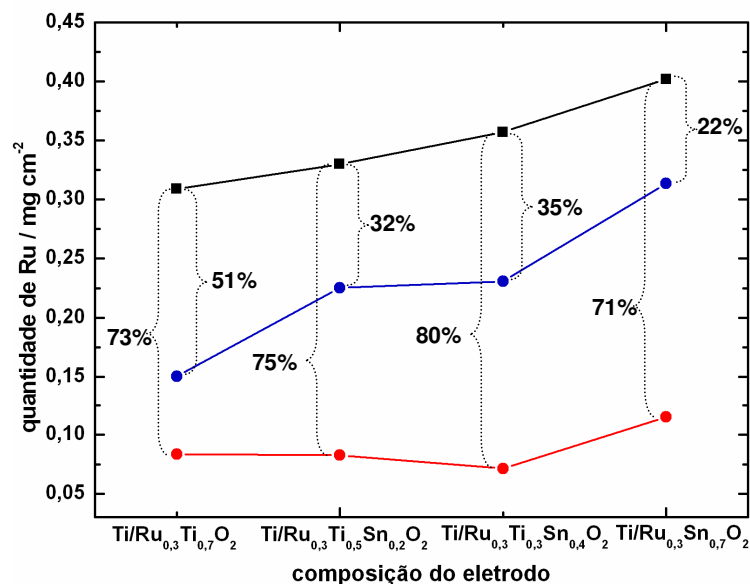


Figura 37. Variação da quantidade de Ru antes e após o estudo de TVU determinada por EDX para eletrodos preparados por: (—) MT/ISO e (—) MPP, (■) antes e (○) após o estudo de TVU e indicação da porcentagem de redução ($A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

No entanto, a quantidade de Ru residual média, de no mínimo $0,09 \text{ mg cm}^{-2}$, é suficiente para manter a atividade desses eletrodos [141]. Este resultado sugere que o processo de dissolução do material eletrodico contribui para a desativação destes recobrimentos, mas não deve ser o principal responsável. Neste caso, comprova-se a formação da intercamada de TiO_x entre o suporte metálico e o recobrimento de óxidos como principal fator de desativação dos eletrodos.

Portanto, o processo de desativação dos eletrodos investigados ocorre pela combinação dos processos de passivação do suporte metálico e dissolução do recobrimento por corrosão ou erosão mecânica.

Além disso, os estudos de TVU mostram que os eletrodos preparados por MPP e MT/ISO, investigados no presente trabalho, apresentam estabilidade bastante apropriada diante das condições drásticas de eletrólises. Este resultado assegura que estes eletrodos são adequados para os estudos de degradação de poluentes. É válido ressaltar que MT/ISO combina adequada estabilidade dos recobrimentos com facilidade, rapidez e menor custo de preparação.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4 - Caracterização *in situ* dos ânodos na presença do poluente orgânico

4.4.1 - Comportamento voltamétrico do 4-clorofenol

A **Figura 38** mostra o comportamento voltamétrico representativo dos eletrodos na presença de 4-CF, poluente selecionado como modelo.

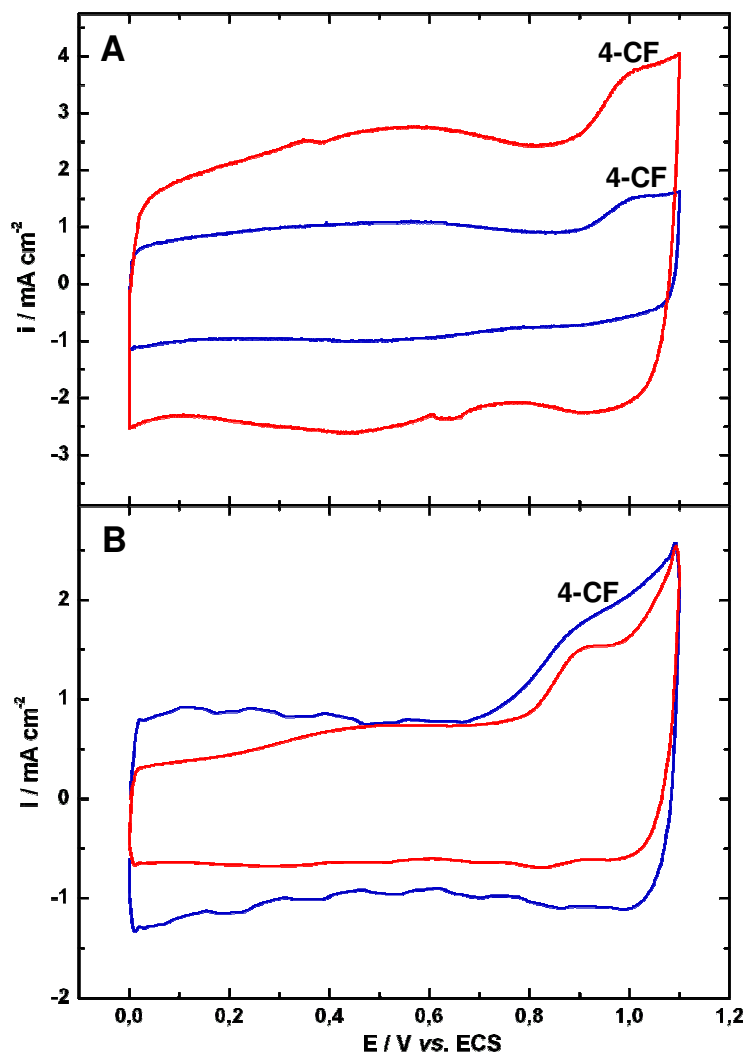


Figura 38. Voltamogramas cíclicos registrados em meio ácido na presença de 4-CF para eletrodos de composição nominal: (—) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e (—) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por: **(A)** MT/ISO e **(B)** MPP ($[\text{4-CF}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pico referente à oxidação de 4-CF localiza-se na região da transição redox no estado sólido do par Ru (IV) / Ru (VI), em um potencial próximo à RDO. Normalmente os potenciais necessários para a oxidação de compostos orgânicos são altos e, assim, a RDO é uma reação paralela [96].

Em meio ácido, o potencial do pico de oxidação de 4-CF ($E_{p\ 4\text{-CF}}$) localiza-se em 1,0 V *vs.* ECS para MT/ISO e a 0,9 V *vs.* ECS para MPP. Desta forma, os eletrodos preparados por MPP promovem neste meio a oxidação de 4-CF em potenciais, cerca de 100 mV, menos positivos que aqueles preparados por MT/ISO, o que indica que MPP fornece, em meio ácido, superfícies mais ativas para oxidar o poluente.

Neste meio, constata-se ainda, para ambos os métodos, que a substituição parcial ou total de TiO_2 por SnO_2 não promove qualquer variação no sobrepotencial para oxidação de 4-CF.

Em meio básico, o $E_{p\ 4\text{-CF}}$ corresponde a 0,7 V *vs.* ECS para MT/ISO e varia para MPP de acordo com a presença de SnO_2 . Neste caso, o $E_{p\ 4\text{-CF}}$ é de 0,8 V *vs.* ECS para $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e de 0,6 V *vs.* ECS para aqueles contendo SnO_2 . Deste modo, a substituição de TiO_2 por SnO_2 em eletrodos preparados por MPP diminui, neste meio, o sobrepotencial de oxidação do 4-CF em 200 mV.

O comportamento dos eletrodos na presença de 4-CF foi também avaliado após sucessivos ciclos voltamétricos, como mostra a **Figura 39**.

Após o registro de sucessivas curvas voltamétricas na presença de 4-CF, a corrente de pico referente à oxidação do composto orgânico diminui consideravelmente para todos os eletrodos investigados, independente do método de preparação e do pH do meio. Isto ocorre devido à adsorção, na superfície eletródica, de subprodutos, intermediários e/ou de filme polimérico formados durante a eletrooxidação de 4-CF [24,94]. A adsorção destas espécies bem como a formação do filme polimérico é frequentemente relatada em estudos de oxidação de compostos orgânicos que utilizam eletrodos de óxidos [72,89,90,92,108], ouro [30], platina [91,95] e diamante dopado com boro [32-34].

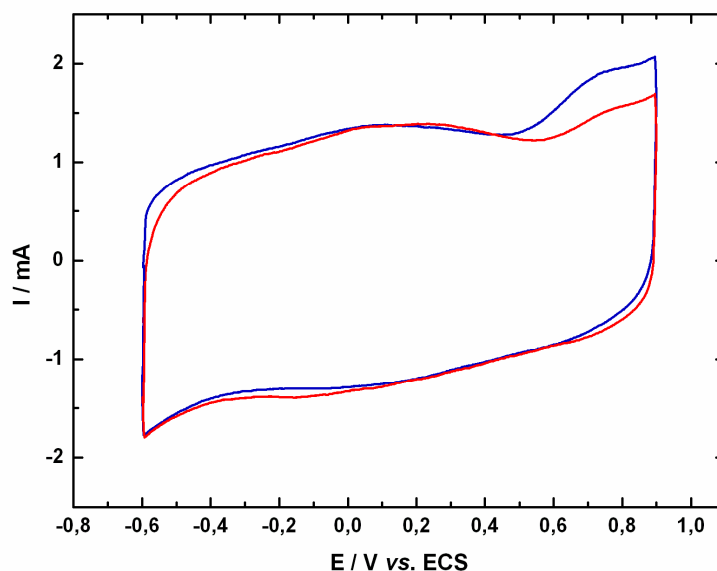


Figura 39. Voltamogramas cíclicos registrados em meio básico na presença de 4-CF para o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO após: (—) 1 ciclo e (—) 3 ciclos sucessivos ($[\text{4-CF}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

4.4.2 - Reativação dos eletrodos de óxidos

Um procedimento de limpeza eletroquímica deve ser aplicado para remoção das espécies adsorvidas na superfície dos recobrimentos de óxidos. Este procedimento consiste em transferir o ânodo para uma célula contendo somente o eletrólito de suporte, sob agitação mecânica e borbulhamento com N_2 , e aplicar uma densidade de corrente anódica de 50 mA cm^{-2} (item 4.3.2.2).

Nestas condições, dois fatores contribuem para a reativação total dos recobrimentos de óxidos: aplicação de elevada densidade de corrente anódica, que favorece a combustão das espécies adsorvidas, e formação de oxigênio molecular a partir da RDO, cujo desprendimento auxilia na remoção física destas espécies.

É importante esclarecer que o tempo de aplicação do procedimento da limpeza eletroquímica foi estabelecido por meio da técnica de VC, tomando-se por base a carga voltamétrica dos eletrodos recém-condicionados (item 4.3.2.2). Deste modo, a reativação total dos sítios ativos do recobrimento foi avaliada comparando-se o

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

voltamograma cíclico registrado após a limpeza eletroquímica com aquele obtido para o eletrodo recém-condicionado.

A **Tabela XIII** apresenta o tempo da limpeza eletroquímica para as diferentes composições e meios investigados.

Tabela XIII. Tempo de limpeza eletroquímica em função do pH do meio para as diferentes composições eletródicas ($i = 50 \text{ mA cm}^{-2}$, $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$)

composição nominal	t / min	
	pH = 3	pH = 11
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	10	15
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,6} Sn _{0,1} O ₂	10	20
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Sn _{0,2} O ₂	10	20
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,4} Sn _{0,3} O ₂	10	20
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Sn _{0,4} O ₂	15	20
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,2} Sn _{0,5} O ₂	15	25
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,1} Sn _{0,6} O ₂	15	25
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	20	30
Ti/Ru _{0,7} Ti _{0,3} O ₂	10	15
Ti/Ru _{0,7} Ti _{0,2} Sn _{0,1} O ₂	10	20
Ti/Ru _{0,7} Ti _{0,1} Sn _{0,2} O ₂	10	20
Ti/Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂	10	20

O tempo de aplicação do procedimento da limpeza eletroquímica independe do método de preparação do eletrodo, porém varia de acordo com a composição do recobrimento. Neste caso, o tempo de limpeza aumenta em função do conteúdo de SnO₂, o que indica que a adsorção das espécies ocorre mais fortemente na presença deste óxido. Segundo análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, realizadas por Gatrell e Kirk, a maior interação desse componente com o filme polimérico ocorre porque estanho tem a capacidade de estabilizar radicais hidroxila, cujos grupos estão presentes em quantidades significativas na estrutura

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

química deste filme [142,143]. Considerando-se que os dímeros formados têm potencial de oxidação inferior àquele apresentado por clorofenóis [144], estas espécies transformam-se em polímeros de alto peso molecular mais facilmente quando se empregam eletrodos contendo SnO₂.

O tempo da limpeza eletroquímica depende também do pH do meio, o qual influencia na natureza do produto polimérico e na sua solubilidade. Neste caso, o tempo da limpeza é maior em meio básico, indicando que a adsorção é mais forte neste pH. Isto ocorre porque a reação de polimerização do 4-CF é favorecida em altos valores de pH devido à formação de íons clorofenóxidos que interagem fortemente com a superfície do eletrodo [24,145].

Os resultados mostram que o procedimento eletroquímico adotado para reativar os recobrimentos de óxidos é adequado e bastante eficiente em virtude da perfeita sobreposição entre o voltamograma cíclico registrado após a limpeza e aquele obtido para o eletrodo recém-condicionado.

Além disso, os eletrodos investigados se mostram muito estáveis visto que inúmeras curvas voltamétricas foram registradas na presença do poluente orgânico. Neste caso, foram feitas adsorções e limpezas sucessivas sem qualquer variação da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos.

4.4.3 - Atividade eletrocatalítica para a RDO

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a RDO foi também avaliada na presença de 4-CF, de forma similar à realizada na ausência do composto orgânico (medidas de i em 1,20 V vs. ECS), como mostra a **Figura 40**.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

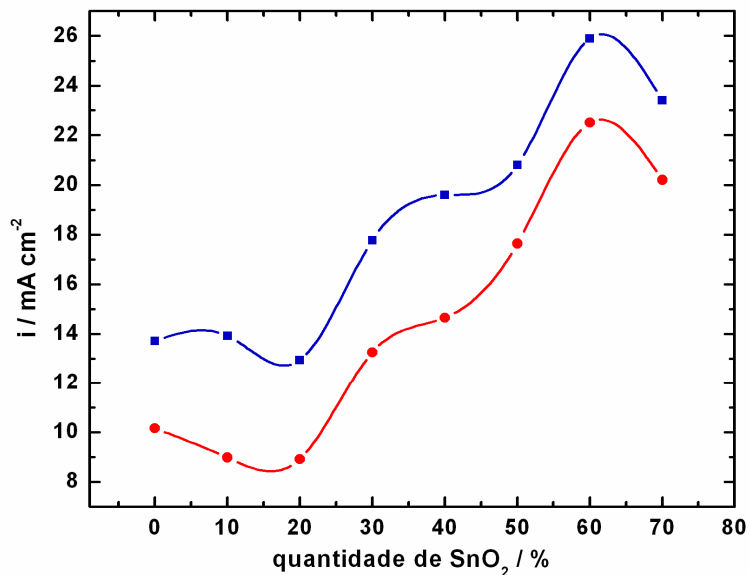


Figura 40. Variação da atividade eletrocatalítica (i) para a RDO, em função da porcentagem de SnO_2 , obtida na: (—) ausência e (—) presença de 4-CF para eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ preparados por MT/ISO ($[\text{4-CF}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $E = 1,20 \text{ V vs. ECS}$, $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 11$).

Na presença do composto orgânico, a variação da atividade eletrocatalítica para a RDO, em função do conteúdo de SnO_2 , apresenta o mesmo comportamento em relação àquele obtido apenas no eletrólito de suporte, porém a atividade do eletrodo diminui consideravelmente. Isto ocorre em virtude da competição entre a reação de oxidação de 4-CF e a RDO nas condições investigadas visto que ambas as reações ocorrem simultaneamente em altas densidades de corrente anódica [96].

4.5 - Eletrólises do 4-clorofenol

Nesta etapa do trabalho, foi estudada a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a degradação eletroquímica de 4-clorofenol. Desta forma, foram empregadas no monitoramento da degradação as técnicas de COT, para avaliar a eficiência quanto à mineralização do poluente de partida, e de CLAE, para acompanhar o consumo do 4-CF, identificar e monitorar os subprodutos formados e quantificar o CO_2 produzido durante as eletrólises.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a degradação do poluente selecionado, avalia-se primeiro o efeito da densidade de corrente aplicada. Estabelecida a densidade de corrente anódica que propicia as melhores condições de degradação, estuda-se então o efeito da composição e do método de preparação dos eletrodos na sua atividade eletrocatalítica para a degradação do 4-CF.

4.5.1 - Efeito da densidade de corrente

Testes preliminares de eletrooxidação de 4-CF foram realizados utilizando-se densidade de corrente anódica de 100 mA cm^{-2} por 6 h e o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO, que combina apropriada estabilidade eletroquímica com facilidade e rapidez de preparação.

A **Figura 41** mostra a variação na porcentagem consumida de 4-CF para as diferentes densidades de corrente aplicadas, de acordo com análises de CLAE.

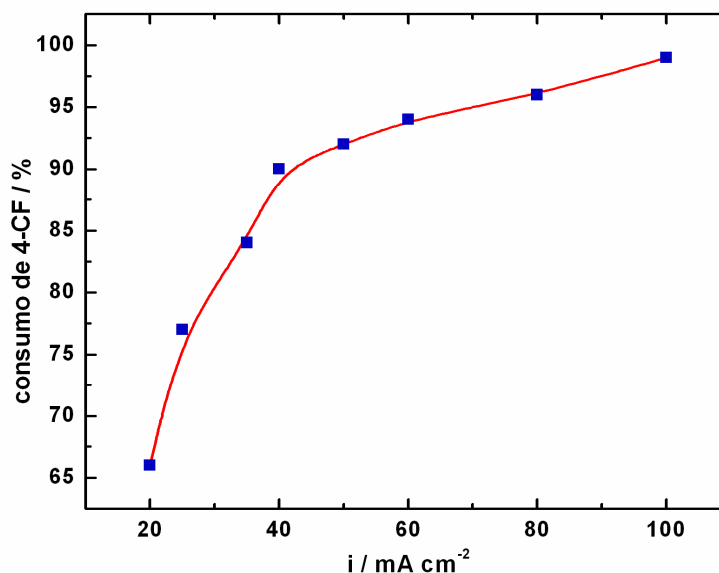


Figura 41. Variação da porcentagem de consumo de 4-CF após 6 h de eletrólise em função da densidade de corrente aplicada ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO, $A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{4-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 254 \text{ nm}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O consumo de 4-CF aumenta, em torno de 24%, quando a densidade de corrente se altera de 20 para 40 mA cm⁻². Para as demais densidades, esse aumento é somente de 2 a 3%. Isso mostra que, a partir de 40 mA cm⁻², a RDO diminui significativamente a eficiência de degradação do 4-CF. Desse modo, o custo deste processo pode ser consideravelmente reduzido se a densidade de corrente empregada for 40 mA cm⁻². Neste caso, a redução (de ±10%) na eficiência quanto ao consumo de 4-CF pode ser compensada pelo aumento no tempo de eletrólise. Contudo, para sustentar tal hipótese é preciso realizar análises complementares.

A **Figura 42** mostra a variação na concentração de 4-CF em solução no decorrer das duas primeiras horas de eletrólise, conforme análises de CLAE.

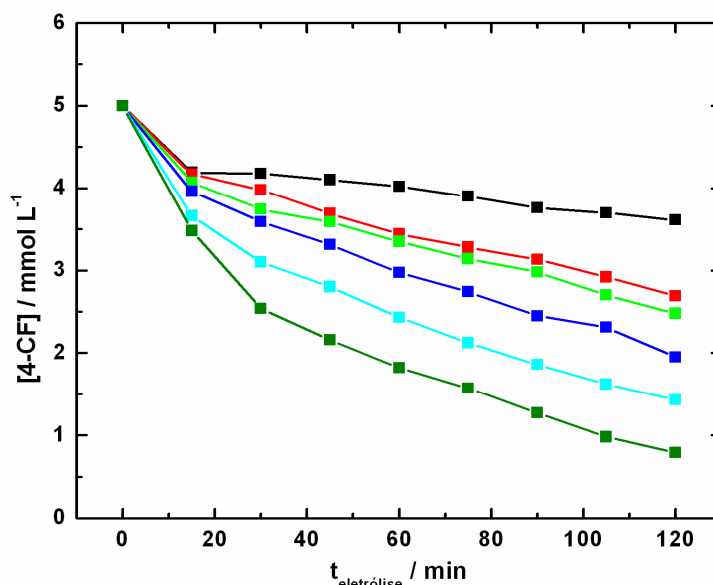


Figura 42. Variação da concentração de 4-CF em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente anódica: (■) 20, (■) 40, (■) 50, (■) 60, (■) 80 e (■) 100 mA cm⁻² (Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ preparado por MT/ISO, A = 14 cm², $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, [4-CF]_i = 5 mmol L⁻¹, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - metanol:água (60:40, v/v), fluxo = 0,8 mL min⁻¹ e detector UV - $\lambda = 254 \text{ nm}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Constata-se claramente que o consumo de 4-CF, em função do tempo de eletrólise, depende fortemente da densidade de corrente aplicada.

Estudos cinéticos foram realizados para avaliar melhor a influência da densidade de corrente na velocidade de consumo do poluente orgânico investigado. Neste estudo, a eletrólise foi monitorada somente por 2 h porque a partir deste instante os subprodutos formados competem com o 4-CF pelos sítios ativos, promovendo assim reações paralelas e, conseqüentemente, mudanças na cinética de degradação do material de partida.

Assumindo-se que a reação de oxidação de compostos orgânicos apresenta uma cinética de pseudo-primeira ordem [29,54,72], a velocidade de degradação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (13)$$

e assim:

$$C(t) = C(0) e^{-kt} \quad (14)$$

em que $C(0)$ equivale a concentração inicial do poluente orgânico e k é a constante de velocidade para a reação de oxidação do 4-CF, que corresponde a:

$$k = k_{4\text{-CF}} A V^{-1} \quad (15)$$

em que $k_{4\text{-CF}}$ (m s^{-1}) equivale a constante cinética, A (m^2) é a área geométrica do eletrodo e V (m^3) é o volume da solução de 4-CF.

Desse modo, de acordo com a **equação (14)**, um gráfico de $\ln ([4\text{-CF}]_t / [4\text{-CF}]_0)$ vs. tempo de eletrólise deve ser construído para cada valor de i fornecendo assim os devidos valores de k , como mostra a **Figura 43**.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

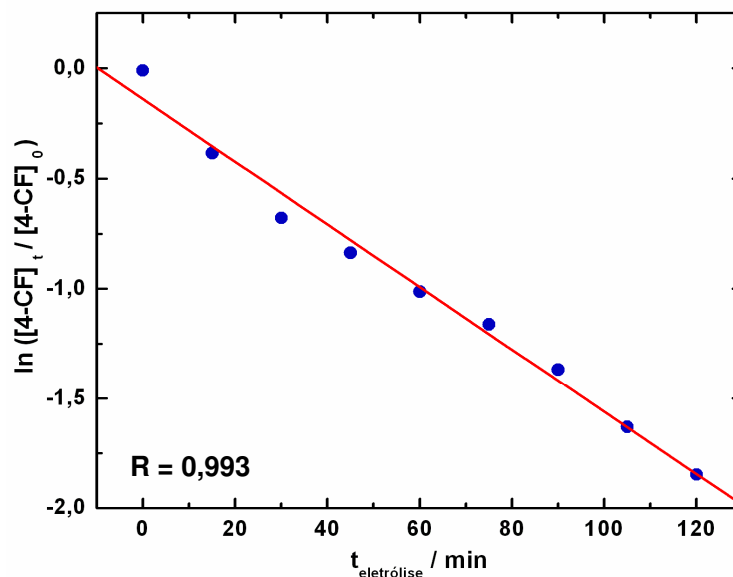


Figura 43. Determinação da constante de velocidade de degradação de 4-CF para $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[4\text{-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 254 \text{ nm}$).

A linearidade bastante apropriada dos dados comprova que a oxidação eletroquímica de 4-CF segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Tomando-se os valores de k e a **equação (15)**, obtêm-se então os valores de $k_{4\text{-CF}}$ para as diferentes densidades de corrente investigadas. Para obtenção de um quadro amplo que descreva a degradação eletroquímica de 4-CF foram realizadas também, para cada valor de i , análises de COT e do CO_2 formado após o término da degradação, conforme resultados apresentados na **Tabela XIV**.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela XIV. Parâmetros para avaliação do efeito da densidade de corrente na degradação de 4-CF (Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ preparado por MT/ISO, A = 14 cm², ϕ = 2 μ m, T_{calc.} = 400 °C, solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e [4-CF]_i = 5 mmol L⁻¹)

i mA cm⁻²	k 10⁻³ s⁻¹ (R*)	k_{4-CF} 10⁻⁴ m s⁻¹	redução de COT %	formação de CO₂ %
20	1,64 (0,996)	1,17 ± 0,08	17,2	2,3
40	4,10 (0,998)	2,93 ± 0,06	17,3	5,0
50	4,53 (0,996)	3,24 ± 0,05	18,7	6,9
60	6,46 (0,996)	4,61 ± 0,07	20,8	8,5
80	8,87 (0,999)	6,34 ± 0,04	30,2	9,4
100	14,20 (0,993)	10,10 ± 0,10	35,7	21,9

* R corresponde ao coeficiente de correlação da reta.

Os valores de k e de k_{4-CF} aumentam em função de i indicando que, em altos valores de i, é possível promover uma maior velocidade de degradação de 4-CF, mesmo sendo a RDO uma reação paralela.

Neste caso, as porcentagens de redução de COT e de formação de CO₂ aumentam em função da densidade de corrente aplicada. Os resultados mostram que a carga orgânica das soluções é reduzida, de forma significativa, em altos valores de i, ao passo que, nesta mesma condição, a quantidade de CO₂ produzido aumenta consideravelmente. Entretanto, a porcentagem máxima de COT removida e de CO₂ formada, em 100 mA cm⁻², corresponde a 35,7% e 21,9%, respectivamente.

Desse modo, estes resultados mostram que a mineralização completa de 4-CF não pôde ser atingida, ainda que em densidade de corrente de 100 mA cm⁻², a qual é capaz de remover 99% do poluente de partida. Isso ocorre por causa da formação de diversos subprodutos de difícil degradação.

Pelegriño *et al.* também estudaram o efeito da densidade de corrente, porém na eletrooxidação de fenol (100 mg L⁻¹), variando-se i de 15 a 150 mA cm⁻² e utilizando-se eletrodos comerciais de composição nominal 70 TiO₂/30 RuO₂ e 45 IrO₂/55 Ta₂O₅. Esses autores observaram que a densidade de corrente de 100 mA cm⁻² foi adequada

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

para a degradação do composto orgânico, embora a redução no COT tenha sido somente de 35% [29], bastante próxima àquela obtida no presente trabalho.

Tomando-se os valores de COT pode-se determinar a eficiência de corrente (EC) para remoção de COT para as diferentes densidades de corrente aplicadas, de acordo com a seguinte equação:

$$EC = \left(\frac{COT_i - COT_f}{Q} \right) \times 1000 \quad (16)$$

em que COT_i e COT_f correspondem ao carbono orgânico total analisado no início e no final (após 6 h) da eletrólise e Q ($I \times t$) é a quantidade de carga elétrica transferida neste intervalo de tempo.

Para $COT_f = 0$, o valor de EC corresponde a 100% de eficiência. Desse modo, obtêm-se a porcentagem de eficiência de corrente para remoção de COT, mostrada na **Figura 44** para os diferentes valores de i aplicados.

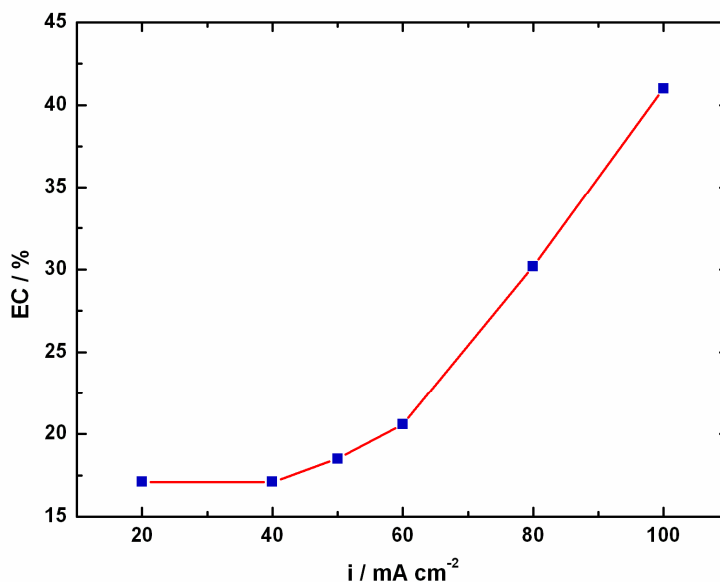


Figura 44. Variação da eficiência de corrente para remoção de COT em função da densidade de corrente aplicada na degradação de 4-CF (Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ preparado por MT/ISO, $A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[4\text{-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $COT_i = 360,3 \text{ mg L}^{-1}$).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência de corrente para remoção de COT aumenta em função da densidade de corrente aplicada na degradação de 4-CF, sobretudo para $i > 60 \text{ mA cm}^{-2}$. No entanto, os valores de EC encontram-se bem abaixo de 100% por causa de complicações cinéticas proporcionadas pela formação de subprodutos de difícil degradação e da RDO que compete com a oxidação do poluente investigado nas condições empregadas.

Dessa forma, a variação de EC comprova e complementa os resultados anteriores, pois mostra que a densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} é a mais apropriada para os estudos de degradação de 4-CF em virtude da maior eficiência de corrente para remoção de COT que proporciona (41%). Portanto, este será o valor aplicado nos estudos que visam avaliar o efeito da composição e do método de preparação dos eletrodos na degradação eletroquímica de 4-CF.

4.5.2 - Efeito da composição e do método de preparação dos ânodos

4.5.2.1 - Consumo de 4-CF e cinética de eletrooxidação

A **Figura 45** mostra a variação no consumo de 4-CF, monitorado pela técnica de CLAE, no decorrer de 6 h de eletrólise para os diferentes métodos e composições selecionadas, além das medidas de potencial do sistema após 30 min de degradação.

Independente da composição e do método de preparação, a concentração de 4-CF diminui acentuadamente somente nas duas primeiras horas de eletrólise; a partir deste momento, a redução no consumo de 4-CF torna-se menos pronunciada. Após 6 h de eletrólises, todos os eletrodos investigados são capazes de consumir 4-CF com excelente eficiência, de 94 a 99%.

Entretanto, a velocidade de consumo do poluente, no decorrer da eletrólise, depende fortemente da composição e do método de preparação dos recobrimentos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

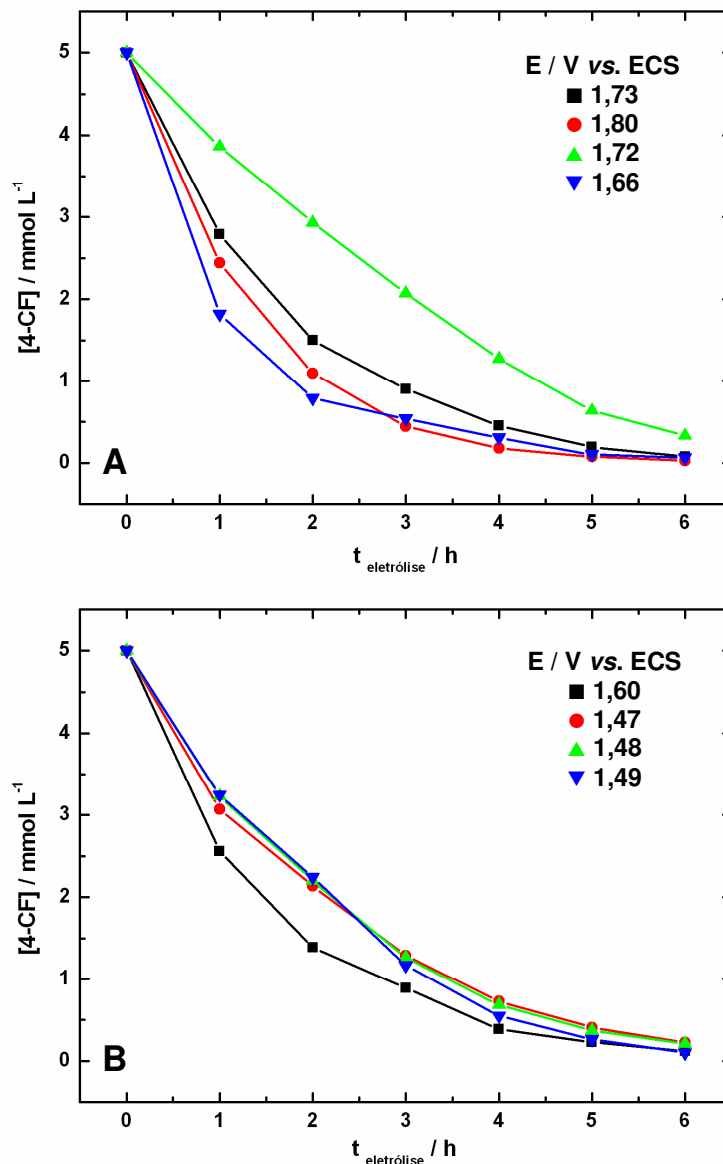


Figura 45. Variação no consumo de 4-CF em função do tempo de eletrólise para eletrodos de composição nominal: (■) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (●) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$, (▲) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$ e (▼) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por: (A) MT/ISO e (B) MPP ($A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{4-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 254 \text{ nm}$).
Inserção: medidas de potencial do sistema após 30 min de eletrólise.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A eficiência para o consumo de 4-CF associa-se à área eletroquimicamente ativa dos eletrodos investigados e à sua atividade eletrocatalítica para a RDO; porém, é difícil estabelecer uma relação direta entre estes parâmetros em virtude das complicações cinéticas provenientes de reações paralelas, promovidas neste trabalho por causa da alta densidade de corrente aplicada na degradação.

Considerando-se então que as composições ternárias não proporcionam melhora significativa no consumo de 4-CF, estabeleceu-se, por sobreposição das curvas apresentadas na **Figura 45**, a seguinte ordem de eficiência para o consumo do poluente referente aos eletrodos binários:



Estudos cinéticos foram realizados, por meio da **equação (15)** e de gráficos de $\ln ([4\text{-CF}]_t / [4\text{-CF}]_0)$ vs. tempo de eletrólise (item **4.5.1**), para avaliar quantitativamente a velocidade de consumo de 4-CF no decorrer das duas primeiras horas de eletrólise, como mostra a **Tabela XV**.

Tabela XV. Valores de k e de $k_{4\text{-CF}}$ para a eletrooxidação de 4-CF ($A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[4\text{-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$)

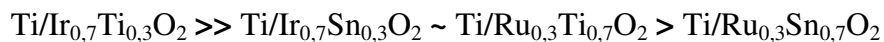
composição nominal	$k \cdot 10^{-3} / \text{s}^{-1} (R^*)$		$k_{4\text{-CF}} \cdot 10^{-4} / \text{m s}^{-1}$	
	MT/ISO	MPP	MT/ISO	MPP
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	9,51 (0,998)	10,21 (0,994)	6,79 ± 0,07	7,29 ± 0,12
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,5} Sn _{0,2} O ₂	12,45 (0,997)	5,23 (0,996)	8,89 ± 0,04	3,74 ± 0,06
Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,3} Sn _{0,4} O ₂	3,86 (0,998)	5,40 (0,996)	2,76 ± 0,08	3,92 ± 0,07
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	14,20 (0,993)	6,26 (0,994)	10,10 ± 0,10	4,47 ± 0,08

* R corresponde ao coeficiente de correlação da reta.

A análise dos parâmetros cinéticos comprova a ordem de eficiência para os eletrodos binários em relação ao consumo do poluente.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alves *et al.* estabeleceram uma relação semelhante para a velocidade de consumo de fenol em meio neutro utilizando eletrodos preparados por MPP [72]:



De acordo com esta relação, os autores observaram que o eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ consome o poluente orgânico mais rápido que $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, semelhante ao observado no presente trabalho. Entretanto, os eletrodos contendo IrO_2 apresentaram maior velocidade de consumo do fenol que aqueles contendo RuO_2 devido a sua maior área eletroquimicamente ativa.

Comparar os resultados cinéticos obtidos no trabalho atual com aqueles apresentados na literatura é uma tarefa complicada em virtude das diversas variáveis envolvidas, como composição eletródica, método de preparação, área eletroquimicamente ativa, volume de solução, concentração inicial do poluente orgânico, densidade de corrente etc. Além disso, diversos trabalhos podem ser encontrados sobre a cinética de degradação de fenol [29,54,72], ao passo que, para clorofenóis, a literatura carece deste tipo de estudo.

Para fins comparativos, os valores estabelecidos neste trabalho são bastante próximos daqueles obtidos para os compostos fenólicos [29,54,72], indicando assim que as velocidades de oxidação de fenóis e clorofenóis são similares.

Diante dos resultados cinéticos, é preciso avaliar então a eficiência dos eletrodos em relação aos subprodutos formados durante a degradação de 4-CF.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.2.2 - Análises dos subprodutos

A **Figura 46** mostra um cromatograma representativo obtido durante análises por CLAE dos subprodutos aromáticos.

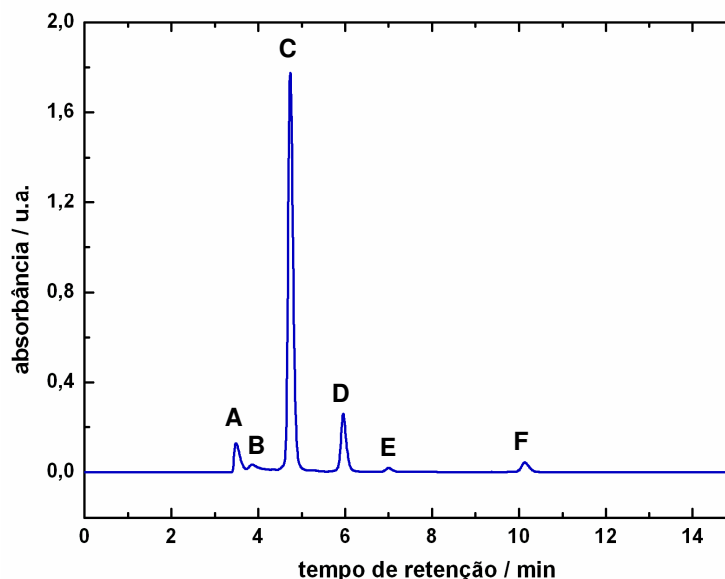


Figura 46. Cromatograma obtido para a identificação dos subprodutos aromáticos para uma amostra coletada em 2 h de eletrólise ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO, $A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{4-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 254 \text{ nm}$).

Cromatogramas similares foram obtidos para todos os eletrodos investigados, o que indica que os subprodutos aromáticos formados independem da composição nominal e do método de preparação dos ânodos.

O **pico A** corresponde ao pico de injeção, ou seja, à solução de eletrólito de suporte e o **pico F**, ao 4-clorofenol. Os demais picos se referem aos subprodutos aromáticos formados, que foram identificados por comparação de seus valores de t_R com aqueles obtidos para os devidos padrões.

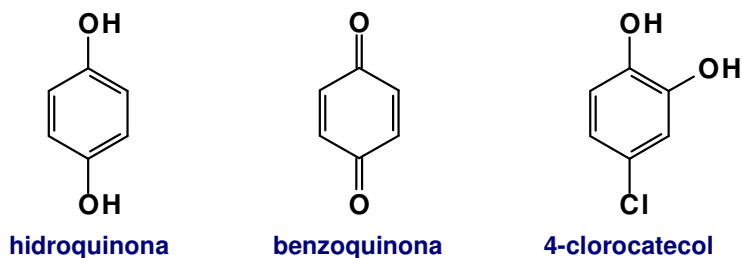
A **Tabela XVI** apresenta a atribuição dos picos cromatográficos aos subprodutos aromáticos formados na eletrooxidação de 4-CF e seus respectivos valores de t_R .

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela XVI. Compostos aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica de 4-CF de acordo com o tempo de retenção (t_R) ($i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[4\text{-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, CLAE: coluna C18, $T_{\text{forno}} = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - metanol:água (60:40, v/v), fluxo = $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 254 \text{ nm}$)

pico	t_R / min	atribuição
B	3,9	hidroquinona (HQ)
C	4,7	benzoquinona (BQ)
D	5,9	—
E	6,9	4-clorocatecol (4-CC)

Independente da composição e do método de preparação dos ânodos, a eletrooxidação de 4-CF promove a formação de quatro subprodutos aromáticos, dentre os quais somente três foram identificados por CLAE: HQ, BQ e 4-CC, que apresentam as seguintes fórmulas estruturais:



Em meio ácido, BQ e HQ são os principais subprodutos de degradação de fenol [29,32,72,145,146] e de clorofenóis [31,37,89,147] sobre os mais diversos materiais; porém, dependendo do composto orgânico degradado, é possível formar também pirocatecol [31], catecol [145] e 4-clorocatecol [89]. Por outro lado, BQ e HQ não se formam em meio básico em razão da instabilidade que apresentam neste pH. Desse modo, os subprodutos identificados no presente trabalho estão de acordo com aqueles obtidos usualmente.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para identificação do subproduto aromático relacionado ao **pico D**, foram realizadas análises de CLAE para os padrões catecol, pirocatecol e 2,4-diclorofenol; porém, nenhum destes produtos exibe pico em t_R equivalente ao composto investigado.

Desta forma, foram realizadas análises de CG/EM para identificar o composto que corresponde ao **pico D**, cujo espectro de massa está mostrado na **Figura 47**.

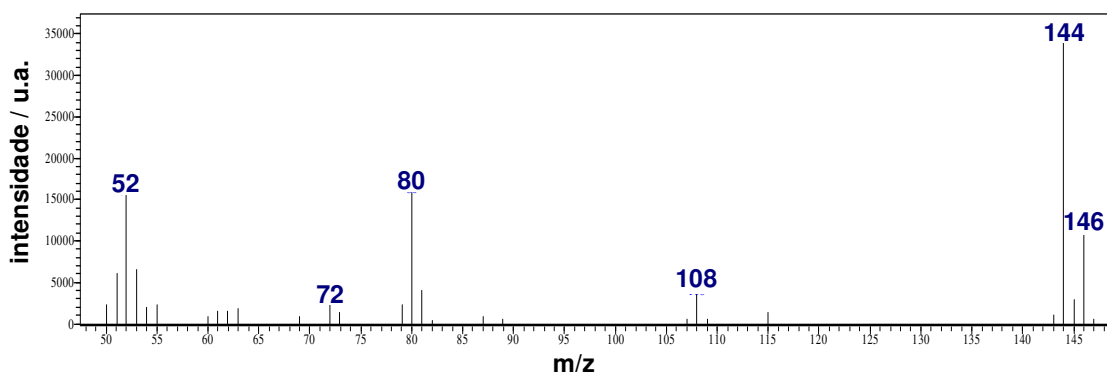
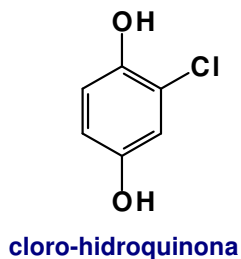


Figura 47. Espectro de massa obtido por análise de CG/EM para o composto relativo ao pico D (Condições: coluna BS-MS, $T_{interface} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{injetor} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, modo de injeção *split* - $T_i = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_f = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $t_R = 5,28\text{ min}$ em CG).

O sinal de maior intensidade do espectro equivale a $m/z = 144$. De acordo com o padrão de fragmentação deste sinal, o composto analisado corresponde a cloro-hidroquinona (**CHQ**) que é um isômero do 4-clorocatecol (4-CC) e que apresenta a seguinte fórmula estrutural:



4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

É importante mencionar que análises preliminares de EM, para identificação de CHQ, revelaram um sinal intenso no espectro em $m/z = 288$, que segundo Hirvonen *et al.*, corresponde a um dímero clorado [90]. Contudo, não foi possível elucidar a estrutura desse composto, pois foram encontrados somente três sinais provenientes da fragmentação desse sinal.

Uma vez identificados, os subprodutos aromáticos foram monitorados no decorrer das eletrólises, como mostra a **Figura 48**. Para CHQ, não foi possível adquirir o padrão para adequada quantificação deste composto e assim acompanhou-se a área do pico correspondente.

A concentração de BQ em solução, durante as eletrólises, é consideravelmente maior que a dos demais subprodutos, o que indica que esse composto é preferencialmente formado na degradação eletroquímica de 4-CF, independente da composição e do método de preparação dos ânodos.

Para a maior parte dos eletrodos, a concentração dos subprodutos aromáticos aumenta significativamente no início da eletrólise até que, a partir de 2 ou 3 h, tende a diminuir. Este comportamento indica que os subprodutos são formados e também degradados durante a eletrooxidação de 4-CF. Isso normalmente ocorre porque os subprodutos competem com o poluente de partida pelos sítios ativos do eletrodo.

Por outro lado, a concentração de HQ em solução aumenta continuamente no decorrer das eletrólises, sobretudo quando são empregados eletrodos preparados por MPP, o que sugere que esse composto pode não estar sendo degradado ou estar sendo regenerado.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

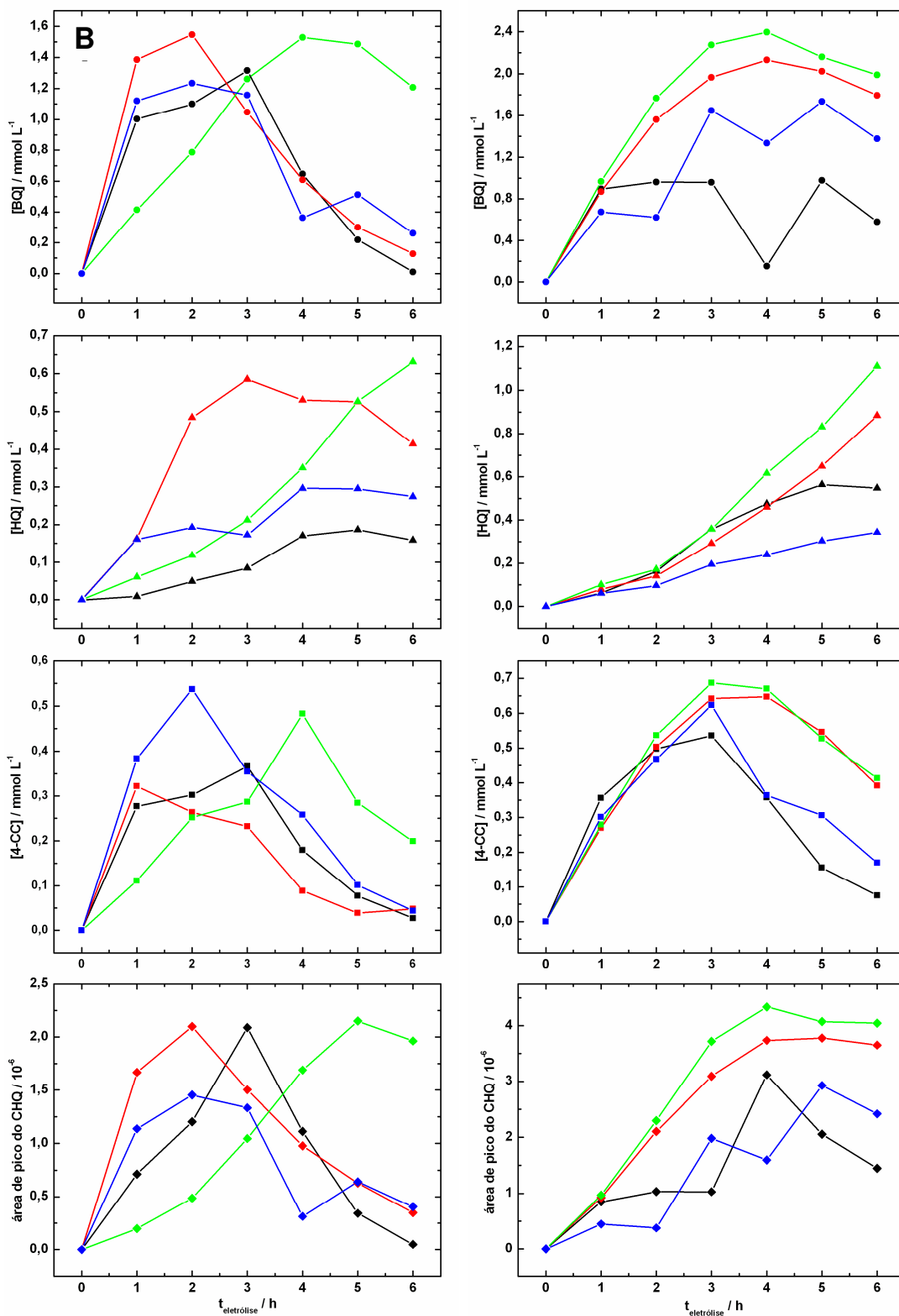


Figura 48. Variação dos subprodutos aromáticos no decorrer das eletrólises de 4-CF para eletrodos de composição nominal: (—) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (—) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$, (—) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$ e (—) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por: (A) MT/ISO e (B) MPP.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante do quadro apresentado, constata-se que a concentração dos subprodutos aromáticos no decorrer das eletrólises varia significativamente em função da composição e do método de preparação dos eletrodos, mas não é possível estabelecer uma relação direta para esta variação. Além disso, as composições ternárias não proporcionam melhora significativa na atividade dos ânodos para o consumo dos subprodutos aromáticos no decorrer das eletrólises, com exceção do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO.

Desse modo, os eletrodos binários preparados por ambos os métodos são os mais ativos na degradação dos subprodutos aromáticos. Contudo, quando se utilizam eletrodos preparados por MPP, a concentração de BQ e HQ na solução é bastante significativa (de até $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para BQ) no final da eletrólise. Por outro lado, a atividade dos recobrimentos preparados por MT/ISO é significativamente maior em virtude da redução considerável que estes eletrodos proporcionam na concentração dos compostos aromáticos, o que indica que os ânodos preparados por MT/ISO devem favorecer a abertura de anéis aromáticos.

Portanto, os resultados sugerem que eletrodos preparados por MT/ISO são bastante apropriados para reduzir a toxicidade das soluções de 4-CF porque degradam, com excelente eficiência, tanto o poluente de partida quanto os subprodutos aromáticos formados, sobretudo os clorados.

Com relação aos subprodutos não aromáticos, a **Figura 49** mostra um cromatograma representativo obtido por análise de CLAE.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

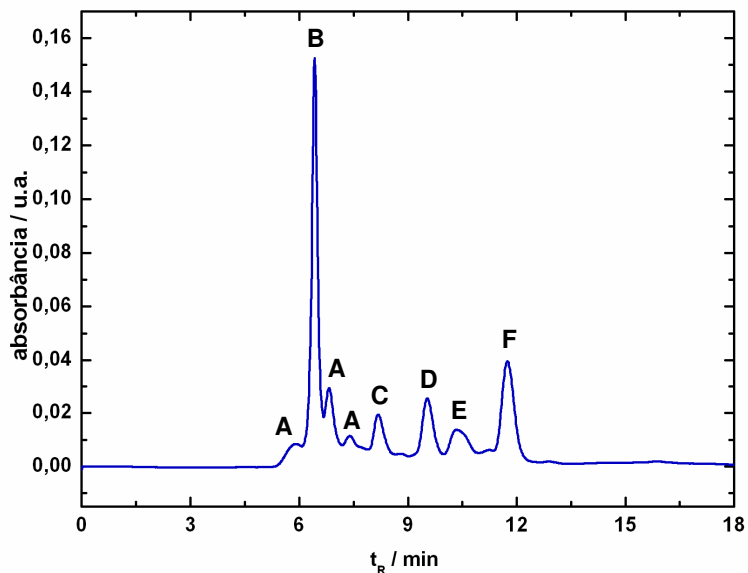


Figura 49. Cromatograma obtido para a identificação dos subprodutos não aromáticos para uma amostra coletada em 6 h de eletrólise ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MPP, $A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{4-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, CLAE: coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{formo}} = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - solução de H_2SO_4 $3,33 \text{ mmol L}^{-1}$, fluxo = $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 210 \text{ nm}$).

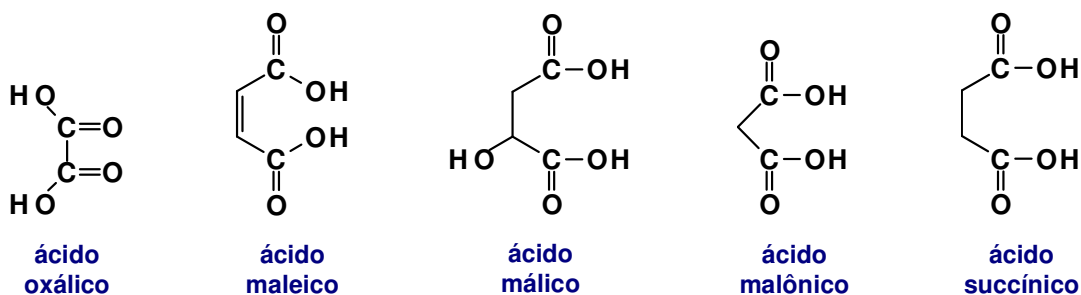
Os picos indicados por **A** são provenientes do eletrólito de suporte ao passo que os demais picos correspondem aos subprodutos não aromáticos formados na eletrooxidação de 4-CF. A **Tabela XVII** apresenta os compostos atribuídos aos picos cromatográficos e seus respectivos valores de t_R .

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela XVII. Compostos não aromáticos identificados no decorrer da degradação eletroquímica de 4-CF de acordo com o tempo de retenção (t_R) (CLAE: coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 35\text{ }^\circ\text{C}$, fase móvel - solução de H_2SO_4 3,33 mmol L^{-1} , fluxo = 0,6 mL min^{-1} e detector UV - $\lambda = 210\text{ nm}$)

pico	t_R / min	atribuição
B	6,4	ácido oxálico
C	8,2	ácido maleico
D	9,5	ácido málico
E	10,3	ácido malônico
F	11,7	ácido succínico

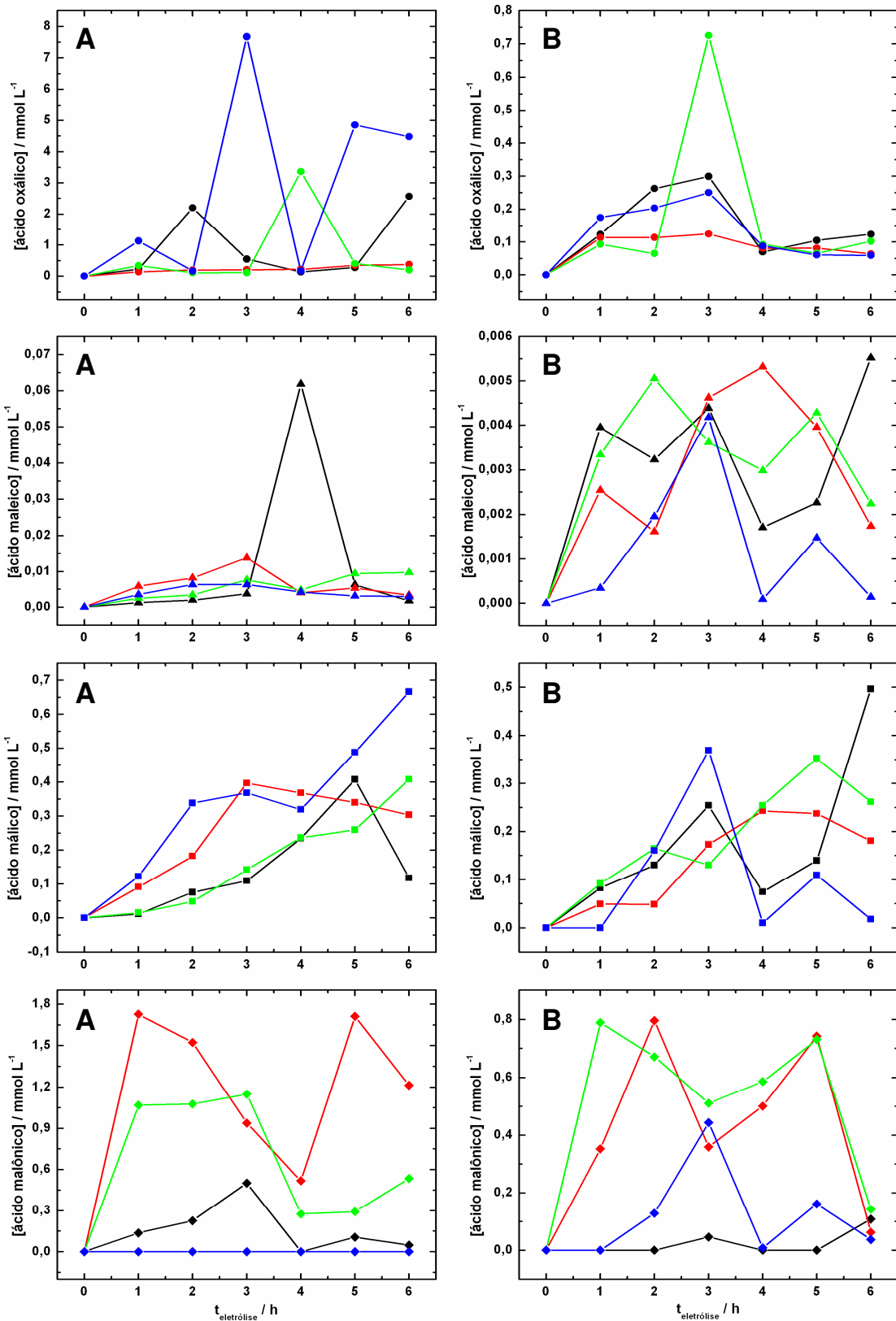
Constata-se que durante a degradação eletroquímica do 4-CF formam-se cinco subprodutos não aromáticos, cujas fórmulas estruturais estão apresentadas a seguir:



De acordo com a literatura, os ácidos maleico e oxálico são, dentre os compostos identificados, os principais subprodutos não aromáticos formados durante a eletrooxidação de fenol [72,73,146,148] e de clorofenóis [37,89,116]; porém, dependendo do composto degradado, é possível formar também os ácidos fumárico [89], succínico [89], málico [72], tartárico [72] e fórmico [116].

Uma vez identificados, os subprodutos não aromáticos foram monitorados no decorrer da eletrólise, como mostra a **Figura 50**.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO



CONTINUAÇÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

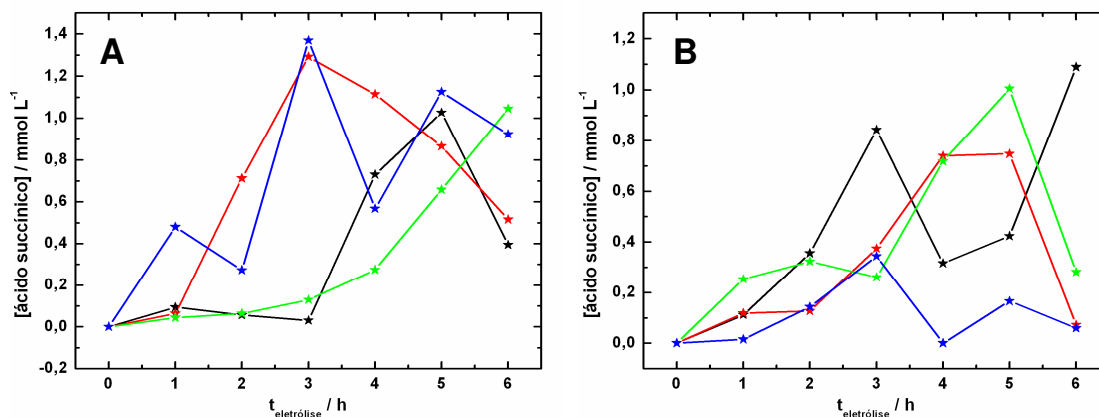


Figura 50. Variação dos subprodutos não aromáticos no decorrer das eletrólises de 4-CF para eletrodos de composição nominal: (—) Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂, (—) Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.5}Sn_{0.2}O₂, (—) Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.3}Sn_{0.4}O₂ e (—) Ti/Ru_{0.3}Sn_{0.7}O₂ preparados por: (A) MT/ISO e (B) MPP.

A atividade dos eletrodos para a formação dos subprodutos não aromáticos é relativamente baixa, quando se considera a concentração inicial do poluente de partida (5 mmol L⁻¹) e a dos subprodutos aromáticos formados. Entretanto, os eletrodos binários preparados por MT/ISO promovem a formação preferencial de ácido oxálico, que está presente em quantidades consideráveis após o término das eletrólises. Isso ocorre em razão de sua atividade bastante apropriada para a degradação dos compostos aromáticos.

Para os eletrodos preparados por MPP, a concentração dos subprodutos não aromáticos é menor que para aqueles preparados por MT/ISO e não há formação preferencial de um único subproduto não aromático.

Assim como os subprodutos aromáticos, os ácidos carboxílicos são formados e também degradados no decorrer das eletrólises; contudo, a concentração destes compostos em solução é considerável após o término das eletrólises. Assim, a dificuldade para oxidação completa destes subprodutos deve dificultar a mineralização completa do 4-CF.

Portanto, os resultados mostram que a composição e o método de preparação do ânodo influenciam significativamente na sua atividade para a degradação de poluentes

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

orgânicos, embora os mesmos subprodutos tenham sido obtidos para todos os eletrodos investigados.

Com base nos subprodutos identificados neste trabalho e nos mecanismos de degradação de clorofenóis apresentados na literatura [19,23,34,43,89,116] é possível propor um mecanismo para a eletrooxidação de 4-clorofenol em meio ácido, conforme mostra a **Figura 51**.

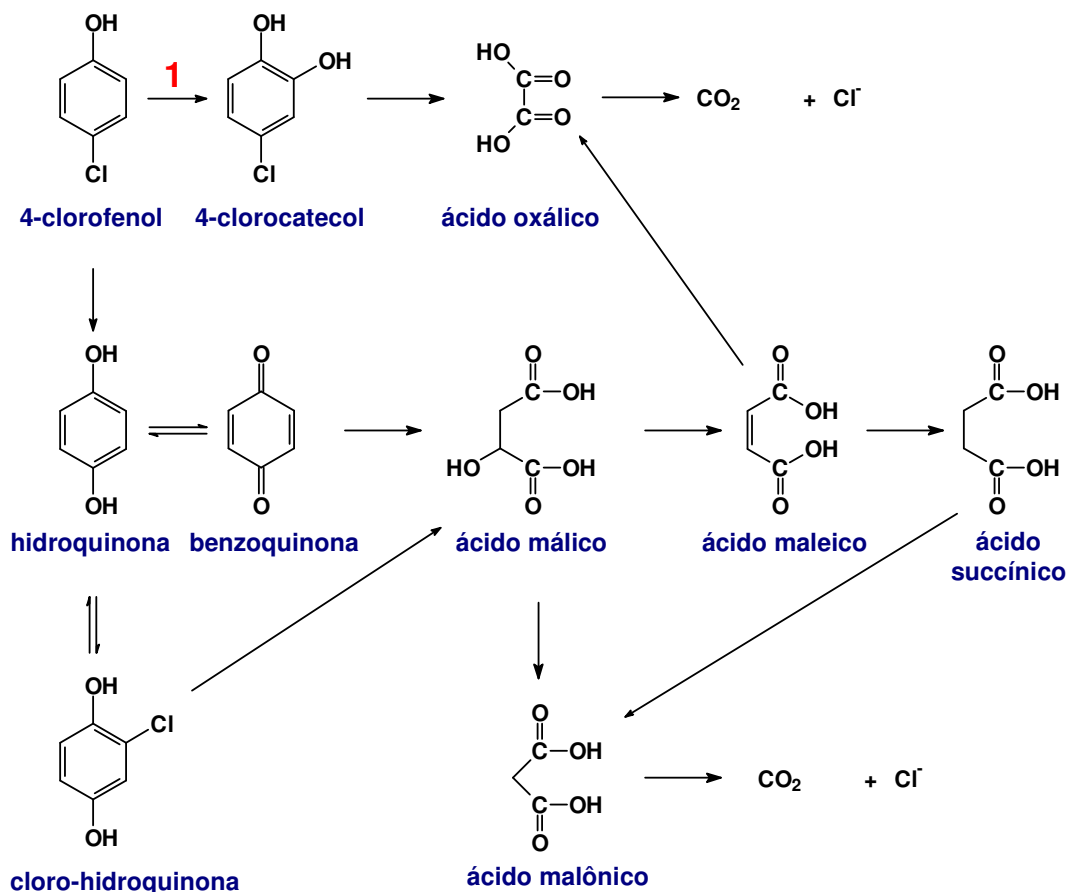


Figura 51. Proposta mecanística para a degradação eletroquímica de 4-clorofenol em meio ácido sobre eletrodos de óxidos contendo RuO₂, TiO₂ e SnO₂.

De acordo com a proposta mecanística, a degradação eletroquímica de 4-CF em meio ácido ocorre por duas rotas alternativas.

A **rota 1** envolve a hidroxilação de 4-clorofenol formando 4-clorocatecol, que possivelmente oxida-se a ácido oxálico. Na seqüência, a oxidação deste ácido promove a formação de CO₂.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na **rota 2**, o átomo de cloro é prioritariamente removido da molécula de 4-clorofenol formando hidroquinona, que rapidamente converte-se a cloro-hidroquinona e a benzoquinona. Na seqüência, a oxidação de ambos os compostos promove a abertura dos anéis aromáticos formando ácido málico, que se converte imediatamente a ácido malônico e ácido maleico. A oxidação deste último ácido favorece a formação de ácido oxálico.

O mecanismo sugerido neste trabalho é bastante similar àquele proposto por Johnson *et al.*, para ânodo de platina revestido com um filme contendo óxidos de Ti, Ru, Sn e Sb; porém, estes autores identificaram compostos adicionais como ácido cloromaleico, ácido 2-cetoglutárico, ácido acético, ácido fumárico e ácido fórmico [89]. Neste trabalho, cloro-hidroquinona não foi detectada.

De acordo com a literatura [25,89], HQ pode se formar no ânodo pela oxidação do 4-CF e/ou no cátodo pela redução de BQ. Para esclarecer estas hipóteses, uma eletrólise foi feita em célula com separação entre ânodo e cátodo (membrana Nafion[®]), ao invés da célula de fluxo tipo filtro-prensa, colocando-se a solução de 4-CF somente no compartimento anódico.

A análise por CLAE da solução contida no compartimento catódico revelou somente a presença do eletrólito de suporte (solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹), o que indica que a membrana permitiu a adequada separação entre os dois compartimentos. Por outro lado, a análise da solução presente no compartimento anódico não revelou a presença de HQ, comprovando-se a hipótese de que quando se realiza eletrólise sem separação entre anodo e cátodo este composto forma-se preferencialmente pela redução de BQ no cátodo. Desse modo, HQ formada pela oxidação de 4-CF deve se converter rapidamente em subprodutos mais estáveis (BQ e CHQ). Neste mesmo teste, constata-se ainda que o ácido succínico também não foi detectado, o que indica que este composto se forma pela redução do ácido maleico no cátodo.

4.4.2.3 - Comportamento voltamétrico dos principais subprodutos

A **Figura 52** mostra o comportamento voltamétrico dos principais subprodutos formados no decorrer da eletrooxidação de 4-CF: BQ, 4-CC e ácido oxálico. Para fins comparativos, esta figura apresenta também o comportamento de 4-CF.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

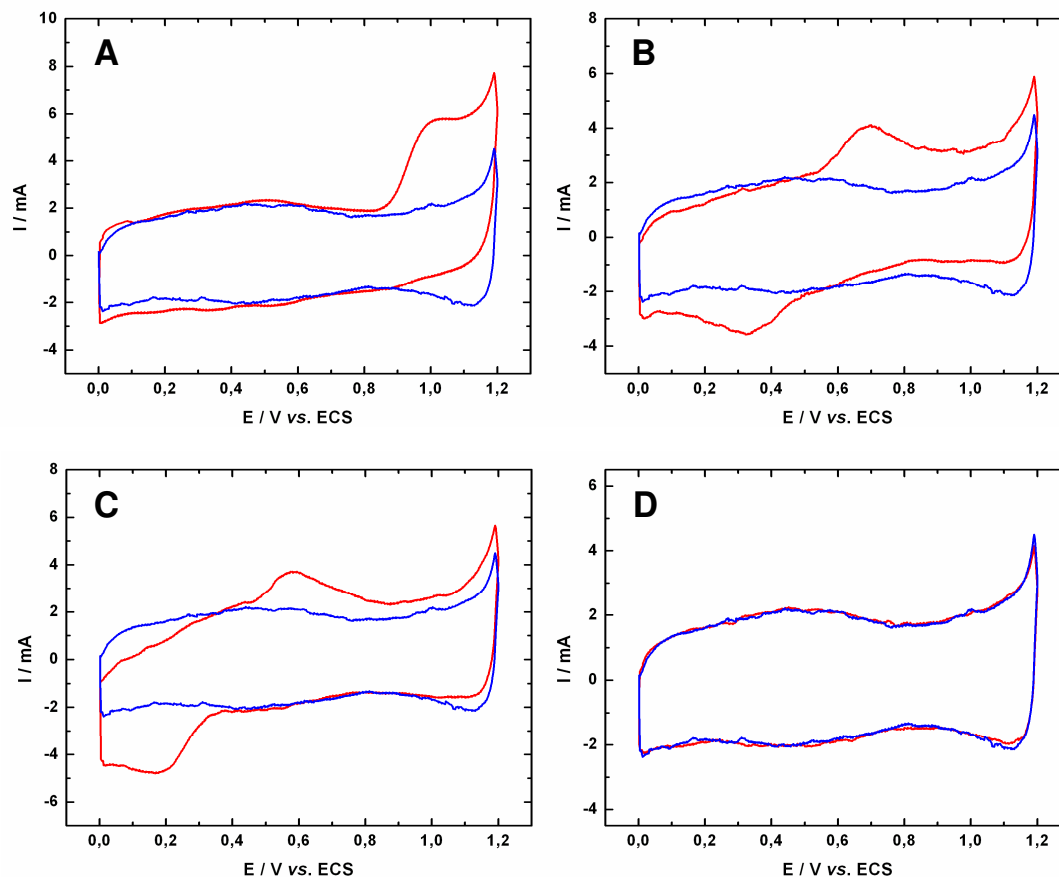


Figura 52. Caracterização voltamétrica na: (—) ausência e (—) presença dos seguintes compostos: **(A)** 4-CF, **(B)** 4-CC, **(C)** BQ e **(D)** ácido oxálico (solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{compostos}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, eletrodo de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO, $A = 2 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $T_{\text{calc}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$).

Para os subprodutos aromáticos 4-CC e BQ (**Figura 52, B e C**), o voltamograma exibe tanto o pico anódico quanto o catódico com separação de cerca de 350 - 400 mV, dependendo do composto caracterizado. Isso mostra que a oxidação destes compostos é uma reação quase reversível. Além disso, os potenciais de oxidação para 4-CC e BQ equivalem a 0,68 e 0,58 V vs. ECS, respectivamente. Comparando-se estes valores com aquele obtido para 4-CF (1,0 V vs. ECS), verifica-se que os subprodutos aromáticos investigados são mais facilmente oxidados que o material de partida durante as eletrólises.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao contrário do observado para 4-CF, durante a caracterização voltamétrica de BQ e 4-CC não ocorre bloqueio da superfície do eletrodo. Comportamento semelhante foi observado por Santos durante a caracterização do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, preparado por MPP, na presença de BQ [88].

Com relação ao ácido oxálico (**Figura 52D**), a curva voltamétrica para este composto sobrepõe-se perfeitamente àquela obtida apenas para o eletrólito de suporte, o que mostra que o ácido em questão não é eletroativo no intervalo de potencial investigado. A oxidação deste composto deve ocorrer em maior valor de potencial, o que explica a dificuldade para oxidação do ácido oxálico durante as eletrólises.

Diante desse quadro, eletrólises foram realizadas utilizando-se os principais subprodutos investigados como materiais de partida com o intuito de avaliar a cinética de degradação desses compostos.

4.4.2.4 - Cinética de degradação para os principais subprodutos

O estudo para avaliar a cinética de degradação dos principais subprodutos formados foi feito de forma similar àquela descrito para o 4-CF. A **Tabela XVIII** apresenta os valores da constante cinética para os diferentes compostos investigados. Para fins comparativos, esta tabela contém também os valores de $k_{4\text{-CF}}$.

A velocidade de degradação dos principais subprodutos, assim como a de 4-CF, varia em função da composição e do método de preparação dos ânodos.

Para os eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por MT/ISO e MPP, os valores de k para os compostos aromáticos são bastante próximos. Isso mostra que estes eletrodos degradam o material de partida e os subprodutos aromáticos praticamente com a mesma velocidade.

Com relação ao eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ preparado por MT/ISO, os valores de k para BQ e 4-CC são menores que o do material de partida, sugerindo que este eletrodo degrada 4-CF com maior velocidade que os subprodutos aromáticos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela XVIII. Valores de constante cinética para a eletrooxidação dos principais subprodutos de degradação de 4-CF ($A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{compostos}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$)

	composição nominal	$k^* 10^{-4} / \text{m s}^{-1}$			
		4-CF	BQ	4-CC	ácido oxálico
MT/ISO	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	6,79 ± 0,07	7,68 ± 0,14	7,24 ± 0,07	4,85 ± 0,12
	Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	10,10 ± 0,10	4,86 ± 0,08	4,62 ± 0,04	3,87 ± 0,06
MPP	Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂	7,29 ± 0,12	6,65 ± 0,14	6,25 ± 0,08	1,72 ± 0,07
	Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	4,47 ± 0,08	4,52 ± 0,08	4,40 ± 0,10	3,79 ± 0,08

* Valor médio de duas determinações.

Para o eletrodo Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ preparado por MPP, os valores de k não variam em função do composto aromático investigado, o que indica que BQ, 4-CF e 4-CC são degradados com a mesma velocidade. Além disso, diante dos baixos valores de k , constata-se que este eletrodo apresenta a menor velocidade para o consumo de compostos aromáticos dentre os demais ânodos.

Quanto ao ácido oxálico, seus valores de k são menores que aqueles observados para os demais compostos investigados, sobretudo quando se empregam eletrodos de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂ preparados por MT/ISO e MPP. Isso mostra que a velocidade de degradação deste tipo de composto é menor que a dos compostos aromáticos, possivelmente por causa da maior dificuldade de oxidação que os ácidos carboxílicos apresentam (item 4.4.2.3).

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.2.5 - Análises de carbono orgânico total

Análises da carga orgânica das soluções de 4-CF foram realizadas após o término das eletrólises visando avaliar a atividade dos eletrodos para a mineralização dos compostos orgânicos. A **Figura 53** apresenta a porcentagem de remoção de COT após a degradação de 4-CF para as diferentes composições e métodos investigados.

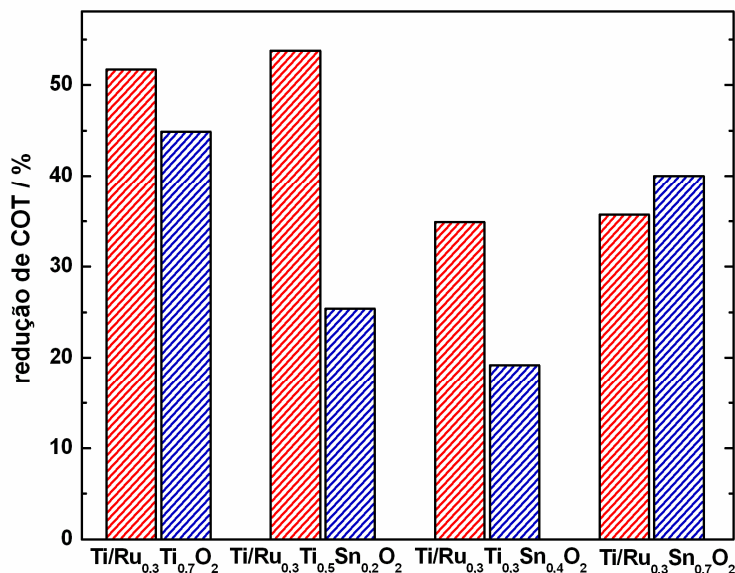


Figura 53. Porcentagem de redução de carbono orgânico total após 6 h de eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por: (—) MT/ISO e (—) MPP ($A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{4-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$).

A carga orgânica das soluções é consideravelmente reduzida para todos os eletrodos investigados. Contudo, os eletrodos preparados por MT/ISO são mais ativos para redução do COT, exceto aquele de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$. Considerando-se que os ânodos preparados por este método favorecem a abertura de anéis aromáticos, a carga orgânica residual das soluções pode ser atribuída à maior concentração de ácidos. Por outro lado, quando se empregam eletrodos preparados por MPP, a carga orgânica residual das soluções deve-se principalmente aos subprodutos aromáticos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de COT podem ser explicados com base nos valores de constante cinética para a degradação dos principais subprodutos da eletrooxidação de 4-CF (item 4.4.2.4). Desse modo, os eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparados por ambos os métodos são mais ativos para a remoção do COT porque degradam os principais subprodutos com a mesma velocidade que os recobrimentos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$.

Portanto, as análises de COT mostram que não é possível atingir a mineralização completa de 4-CF nas condições empregadas. Isso ocorre por causa da formação de subprodutos de difícil degradação e da competição entre a reação de oxidação dos compostos orgânicos e a RDO. É preciso considerar também a contribuição da reação de formação de filme polimérico promovida durante a oxidação de 4-CF (itens 4.4.1 e 4.5.2.2).

Johnson *et al.* observaram redução no COT de 98% transferindo-se uma carga elétrica de 82.080 C para incineração eletroquímica de 4-CF sobre ânodo de platina revestido com um filme contendo óxidos de Ti, Ru, Sn e Sb. Além do elevado tempo de degradação (24 h), estes autores utilizaram uma solução de 4-CF de 108 mg L^{-1} , três vezes mais diluída que a empregada no presente trabalho. É sabido que o aumento na concentração dificulta a oxidação do composto orgânico [24,149]. Entretanto, no presente trabalho, a eficiência para a oxidação de cerca de 360 mg L^{-1} de 4-CF foi bastante apropriada (99%) para uma carga de 30.240 C transferida em 6 h de eletrólise.

4.4.2.6 - Análises de CO_2

Análises de CO_2 foram também realizadas, por CLAE, para avaliar a atividade dos eletrodos para a mineralização dos compostos orgânicos. A **Figura 54** apresenta a porcentagem de formação de CO_2 após a degradação de 4-CF para as diferentes composições e métodos investigados.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

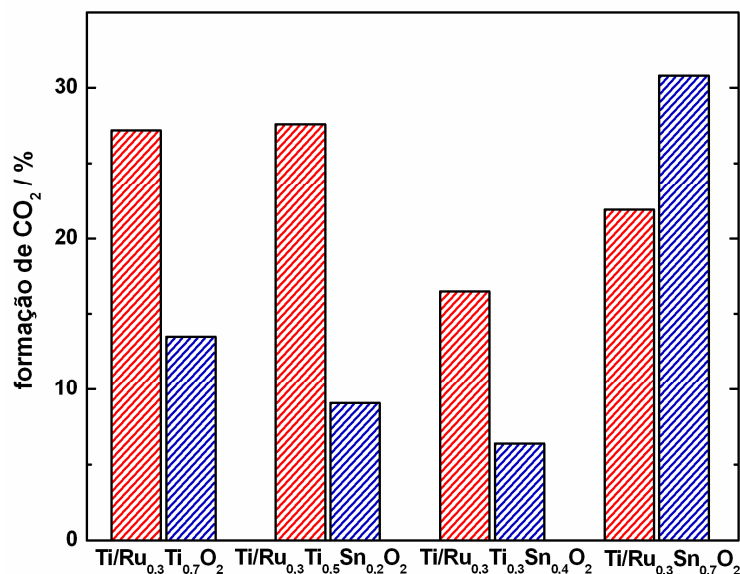


Figura 54. Porcentagem de formação de CO₂ após 6 h de eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por: (—) MT/ISO e (—) MPP ($A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{4-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$).

Em virtude da porcentagem máxima de CO₂ formada (~31%), comprova-se que a mineralização completa não pode ser atingida nas condições empregadas.

Além disso, constata-se que a porcentagem de CO₂ formada é significativamente menor que a de remoção de COT. Duas hipóteses podem explicar este resultado: formação de compostos voláteis e vazamentos na célula que impedem a coleta de todo CO₂ produzido.

Análises complementares de carbono total e de carbono orgânico não purgável apresentam resultados idênticos, o que sugere a não-formação de compostos voláteis no decorrer da degradação. Quanto aos problemas de coleta de CO₂, é difícil avaliar a vedação do sistema, em razão de sua complexidade (célula tipo filtro-prensa, solução em fluxo, frasco coletor e alta pressão promovida pelo intenso desprendimento de oxigênio), e transportar esse gás de modo eficiente até o frasco coletor contendo solução de NaOH.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.2.7 - Análises de íons cloreto

A **Figura 55** mostra a porcentagem de formação de íons cloreto após o término das eletrólises de 4-CF para as diferentes composições e métodos investigados.

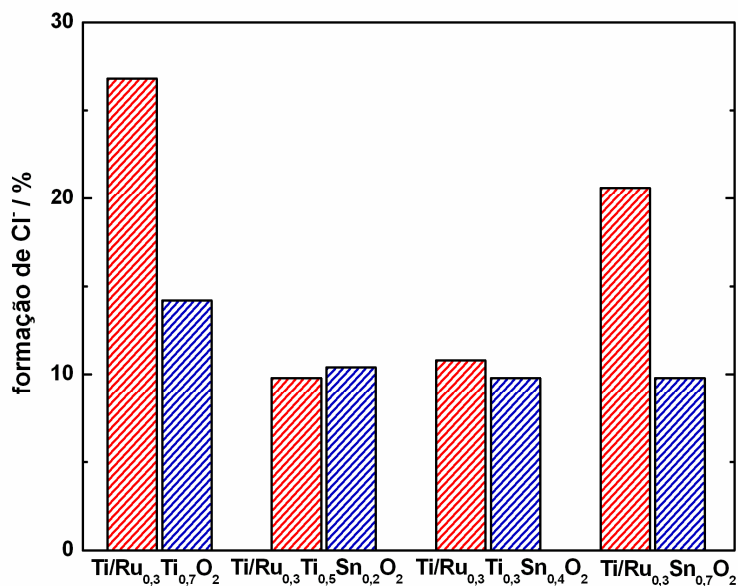


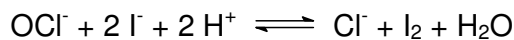
Figura 55. Porcentagem de formação de íons cloreto após 6 h de eletrólises de 4-CF para eletrodos preparados por: (—) MT/ISO e (—) MPP ($A = 14 \text{ cm}^2$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$, $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{4-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$).

A porcentagem de íons cloreto na solução após o término das eletrólises é relativamente baixa para todos os eletrodos investigados ($< 30\%$), considerando-se a concentração do poluente de partida e os subprodutos clorados. No entanto, a quantidade de Cl^- em solução é mais significativa quando se empregam eletrodos binários preparados por MT/ISO na degradação de 4-CF. Provavelmente isso ocorre em virtude destes ânodos apresentarem atividade bastante apropriada para degradação dos subprodutos clorados.

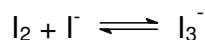
Além disso, de acordo com a literatura, íons cloreto podem ser oxidados formando hipoclorito (OCl^-) [13,24,37]. Desta forma, foram realizados testes qualitativos para investigar a formação de OCl^- nas soluções após o término das

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

eletrólises. O teste consiste em adicionar uma solução de iodeto de potássio à solução analisada promovendo a seguinte reação [150]:



na presença de excesso de íons iodeto:



Este teste é muito mais sensível quando se emprega amido como indicador colorimétrico.

Dada a intensa coloração azul das soluções analisadas, atesta-se a formação de hipoclorito no decorrer da degradação de 4-CF.

Portanto, constata-se que a atividade dos eletrodos para liberação de íons cloreto em solução é baixa por causa principalmente da formação de hipoclorito, além da formação dos subprodutos clorados. Não se pode descartar também o desprendimento de Cl_2 diante do potencial que o sistema atinge ($E > 1,4 \text{ V vs. ECS}$).

4.4.2.8 - Testes bacteriológicos de toxicidade

Para realização dos testes de toxicidade, foram avaliadas duas linhagens da bactéria *E. coli*. Entretanto, o poluente investigado neste trabalho apresenta atividade bactericida somente para a ATCC 25922.

Ensaio preliminares foram realizados para avaliar a influência do eletrólito de suporte e da solução inicial de 4-CF sobre a atividade das bactérias para formação de colônias, como mostra a **Figura 56**.

Para a solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, empregada como eletrólito de suporte nas soluções de 4-CF, a porcentagem de UFC é de cerca de 10%. Isso mostra que este eletrólito inibe significativamente a atividade da bactéria para formação de colônias. Diante deste resultado, ensaios foram realizados utilizando-se uma solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados mostram que a diluição do eletrólito de suporte torna o meio bastante adequado para a formação de colônias (UFC = 100%). Desse modo, as eletrólises foram repetidas empregando-se a solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

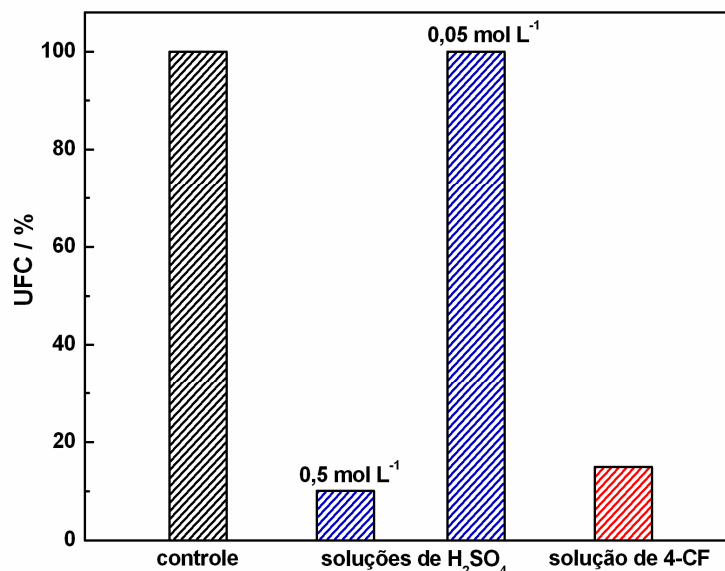


Figura 56. Porcentagem de unidades formadoras de colônias (UFC) em: (—) soluções do eletrólito de suporte e (—) solução de 4-CF preparada a partir de solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ ([4-CF]_i = 5 mmol L⁻¹, *E. coli* ATCC 25922, 4,5 × 10⁷ células por mL). Controle experimental: solução tampão de fosfato de sódio 0,01 mol L⁻¹.

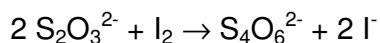
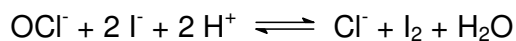
De acordo com análises prévias de CLAE, essa alteração não compromete a degradação do poluente de partida nem modifica a concentração dos subprodutos formados tornando possível, assim, a realização do teste de toxicidade.

Para a solução de 4-CF, preparada a partir da solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, a porcentagem de UFC é de cerca de 15%. Isso indica que quando a bactéria é incubada na solução de 4-CF não degradada sua atividade para a formação de colônias é significativamente reduzida. Este resultado mostra que a atividade bactericida do 4-clorofenol é relativamente alta diante da bactéria empregada no teste.

Para realização dos testes das soluções obtidas após o término das eletrólises, faz-se necessário eliminar o hipoclorito de ação bactericida que, conforme relatado anteriormente, se forma pela oxidação de íons cloreto durante a degradação de 4-CF. Isto foi feito por adição de iodeto de potássio às soluções analisadas. Os íons iodeto promovem a redução do OCl⁻ formando íons cloreto e iodo. Na sequência, adiciona-se

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

tiosulfato de sódio para promover a redução do iodo formado e impedir assim a regeneração do hipoclorito, de acordo com as seguintes reações simplificadas:



Ensaio de toxicidade realizados após a conversão do hipoclorito revelaram que as soluções tornam-se bastante adequadas para a formação de colônias (UFC = 100%) permitindo, finalmente, a realização dos testes de toxicidade, cujos resultados estão apresentados na **Figura 57**.

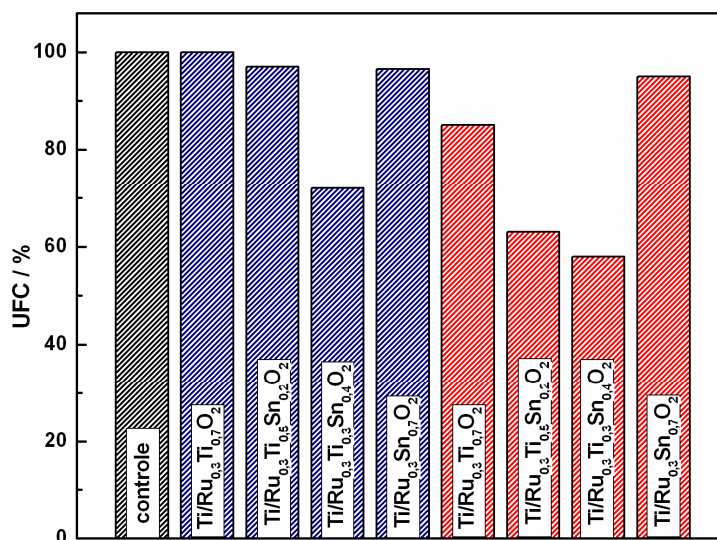


Figura 57. Porcentagem de unidades formadoras de colônias de acordo com a composição e o método de preparação: (—) MT/ISO e (—) MPP, dos eletrodos empregados na degradação de soluções de 4-CF ($[4\text{-CF}]_i = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, *E. coli* ATCC 25922 e $4,5 \times 10^7$ células por mL).

Para as soluções de 4-CF, a atividade da bactéria para formar colônias aumenta consideravelmente após as eletrólises, principalmente quando se empregam os eletrodos com maior capacidade de degradação dos compostos aromáticos.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Portanto, os testes bacteriológicos comprovam que os eletrodos binários preparados por MT/ISO são os mais apropriados para reduzir a toxicidade das soluções de 4-CF. Isso ocorre porque, de acordo com as análises por CLAE, esses eletrodos degradam com eficiência bastante adequada tanto o poluente de partida quanto os subprodutos aromáticos formados, sobretudo os clorados.

No entanto, é importante salientar que o teste de toxicidade empregado neste trabalho é relativo por se tratar de um ensaio com uma bactéria de linhagem específica.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, os métodos empregados na preparação de eletrodos de óxidos influenciam na morfologia e na composição dos recobrimentos bem como na distribuição dos metais, mas não afetam o tamanho dos cristalitos.

Durante a preparação dos eletrodos, o método tradicional que emprega precursores dissolvidos em solução de HCl 1:1 (v/v) proporciona perdas de SnO₂ que estão associadas com a reação redox: $2 \text{Ru}^{4+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Ru}^{3+} + \text{Sn}^{4+}$ e com a conseqüente formação da espécie volátil SnCl₄, que ocorrem na etapa de dissolução do precursor metálico hidratado. Apesar das características distintas que propiciam, MT/ISO e MPP são adequados para o preparo desses eletrodos, pois evitam perdas dos componentes e proporcionam recobrimentos de estabilidade eletroquímica bastante apropriada frente às condições drásticas de eletrólise, viabilizando assim a aplicação destes eletrodos na degradação de poluentes orgânicos.

A eletroquímica superficial dos eletrodos é governada predominantemente pela transição no estado sólido do par redox Ru (III) / Ru (IV), independente do método de preparação e do meio investigado.

Nos estudos de caracterização na presença de 4-CF, a superfície dos eletrodos é rapidamente desativada por causa da adsorção de subprodutos, intermediários e/ou filme polimérico formados pela oxidação do poluente de partida. Porém, o procedimento cronopotenciométrico empregado para limpeza eletroquímica é bastante adequado visto que propicia a reativação total dos sítios ativos.

Apesar das diferenças observadas no decorrer das eletrólises, todos os eletrodos investigados neste trabalho são muito promissores para a degradação eletroquímica de poluentes orgânicos, pois apresentam excelente atividade para o consumo de 4-CF.

Independente da composição e do método de preparação do eletrodo, os subprodutos formados na eletrooxidação de 4-clorofenol são: hidroquinona, benzoquinona, cloro-hidroquinona e 4-clorocatecol; além dos ácidos oxálico, maleico, málico, succínico e malônico.

5 - CONCLUSÕES

A mineralização completa do poluente não pôde ser atingida nas condições empregadas em virtude das diversas etapas envolvidas no mecanismo de oxidação, de complicações cinéticas, da formação de intermediários de difícil degradação e da competição entre a oxidação de 4-CF e a RDO. No entanto, a toxicidade das soluções após o término das eletrólises diminuiu consideravelmente, visto que tanto o composto orgânico de partida quanto os subprodutos aromáticos formados são degradados com excelente eficiência, sobretudo quando se utilizam ânodos preparados por MT/ISO.

Portanto, MT/ISO combina eficiência bastante apropriada para a degradação eletroquímica de 4-clorofenol e estabilidade dos recobrimentos com facilidade, rapidez e menor custo de preparação.

ESTUDOS FUTUROS

- Degradação eletroquímica de 4-clorofenol em meio básico, para avaliar a influência do pH na oxidação deste composto e nos subprodutos formados.
- Degradação eletroquímica de outros compostos clorofenólicos como 2,4-diclorofenol e pentaclorofenol, para investigar o efeito da posição dos átomos de cloro e do grau de cloração da molécula.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOZETO, A. A.; JARDIM, J. R.; GUIMARÃES, J. R. Curso de qualidade de águas interiores. Departamento de química. Ribeirão Preto. 1998.
2. MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. 6ª ed. CRC Press. New York. 1994. 811 p.
3. REEVE, R. N. **Environmental Analysis**. John Wiley & Sons. New York. 1994. 263 p.
4. SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A. **Indústria de processos químicos**. 4ª ed. Editora Guanabara. Tradução: Horácio Macedo. Rio de Janeiro. 1977. 717 p.
5. COLLINS, T. J.; WALTER, C. Pequenas moléculas verdes. **Scientific American Brasil**. Ano 4, v. 48, p.66-73, 2006.
6. MANAHAN, S. E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2ª ed. CRC Press. New York. 2001. 1003 p.
7. CZAPLICKA, M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment. **Sci. Total Environ.** v. 322, p.21-39, 2004.
8. SERPONE, N.; TEXIER, I., EMELINE, A. V.; PICHAT, P.; HIDAKA, H.; ZHAO, J. Post-irradiation effect and reductive dechlorination of chlorophenols at oxygen-free TiO₂/water interfaces in the presence of prominent hole scavengers. **J. Photochem. Photobiol., A**. v. 136, p.145-155, 2000.
9. BENITEZ, F. J.; BELTRAN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L.; RUBIO, F. J. Contribution of free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced oxidation processes. **Chemosphere**. v. 41, p.1271-1277, 2000.
10. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quím. Nova**. v. 23, p.504-512, 2000.
11. SNYDER, C. H. **The extraordinary chemistry of ordinary things**. 3ª ed. John Wiley & Sons. New York. 1998. 263 p.
12. BRASIL. Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.
13. COMNINELLIS, Ch.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **J. Appl. Electrochem.** v. 25, p.23-28, 1995.
14. DE ANGELIS, D. F.; CORSO, C. R.; BIDOIA, E. D., MORAES, P. B.; DOMINGOS, R.; ROCHA-FILHO, R. C. Eletrólise de resíduos poluidores. I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Quím. Nova**. v. 21, p.20-24. 1998.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

15. ZOUARI, H.; LABAT, M.; SAYADI, S. Degradation of 4-chlorophenol by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* in free and immobilized cultures. **Bioresour. Technol.** v. 84, p.145-150, 2002.
16. STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Res.** v. 29, p.467-472, 1995.
17. KAMENEV, S.; KALLAS, J.; MUNTER, R.; TRAPIDO, M. Chemical oxidation of biologically treated phenolic effluents. **Waste Manage.** v. 15, p.203-208, 1995.
18. GRAHAM, N.; JIANG, C. C.; LI, X. Z.; JIANG, J. Q.; MA, J. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. **Chemosphere.** v. 56, p.949-956, 2004.
19. RAJESHWAR, K.; IBBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environmental. **J. Appl. Electrochem.** v. 24, p.1077-1091, 1994.
20. RAJESHWAR, K.; IBBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry.** Academic Press. London. 1996. 776 p.
21. SAVALL, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. **Chimia.** v. 49, p.23-27, 1995.
22. JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochim. Acta.** v. 45, p.2575-2594, 2000.
23. PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. **Water Res.** v. 34, p.2601-2605, 2000.
24. AZZAM, M. O.; AL-TARAZI, M.; TAHBOUB, Y. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution. **J. Hazard. Mater.** B75, p.99-113, 2000.
25. KÖTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I. Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. **J. Appl. Electrochem.** v. 21, p.14-20, 1991.
26. COMNINELLIS, Ch.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **J. Chim. Phys.** v. 93, p.673-679, 1996.
27. FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, Ch. Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. **Curr. Top. Electrochem.** v. 5, p.71-91, 1997.
28. POLCARO, M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M., On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. **J. Appl. Electrochem.** v. 29, p.147-151, 1999.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

29. PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 13, p.60-65, 2002.
30. URETA-ZANARTU, M. S.; BUSTOS, P.; DIEZ, M. C.; MORA, M. L.; GUTIERREZ, C. Electro-oxidation of chlorophenols at a gold electrode. **Electrochim. Acta.** v. 46, p.2545-2551, 2001.
31. TORRES, R. A.; TORRES, W.; PERINGER, P.; PULGARIN, C. Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationship assessment. **Chemosphere.** v. 50, p.97-104, 2003.
32. INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A.; COMNINELLIS, Ch. Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. **Electrochim. Acta.** v. 46, p.3573-3578, 2001.
33. PANIZZA, M.; MICHAUD, P. A.; CERISOLA, G.; COMNINELLIS, Ch. Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. **Electrochem. Commun.** v. 3, p.336-339, 2001.
34. TERASHIMA, C.; RAO, T. N.; SARADA, B. V.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Electrochemical oxidation of chlorophenols at a boron-doped diamond electrode and their determination by high-performance liquid chromatography with amperometric detection. **Anal. Chem.** v. 74, p.895-902, 2002.
35. CODOGNOTO, L.; SUFFREDINI, H. B.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Low potential electrochemical removal of pentachlorophenol on different electrode materials. In: 54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. 2003. São Pedro/SP. International Society of Electrochemistry. p.192. Anais.
36. MORÃO, A.; LOPES, A.; AMORIM, M. T. P.; GONÇALVES, I. C. Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Electrochim. Acta.** v. 49, p.1587-1595, 2004.
37. CAÑIZARES, P.; GARCÍA-GÓMES, J.; SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part II. Influence of waste characteristics and operating conditions. **J. Appl. Electrochem.** v. 34, p.87-94, 2004.
38. PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. Determinação voltamétrica do 4-clorofenol sobre os eletrodos de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. **Quím. Nova.** v. 26, p.844-849, 2003.
39. SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V. A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Quím. Nova.** v. 27, p.790-797, 2004.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

40. ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. **Adv. Environ. Res.** v. 4, p.233-244, 2000.
41. OTURAN, M. A.; PEIROTEN, J.; CHARTRIN, P.; ACHER, A. J. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. **Environ. Sci. Technol.** v. 34, p.3474-3479, 2000.
42. PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. **Water Res.** v. 35, p.3987-3992, 2001.
43. SAULEDA, R.; BRILLAS, E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. **Appl. Catal., B.** v. 29, p.135-145, 2001.
44. PANDIYAN, T.; RIVAS, O. M.; MARTÍNEZ, J. O.; AMEZCUA, G. B.; MARTÍNEZ-CARRILLO, M. A. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. **J. Photochem. Photobiol., A.** v. 146, p.149-155, 2002.
45. ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quím. Nova.** v 27, p.818-824, 2004.
46. POOLE, A. J. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. **Water Res.** v. 38, p.3458-3464, 2004.
47. AI, Z.; YANG, P.; LU, X. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. **Chemosphere.** v 60, p.824-827, 2005.
48. GIMENO, O.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J. Phenol and substituted phenols AOPs remediation. **J. Hazard. Mater.** v. B119, p.99-108, 2005.
49. NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Sol. Energy.** v 79, p.384-392, 2005.
50. RAJA, P.; BOZZI, A.; JARDIM, W. F.; MASCOLO, G.; RENGANATHAN, R.; KIWI, J. Reductive/oxidative treatment with superior performance relative to oxidative treatment during the degradation of 4-chlorophenol. **Appl. Catal., B.** v 59, p.249-257, 2005.
51. WANG, R.; CHEN, C.-L.; GRATZL, J. S. Dechlorination of chlorophenols found in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation processes. **Biores. Technol.** v. 96, p.897-906, 2005.
52. PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Quím. Nova.** v. 28, p.130-136, 2005.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

53. PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R. Photoelectrochemical degradation of lignin. **J. Appl. Electrochem.** v. 30, p.953-958, 2000.
54. PELEGRINI, R.; FREIRE, R. S.; DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach kraft mill effluent. **Environ. Sci. Techn.** v. 35, p.2849-2853, 2001.
55. CAÑIZARES, P.; LOBATO, J.; GARCIA-GOMES, J. SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Combined adsorption and electrochemical processes for the treatment of acidic aqueous phenol wastes. **J. Appl. Electrochem.** v. 34, p.111-117, 2004.
56. BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Quím. Nova.** v. 25, p.477-482, 2002.
57. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochim. Acta.** v. 45, p 2377-2385, 2000.
58. TRASATTI, S.; LODI, G. In: TRASATTI, S. (Ed) **Electrodes of Conductive Metallic Oxides.** Part A and B, Elsevier. Amsterdam, 1980-1981.
59. BEER, H. B. Electrolysis electrode with platinum oxide by oxidation of metal layer, direct deposition or salt conversion. **Brit. Patent** 1, 147, 442, 1965.
60. BEER, H. B. Electrode for use in electrolytic process. **Brit. Patent** 1, 195, 871, 1967.
61. TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochim. Acta.** v. 36, p.225-241, 1991.
62. GALIZZIOLI, D; TANTARDINI, F; TRASATTI, S, Ruthenium dioxide: A new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. **J. Appl. Electrochem.** v. 4, p.57-67, 1974.
63. BURKE, L. D.; MURPHY, O. J. The electrochemical behaviour of RuO₂-based mixed-oxide anodes in base. **J. Electroanal. Chem.** v. 109, p.199-212, 1980.
64. LODI, G.; SIVIERI, E.; DE BATTISTI, A.; TRASATTI, S. Ruthenium dioxide-based film electrodes. III. Effect of composition and surface morphology on oxygen evolution in acid solutions. **J. Appl. Electrochem.** v. 8, p.135-143, 1978.
65. PRAKASH, J.; JOACHIN, H. Electrocatalytic activity of ruthenium for oxygen reduction in alkaline solution. **Electrochim. Acta.** v. 45, p.2289-2296, 2000.
66. KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochim. Acta.** v. 31, p.1311-1316, 1986.
67. BURKE, L. D.; MCCARTHY, M. Oxygen gas evolution at, and deterioration of RuO₂/ZrO₂-coated titanium anodes at elevated temperature in strong base. **Electrochim. Acta.** v. 29, p.211-216, 1984.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

68. BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Effect of composition on the electrocatalytic activity of the ternary oxide $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$. **J. Electrochem. Soc.** v. 137, p.3784-3789, 1990.
69. LIN, S. M.; WEN, T. C. A mixture design approach to the service life and the oxygen evolving catalytic activity of Ru-Sn-Ti ternary oxide coated electrodes. **J. Appl. Electrochem.** v. 23, p.487-494, 1993.
70. LASSALI, T. A. F.; BULHÕES, L. O. S.; ABEID, L. M. C.; BOODTS, J. F. C. Surface characterization of thermally prepared, Ti-supported, Ir-based electrocatalysts containing Ti and Sn. **J. Electrochem. Soc.** v. 144, p.3348-3354, 1997.
71. FORTI, J. C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R. Characterisation of DSA[®]-type coatings with nominal composition $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor. **Electrochim. Acta.** v. 47, p.913-920, 2001.
72. ALVES, P. D. P.; SPAGNOL, M.; TREMILOSI-FILHO, G.; DE ANDRADE, A. R. Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 15, p.626-634, 2004.
73. COMNINELLIS, Ch.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes. **J. Appl. Electrochem.** v. 23, p.108-112, 1993.
74. HITCHMAN, M. L.; TIAN, F. Studies of TiO_2 thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. **J. Electroanal. Chem.** v. 538, p.165-172, 2002.
75. COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. **J. Appl. Electrochem.** v. 21, p.136-142, 1991.
76. PECHINI, M. P.; ADAMS, N. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coated method using the same to form a capacitor. **US Patent** 3, 330, 697, p.1-6, 1967.
77. RODRIGUES, E. C. P. E; OLIVI, P. Preparation and characterization of Sb-doped SnO_2 films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. **J. Phys. Chem.** v. 64, p.1105-1112, 2003.
78. LIU, W.; FARRINGTON, G. C.; CHAPUT, F.; DUNN, B. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn_2O_4 cathode materials prepared by the Pechini process. **J. Electrochem. Soc.** v. 143, p. 879-884, 1996.
79. OLIVI, P.; PEREIRA, E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; BULHÕES, L. O. S. Preparation and characterization of a dip-coated SnO_2 film for transparent electrodes for transmissive electrochromic devices. **J. Electrochem. Soc.** v. 140, p.L81-L82, 1993.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

80. OLIVEIRA-SOUZA, A.; DA SILVA, M. A. S.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A.; DE LIMA-NETO, P. Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti/IrO₂-coated electrodes. **Electrochim. Acta.** v. 45, p.4467-4473, 2000.
81. IWAKURA, C.; SAKAMOTO, K. Effect of active layer composition on the service life of (SnO₂ and RuO₂)-coated Ti electrodes in sulfuric acid solution. **J. Electrochem. Soc.** v. 132, p.2420-2423, 1985.
82. VERCESI, G. P.; ROLEWICZ, J.; COMNINELLIS, Ch.; HINDEN, J. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes – choice of base-metal. **Thermochim. Acta.** v. 176, p.31-34, 1991.
83. DE PAULI, C. P.; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of IrO₂-SnO₂ mixed oxide electrocatalysis. **J. Electroanal. Chem.** v. 396, p.161-168, 1995.
84. KIM, I.-H.; KIM, K.-B. Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors. **Electrochem. Solid-State Lett.** v. 4, p.A62-64, 2001.
85. ZHENG, J. P. Ruthenium oxide-carbon composite electrodes for electrochemical capacitors. **Electrochem. Solid-State Lett.** v. 2, p.359-361, 1999.
86. TRASATTI, S. Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis. **Int. J. Hydrogen. Energy.** v 20, p.835-844, 1995.
87. KINOSHITA, E.; INGMAN, F.; EDWALL, G.; GLAB, S. An examination of the palladium-palladium oxide system and its utility for pH-sensing electrode. **Electrochim. Acta.** v. 31, p.29-38, 1986.
88. SANTOS, A. L. Investigação das propriedades eletroquímicas de eletrodos de Sn_(1-x)Ru_xO₂: Aplicação para a eletrooxidação de benzoquinona. Ribeirão Preto, 2003. 105p. Dissertação de mestrado. Departamento de Química -FFCLRP. Universidade de São Paulo.
89. JOHNSON, S. K.; HOUK, L. L.; FENG, J.; HOUK, R. S.; JOHNSON, D. C. Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry. **Environ. Sci. Technol.** v. 33, p.2638-2644, 1999.
90. HIRVONEN, A.; TRAPIDO, M.; HENTUNEN, J.; TARHANEN, J. Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution. **Chemosphere.** v. 41, p.1211-1218, 2000.
91. EZERSKIS, Z.; JUSYS, Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline. Part I: Cyclic voltammetry study. **J. Appl. Electrochem.** v. 31, p.1117-1124, 2001.
92. MCCARLEY, R. L. Characterization of molecular films on electrode surfaces formed by the electropolymerization of phenols. **J. Electrochem. Soc.** v. 137, p.C218-C220, 1990.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

93. MENGOLI, G.; MUSIANI, M. M. Protective coatings on iron by anodic oxidation of phenols in oxalic acid medium. **Electrochim. Acta.** v. 31, p.201-210, 1986.
94. MENGOLI, G.; MUSIANI, M. M. Phenol electropolymerization: a straight route from monomers to polymer coatings. **Prog. Org. Coat.** v. 24, p.237-251, 1994.
95. EZERSKIS, Z.; JUSYS, Z. Electropolymerization of chlorinated phenols on a Pt electrode in alkaline. Part IV: A gas chromatography mass spectrometry study. **J. Appl. Electrochem.** v. 32, p.543-550, 2002.
96. COMNINELLIS, Ch. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment. **Electrochim. Acta.** v. 39, p.1857-1862, 1994.
97. BINDELL, J. B. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS JR, C. A.; WILSON, S. (Ed). Scanning Electron Microscopy. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films.** Butterworth-Heinemann. Boston. p.70-84, 1992.
98. BRETT, A. M.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica. Princípios, métodos e aplicações.** Oxford University Press. New York. p.277-309, 1993.
99. KESTENBACH, H. J.; BOTTA FILHO, W. J. **Microscopia eletrônica: transmissão e varredura.** Associação Brasileira de Metais. São Paulo, 1994. 104 p.
100. ATKINS, P. W.; JONES, L. L. **Princípios de Química.** Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução: Ignez Caracelli *et al.* Bookman. Porto Alegre. 2001. p.337.
101. NANNI, L.; POLIZZI, S.; BENEDETTI, A.; DE BATISTTI, A. Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO₂-SnO₂ thin films. **J. Electrochem. Soc.** v. 146, p.220-225, 1999.
102. ITO, M.; MURAKAMI, Y.; KAJI, H.; OHKAWAUCHI, H.; YAHIKOZAWA, K; TAKASU, Y. Preparation of ultrafine RuO₂-SnO₂ binary oxide particles by a sol-gel process. **J. Electrochem. Soc.** v. 141, p.1243-1245, 1994.
103. MURAKAMI, Y.; ITO, M.; KAJI, H.; TAKASU, Y. Surface characterization of ruthenium-titanium oxide electrodes. **Appl. Surf. Sci.** v 121/122, p.314-318, 1997.
104. COMNINELLIS, Ch.; VERCESI, G. P. Characterization of DSA[®]-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. **J. Appl. Electrochem.** v. 21, p.335-345, 1991.
105. BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern electrochemistry. Fundamentals of electrodicts.** 2^a ed. v. 2A. Kluwer Academic Publishers. New York. 2000.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

106. TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica. Princípios e aplicações**. 2^a ed. Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005. 220 p.
107. GARAVAGLIA, R.; MARI, C. M.; TRASATTI, S. Physicochemical characterization of Co₃O₄ prepared by thermal decomposition. II: Response to solution pH. **Surf. Technol.** v. 23, p.41-47, 1984.
108. ZANTA, C. P. L. S.; DE ANDRADE, A. R.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical behaviour of olefins: oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes. **J. Appl. Electrochem.** v. 30, p.467-474, 2000.
109. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5^a ed. Tradução: Ignez Caracelli *et al.* Bookman. Porto Alegre. 2002. 836 p.
110. HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5^a ed. LTC. Rio de Janeiro. 2001. 862 p.
111. VOGEL, F.; HARF, J.; HUG, A.; VON HOHR, P. R. The mean oxidation number of carbon (MOC) - a useful concept for describing oxidation processes. **Water Res.** v. 34, p. 2689-2702, 2000.
112. DE FARIA, L. A. Propriedades eletrocatalíticas e superficiais do sistema RuO₂ + TiO₂ + CeO₂: reações de desprendimento de Cl₂ e O₂. São Carlos, 1993. 207p. Tese (doutorado). Departamento de Físico-Química - IFQSC. Universidade de São Paulo.
113. Handbook of Chemistry and Physics. 55th ed. Cleveland, Ohio. CRC Press. 1974-75.
114. BESSO, M. M. Tin salts of citric acid and method of preparation. **US Patent** 3, 213, 120, 1965.
115. CULLITY, B. D. Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing Company. Philippines. 1978. 555 p.
116. CAÑIZARES, P.; GARCIA-GOMES, J. SÁEZ, C.; RODRIGO, M. A. Electrochemical oxidation of several chlorophenols on diamond electrodes: Part I. Reaction mechanism. **J. Appl. Electrochem.** v. 33, p.917-927, 2003.
117. FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T.; NETO, G. O. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. **Quím. Nova.** v. 24, p.120-130, 2001.
118. WALKER, J. D. Effects of chemicals on microorganisms. **J. Water Pollu. Control. Fed.** v. 60, p.1106-1121, 1988.
119. JARDIM, W. F.; PASQUINI, C.; GUIMARÃES, J. R.; DE FARIA, L. C. Short-term toxicity test using *Escherichia coli*: monitoring CO₂ production by flow injection analysis. **Water Res.** v. 24, p.351-354, 1990.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

120. PÁRAMO, L.; LOMONTE, B.; PIZARRO-CERDÁ, J.; BENGOCHEA, J. A.; GORVEL, J. P.; MORENO, P. Bactericidal activity of Lys49 and Asp49 myotoxic phospholipases A₂ from *Bothrops asper* snake venom. Synthetic Lys49 myotoxin II-(115-129)-peptide identifies its bactericidal region. **Eur. J. Biochem.** v. 253, p.452-461, 1998.
121. ITO, M.; MURAKAMI, Y.; KAJI, H.; YAHIKOZAWA, K.; TAKASU, Y. Surface characterization of RuO₂-SnO₂ coated titanium electrodes. **J. Electrochem. Soc.** v. 143, p. 32-36, 1996.
122. TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol-gel and conventional routes. **Mater. Lett.** v 53, p.339-345,1992.
123. Teruel, F. S. Investigação da degradação eletroquímica do EDTA e do complexo Cu-EDTA em eletrodos óxidos de Ru, Sn e/ou Ti. Ribeirão Preto, 2004. 94p. Tese (Doutorado). Departamento de Química-FFCLRP. Universidade de São Paulo.
124. TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained polymeric precursor method. **Electrochim. Acta.** v 44, p.4507-4513,1999.
125. DA SILVA, L. A.; ALVES, V. A.; DA SILVA, M. A. P.; TRASATTI, S.; BOODTS, J. F. C. Morphological, chemical, and electrochemical properties of Ti/(TiO₂ + IrO₂) electrodes. **Can. J. Chem.** v. 75, p.1483-1493, 1997.
126. ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. **Quím. Nova.** v. 27, p.866-872, 2004.
127. WEST, A. R. **Basic solid state chemistry.** John Wiley & Sons. Chichester. 1988.415 p
128. MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; DE BATTISTI, A.; Benedetti, A.; YAMASHITA, H.; VASQUEZ, J. L. Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 2. XRD and EXAFS characterization. **J. Phys. Chem., B.** v. 108, p.5044-5050, 2004.
129. BASOLO, F.; JOHNSON, R. **Coordination chemistry.** W. A. Benjamin. Califórnia. 1964. 180 p.
130. JORGENSEN, C. K. Complexes of the 4d and 5d groups. II. Crystal field and electron transfer spectra of ruthenium (II) and (III), iridium (IV) and platinum (IV). **Acta Chem. Scand.** v. 10, p.518-534, 1956.
131. THOMPSON, M. S.; MEYER, T. J. Mechanisms of oxidation of 2-propanol by polypyridyl complexes of ruthenium (III) and ruthenium (IV). **J. Am. Chem. Soc.** v. 104, p.4106-4115, 1982.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

132. JAMES, B. R.; MCMILLAN, R. S. Convenient synthesis of potassium hexachlororuthenate (III), and potassium tetrachloromono(bipyridine) ruthenato (III) and analogous mono(phenanthroline) complex. **Inorg. Nucl. Chem. Lett.** v. 11, p.837-839, 1975.
133. POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution.** 2^a ed. National Association of Corrosion Engineers, Texas. 1974.
134. ONUCHUKWU, A. I.; TRASATTI, S. Effect of substitution of SnO₂ for TiO₂ on the surface and electrocatalytic properties of RuO₂ + TiO₂ electrodes. **J. Appl. Electrochem.** v. 21, p.858-862, 1991.
135. ANGELINETTA, C.; TRASATTI, S.; ATANASOSKA, Lj. D.; ATANASOSKI, R. T. Surface properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes. **J. Electroanal. Chem.** v. 214, p.535-546, 1986.
136. SHIEH, D. T.; HWANG, B. J. Morphology and electrochemical activity of Ru-Ti-Sn ternary-oxide electrodes in 1 M NaCl solution **Electrochim. Acta.** v. 38, p.2239-2246, 1993.
137. PELEGRINO, R. R. L.; VICENTIN, L. C.; DE ANDRADE, A. R.; BERTAZZOLI, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA[®] type oxide electrodes. **Electrochem. Commun.** v. 4, p.139-142, 2002.
138. MUSIANI, M.; FURLANETTO, F.; BERTONCELLO, R. Electrodeposited PbO₂ + RuO₂: a composite anode for oxygen evolution from sulphuric acid solution. **J. Electroanal. Chem.** v. 465, p.160-167, 1999.
139. LASSALI, T. A. F.; BOODTS, J. F. C.; BULHÕES, L. O. S. Faradaic impedance investigation of the deactivation mechanism of Ir-based ceramic oxides containing TiO₂ and SnO₂. **J. Appl. Electrochem.** v. 30, p.625-634, 2000.
140. RIBEIRO, J.; DE ANDRADE, A. R.; BENTO, C. A. S.; TREMILIOSI-FILHO, G. Surface morphology and chemical composition of thermally prepared (RuO₂)_x(Ta₂O₅)_y/Ti coatings. **Acta Microscópica.** v. 12, p.115-119, 2003.
141. TILAK, B. V.; BIRSS, V. I.; WANG, J.; CHEN, C. P.; RANGARAJAN, S. K. Deactivation of thermally formed Ru/Ti oxide electrodes - An AC impedance characterization study. **J. Electrochem. Soc.** v. 148, p.D112-D120, 2001.
142. GATRELL, M.; KIRK, D. W. A Fourier transform infrared spectroscopy study of the passive film produced during aqueous acidic phenol electrooxidation **J. Electrochem. Soc.** v. 139, p.2736-2744, 1992.
143. GATRELL, M.; KIRK, D. W. A study of electrode passivation during aqueous phenol electrolysis. **J. Electrochem. Soc.** v. 140, p.903-911, 1993.
144. BOUDENNE, J. L.; CERCLIER, O.; BIANCO, P. Voltammetric studies of the behavior of carbon black during phenol oxidation on Ti/Pt electrodes. **J. Electrochem. Soc.** v. 145, p.2763-2768, 1998.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

145. COMNINELLIS, Ch.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment. **J. Appl. Electrochem.** v. 21, p.703-708, 1991.
146. CESTAROLLI, D. T. Oxidação do fenol em eletrodos de $Ti/Ru_{0,3}Pb_{(0,7-x)}Ti_xO_y$: reatividade e seletividade. Ribeirão Preto, 2004. 97p. Tese (Doutorado). Departamento de Química-FFCLRP. Universidade de São Paulo.
147. MOONSIRI, M.; RANGSUNVIGIT, P.; CHAVADEJ, S.; GULARI, E. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. **Chem. Eng. J.** v. 97, p. 241-248, 2004.
148. FENG, Y. J.; LI, X. Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. **Water Res.** v. 37, p.2399-2407, 2003.
149. AZZAM, M. O.; AL-TARAZI, M.; TAHBOUB, Y. Effect of counter electrode material on anodic destruction of 4-Cl phenol solution. **Trans. IChemE.** B77, p.219-226, 1999.
150. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel. Análise química quantitativa.** 6^a ed. LTC. Rio de Janeiro. 2002. 462p.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)