

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**INFLUÊNCIA DA MASSA DE ÓXIDOS DEPOSITADA NA EFICIÊNCIA  
CATALÍTICA DE ELETRODOS DE RUTÊNIO SINTETIZADOS PELO MÉTODO  
DO LÍQUIDO IÔNICO**

Autor: Aline Resende Dória

Orientadores: Profa. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

INFLUÊNCIA DA MASSA DE ÓXIDOS DEPOSITADA NA EFICIÊNCIA CATALÍTICA DE ELETRODOS DE RUTÊNIO SINTETIZADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO

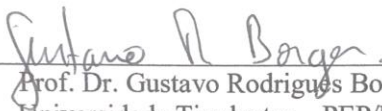
Aline Resende Dória

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

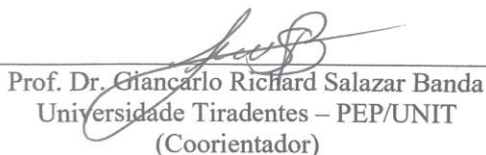
Aprovada por:



Dra. Vanessa Moura Vasconcelos  
Universidade de São Paulo – USP  
(Membro externo)



Prof. Dr. Gustavo Rodrigues Borges  
Universidade Tiradentes – PEP/UNIT  
(Membro interno)



Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda  
Universidade Tiradentes – PEP/UNIT  
(Coorientador)



Prof. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz  
Universidade Tiradentes – PEP/UNIT  
(Orientadora)

ARACAJU, SE - BRASIL  
FEVEREIRO DE 2019

---

D696i Dória, Aline Resende  
Influência da massa de óxidos depositada na eficiência catalítica de eletrodos de rutênio sintetizados pelo método do líquido iônico / Aline Resende Dória; orientação de Profa. Dra. Katlin Ivon Barrios Equiluz e Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju: UNIT, 2019.

67 f. il ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019

1. Oxidação eletroquímica 2. Ânodos dimensionalmente estáveis. 3. Decomposição térmica 4. Líquido iônico I. Dória, Aline Resende. II. Equiluz, Katlin Ivon. Barrios (orient.). III. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

---

CDU: 628.1

*“Eu sou parte de uma equipe. Então, quando venço, não sou eu apenas quem vence. De certa forma, termino o trabalho de um grupo enorme de pessoas.”*

*Ayrton Senna*

## *Agradecimentos*

Neste momento eu não quero pedir nada, somente agradecer, porque eu já pedi tanto e tanta coisa me foi dada. Começo meus agradecimentos por DEUS, já que Ele me permitiu ter pessoas tão especiais ao meu lado, sem as quais não teria dado conta!

Aos meus pais, obrigada pelo amor incondicional! Sinto-me orgulhosa e privilegiada por ter pais tão dedicados, carinhosos e incentivadores. Ainda não descobri o que eu fiz para merecer tanto, vocês sempre me apoiaram nas minhas decisões, mesmo naquelas que menos compreendiam. Sei que durante todos esses anos fizeram inúmeros sacrifícios para que eu pudesse, hoje, estar aqui, a vocês minha eterna gratidão.

Às minhas irmãs (Analice, Amanda e Marina) e cunhado (Paulo Tojal), sempre ao meu lado, me incentivando e me fazendo acreditar que posso mais que imagino. Obrigada pelo companheirismo, apoio, alegria e amor. Obrigada por ter feito do meu sonho o nosso sonho, por vibrar comigo a cada conquista! Também tenho muito orgulho de vocês e das pessoas que estamos nos tornando!

Ao meu namorado – Bruno – por compreender cada momento de ausência, por me encorajar em cada momento de fraqueza e, especialmente, acreditar mais em mim do que eu! Obrigada por me mostrar diariamente que sou capaz. Agradeço também a toda sua família, pelo carinho e amor que sempre me deram todos esses anos. Sou muito grata a vocês!

A meus tios, tias, primos, primas, avós e, especialmente, meus afilhados, que vibraram comigo, desde a aprovação na seleção do mestrado, e sempre fizeram “propaganda” positiva a meu respeito. Obrigada pela força!

Aos meus colegas de mestrado, por ouvir e compartilhar das crises de palpitação, nervosismo e chique.

Agradecimento especial ao meu laboratório, melhor dizendo, minha segunda família. Durante esse período do mestrado eu entendi o real motivo de sermos uma família, a Família LEN, nesta família eu fui acolhida, protegida e aconselhada. Agradeço aos meus orientadores, Professora Katlin e Professor Giancarlo pela orientação e, principalmente, pela dedicação e

paciência disponibilizada desde a iniciação científica. Durante o período de iniciação científica pude contar com pessoas que foram peças fundamentais desde então, obrigada Carol, Janylle, Yasmim, Letícia, Fabien e Charlys. Aos técnicos, Samir, Thainã e Mariana. Aos alunos de mestrado, doutorado e pós-doutorado (Belle, Caio, Géssica, Débora, Edmundo, Dara, Marília, Danilo, Laura, Vanessa e Marcel) e também aos alunos de iniciação científica que eu pude acompanhar (Mariane, Antônio, Morgana e Rhackel) obrigada pelo estímulo, mesmo quando o cansaço e a insegurança pareciam me abater e, principalmente, o carinho de sempre. Sempre disponíveis e dispostos a ajudar, querendo que eu aproveitasse cada segundo dentro do mestrado para absorver algum tipo de conhecimento. Vocês me fizeram enxergar que existe mais que pesquisadores e resultados por trás de uma dissertação.

Um agradecimento especial a Milson e a Isabelle, vocês foram fundamentais durante esse período. Leram TODOS os meus trabalhos de congressos, seminários, artigos... me encorajaram a vencer minha insegurança, me consolaram quando parecia que não ia conseguir. Tenho uma admiração enorme por vocês!

Agradeço também aos professores do programa e aos professores da Universidade Federal de Sergipe que me auxiliaram com diversas análises.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## INFLUÊNCIA DA MASSA DE ÓXIDOS DEPOSITADA NA EFICIÊNCIA CATALÍTICA DE ELETRODOS DE RUTÊNIO SINTETIZADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO

Aline Resende Dória

O desenvolvimento de métodos de síntese rápidos e eficazes para a produção de eletrodos com elevada eficiência catalítica tem ganhado destaque na eletroquímica ambiental. Neste trabalho, estudou-se a síntese de ânodos de Ti/RuO<sub>2</sub> preparados pelo método de decomposição térmica de cloretos utilizando os líquidos iônicos (LIs) acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA) e hidrogenosulfato de metilimidazólio ((HMIM)HSO<sub>4</sub>) como solventes para as soluções precursoras. Os eletrodos sintetizados utilizando o LI 2HEAA apresentaram propriedades eletroquímicas e estabilidade superiores quando comparados aos produzidos com o LI (HMIM)HSO<sub>4</sub>, com carga voltamétrica 2,1 vezes maior, bem como menor resistência de transferência de carga e aproximadamente 15 h de tempo de vida útil acelerado - estabilidade 10 vezes maior quando comparado ao LI (HMIM)HSO<sub>4</sub>. Consequentemente, foi usado o LI 2HEAA para verificar a influência da massa de recobrimento dos filmes de óxido de rutênio (1,2, 2,2 e 3,2 mg cm<sup>-2</sup>) nas propriedades físicas, eletroquímicas e eletrocatalíticas dos ânodos de Ti/RuO<sub>2</sub> depositados. Além disso, esses ânodos foram comparados com o ânodo comercial (De Nora®) de mesma composição. Os resultados indicam que o aumento da massa da camada de RuO<sub>2</sub> diminui a carga voltamétrica dos ânodos e aumenta a resistência à transferência de carga de 11,2 ohm para o eletrodo de massa de 1,2 mg cm<sup>-2</sup> para 58,6 ohm o eletrodo de massa 3,2 mg cm<sup>-2</sup>. Os ânodos com maiores massas de recobrimento (2,2 e 3,2 mg cm<sup>-2</sup>) apresentaram maiores tempos de vida útil, respectivamente, 1,5 e 1,4 maiores, quando comparados ao eletrodo de 1,2 mg cm<sup>-2</sup>. Os ânodos com diferentes massas, incluindo o comercial, apresentaram elevada eficiência catalítica na degradação eletroquímica do corante Reativo Preto 5 (RP5), estimada por meio de análises de espectroscopia UV-Vis. Em 30 minutos de tratamento eletroquímico, todos os eletrodos conseguiram remover mais de 90% da cor do corante, sendo a cinética de descoloração mais rápida,  $k_{app} = 0,18 \text{ min}^{-1}$ , para o eletrodo com massa de 1,2 mg cm<sup>-2</sup>. Conclui-se que ânodos com baixas massas de recobrimento além de reduzirem o tempo e os custos do processo de síntese, foram promissores para a degradação eletroquímica do corante RP5, uma vez que promoveram uma rápida descoloração.

Palavras-chave: oxidação eletroquímica, ânodos dimensionalmente estáveis, decomposição térmica, líquido iônico.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## INFLUENCE OF OXIDE MASS DEPOSITED ON THE CATALYTIC EFFICIENCY OF RUTHENIUM ELECTRODES SYNTHESIZED BY THE IONIC LIQUID METHOD

Aline Resende Dória

The development of faster and more efficient synthesis methods, aiming the production of electrodes with high catalytic efficiency, stands out in the environmental electrochemistry field. In this work, the synthesis of Ti/RuO<sub>2</sub> anodes prepared by the thermal decomposition of chlorides method using the ionic liquids (LIs) 2-hydroxy-ethylammonium acetate (2HEAA) and methylimidazolium hydrogen sulfate ((HMIM) HSO<sub>4</sub>) as solvents for precursor solutions were studied. The electrode synthesized using the LI 2HEAA presented improved electrochemical and stability properties compared to those produced with the LI (HMIM)HSO<sub>4</sub> which presented voltammetric charge 2,1 times higher, lower charge transfer resistance and about 15 h lifetime accelerated (10 times higher when compared to LI (HMIM) HSO<sub>4</sub>). Additionally, it was established the use of LI 2HEAA to verify the influence of the coating mass of ruthenium oxide films (1.2, 2.2 and 3.2 mg cm<sup>-2</sup>) on the physical, electrochemical and electrocatalytic properties of the Ti/RuO<sub>2</sub> anodes. In addition, these anodes were compared to the commercial anode (De Nora<sup>®</sup>) of the same composition. The results indicate that the RuO<sub>2</sub> layer mass increase decreases the voltammetric charge of the anodes and increases the load transfer resistance from 11.2 ohm for the 1.2 mg cm<sup>-2</sup> mass electrode to 58.6 ohm for the electrode with 3.2 mg cm<sup>-2</sup>. The anodes with higher coating masses (2.2 and 3.2 mg cm<sup>-2</sup>) have longer lifetimes, respectively 1.5 and 1.4 times, than the 1.2 mg cm<sup>-2</sup> electrode. The anodes with different masses, including the commercial one, presented high catalytic efficiency in the electrochemical degradation of Reactive Black 5 dye (RP5), estimated by means of UV-Vis spectroscopy analyzes. In 30 min of electrochemical treatment, all the electrodes were able to remove more than 90% of the color of the dye, with the faster kinetic for discoloration,  $k_{app} = 0.18 \text{ min}^{-1}$ , for the electrode with 1.2 mg cm<sup>-2</sup>. It was concluded that anodes with low coating masses, besides reducing the time and costs of the processes, were promising for the electrochemical degradation of RP5 dye, since they promoted a rapid discoloration.

Keywords: electrochemical oxidation, dimensionally stable anodes, thermal decomposition, ionic liquids



## SUMÁRIO

Capítulo 1.....	1
1. INTRODUÇÃO .....	1
Capítulo 2.....	3
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. OBJETIVO GERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
Capítulo 3.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
3.1. ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADES) .....	4
3.1.1. Métodos para obtenção da camada de óxidos metálicos.....	6
3.1.1.1. Método de decomposição térmica usando líquido iônico como solvente ...	7
3.1.2. Espessura e massa da camada de óxidos metálicos .....	8
3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	9
3.2.1. Oxidação eletroquímica .....	12
3.3. EFLUENTES TÊXTEIS E A PROBLEMÁTICA DOS CORANTES .....	13
3.3.1. Corante reativo preto 5 .....	14
Capítulo 4.....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	16
4.1. MATERIAIS .....	16
4.2. MÉTODOS .....	16
4.2.1. Tratamento químico do substrato de titânio.....	16
4.2.2. Preparo da solução precursora .....	17
4.2.3. Deposição da camada de óxidos sobre o suporte de titânio .....	18
4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS .....	19
4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura .....	19
4.3.2. Espessura nominal da camada de óxidos .....	20
4.3.3. Difratometria de raios X.....	20
4.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS .....	20
4.4.1. Voltametria cíclica.....	21
4.4.2. Voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica .....	21
4.4.3. Tempo de vida acelerado .....	22

<b>4.5. ELETRÓLISES</b> .....	22
<b>Capítulo 5</b> .....	<b>24</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>24</b>
<b>5.2. ESPESSURA E MASSA DA CAMADA DE ÓXIDOS</b> .....	<b>28</b>
<i>5.2.1. Determinação da espessura da camada de óxidos</i> .....	28
<i>5.2.2. Cálculo de custos e tempo para produção dos ânodos</i> .....	29
<i>5.2.3. Caracterização física</i> .....	30
<i>5.2.4. Caracterização eletroquímica</i> .....	34
<i>5.2.5. Eletrólises</i> .....	38
<b>Capítulo 6</b> .....	<b>44</b>
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	<b>44</b>
<b>Capítulo 7</b> .....	<b>45</b>
<b>7.                  SUGESTÕES                                  PARA                                  TRABALHOS</b>	
<b>FUTUROS</b> .....	<b>43</b>
<b>Capítulo 8</b> .....	<b>46</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>46</b>
<b>ANEXO A</b> .....	<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação de um ânodo de óxidos metálicos tipo placa.....	4
<b>Figura 2:</b> Principais tipos de POAs. Em que UV e US referem-se a Ultravioleta e Ultrassom, respectivamente. ....	10
<b>Figura 3:</b> Aplicabilidade de tecnologias para tratamento de águas baseados na DQO dos efluentes tratados. ....	11
<b>Figura 4:</b> Ataque químico do suporte de titânio para remoção de gorduras e da camada de óxidos/hidróxidos do suporte de titânio.....	17
<b>Figura 5:</b> Esquema de síntese do hidrogenosulfato de metilimidazólio (HMIM)HSO <sub>4</sub> . ....	17
<b>Figura 6:</b> Esquema de síntese do Acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA).....	18
<b>Figura 7:</b> Processo de lixamento para posterior identificação das espessuras. ....	20
<b>Figura 8:</b> Representação de uma célula eletroquímica de um compartimento composta por (i) eletrodo de trabalho, (ii) eletrodo de referência e (iii) contra eletrodo, para realização das caracterizações eletroquímicas e eletrólises. ....	21
<b>Figura 9:</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição Ti/RuO <sub>2</sub> sintetizados com os LIs (a) 2HEAA e (b) HMIM(HSO <sub>4</sub> ) com magnificação de 1000×.....	24
<b>Figura 10:</b> Voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de 50 mV s <sup>-1</sup> em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para eletrodos de composição Ti/RuO <sub>2</sub> nos limites de potenciais de 0,2 – 1,2 V para os eletrodos preparados com os líquidos iônicos (—) 2HEAA e (—) HMIM(HSO <sub>4</sub> ). (→) Varredura anódica e (←) varredura catódica. ....	25
<b>Figura 11:</b> Diagramas de Nyquist dos eletrodos de Ti/RuO <sub>2</sub> em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> medidos a um potencial de início da RDO para os eletrodos preparados com os líquidos iônicos (—) 2HEAA e (—) HMIM(HSO <sub>4</sub> ). ....	26
<b>Figura 12:</b> Cronopotenciogramas dos eletrodos sintetizados pelo método do líquido iônico utilizando os LIs (—) 2HEAA e (—) HMIM(HSO <sub>4</sub> ), em 0,5 mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e densidade de corrente de 1 A cm <sup>-2</sup> . ....	27
<b>Figura 13:</b> Seção transversal dos eletrodos de Ti/RuO <sub>2</sub> com massa de (a) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (b) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (c) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (d) comercial exibindo a espessura da camada de RuO <sub>2</sub> em substrato de titânio.....	29
<b>Figura 14:</b> Dados de consumo energético e tempo total de síntese dos ânodos de Ti/RuO <sub>2</sub> com massas de 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , 2,2 mg cm <sup>-2</sup> e 3,2 mg cm <sup>-2</sup> .....	30
<b>Figura 15:</b> Padrões de difração de raios X dos ânodos de Ti/RuO <sub>2</sub> com massas de (—)1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (—) comercial. ....	31

<b>Figura 16:</b> Análises de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos de composição Ti/RuO <sub>2</sub> com massas de (A) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> e (B) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> (C) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (D) comercial com ampliação 500×. Inserção: ampliação 2000×. ....	34
<b>Figura 17:</b> Voltamogramas cíclicos dos ânodos Ti/RuO <sub>2</sub> com massa de (—) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (—) comercial obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s <sup>-1</sup> em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . (→) Varredura anódica e (←) varredura catódica.....	35
<b>Figura 18:</b> Diagramas de Nyquist dos ânodos Ti/RuO <sub>2</sub> medidos no potencial de início da RDO para os eletrodos de (Δ) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (□) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (◇) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (○) comercial em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> . Inserção: Representação do circuito equivalente. ....	36
<b>Figura 19:</b> Cronopotenciogramas dos ânodos de Ti/RuO <sub>2</sub> com massas (—) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (—) comercial em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> e densidade de corrente de 1 A cm <sup>-2</sup> . ....	38
<b>Figura 20:</b> Voltamogramas cíclicos dos eletrodos antes e após os testes de tempo de vida acelerado. ....	39
<b>Figura 21:</b> Espectros de UV/VIS do corante RP5 antes e após as eletrolises aplicando-se uma densidade de corrente de 30 mA cm <sup>-2</sup> em eletrólito de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> com adição de NaCl 0,02 mol L <sup>-1</sup> para os ânodos Ti/RuO <sub>2</sub> com massas (—) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (—) comercial. ....	40
<b>Figura 22:</b> Descoloração do RP5 aplicando uma densidade de corrente de 30 mA cm <sup>-2</sup> em eletrólito de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + NaCl 0,02 mol L <sup>-1</sup> para os ânodos Ti/RuO <sub>2</sub> com massas (—) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (—) comercial. ....	41
<b>Figura 23:</b> Redução da concentração em função do tempo de eletrolise aplicando uma densidade de corrente de 30 mA cm <sup>-2</sup> em eletrólito de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> + NaCl 0,02 mol L <sup>-1</sup> para os ânodos Ti/RuO <sub>2</sub> com massas (—) 1,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 2,2 mg cm <sup>-2</sup> , (—) 3,2 mg cm <sup>-2</sup> e (—) comercial.....	42

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Não padronização na síntese dos ânodos de óxidos metálicos quanto ao número de deposições, massa depositada e espessura do revestimento. ....	9
<b>Tabela 2:</b> Propriedades do corante reativo preto 5. ....	15
<b>Tabela 3:</b> Massa de óxido depositada, número de camadas, espessura nominal e espessuras identificadas por MEV para os filmes de RuO <sub>2</sub> . ....	28
<b>Tabela 4:</b> Ângulo e FWHM do pico de difração (110) para eletrodos Ti/RuO <sub>2</sub> e valores médios de tamanho de cristalito. ....	32
<b>Tabela 5:</b> Resumo dos dados de EIE ajustados para os ânodos de Ti/RuO <sub>2</sub> preparados com diferentes massas. ....	37
<b>Tabela 6:</b> Dados de descoloração, consumo energético e pH após a eletrólise do corante RP5 utilizando ânodos de Ti/RuO <sub>2</sub> com diferentes massas depositadas e um ânodo comercial. ....	43

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**ADE:** Ânodo dimensionalmente estável

**COT:** Carbono orgânico total

**DDB:** Diamante dopado com boro

**DQO:** Demanda química de oxigênio

**DRX:** Difractometria de Raios X

**EIE:** Espectroscopia de impedância eletroquímica

**FWHM:** full-width at half-maximum

**JCPDS:** Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**LI:** Líquido iônico

**MEV:** Microscopia eletrônica de varredura

**OE:** Oxidação eletroquímica

**POA:** Processos oxidativos avançados

**POAE:** Processos oxidativos avançados eletroquímicos

**RDO:** Reações de desprendimento de oxigênio

**RP5:** Reativo preto 5

**US:** Ultrassom

**UV:** Ultravioleta

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

As atividades industriais apresentam um papel importante na economia mundial, contribuindo fortemente para o desenvolvimento econômico. Contudo, para mover esse mercado é necessário um grande consumo de água, acarretando numa elevada geração de águas residuais. Desse modo, a preocupação com o meio ambiente tem levado a implementação de normas mais severas tornando-se obrigatório o tratamento das águas residuais antes do seu reuso ou descarte em cursos d'água naturais. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é responsável por regulamentar as condições e padrões de lançamento de efluentes, a Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011 proíbe, nos efluentes, o lançamento de poluentes orgânicos persistentes (BRASIL, 2011).

Nesse contexto, o desenvolvimento de tecnologias de tratamento para adequação do efluente às normas de descarte é de fundamental importância. Entre os métodos de tratamentos existentes, o método eletroquímico tem ganhado destaque por ser compatível ambientalmente, econômico, além da facilidade na montagem e operação (PUPO *et al.*, 2013; SÄRKKÄ *et al.*, 2015; SIRÉS *et al.*, 2014). Ao analisar este método, deve-se levar em consideração a ferramenta fundamental para o desenvolvimento desses sistemas - o eletrodo (WU *et al.*, 2014).

Durante a década de 60 surgiram os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) (TRASATTI, 2000), de acordo com Wu *et al.*, (2014) um notável progresso na pesquisa foi alcançado quando esses ânodos de óxidos metálicos foram aplicados para oxidação eletroquímica de poluentes em ambientes aquosos. Esses ânodos consistem em uma base metálica sobre a qual uma fina camada de óxidos metálicos é aplicada, utilizando-se diferentes técnicas. De modo geral, sais metálicos são dissolvidos em um ou mais solventes para formação de uma solução precursora que é aplicada na superfície do substrato, para posterior deposição via aquecimento, favorecendo a aderência e formação dos óxidos metálicos (CARNEIRO *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, o uso de líquidos iônicos (LIs) como solvente na dissolução dos sais metálicos para síntese de ânodos de óxidos metálicos vem ganhando destaque (JARA *et al.*,

2011; SANTOS *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2018), pois são considerados “solventes verdes” devido à sua pouca ou nenhuma inflamabilidade, não voláteis e recicláveis (GHANDI, 2014). Além disso, a síntese de eletrodos utilizando LIs proporciona uma melhoria nas propriedades, como o aumento da carga voltamétrica e da estabilidade dos ânodos, adicionalmente reduz o tempo de síntese e custos de produção (SANTOS *et al.*, 2015, SILVA *et al.*, 2018).

Vários aspectos têm sido investigados para desenvolver materiais eletródicos com alta área superficial, boa atividade catalítica, estabilidade física e mecânica, longa vida útil e facilidade de síntese. Dessa forma, alguns parâmetros de preparação desses ânodos são observados para otimização dos mesmos, tornando-os mais eficientes e econômicos. No entanto, poucos estudos apresentam dados sobre a influência da espessura e massa da camada de óxidos na eficiência catalítica dos eletrodos (SANTOS *et al.*, 2014). Esse conhecimento permitiria diminuir os custos e facilitar o preparo de ânodos para aplicação em eletroquímica ambiental.

Desta forma, o presente trabalho foi dividido em duas etapas fundamentais. A primeira etapa teve por objetivo sintetizar e caracterizar ânodos de composição Ti/RuO<sub>2</sub>, preparados pelo método de decomposição térmica de cloretos, utilizando os LIs acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA) e hidrogenosulfato de metilimidazólio ((HMIM)HSO<sub>4</sub>) como solvente. Na segunda etapa investigou-se o efeito da massa da camada de óxidos metálicos nas propriedades físicas, eletroquímicas e eletrocatalíticas dos ânodos de composição Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizados com o LI 2HEAA, além de compará-los com o ânodo comercial da mesma composição. Por fim, analisou-se a influência da massa de óxidos depositada na eficiência catalítica dos eletrodos frente à oxidação eletroquímica do corante reativo preto 5.



# Capítulo 2

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar ânodos dimensionalmente estáveis de Ti/RuO<sub>2</sub> com diferentes massas de óxidos pelo método de decomposição térmica de cloretos, utilizando líquidos iônicos como solvente, assim como, estudar o efeito da massa de óxidos despositada nas propriedades físicas, eletroquímicas e eletrocatalíticas dos eletrodos sintetizados.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a influência dos líquidos iônicos 2HEAA e (HMIM)HSO<sub>4</sub> como solvente para a síntese de eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub>.
- Sintetizar eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> com massas de óxidos de rutênio de 1,2, 2,2 e 3,2 mg cm<sup>-2</sup>;
- Determinar a espessura da camada de óxidos depositada nos eletrodos sintetizados;
- Determinar a espessura da camada de óxidos depositada no eletrodo comercial;
- Estudar a influência da massa da camada de óxidos depositada nas propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos sintetizados;
- Avaliar a atividade catalítica dos eletrodos sintetizados e do eletrodo comercial frente à oxidação eletroquímica do corante reativo preto 5;

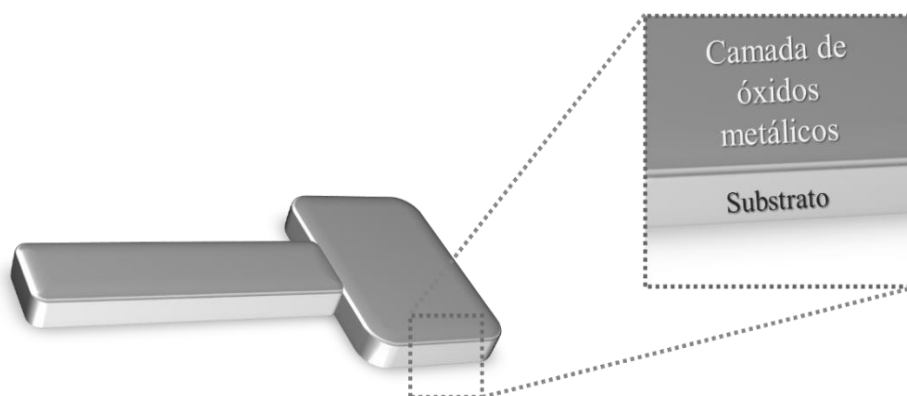
# Capítulo 3

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve discussão sobre o uso dos ânodos dimensionalmente estáveis quanto a síntese, características e aplicações nos processos oxidativos avançados, com foco na oxidação eletroquímica do corante têxtil reativo preto 5.

### 3.1. ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADES)

Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), em inglês *Dimensionally Stable Anodes (DSA)*, compõe uma classe de eletrodos importante para a eletroquímica. Desde a sua descoberta, em meados dos anos 60, esses eletrodos têm sido bastante estudados, desenvolvidos e comercializados. Os ADEs são compostos por uma base de metal (substrato) e um revestimento constituído por uma fina camada de óxidos metálicos (da ordem de micrometros), como mostra a Figura 1.



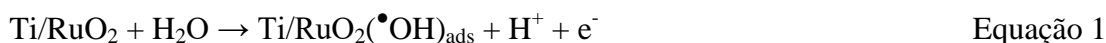
**Figura 1:** Representação de um ânodo de óxidos metálicos tipo placa.

Nesse tipo de eletrodo, o substrato mais utilizado é o titânio, devido à melhor relação custo/benefício que ele oferece, pois além do baixo custo, apresentam elevada estabilidade química e mecânica (DEVILLIERS e MAHÉ, 2010; SANTOS *et al.*, 2014; MELLO *et al.*, 2017). O outro componente desses eletrodos é a camada de óxidos metálicos, responsável por permitir o transporte de carga elétrica entre o metal base e a interface eletrodo/eletrólito. Na escolha da composição da camada de revestimento leva-se em consideração algumas características como estabilidade química, mecânica e sua capacidade de catalisar reações.

No Brasil, a De Nora do Brasil Ltda. comercializa esses ânodos que podem ser utilizados para vários processos, por exemplo, na indústria de cloro-soda, na produção de oxigênio e na degradação de compostos químicos. O eletrodo comercial mais abordado na literatura possui como composição  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  (MALPASS *et al.*, 2006, MELLO *et al.*, 2017), além disso, os ânodos de óxidos metálicos também são desenvolvidos por grupos de pesquisa para estudo da otimização de suas propriedades.

Mello *et al.* (2017), apresentaram um estudo comparativo entre dois ADEs de composição  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , um obtido comercialmente e outro preparado em laboratório pela técnica de decomposição térmica de cloretos usando o LI hidrogenosulfato de 1-butimidazólio como solvente. Para este fim, esses eletrodos foram estudados por voltametria cíclica, fator de morfologia, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos testes mostraram semelhanças na morfologia e perfis voltamétricos dos ânodos. Como também, apresentaram algumas diferenças, por exemplo, o valor da carga voltamétrica foi 50% maior para o eletrodo comercial (a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ) e o aumento em 16% na degradação eletroquímica do alaclor para o eletrodo produzido pelo método alternativo a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ademais, os materiais que revestem os ânodos influenciam na seletividade e na atividade electrocatalítica do mesmo. Entre os óxidos metálicos utilizados para revestir os ADEs, o óxido de rutênio tem bastante destaque devido à sua alta atividade electrocatalítica. Sendo um ADE ativo, ele fornece – em sua superfície – locais de adsorção para que os radicais sejam adsorvidos e degradem o poluente. A reação que demonstra a formação de radicais hidroxila devido à oxidação da molécula da água na superfície do ânodo  $\text{Ti/RuO}_2$  está demonstrada na Equação 1. A medida que o poluente é degradado ocorre a formação de outros produtos de degradação juntamente com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (GOYAL *et al.*, 2017).



Kumar *et al.* (2015), investigaram o mecanismo de degradação do *p*-nitrofenol por eletro-oxidação utilizando um ânodo de titânio revestido com óxido de rutênio ( $\text{Ti/RuO}_2$ ) e  $\text{NaCl}$  como eletrólito. Durante o estudo foi possível observar que a superfície do ânodo atuou como catalisador para gerar espécies ativas ( $\bullet\text{OH}$  e  $\text{Cl}^\cdot$ ), desta forma a degradação ocorreu por duas vias, a oxidação direta onde o  $\bullet\text{OH}$  foi gerado através da eletrólise da água na superfície do ânodo e oxidação indireta através de mediadores, foram eles o ácido hipocloroso e o cloro

ativo gerado durante a oxidação do cloro em solução. As condições ótimas para remoção de 98,9% de demanda química de oxigênio (DQO), 81,9% de carbono orgânico total (COT) foram obtidas aplicando  $168,9 \text{ A m}^{-2}$  de densidade de corrente durante 160 minutos, pH inicial de 5,5, concentração inicial do poluente de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e concentração inicial do eletrólito de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ .

### ***3.1.1. Métodos para obtenção da camada de óxidos metálicos***

A preparação dos ADEs, em especial a aplicação da camada de óxidos metálicos, pode ser feita por dois diferentes métodos, os químicos (por exemplo, decomposição térmica, eletrodeposição, anodização, sol-gel) e os físicos (por exemplo, pulverização por magnetron, deposição física de vapor) (WU *et al.*, 2014). A metodologia mais empregada para a preparação dos ADEs é a decomposição térmica, na qual soluções de cloretos são dissolvidas em solventes específicos para, após o aquecimento, formar um filme fino de óxidos metálicos.

A técnica de decomposição térmica possui vários métodos que chamam bastante atenção pelos bons resultados obtidos, facilidade de preparo e simplicidade dos equipamentos utilizados. Alguns exemplos dessa técnica são os métodos de Pechini, sol-gel, e usado LI como solvente. A utilização do método de Pechini vem sendo abordada na literatura desde 1967 (PECHINI, 1967), já o preparo da solução precursora com líquido iônico é uma metodologia bastante atual, apresentada pioneiramente por Jara *et al.* (2011). Um estudo comparativo mostrando a influência entre esses dois métodos na síntese de ADEs, realizado por Santos *et al.* (2015), comprovou que o método de síntese foi de fundamental importância para melhora na oxidação eletroquímica do herbicida atrazina. O ânodo de composição  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}(\text{IrO}_2)_{0,2}$  sintetizado pelo método usando LI foi o mais eficiente para a remoção da atrazina, mostrando assim que além de uma forma mais simples e rápida, os eletrodos sintetizados com LI também apresentam alta atividade catalítica.

Outro estudo que aponta a eficiência de eletrodos sintetizados pelo método do LI é o realizado por Santos *et al.* (2018). Esse estudo mostrou a degradação do corante reativo amarelo 186 utilizando o eletrodo de composição  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}(\text{Sb}_2\text{O}_4)_{0,2}$  preparados pelo método de decomposição térmica de cloretos utilizando o LI 2HEAA. Na eletrooxidação do corante, durante 120 minutos, aplicando-se  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  em meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $\text{NaCl}$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), foi possível a remoção de 100% da cor.

### 3.1.1.1. Método de decomposição térmica usando líquido iônico como solvente

Os LIs têm atraído um crescente interesse acadêmico e industrial, como uma alternativa limpa aos solventes convencionais, uma vez que esses são responsáveis por cerca de 60% de todas as emissões de poluentes provenientes do setor industrial. Os LIs são formados por íons (geralmente um cátion orgânico relativamente grande e um ânion orgânico ou inorgânico pequeno) e apresentam-se geralmente líquidos a temperatura ambiente (ANASTAS e EGHBALI, 2010). Sua utilização engloba áreas como a produção de bioetanol (SMUGA-KOGUT *et al.*, 2017), cromatografia líquida (QIAO *et al.*, 2015), preparo de ânodos (MELLO *et al.*, 2017), entre outros.

Classificados como potenciais “solventes verdes”, os LIs possibilitam a oportunidade de: gerar produtos menos perigosos, com pouca ou nenhuma toxicidade ao meio ambiente e à saúde humana; desenvolver produtos químicos seguros com a execução desejada e concomitantemente não tóxicos; utilizar substâncias seguras, evitando produtos inflamáveis, reduzindo o potencial de acidentes; e serem desenvolvidos de forma que, ao final de sua atividade, se degradem em produtos que não causem danos ao meio ambiente (GHANDI, 2014. ABO-HAMAD *et al.*, 2016).

Nesse contexto, a síntese de ADEs, para oxidação eletroquímica de compostos, utilizando LI como solvente surge como alternativa promissora devido à elevada solubilidade de compostos polares, tais como os cloretos metálicos. Um estudo realizado por Santos *et al.* (2014) comparou tempo de síntese, viabilidade econômica e eficiência na degradação do pesticida carbaril para ânodos de rutênio preparados pelos métodos sol-gel, Pechini e LI. Os ânodos preparados pelo método do LI precisaram de um menor número de camadas de cobertura para atingir a massa desejada devido à maior viscosidade da solução precursora obtida usando o LI, que transfere uma maior quantidade de cloretos/óxidos metálicos para o suporte metálico. Observando este fato por uma perspectiva econômica, tem-se um menor custo na produção de eletrodos, devido à redução no tempo de síntese e no número de etapas de calcinação/aquecimento. Analisando a degradação do composto pelos diferentes métodos de sínteses dos eletrodos, foi possível remover 96,4%, 95,5% e 65,0% do pesticida em 2 horas de eletrólise aplicando-se 30 mA cm<sup>-2</sup> para os métodos do LI, Pechini e sol-gel respectivamente.

Neste estudo, foram utilizados os LIs hidrogenosulfato de metilimidazólio (HMIM)HSO<sub>4</sub> e acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA). O LI (HMIM)HSO<sub>4</sub> foi pioneiramente utilizado para a síntese de eletrodos por Jara *et al.* (2011), em que foram termicamente sintetizados eletrodos de óxido de estanho dopados com antimônio sobre substratos de titânio. Desde então, houve um grande crescimento quando a síntese de ânodos de óxidos metálicos utilizando LIs como solvente (ARAÚJO *et al.*, 2017; MELLO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2018).

### **3.1.2. Espessura e massa da camada de óxidos metálicos**

Não há uma regra quanto ao preparo dos eletrodos, cada centro de pesquisa desenvolve seu método específico para preparação na busca de melhorias no desempenho dos seus eletrodos, o que pode alterar alguns fatores como morfologia, microestrutura porosa, vida útil e aderência do revestimento. A preparação dos eletrodos influencia diretamente nas suas propriedades e características (RUBIO e GÓMEZ, 2013).

Nos últimos anos alguns pesquisadores começaram a propor melhorias no desempenho de ânodos com substratos de titânio otimizando alguns parâmetros como temperatura de preparação (YUE *et al.*, 2017), pré-tratamento do substrato (HUANG *et al.*, 2017), rampa de aquecimento (SILVA *et al.*, 2018). No entanto, pouco foi estudado sobre a influência da espessura e massa da camada de óxidos metálicos depositadas sobre o substrato de titânio.

Santos *et al.* (2014), estudaram a influência do número de camadas na carga voltamétrica de ânodos de composição Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizados pelo método de decomposição térmica de cloretos usando o LI (HMIM)HSO<sub>4</sub> como solvente. Dessa forma, foi possível observar que os eletrodos com 3, 6 e 9 camadas apresentaram perfil voltamétrico semelhante e o aumento do número de camadas resultou no aumento da carga voltamétrica. Porém, a espessura da camada de óxidos não foi determinada. Adicionalmente, foi possível degradar com alta eficiência o pesticida carbaril usando o eletrodo com apenas 3 camadas de revestimento.

A partir da Tabela 1 é possível observar que não há uma padronização dos estudos quanto ao número de deposições, massa atingida e espessura do revestimento. Nesse cenário,

o desenvolvimento e a otimização de metodologias para sínteses de ânodos de óxidos metálicos pode reduzir custos e tempo para a produção desses materiais, para, por fim, aplicá-los de forma eficiente na degradação de compostos orgânicos por processos oxidativos avançados (POAs).

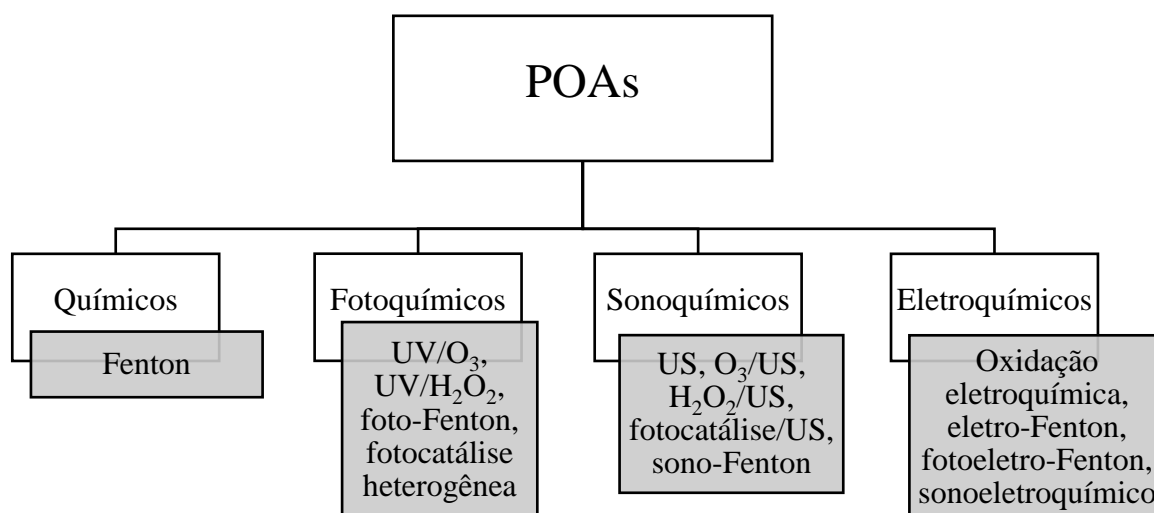
**Tabela 1:** Não padronização na síntese dos ânodos de óxidos metálicos quanto ao número de deposições, massa depositada e espessura do revestimento.

Composição	Nº de deposições	Massa atingida	Espessura do revestimento	Método de preparo	Referência
Ti/TiRuIrO	6	-	1,86 µm	Sol-gel	(GOUDARZ e GHORBANI, 2014)
Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	-	~ 4 µm	Decomposição térmica	(YAN <i>et al.</i> , 2017)
Ti/(TiRu)O <sub>2</sub>	6	-	1,86 µm	Sol-gel	(GOUDARZ e GHORBANI, 2016)
Ti/(TiRuIr)O <sub>2</sub>	6	-	1,94 µm		
Ti/RuO <sub>2</sub>	9	1,2 mg cm <sup>-2*</sup>	-	Decomposição térmica	(SANTOS <i>et al.</i> , 2014)
Ti/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3	-	~ 3 µm	Decomposição térmica	(HUANG <i>et al.</i> , 2017)
Ti/IrO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	-	~ 2 µm	Decomposição térmica	(CHAIYONT <i>et al.</i> , 2013)
Ta/RuO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	-	2,2 mg cm <sup>-2</sup>	-	Decomposição térmica	(GONZALEZ <i>et al.</i> , 2016)
Ti/(RuO <sub>2</sub> )-(Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	2-3	1,5 mg cm <sup>-2</sup>	13,3 µm	Decomposição térmica	(RIBEIRO, 2002)

\*Dado informado pelo autor.

### 3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os (POAs), têm atraído um grande interesse para o tratamento de efluentes industriais contaminados por compostos orgânicos. Esses processos baseiam-se na geração e uso de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), um poderoso agente oxidante capaz de reagir de forma não seletiva com os poluentes e oxidá-los até a mineralização completa ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{íons inorgânicos}$ ) (SOPAJ *et al.*, 2015; DERAKHSHAN *et al.*, 2016). O  $\bullet\text{OH}$  possui um elevado potencial de oxidação de 2,8 V, superior a outros agentes oxidantes presentes nesses processos, como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,78 \text{ V}$ ), o ozônio ( $\text{O}_3 = 2,08 \text{ V}$ ) e o cloro ( $\text{Cl} = 1,36 \text{ V}$ ) (SIRÉS *et al.*, 2014). Além disso, o radical hidroxila tem uma vida curta, de alguns nanossegundos na água, e assim eles podem ser auto eliminados no sistema de tratamento (MOREIRA *et al.*, 2017). De acordo com a literatura, os principais POAs estão mostrados na Figura 2.



**Figura 2:** Principais tipos de POAs. Em que UV e US referem-se a Ultravioleta e Ultrassom, respectivamente.

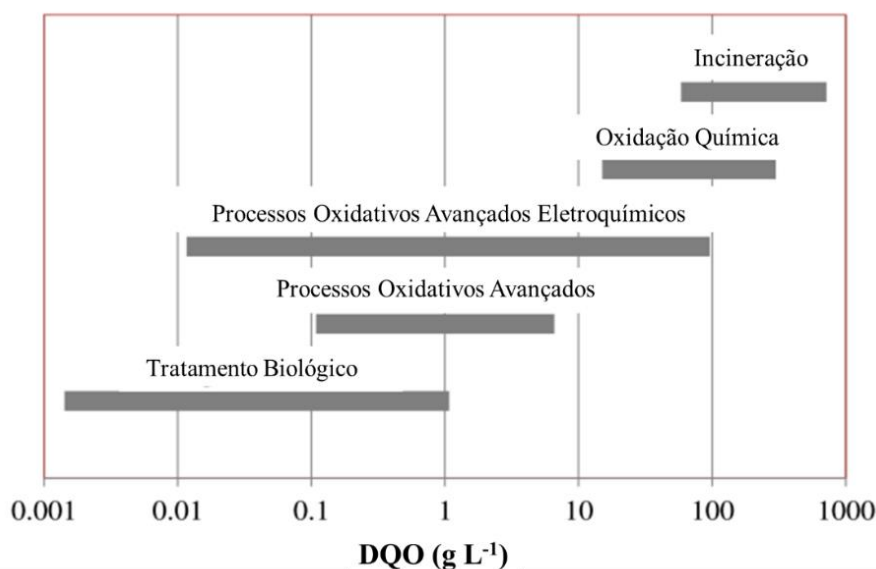
Atualmente, pesquisas apontam a eficácia desses métodos para oxidação de vários poluentes orgânicos, entre eles os corantes (MIGLIORINI *et al.*, 2014; ROCHA *et al.*, 2014; ALMEIDA *et al.*, 2015). Os POAs podem ser utilizados isoladamente (ERTUGAY e ACAR, 2017; MIGLIORINI *et al.*, 2014) ou combinado a outros POAs, como por exemplo com o sistema  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  estudado por Almeida *et al.*, (2015), que degradaram o corante azul indanthren analisando parâmetros experimentais como o pH (5, 7 e 9), a temperatura ( $20^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ ) e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (500, 1000 e  $1500 \text{ mg L}^{-1}$ ). O sistema apresentou-se



eficaz no tratamento do poluente, obtendo maior eficiência quando obedecidos os seguintes parâmetros: pH = 5, temperatura de 40 °C e concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1500 mg L<sup>-1</sup>. Esse tratamento resultou em uma alta taxa de degradação, pois houve uma redução de 100% da cor, 98% da DQO e 92% do COT.

Além disso, os POAs também podem ser utilizados combinados a métodos convencionais. Vilar *et al.*, (2018) utilizaram o processo biológico de digestão anaeróbica por meio do fungo *Pleurotus sajor-caju*, seguido da oxidação eletroquímica (usando como ânodo Ti/(RuO<sub>2</sub>)<sub>0,7</sub>(IrO<sub>2</sub>)<sub>0,1</sub>(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,2</sub>, como eletrólito 0,025 mol L<sup>-1</sup> de NaCl e 25 mA cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente durante 3 horas) para degradação da vinhaça. Os melhores resultados para os métodos combinados atingiram remoção final de 100% da coloração, 66% da DQO, 61% do COT e a letalidade para *Lactuca sativa* e *Raphidocelis subcapitata* foi de 0%.

Ao longo dos últimos anos, os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs) tornaram-se particularmente interessantes como tecnologias simples, seguras, econômicas e compatíveis com o meio ambiente para a degradação de poluentes em meio aquoso, além de ser aplicável a efluentes com variados valores de DQO, como apresenta a Figura 3 (SIRÉS *et al.*, 2014; SOPAJ *et al.*, 2015).



**Figura 3:** Aplicabilidade de tecnologias para tratamento de águas baseados na DQO dos efluentes tratados.

**Fonte:** SIRÉS *et al.*, (2014).

### 3.2.1. Oxidação eletroquímica

Baseado nas tecnologias eletroquímicas, o método mais simples e conhecido dentro dos POAs é a oxidação eletroquímica (OE) (PIPI *et al.*, 2014), que também pode ser denominada como eletro-oxidação. Esse sistema utiliza basicamente energia elétrica e eletrodos em solução aquosa, onde a degradação do poluente ocorre pela transferência de elétrons e pela geração dos agentes oxidantes (SOPAJ *et al.*, 2015). Ademais, a adição de eletrólito torna-se necessário, em alguns casos, para o aumento da condutividade do meio. Esses eletrólitos também participam do mecanismo de degradação, pois além dos mecanismos de degradação presentes durante reações eletroquímicas a partir dos radicais hidroxila formados, contamos ainda, em alguns casos, com a contribuição dos radicais gerados por conta dos variados tipos de eletrodos e eletrólitos utilizados (MOREIRA *et al.*, 2017).

Esses processos são divididos em duas principais categorias, são elas: oxidação direta e oxidação indireta (PERALTA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2012). No processo direto, os radicais hidroxilas  $M(\bullet\text{OH})$  são produzidos na superfície do ânodo (M) por eletrólise da água, como mostra a Equação 2



Já na oxidação indireta, há a formação de outros agentes oxidantes, a depender do eletrólito utilizado é possível a formação de agentes oxidantes como cloro, ácido hipocloroso, hipoclorito, peróxido de hidrogênio, ozônio que são formados de acordo com as Equações 3-8 (SÄRKKÄ *et al.*, 2015).



A OE apresenta diversas vantagens, entre elas está a capacidade de operar em condições brandas de temperatura e pressão, compatibilidade ambiental, facilidade de operação e a não geração de resíduos secundários (PERALTA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2012; RODRÍGEZ *et al.*, 2014). Adicionalmente, a degradação de contaminantes orgânicos em meio aquoso via OE depende de vários parâmetros operacionais, tais como concentração inicial do contaminante, eletrólito suporte, densidade de corrente, vazão, temperatura, pH e ainda, da composição do ânodo, uma vez que, as reações anódicas dependem dele (WU *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2017).

### **3.3. EFLUENTES TÊXTEIS E A PROBLEMÁTICA DOS CORANTES**

O alto nível de poluição gerado com o crescimento urbano, acrescido pela demanda de materiais industrializados faz com que a sobrecarga despejada no meio ambiente seja inúmeras vezes superior ao poder de autodepuração natural do ambiente. Acidentes industriais, despejo inadequado do esgoto industrial, falta de legislação, além de órgãos fiscalizadores que venham regulamentar e monitorar as atividades potencialmente poluidoras são os maiores problemas do novo milênio.

O setor têxtil é considerado o mais poluente entre as atividades industriais desenvolvidas no mundo, isso devido ao seu alto volume de descarga e a composição do seu efluente gerado (PEIXOTO *et al.*, 2013). O efluente produzido por esse setor apresenta elevada carga orgânica, forte coloração, grande quantidade de sólidos em suspensão e oscilações de pH (MIGLIORINI *et al.*, 2011; YAVUZ e SHAHBAZI, 2012). Todas essas características levantam uma grande questão ambiental sobre o tratamento e descarte desses efluentes.

A maioria dos problemas ambientais, que envolve o efluente da indústria têxtil, se deve a presença de moléculas orgânicas dos corantes. Estima-se que a produção total de corantes é de 800.000 toneladas por ano e que pelo menos 15% destes sejam perdidos durante o processo de fabricação e atingem o meio ambiente sem o devido tratamento (PEIXOTO *et al.*, 2013). Esses corantes podem apresentar riscos à saúde humana por apresentarem características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas. Bem como aos organismos aquáticos, pois a forte coloração impede a penetração da radiação solar, o que dificulta a atividade fotossintética e

provoca distúrbio na solubilidade dos gases (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2012; PERALTA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2012; VALE-JÚNIOR *et al.*, 2016).

O desenvolvimento de procedimentos para adequar as águas residuais à qualidade necessária para descarga no meio receptor tem sido um campo de estudos crescentes nos últimos anos. Uma variedade de tratamentos convencionais é utilizada para o tratamento de efluentes industriais, alguns métodos são: físico-químicos (TAN *et al.*, 2015), químicos (ERTUGAY e ACAR, 2017) e biológicos (PAZ *et al.*, 2017).

Os métodos físico-químicos apresentam baixa eficiência de descoloração para as águas residuais contendo corantes reativos, além de alta geração de lodo. Já os métodos químicos possuem rápida descoloração, mas, além de caros, utilizam reagentes químicos perigosos. Outro tipo de tratamento para remoção dos corantes é o método biológico, no entanto, alguns corantes são resistentes ao ataque biológico, o que pode acarretar na necessidade de pré-tratamento do efluente (PANIZZA e CERISOLA, 2009; MIGLIORINI *et al.*, 2011; HOLKAR *et al.*, 2016).

Nesse cenário, o desenvolvimento de rotas de tratamento para esse grande volume de resíduo gerado é, portanto, um passo crucial para garantir a sustentabilidade dos modelos produtivos atuais. Entre os métodos de tratamentos inovadores propostos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm ganhado atenção devido à sua eficiência na degradação de compostos orgânicos, entre eles os corantes (PUPO *et al.*, 2013; ALMEIDA *et al.*, 2015; VASCONCELOS *et al.*, 2016).

Os corantes podem ser classificados de acordo com o grupo cromóforo (azo, antraquinona, etc.) e a estrutura responsável pela fixação à fibra (reativos, diretos, azóicos, ácidos, branqueadores, pré-metalizados, etc.). O poluente modelo que será utilizado nesse trabalho é um corante reativo, essa classe é assim chamada pela possibilidade de formarem ligações covalentes com a fibra, além de serem solúveis em água e constituídos principalmente por corantes contendo grupamentos azo (GUARATINI e ZANONI, 1999).

### **3.3.1. Corante reativo preto 5**

O corante reativo preto 5 (RP5), também conhecido por remazol preto B, é o poluente modelo escolhido para desenvolver esse trabalho, pois é amplamente utilizado nas indústrias têxteis (WONG *et al.*, 2015). Trata-se de um corante com duas ligações do tipo azo (–N=N–) em sua estrutura, suas propriedades são apresentadas na Tabela 2. A maior parte dos corantes produzidos (cerca de 70% em peso) é de corantes azo (YAVUZ e SHAHBAZI, 2012). Essa classe de corante é amplamente utilizada devido à sua elevada solubilidade, baixo custo, estabilidade e variedade de coloração. Porém, devido à sua composição complexa, elevada toxicidade e baixa degradabilidade, a descontaminação de efluentes por esse tipo de compostos tem atraído bastante interesse.

**Tabela 2:** Propriedades do corante reativo preto 5.

Propriedades	Corante Reativo Azo
Nome	Reativo preto 5 ou remazol preto B
Fórmula molecular	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Peso molecular	$991,82 \text{ g mol}^{-1}$
Comprimento de onda ( $\lambda_{\text{máx}}$ )	597 nm
Estrutura molecular	

**Fonte:** Adaptado de (WONG *et al.*, 2015).

# Capítulo 4

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste tópico serão definidos os materiais e métodos utilizados durante a síntese e caracterização dos ânodos de óxidos metálicos e os utilizados no estudo da atividade catalíticas dos mesmos. Todos os ânodos estudados neste trabalho possuem composição Ti/RuO<sub>2</sub>, incluindo o eletrodo comercial fornecido pela De Nora<sup>®</sup> do Brasil, porém os detalhes do procedimento de preparação não são conhecidos. Já os procedimentos realizados para obtenção dos eletrodos sintetizados em laboratório serão explicados nos tópicos subsequentes.

### 4.1. MATERIAIS

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizados diferentes reagentes, metais (fios de cobre, platina e titânio), lixas, vidrarias e equipamentos. Os equipamentos usados foram potenciostato/galvanostato (Autolab, modelo SPGSTAT30), forno (EDG 3p-s), balança de precisão (Sartorius TE214S), equipamento para produção de água ultrapura (Gehaka Master All 2000 System) e chapa aquecedora (Global Trade Technology, GT-CAD5L).

Todos os reagentes químicos utilizados são de grau analítico e sem purificação adicional. Ácido oxálico (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ≥ 99,5%), cloreto de rutênio (III) (RuCl<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O 99,5%) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95,0-98,0%) da Sigma-Aldrich. Sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 99,5%) e álcool isopropílico (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O ≥ 99,5%) da Vetec. Ácido clorídrico (HCl 38,0%) da Synth.

### 4.2. MÉTODOS

#### 4.2.1. Tratamento químico do substrato de titânio

O substrato de titânio recebeu um pré-tratamento antes da aplicação do revestimento (Figura 4), etapa fundamental para o controle da qualidade do filme. Esse processo também é importante para remoção de gorduras e da camada de óxidos/hidróxidos do suporte de titânio e ainda para uma boa aderência da solução precursora.

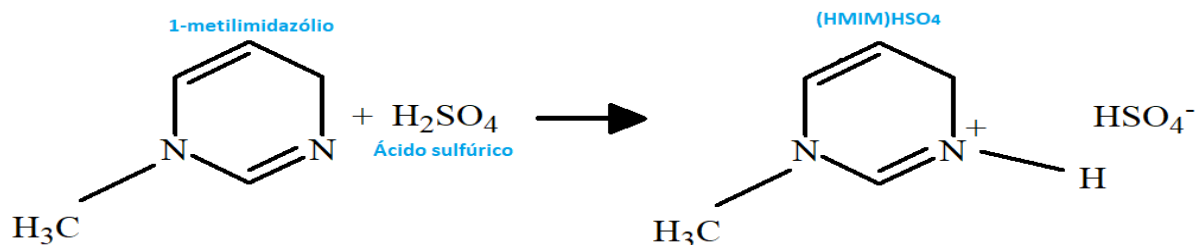
Inicialmente, os suportes de titânio foram lixados com lixas de granulometria 360 seguida da 400, para posterior lavagem com água ultrapura. Utilizou-se isopropanol para remoção da gordura, seguido do ataque químico realizado em solução de HCl a 20% em ebulição por 15 minutos e posteriormente lavado com água ultrapura. Em seguida, esses foram imersos em solução de ácido oxálico a 10% em ebulição por 10 minutos, seguidos por lavagem com água ultrapura. Finalizou-se a etapa de pré-tratamento com a secagem do suporte e pesagem.



**Figura 4:** Ataque químico do suporte de titânio para remoção de gorduras e da camada de óxidos/hidróxidos do suporte de titânio.

#### 4.2.2. Preparo da solução precursora

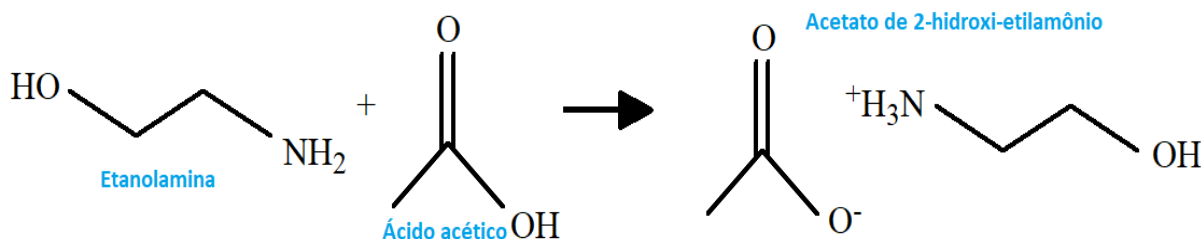
Para o preparo das soluções precursoras foram utilizados os LIs (HMIM)HSO<sub>4</sub> e o 2HEAA. Na síntese do LI (HMIM)HSO<sub>4</sub> adiciona-se H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1-metilimidazólio como mostra a Figura 5. Esse LI apresenta ponto de fusão de 39°C, densidade de 1,45 g cm<sup>-3</sup> e temperatura de decomposição de 500°C.



**Figura 5:** Esquema de síntese do hidrogenossulfato de metilimidazólio (HMIM)HSO<sub>4</sub>.

**Fonte:** (Jara *et al.*, 2011).

Já a síntese do 2HEAA envolve a adição de ácido acético e etanolamina (Figura 6). Algumas propriedades do LI 2HEAA são: densidade de  $1,15 \text{ g cm}^{-3}$  e massa molar de  $121,14 \text{ g mol}^{-1}$  (ALVARÉZ *et al.*, 2011).



**Figura 6:** Esquema de síntese do Acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA).

**Fonte:** Alvaréz *et al.*, 2011.

A solução precursora foi preparada adicionando cloreto de rutênio (III) a uma concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$  no LI 2HEAA ou no LI (HMIM)HSO<sub>4</sub>. A dissolução do precursor foi feita com agitação mecânica em chapa de aquecimento a uma temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Antes do preparo da solução precursora, o LI foi submetido a um tratamento térmico para remoção das moléculas de água, visto que a presença dessas moléculas influencia na sua pureza e pode afetar algumas propriedades físico-químicas dos LIs (GREAVES *et al.*, 2008). Desse modo, o LI foi aquecido no forno a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas.

O LI 2HEAA foi cedido pela Universidade Federal da Bahia e foi preparado segundo o procedimento de síntese descrito por Alvarez *et al.* (ALVAREZ *et al.*, 2011). Já o LI (HMIM)HSO<sub>4</sub> foi sintetizado pelo Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia no Instituto de Tecnologia e Pesquisa e o procedimento de síntese foi descrito por Jara *et al.* (2011).

#### 4.2.3. Deposição da camada de óxidos sobre o suporte de titânio

Com o eletrodo pré-tratado, aplicou-se, por pincelamento, uma fina camada da solução precursora previamente preparada. Após esta etapa, os eletrodos foram calcinados no forno a uma temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , com rampa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . O processo foi repetido até o eletrodo atingir as massas desejadas, neste caso,  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ ,  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$ . Após atingir a massa, o eletrodo foi levado para calcinação final a uma temperatura



de 550°C com rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> durante 60 minutos, para permitir a decomposição completa do cloreto de rutênio (III) e formação do óxido metálico. Este processo foi feito em triplicata. A determinação da massa depositada foi está descrita na Equação 9.

$$\text{massa depositada} = \frac{(m_1 - m_2) * 1000}{\text{área geométrica do substrato}} \quad \text{Equação 9}$$

Em que  $m_1$  corresponde a massa do eletrodo após o tratamento térmico e  $m_2$  é o peso inicial do substrato após o pré-tratamento.

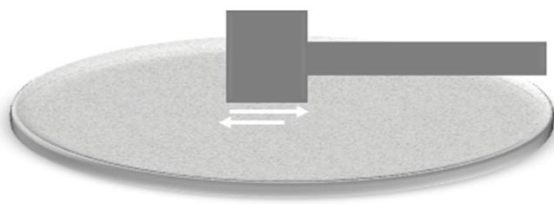
### **4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS**

A caracterização física dos eletrodos foi realizada na Universidade Federal de Sergipe (UFS), nos departamentos de física e de engenharia de materiais, a fim de observar a morfologia, espessura, recobrimento e cristalinidade dos ânodos dimensionalmente estáveis por meio das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX).

#### ***4.3.1. Microscopia eletrônica de varredura***

A análise morfológica da superfície dos ânodos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, usando um microscópio JEOL JCM 5700, com ampliações de 500x e 2000x.

A espessura da camada de óxido metálico foi estimada a partir de imagens de MEV da seção transversal dos eletrodos. Para a identificação da espessura lixou-se (lixa de granulometria 2000) cuidadosamente em uma única direção uma das bordas (Figura 7). Tal medida foi adotada buscando-se evitar o desgaste excessivo do revestimento, uma vez que processo de lixamento pode vir a interferir na avaliação da imagem na análise microscópica.



**Figura 7:** Processo de lixamento para posterior identificação das espessuras.

#### 4.3.2. Espessura nominal da camada de óxidos

O cálculo da espessura da camada de RuO<sub>2</sub> sobre o substrato de Ti foi estimado por meio da relação volume do filme/área do filme, analogamente ao reportado por Lipp e Pletcher (Lipp and Pletcher, 1997), como mostra a Equação 10. Considerando a densidade ( $\rho$ ) do RuO<sub>2</sub> igual a 6,97 g cm<sup>-3</sup> (Liu *et al.*, 2014).

$$\text{Massa (g)} = \text{área (cm}^2\text{)} \times \text{espessura (cm)} \times \rho \text{ RuO}_2 \text{ (g cm}^{-3}\text{)} \quad \text{Equação 10}$$

#### 4.3.3. Difratometria de raios X

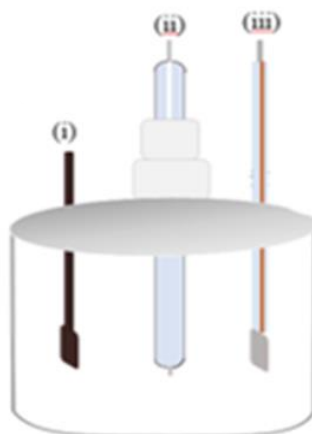
A formação dos óxidos metálicos e a cristalinidade dos óxidos foram avaliados por difratometria de raios X (DRX), em um difratômetro Brucker D8 Advance, utilizando radiação Cu K <sub>$\alpha$</sub>  no intervalo de 20° < 2 $\theta$  < 80°, com velocidade de varredura 0,02° min<sup>-1</sup>.

O tamanho do cristalito foi determinado pela equação de Scherrer a partir dos picos de raios X e expresso como mostra a Equação 11. Em que  $\lambda$  é o comprimento da radiação utilizada (CuK $\alpha$ ),  $\theta$  é o ângulo de difração,  $k$  é o fator de forma ( $k = 0,94$  para cristal esférico),  $B$  é a largura a meia altura do pico (do inglês: *full-width at half-maximum*, FWHM) e  $L$  é o tamanho médio do cristalito.

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{L \cos(\theta)} \quad \text{Equação 11}$$

### 4.4. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi realizada no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN), localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), anexo ao campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes (UNIT). As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de um compartimento (Figura 8) constituída por: eletrodo de trabalho de composição Ti/RuO<sub>2</sub> (obtidos comercialmente e sintetizados em laboratório, ambos com área geométrica de aproximadamente 2,3 cm<sup>2</sup>), eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl, 3 mol L<sup>-1</sup>), contra eletrodo de platina com área geométrica de 2 cm<sup>2</sup> e um borbulhador de N<sub>2</sub> para remoção de O<sub>2</sub> ainda presente na solução. Todos os testes foram realizados em um potenciostato/galvanostato (PGTAT302N METROHM AUTOLAB), controlados pelo software Nova 2.1.



**Figura 8:** Representação de uma célula eletroquímica de um compartimento composta por (i) eletrodo de trabalho, (ii) eletrodo de referência e (iii) contra eletrodo, para realização das caracterizações eletroquímicas e eletrólises.

#### ***4.4.1. Voltametria cíclica***

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, no intervalo de potencial de 0,2 a 1,2 V e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. A carga voltamétrica foi obtida após a integração das curvas de voltametria cíclica e o resultado multiplicado pelo inverso da velocidade de varredura.

#### ***4.4.2. Voltametria linear e espectroscopia de impedância eletroquímica***

Os estudos de voltametria linear foram realizados a uma velocidade de varredura de 10 mV s<sup>-1</sup>, em um intervalo de potencial de 0,2 até 1,3 V – visto que nesta região observam-se as transições redox superficiais dos óxidos de rutênio e o início da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (MALPASS *et al.*, 2006). Já os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados em uma faixa de frequência que variou de 1000 a 0,01 Hz, com distribuição logarítmica de 10 frequências por década e amplitude de 5 mV, aplicando o potencial determinado para a RDO durante a voltametria linear. As medidas de EIE, assim como as voltametrias lineares foram realizadas em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

#### **4.4.3. Tempo de vida acelerado**

O tempo de vida útil dos eletrodos foram analisados a partir de ensaios cronopotenciométricos, E vs. t, em meio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>), aplicando-se uma densidade de corrente de 1000 mA cm<sup>-2</sup> e agitação constante. O eletrodo foi considerado desativado assim que o potencial da célula atingiu a marca dos 10 V, limite operacional do equipamento utilizado.

### **4.5. ELETRÓLISES**

A degradação do corante RP5 (fornecido pela empresa Aupicor Química<sup>®</sup>) foi realizada em 100 mL de solução contendo 100 mg do corante por litro de eletrólito, em meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com adição de NaCl 0,02 mol L<sup>-1</sup> e agitação constante, aplicando-se 30 mA cm<sup>-2</sup> durante 1 h. A remoção da cor foi analisada usando um espectrofotômetro UV-Vis Hach DR 5000, a partir do valor da integração da curva obtida mediante uma varredura espectral na faixa de 400 a 800 nm. Alíquotas de 1 mL foram retiradas nos tempos de 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 minutos.

O consumo energético (CE) por volume tratado foi estimado e expresso em kWh dm<sup>-3</sup> de acordo com a Equação 12. Durante as eletrólises foi monitorada a tensão média da célula (E<sub>cel</sub>) em V, I é a corrente em A, t é o tempo de eletrólise em h e V é o volume tratado em dm<sup>3</sup>.

$$CE = (E_{\text{cel}} \times I_x \times t) / V$$

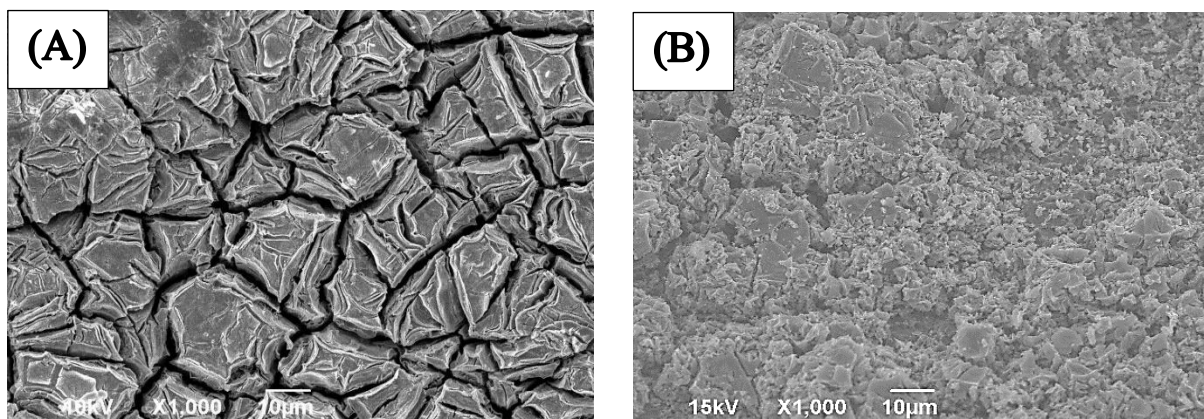
Equação 12

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões descritos neste capítulo estão divididos em duas partes, a primeira relaciona a influência do LI utilizado como solvente da solução precursora, já a segunda apresenta a influência da massa de óxido de rutênio depositada em ânodos de óxidos metálicos sintetizados usando o LI 2HEAA, comparando-os ao eletrodo comercial de mesma composição.

### 5.1. INFLUÊNCIA DO LÍQUIDO IÔNICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS

Para a síntese dos ânodos de  $\text{Ti/RuO}_2$ , calcinados a  $550^\circ\text{C}$  e com ganho mássico de  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , foram necessários um total de 8 e 12 etapas de deposição para o LIs 2HEAA e HMIM( $\text{HSO}_4$ ) respectivamente. Este fato deve ser atribuído a elevada viscosidade do LI 2HEAA ( $2,24 \text{ Pa. S}$ ) quando comparado ao LI HMIM( $\text{HSO}_4$ ) ( $0,21 \text{ Pa. S}$ ), favorecendo uma maior transferência do precursor para o substrato (SANTOS *et al.*, 2018). A caracterização física desses ânodos foi feita por MEV (Figura 9), sendo possível analisar a morfologia da superfície dos mesmos.

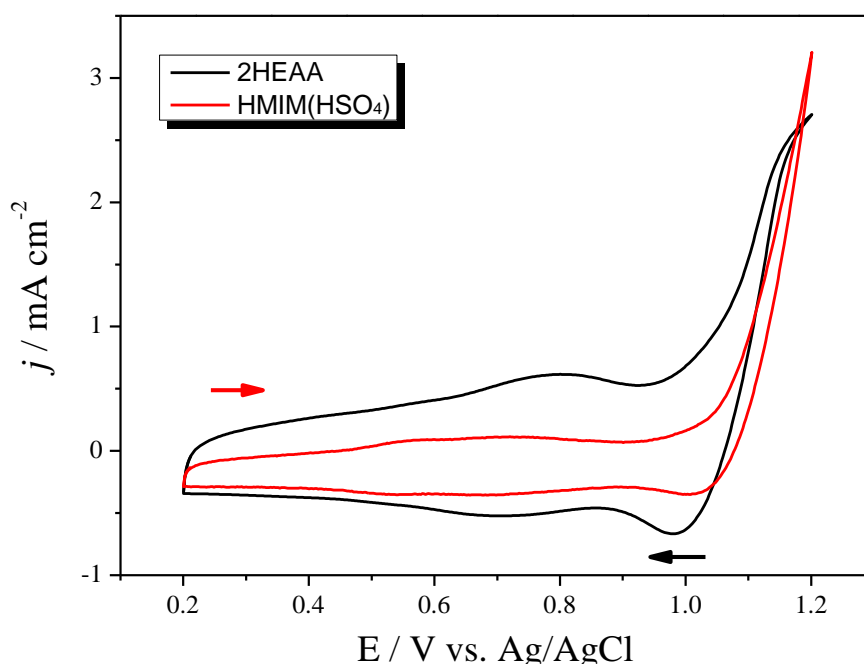


**Figura 9:** Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizados com os LIs (a) 2HEAA e (b) HMIM( $\text{HSO}_4$ ) com magnificação de  $1000\times$ .

Analisando-se as micrografias, fica evidente que a síntese dos eletrodos com diferentes LIs proporciona estruturas superficiais distintas. O ânodo sintetizado com o LI HMIM( $\text{HSO}_4$ )

apresentou uma superfície porosa e uma morfologia mais compacta. Um estudo realizado por Santos *et al.* (2015), afirma que eletrodos preparados com o LI HMIM(HSO<sub>4</sub>) como solvente na solução precursora, tendem a apresentar estruturas compactas e com fissuras pouco evidentes. Já o ânodo preparado com o LI 2HEAA, apresentou uma morfologia com aspecto de “barro rachado”, tipicamente observado em eletrodos sintetizados usando métodos de decomposição térmica. Uma vantagem desta morfologia é o aumento da área superficial eletroquimicamente ativa, melhorando as propriedades eletrocatalíticas (SILVA *et al.*, 2018).

As áreas superficiais eletroquimicamente ativas podem ser analisadas pelas cargas voltamétricas encontradas nos intervalos em que não ocorrem modificações no perfil voltamétrico, (PAULI e TRASATTI, 1995). As cargas voltamétricas foram obtidas para os eletrodos sintetizados com os LIs 2HEAA e HMIM(HSO<sub>4</sub>) a partir dos voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 10.

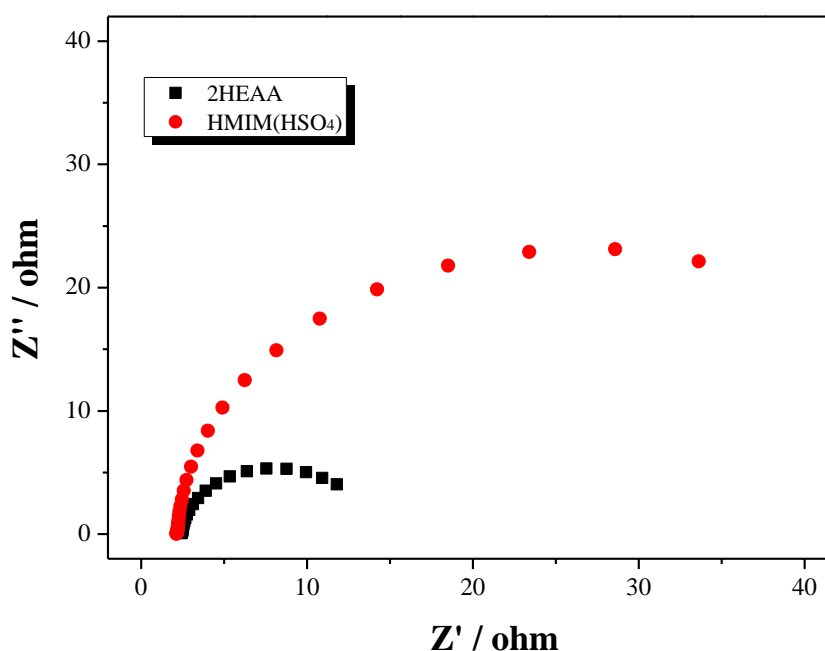


**Figura 10:** Voltamogramas cíclicos obtidos a uma velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para eletrodos de composição  $\text{Ti/RuO}_2$  nos limites de potenciais de  $0,2 - 1,2 \text{ V}$  para os eletrodos preparados com os líquidos iônicos (—) 2HEAA e (—) HMIM(HSO<sub>4</sub>). (→) Varredura anódica e (←) varredura catódica.

As cargas voltamétricas encontradas foram de  $16,3 \text{ mC cm}^{-2}$  e  $7,7 \text{ mC cm}^{-2}$ , respectivamente para os LIs 2HEAA e HMIM(HSO<sub>4</sub>). Sendo assim, ao analisarmos as cargas voltamétricas dos eletrodos em estudo temos que a área do eletrodo sintetizado com o LI 2HEAA é 2,1 vezes maior que o eletrodo preparado com o LI HMIM(HSO<sub>4</sub>).

Adicionalmente, tal fato sugere que a diferença de morfologia dos eletrodos, como apresentado nas análises de MEV, têm influência na área eletroativa dos mesmos. Uma vez que a presença de rachaduras mais aparentes na superfície do eletrodo facilitou o acesso do eletrólito através das fissuras, poros e fendas, acarretando em uma maior carga voltamétrica, conforme relatado por Malpass *et al.* (2006).

Os eletrodos também foram caracterizados pela técnica de EIE, esta permite visualizar de forma detalhada as características elétricas da interface eletrodo/solução durante a RDO (CARVALHO *et al.*, 2006). A Figura 11 apresenta o diagrama de Nyquist obtido para os eletrodos em estudo, os semicírculos apresentados refletem a resistência à transferência de carga na superfície do eletrodo. Desta forma, arcos com maiores amplitudes, indicam uma maior resistência à transferência de carga através da camada eletroativa (CARVALHO E ANDRADE, 2006). O eletrodo sintetizado com o LI HMIM(HSO<sub>4</sub>) apresentou-se mais resistivo, enquanto que o eletrodo sintetizado com o LI 2HEAA apresentou menor arco, indicando um favorecimento das transferências eletrônicas.



**Figura 11:** Diagramas de Nyquist dos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> em 0,5 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medidos a um potencial de início da RDO para os eletrodos preparados com os líquidos iônicos (—) 2HEAA e (—) HMIM(HSO<sub>4</sub>).

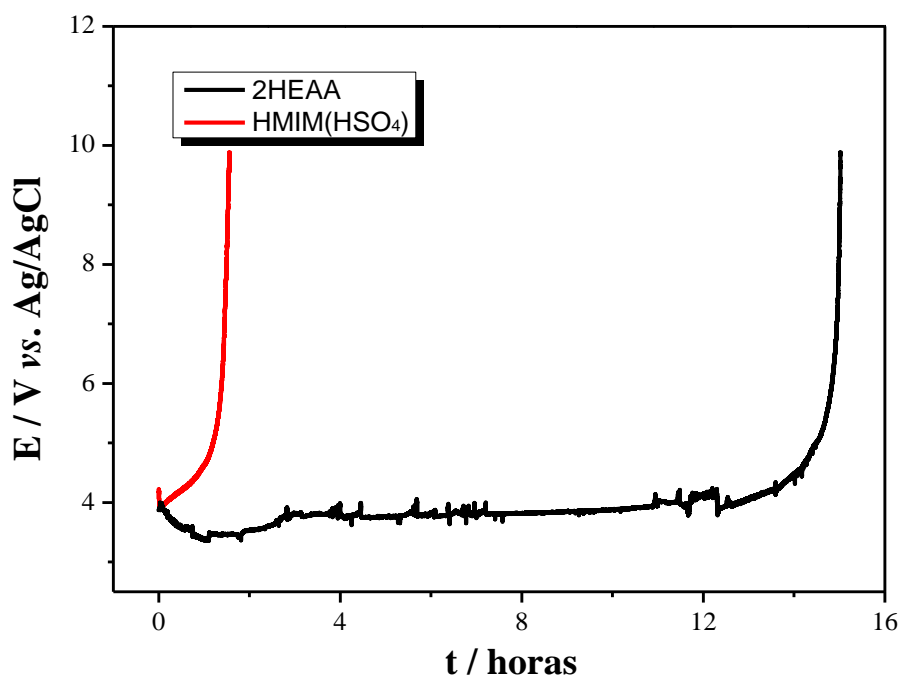
Para aplicação eletroquímica de ânodos, a estabilidade física é um fator de grande relevância em um processo. Comumente, um eletrodo estável pode funcionar de forma eficaz, em condições normais, durante vários anos. Portanto, para estudar a estabilidade física do



eletrodo e reduzir o tempo experimental utiliza-se o teste denominado tempo de vida acelerado.

De acordo com a literatura, existem alguns mecanismos que levam ao fim da vida útil de um ADE. Primeiro, o eletrólito pode penetrar através do revestimento por meio de trincas e rachaduras, desta forma o eletrólito atinge o substrato de titânio levando ao desenvolvimento de uma camada de  $\text{TiO}_2$  isolante entre o revestimento e o substrato. Segundo, as bolhas de oxigênio geradas nas trincas e rachaduras podem não se difundir de maneira apropriada causando a erosão mecânica e/ou a dissolução do revestimento catalítico. Desta forma, o titânio é oxidado mais facilmente ao ser exposto. (JARA *et al.*, 2011; GOUDARZI e GHORBANI *et al.*, 2014; SHAO *et al.*, 2014).

A Figura 12 apresenta os cronopotenciogramas dos eletrodos sintetizados com diferentes LIs. O eletrodo preparado com o LI HMIM( $\text{HSO}_4$ ) apresentou um tempo de vida de aproximadamente 1,56 horas, já o eletrodo preparado com o LI 2HEAA apresentou uma maior estabilidade, com tempo de vida de aproximadamente 15 horas.



**Figura 12:** Cronopotenciogramas dos eletrodos sintetizados pelo método do líquido iônico utilizando os LIs (—) 2HEAA e (—) HMIM( $\text{HSO}_4$ ), em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e densidade de corrente de  $1 \text{ A cm}^{-2}$ .

A estabilidade de eletrodos de  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}(\text{SbO}_4)_{0,2}$  em condições drásticas ( $500 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) também foi testada por Santos *et al.* (2018). Os eletrodos foram

sintetizados em três temperaturas de calcinação (500, 550 e 600 °C) e utilizando dois tipos de LIs (2HEAA e HMIM(HSO<sub>4</sub>)) como solventes das soluções percussoras. Os ânodos preparados pelo LI HMIM(HSO<sub>4</sub>) apresentaram menor estabilidade (entre 6 e 8 horas) quando comparados aos eletrodos preparados pelo LI 2HEAA (entre 15 e 22 horas). O eletrodo sintetizado a 550 °C com o LI 2HEAA apresentou maior tempo de vida útil acelerado, de aproximadamente 22 horas. Os resultados encontrados neste estudo corroboram com os reportados por Santos *et al.* (2018), visto que os ânodos preparados com o LI 2HEAA apresentaram maior estabilidade que os ânodos preparados com o LI HMIM(HSO<sub>4</sub>).

As análises acima apresentadas apontam o LI 2HEAA como mais promissor para a síntese de ânodos Ti/RuO<sub>2</sub>. Além da redução do tempo de síntese, os eletrodos apresentaram uma maior carga voltamétrica, menor resistividade e elevada estabilidade quando comparados ao eletrodos produzidos com o LI HMIM(HSO<sub>4</sub>). Diante do exposto, a influência da espessura e massa da camada de óxidos metálicos foram estudadas utilizando o LI 2HEAA como solvente da solução precursora.

## 5.2. ESPESSURA E MASSA DA CAMADA DE ÓXIDOS

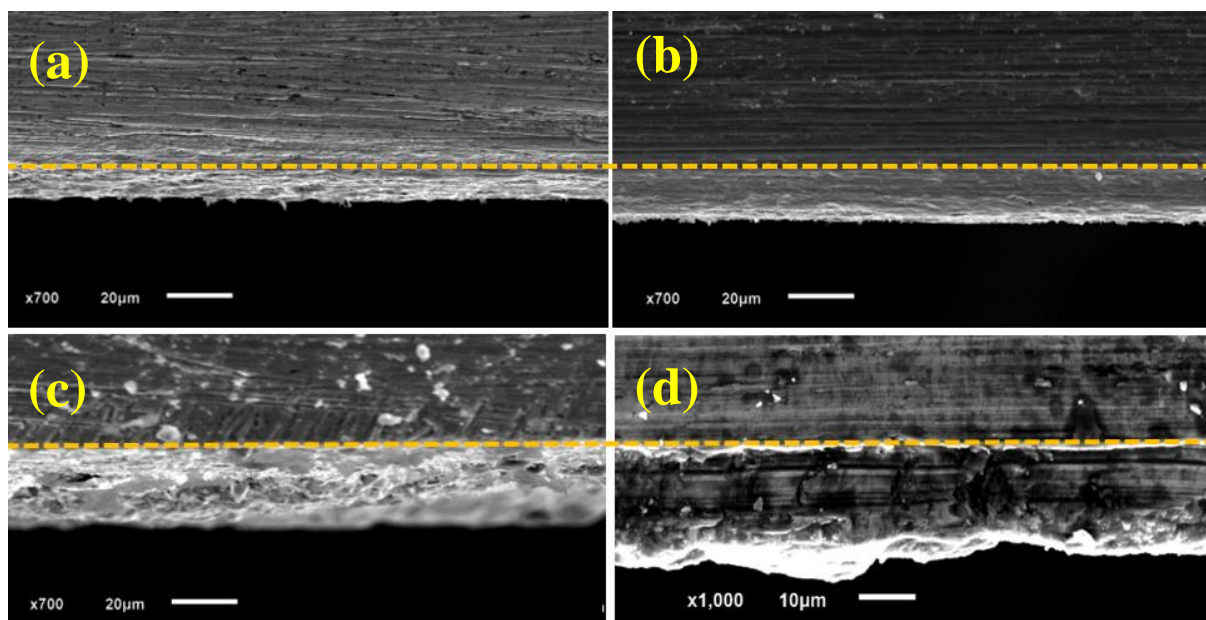
### 5.2.1. Determinação da espessura da camada de óxidos

O desenvolvimento e otimização de metodologias para sínteses de ânodos de óxidos metálicos pode reduzir custos e tempo para a produção desses materiais, para assim aplicá-los de forma otimizada e eficiente. Nesse contexto, foram analisadas a massa de óxido de rutênio depositada, o número de camadas necessárias para que os ânodos atingissem essas massas, as espessuras nominais ( $\phi$ ) e espessuras identificadas por MEV para os revestimentos dos ânodos (Tabela 3).

**Tabela 3:** Massa de óxido depositada, número de camadas, espessura nominal e espessuras identificadas por MEV para os filmes de RuO<sub>2</sub>.

Massa depositada (mg cm <sup>-2</sup> )	Número de camadas	$\phi$ ( $\mu$ m)	Espessura identificada por MEV ( $\mu$ m)
1,2	8	1,7	8,2 $\pm$ 0,6
2,2	14	3,2	13,7 $\pm$ 0,9
3,2	20	4,6	16,5 $\pm$ 1,6

As espessuras nominais variaram entre 1,7 e 4,6  $\mu\text{m}$ , enquanto que as micrografias mostraram espessuras entre 8,2 e 16,5  $\mu\text{m}$ . Vale ressaltar que as espessuras identificadas por MEV (Figura 13) foram maiores que as espessuras nominais, este resultado era esperado, uma vez que o cálculo da espessura nominal não leva em consideração a porosidade dos eletrodos, obtendo-se uma estimativa das espessuras mínimas. Os dados encontrados neste trabalho corroboram com Ribeiro (2002), o qual identificou a espessura da camada de óxidos do ânodo de  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  por MEV. Os ânodos foram preparados pelo método de decomposição térmica a uma temperatura de 450  $^\circ\text{C}$  após 2-3 etapas de recobrimento, com massa da camada de óxidos de aproximadamente  $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$  e espessura de 13,3  $\mu\text{m}$ .

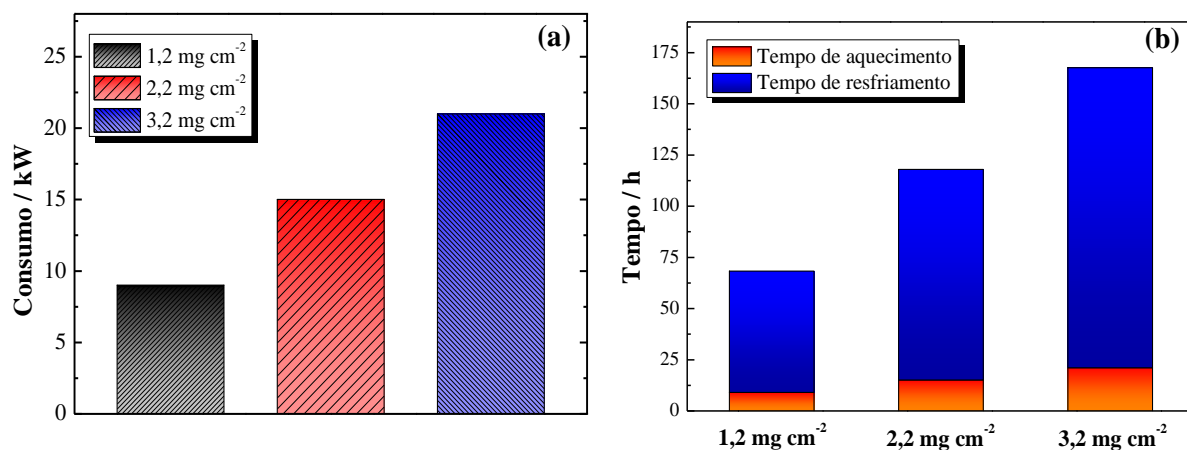


**Figura 13:** Seção transversal dos eletrodos de  $\text{Ti/RuO}_2$  com massa de (a)  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (b)  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (c)  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e (d) comercial exibindo a espessura da camada de  $\text{RuO}_2$  em substrato de titânio.

Desta forma, para um maior recobrimento foram necessárias mais etapas de calcinação, uma maior quantidade de solução precursora foi utilizada, aumentando consequentemente os custos e tempo de produção.

### 5.2.2. Cálculo de custos e tempo para produção dos ânodos

Para análise dos custos do processo de produção dos ânodos são considerados alguns aspectos relevantes como custos de reagentes, aparelhos utilizados e o consumo de energia. Assim, neste trabalho foi determinado o consumo energético dos processos de calcinação a partir da potência média do forno utilizado nos processos de calcinação ( $1 \text{ kWh}^{-1}$ ). Portanto, para os ânodos de massa  $1,2$ ,  $2,2$  e  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  foram consumidos  $9$ ,  $15$  e  $21 \text{ kW}$ , respectivamente (Figura 14(a)). Outro ponto importante é o tempo gasto para a produção, uma vez que para cada camada de recobrimento o forno obedece uma rampa de aquecimento e depois são desligados, com o material em seu interior até atingir a temperatura ambiente. Para o aquecimento a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , permanência de  $5$  minutos, sendo a última calcinação de  $1$  hora, o tempo de aquecimento foi de  $9$ ,  $15$  e  $21$  horas, e a o tempo de resfriamento de  $50,24$ ,  $87,92$  e  $125,6$  horas para o ganho de massa de  $1,2$ ,  $2,2$  e  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , respectivamente. Assim, o tempo total para o aquecimento e o resfriamento dos eletrodos foi de  $59,24$  horas para o anodo de  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , de  $102,92$  horas para o anodo de  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e de  $146,6$  horas para o anodo de  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  (Figura 14(b)).



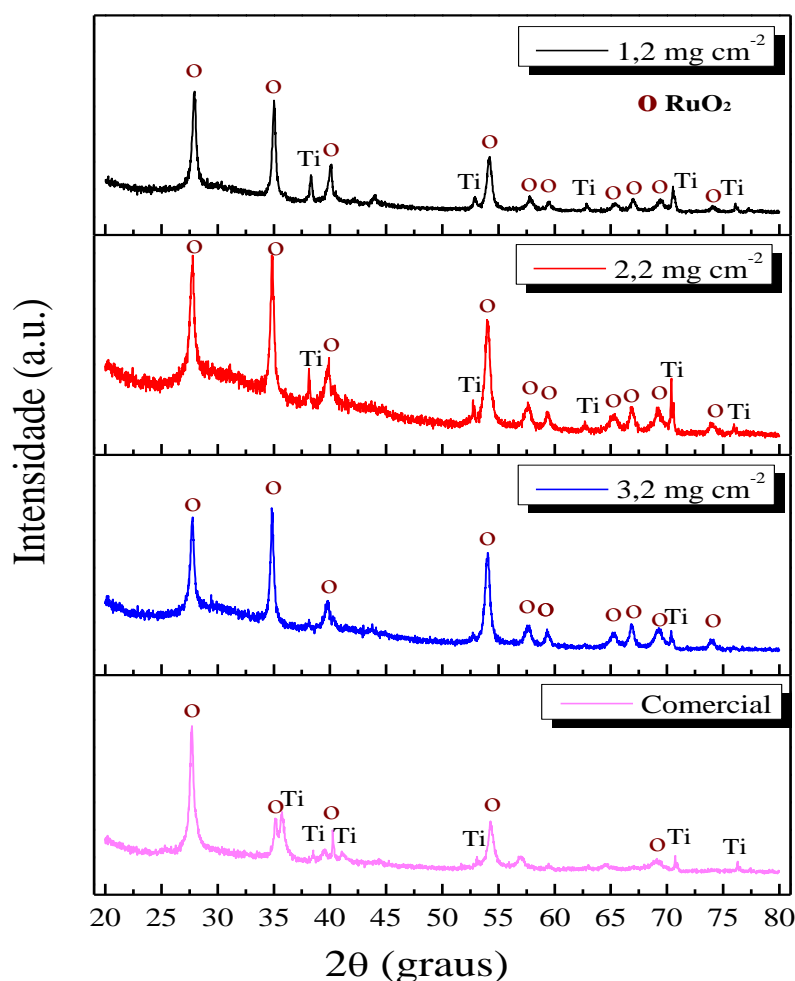
**Figura 14:** Dados de consumo energético e tempo total de síntese dos ânodos de  $\text{Ti/RuO}_2$  com massas de  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ ,  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$ .

### 5.2.3. Caracterização física

As propriedades eletrocatalíticas e o comportamento dos ânodos sob condições operacionais são fortemente influenciados pela sua microestrutura cristalina. A Figura 15 mostra os padrões de DRX obtidos para os eletrodos de  $\text{Ti/RuO}_2$  preparados com diferentes massas e o eletrodo comercial. Os picos de difração foram comparados com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, picos de  $\text{RuO}_2$  (JCPDS 40-1290)

com estrutura rutila foram identificados. Esse fato comprova que a temperatura de 550 °C, usada para a síntese dos ânodos foi adequada, uma vez que permitiu a decomposição do solvente e dos cloretos metálicos resultando na formação de óxidos metálicos. Também foi possível identificar a presença de titânio metálico (JCPDS 44-1294) referente ao substrato utilizado, devido ao alto poder de penetração dos raios X que atingem o substrato.

Adicionalmente, observa-se que o ânodo comercial, apresentou vários picos relacionados ao titânio, assim como os ânodos com massa de 1,2 mg cm<sup>-2</sup> e 2,2 mg cm<sup>-2</sup>, já o ânodo de maior massa (3,2 mg cm<sup>-2</sup>) apresenta apenas um pico relacionado ao titânio, consequência de um maior recobrimento do substrato (LI *et al.*, 2016. SILVA *et al.*, 2018).



**Figura 15:** Padrões de difração de raios X dos ânodos de Ti/RuO<sub>2</sub> com massas de (—) 1,2 mg cm<sup>-2</sup>, (—) 2,2 mg cm<sup>-2</sup>, (—) 3,2 mg cm<sup>-2</sup> e (—) comercial.

Ao analisar os picos de RuO<sub>2</sub> é possível notar que os eletrodos sintetizados com diferentes massas apresentaram picos mais definidos quando comparados ao eletrodo

comercial, o que representa uma maior cristalinidade da camada de óxidos (DUAN *et al.*, 2014).

Outro fator que influencia diretamente as propriedades eletrônicas e estruturais dos filmes é o tamanho do cristalito. Neste sentido, torna-se interessante que os ânodos apresentem baixos valores para o tamanho do cristalito e conseqüentemente, maior área de superfície, uma vez que uma maior área superficial está relacionada a uma maior atividade catalítica. Para estimar esses valores foi selecionado o plano (110) por estar diretamente relacionado ao RuO<sub>2</sub>. Os resultados dos cálculos dos tamanhos de cristalito estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Ângulo e FWHM do pico de difração (110) para eletrodos Ti/RuO<sub>2</sub> e valores médios de tamanho de cristalito.

<b>Massa depositada</b>	<b>Ângulo de difração (graus)</b>	<b>FWHM</b>	<b>Tamanho do cristalito (nm)</b>
1,2 mg cm <sup>-2</sup>	27,958	0,3149	27,1
2,2 mg cm <sup>-2</sup>	27,793	0,3149	27,1
3,2 mg cm <sup>-2</sup>	27,778	0,2165	39,5
Comercial	27,689	0,2362	36,2

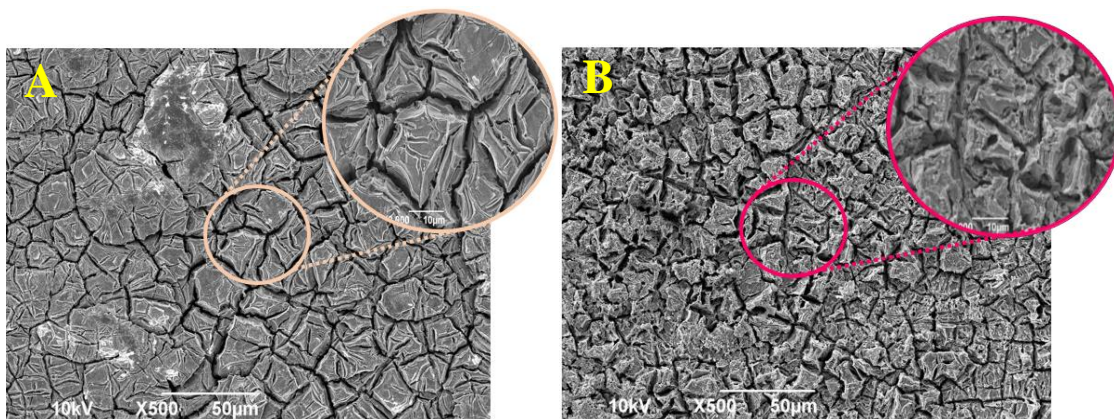
Note que para os eletrodos de 1,2 mg cm<sup>-2</sup> e 2,2 mg cm<sup>-2</sup> não há diferença significativa no tamanho do cristalito ou seja, são semelhantes. No entanto, o aumento da massa para 3,2 mg cm<sup>-2</sup> eleva o tamanho do cristalito. Isso pode ser atribuído ao crescimento da partícula conforme aumenta o número de tratamentos térmicos necessários devido ao aumento do número de camadas. Adicionalmente, observa-se que o eletrodo de 3,2 mg cm<sup>-2</sup> e o eletrodo comercial apresentam valores próximos. (39,40 nm e 36,17 nm, respectivamente) para o tamanho do cristalito.

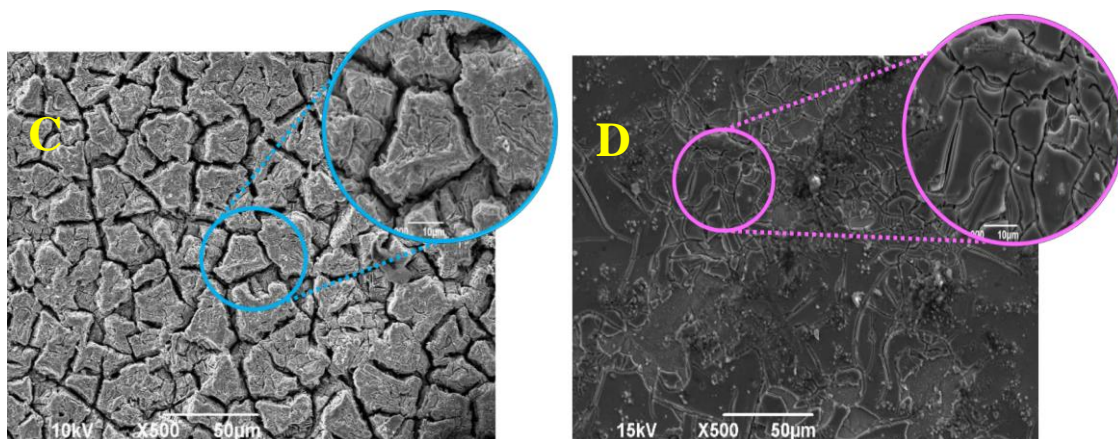
Terezo e Pereira (2002), estudaram o tamanho do cristalito de ânodos Ti/RuO<sub>2</sub> obtidos pelo método sol-gel e pelo método dos precursores poliméricos com massa de óxido metálico depositado de 2,2 mg cm<sup>-2</sup> e 4,4 mg cm<sup>-2</sup>, respectivamente, ambos após 10 etapas de

calcinação. Análises de DRX mostraram que o tamanho de cristalito dos materiais obtidos pelo método dos precursores poliméricos (7,39 nm) foram menores que os obtidos pelo método sol-gel (10,54 nm). Nesse contexto, é possível notar que o método de obtenção da camada de óxidos metálicos pode alterar o tamanho do cristalito, visto que o método de decomposição térmica usando LI como solvente (metodologia utilizada neste trabalho) apresentou tamanho do cristalito de RuO<sub>2</sub> maior quando comparado aos métodos sol-gel e precursores poliméricos.

A Figura 16 apresenta as micrografias das superfícies dos ânodos de Ti/RuO<sub>2</sub> com diferentes massas de recobrimento do substrato (Figura 16A-C) e do ânodo comercial (Figura 16D). As micrografias revelaram que todos os filmes sintetizados e o ânodo comercial apresentaram aspecto de “barro rachado”. Entretanto, as características morfológicas como quantidade, tamanho e largura das trincas foram diferentes dependendo das massas depositadas durante a síntese dos ânodos. Neste sentido, os ânodos com maiores massas apresentaram trincas aparentemente mais profundas como observado na Figura 16C.

A morfologia de “barro rachado” é tipicamente observada em eletrodos sintetizados usando métodos de decomposição térmica. Neste sentido, visa-se determinar a espessura ideal que resulte em revestimentos homogêneos, minimizando assim os efeitos prejudiciais das rachaduras profundas.



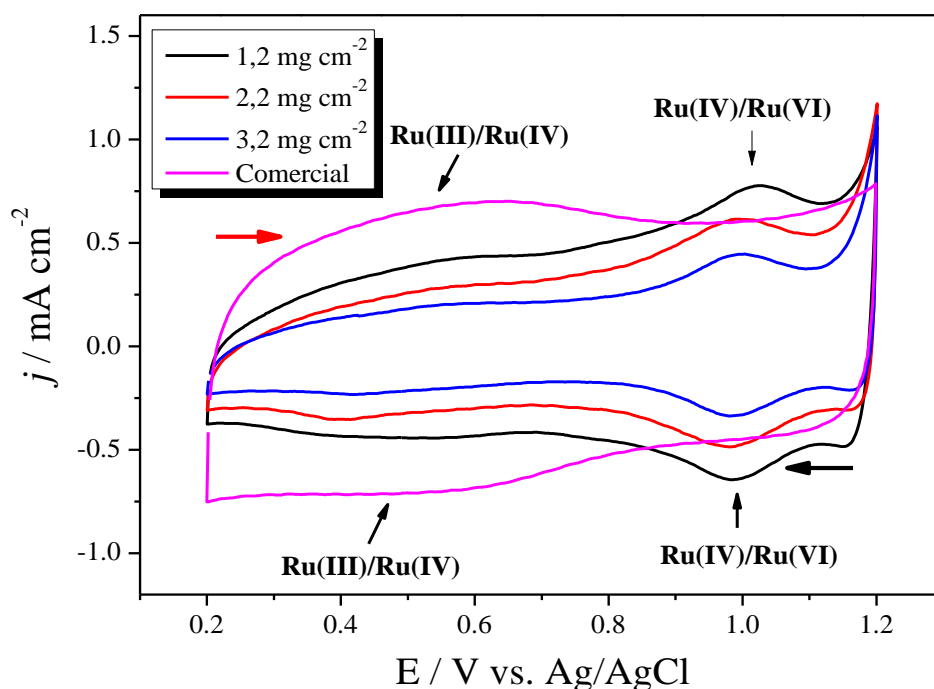


**Figura 16:** Análises de microscopia eletrônica de varredura dos eletrodos de composição Ti/RuO<sub>2</sub> com massas de (A) 1,2 mg cm<sup>-2</sup> e (B) 2,2 mg cm<sup>-2</sup> (C) 3,2 mg cm<sup>-2</sup> e (D) comercial com ampliação 500×. Inserção: ampliação 2000×.

#### 5.2.4. Caracterização eletroquímica

A Figura 17 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos estudados. Observa-se que todos os eletrodos sintetizados apresentaram comportamentos semelhantes e exibem picos reversíveis correspondentes à mudança no estado de oxidação. Assim, para os picos de RuO<sub>2</sub> observados, 0,45V foram atribuídos a transição Ru(III)/Ru(IV), enquanto os picos presentes em 1,05 V corresponde a transição Ru(IV)/Ru(VI) (*vs.* Ag/AgCl) (Mattos-Costa *et al.*, 1998).





**Figura 17:** Voltamogramas cíclicos dos ânodos Ti/RuO<sub>2</sub> com massa de (—) 1,2 mg cm<sup>-2</sup>, (—) 2,2 mg cm<sup>-2</sup>, (—) 3,2 mg cm<sup>-2</sup> e (—) comercial obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. (→) Varredura anódica e (←) varredura catódica.

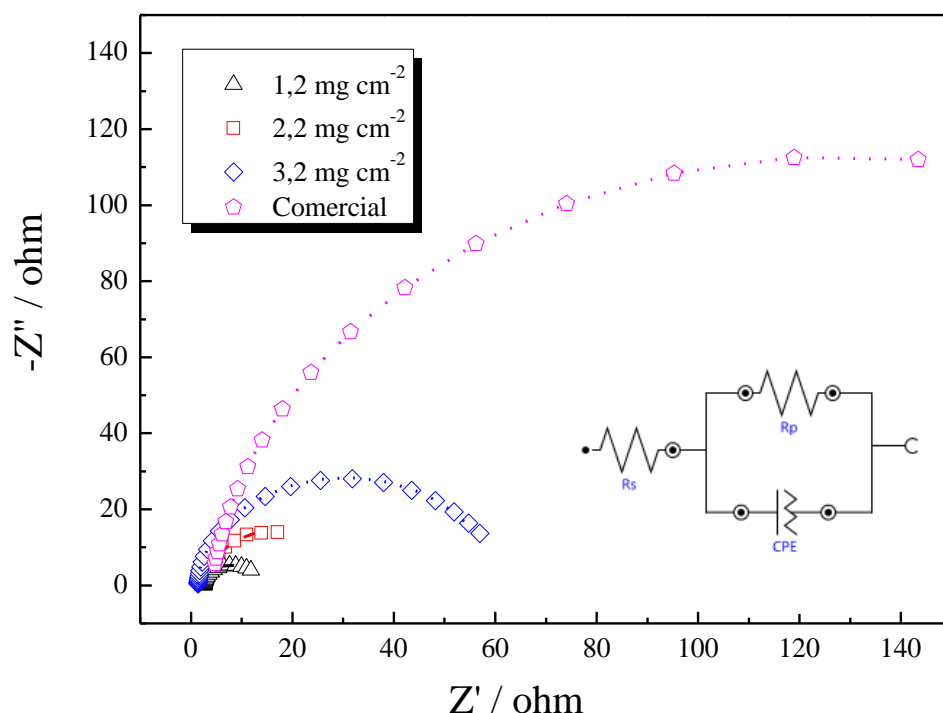
A carga voltamétrica tem sido amplamente utilizada para avaliar as propriedades eletroquímicas superficiais de ânodos de óxidos metálicos, pois está diretamente relacionada tanto à área eletroativa quanto às reações de óxido-redução que acontecem na superfície do eletrodo (SAVINELL *et al.*, 1990). O aumento da massa da camada de revestimento acarretou na diminuição da carga voltamétrica dos ânodos sintetizados. Os eletrodos com massas de 1,2 mg cm<sup>-2</sup>, 2,2 mg cm<sup>-2</sup>, 3,2 mg cm<sup>-2</sup> apresentaram cargas voltamétricas de  $17,8 \pm 0,85$ ,  $12,6 \pm 1,1$  e  $8,8 \pm 0,4$  mC cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Já o eletrodo comercial apresentou carga voltamétrica de  $22,9 \pm 0,3$  mC cm<sup>-2</sup>.

É possível notar que a carga voltamétrica está diretamente relacionada ao processo de tratamento térmico, uma vez que o aumento de etapas de calcinação para os eletrodos com maiores massas reduziu a carga voltamétrica dos mesmos. Um fator de influência para este efeito é a redução dos sítios ativos, causado pelo aumento do tamanho do grão quando altas temperaturas são utilizadas comprovadas pelas medidas de DRX.

Os dados obtidos neste estudo corroboram com os resultados descritos por Mello *et al.* (2017), em que foram comparados ânodos de Ti/(Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>)O<sub>2</sub> (com massa de 1,2 mg cm<sup>-2</sup>), preparados usando o LI (HBIM)HSO<sub>4</sub> e calcinados a 550 °C, com o eletrodo comercial de

mesma composição. A carga voltamétrica do eletrodo comercial, estudada a uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , foi aproximadamente 50% maior que a do ânodo sintetizado.

A Figura 18 apresenta o diagrama de Nyquist obtido para os eletrodos com diferentes massas medidos em potências de início da RDO apresentados na Tabela 5. Os perfis dos espectros de impedância dos ânodos são semelhantes, em todos foi observado a presença de semicírculos de diferentes tamanhos, o que significa que o mecanismo da transferência de carga para a reação de desprendimento de oxigênio dos ânodos de mesma composição é similar (AUDICHON *et al.*, 2015; DUBAL *et al.*, 2013).



**Figura 18:** Diagramas de Nyquist dos ânodos Ti/RuO<sub>2</sub> medidos no potencial de início da RDO para os eletrodos de ( $\Delta$ )  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , ( $\square$ )  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , ( $\diamond$ )  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e ( $\circ$ ) comercial em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Inserção: Representação do circuito equivalente.

Os dados de impedância para a região de potencial estudado podem ser simulados com o circuito equivalente presente na Figura 18, sendo uma combinação  $R_s(R_{tc}CPE)$ . Os dados obtidos a partir dos espectros de impedância utilizando o software Nova 2.1 são mostrados na Tabela 5. A resistência ôhmica do eletrólito, do recobrimento e dos contatos elétricos é representado por  $R_s$ , a resistência de transferência de carga para reação de desprendimento de oxigênio, que está diretamente ligada aos semicírculos formados, é representada por  $R_{tc}$ , o valor do  $CPE$  leva em consideração a rugosidade e a heterogeneidade do eletrodo e o valor de  $n$  pode variar de 0-1, quando  $n = 1$ , corresponde a um capacitor puro (AUDICHON *et al.*,

2015). Para todos os ânodos estudados foram encontrados valores similares de CPE ( $0,02 \pm 0,01$  F), como também de n, os quais foram maiores que 0,9, indicando um comportamento predominantemente de um capacitor puro.

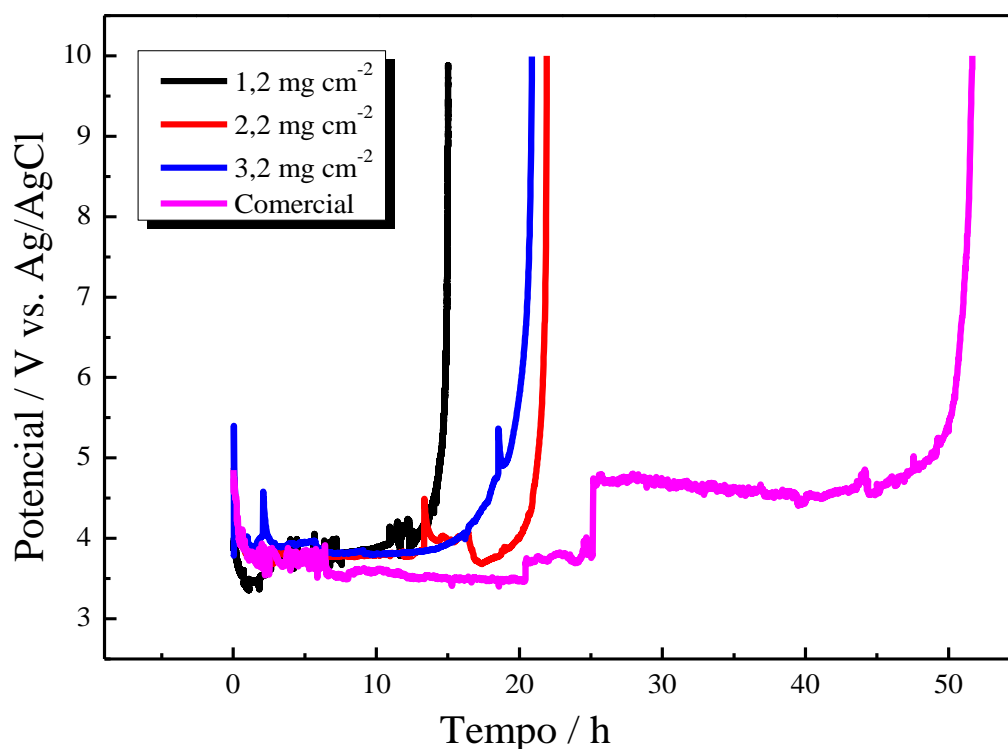
**Tabela 5:** Resumo dos dados de EIE ajustados para os ânodos de Ti/RuO<sub>2</sub> preparados com diferentes massas.

Massa depositada	Potencial (V)	Rs (ohm)	Rtc (ohm)	N
1,2 mg cm <sup>-2</sup>	1,21	2,45	11,2 ±1,7	0,97
2,2 mg cm <sup>-2</sup>	1,21	2,88	28,2 ±2,1	0,98
3,2 mg cm <sup>-2</sup>	1,20	1,34	52,7 ±5,9	0,98
Comercial	1,22	4,04	249,0 ± 4,5	0,94

Os resultados apontam que menores valores de massa de recobrimento apresentam um menor semicírculo, o que está associado a uma maior facilidade de transferência de carga (AUDICHON *et al.*, 2014). Este fato pode estar diretamente relacionado ao processo de calcinação, visto que durante o processo de calcinação a elevadas temperaturas pode ocorrer a oxidação da base metálica de Ti, conduzindo a formação de TiO<sub>2</sub>, reduzindo a sua condutividade. Os resultados de EIE sugerem que o aumento da espessura dessa intercamada de TiO<sub>2</sub> isolante é diretamente proporcional a quantidade de calcinações dos eletrodos. Desta forma, eletrodos com maiores massas de recobrimento passam por mais etapas de calcinação, aumentando a espessura dessa camada isolante e, conseqüentemente, elevando a resistência a transferência de carga dos eletrodos (RIBEIRO, 2002).

A Figura 19 apresenta os cronopotenciogramas dos eletrodos sintetizados e do ânodo comercial. Durante os testes de tempo de vida acelerado, os ânodos mantiveram potencial constante até que, ao final do teste, há um aumento abrupto do potencial. Tal fato indica o aumento da resistividade do eletrodo causada pela geração de uma camada não condutora entre o substrato e o revestimento eletrocatalítico e remoção do filme de óxido metálico (SANTOS *et al.*, 2018). Observa-se que o tempo de vida útil acelerado para os eletrodos com massas de 1,2 mg cm<sup>-2</sup>, 2,2 mg cm<sup>-2</sup>, 3,2 mg cm<sup>-2</sup> foi de aproximadamente 15,0 ± 0,5 h, 21,9 ± 0,1 h, 20,9 ± 0,1 h, respectivamente e de 51,7h, para o eletrodo comercial.

Como visto, o tempo de vida dos ânodos aumenta com o aumento da massa do depósito, com exceção do eletrodo de  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  uma vez que a sua morfologia, com a presença de trincas mais expressivas, pode ter acelerado o processo de erosão mecânica causado pelo desprendimento de gás, acarretado na desativação mais rápida desse eletrodo (SHAO *et al.*, 2014). O ânodo comercial, com uma menor presença de trincas, apresentou maior tempo de vida útil acelerado.

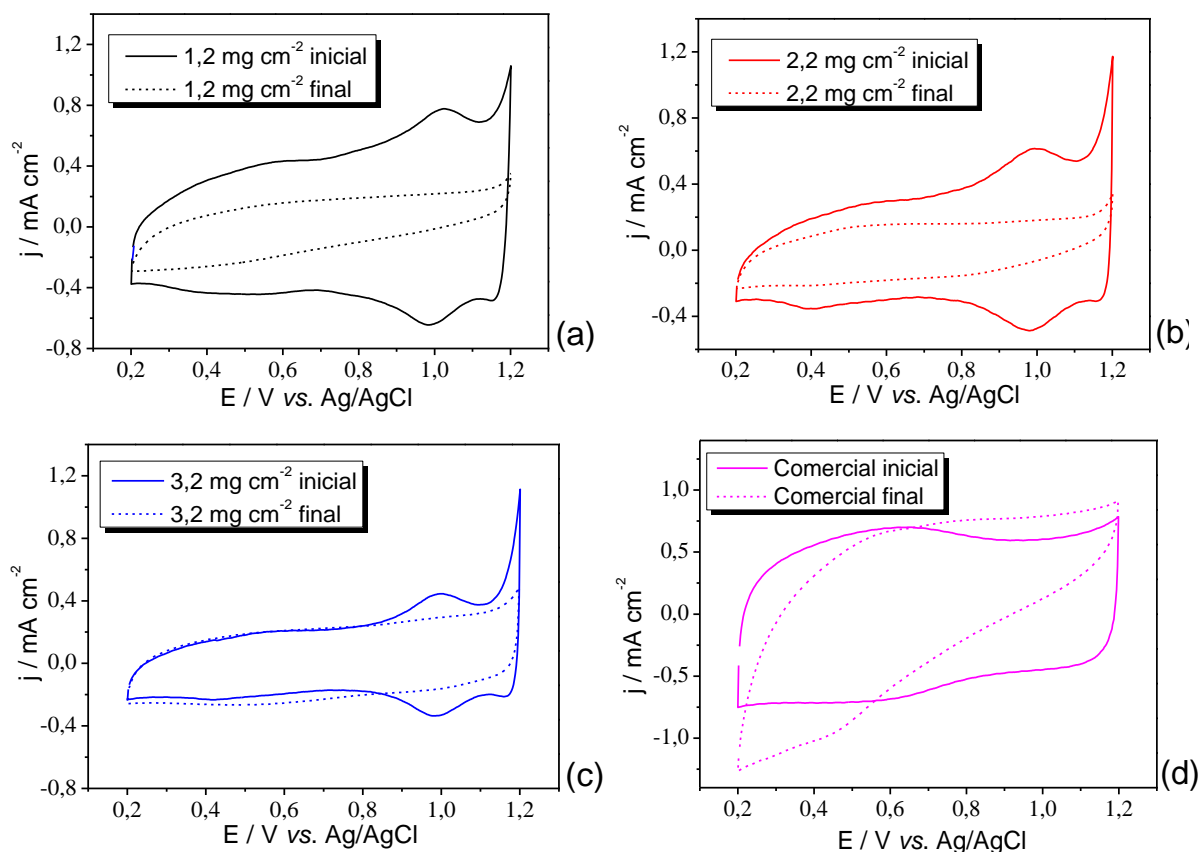


**Figura 19:** Cronopotenciogramas dos ânodos de  $\text{Ti/RuO}_2$  com massas (—)  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (—)  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (—)  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e (—) comercial em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e densidade de corrente de  $1 \text{ A cm}^{-2}$ .

Pérez *et al.* (2008) sintetizaram ânodos pelo método de Pechini com a mesma composição e temperatura de calcinação utilizada neste trabalho. Condições similares também foram reproduzidas no teste de estabilidade, em que o eletrodo preparado pelo método de Pechini, apresentou estabilidade de 1,32 horas, 11 vezes menor quanto comparado ao eletrodo de  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$  preparado pelo método do LI (ambos com oito camadas de revestimento).

Para entender os mecanismos que levam a desativação dos eletrodos foram realizados testes de voltametria cíclica nos ânodos após a desativação (Figura 20). Após a desativação de todos os eletrodos é possível notar um perfil voltamétrico resistivo e com o desaparecimento dos picos de oxidação do rutênio. Para os ânodos sintetizados com diferentes

massas a desativação do eletrodo foi associada a perda do material eletroativo, pois além do escurecimento da solução e a presença de um precipitado preto associado ao rutênio, houve redução da carga voltamétrica em 70,7%, 60,9% e 16,0% para os ânodos de massa 1,2 mg cm<sup>-2</sup>, 2,2 mg cm<sup>-2</sup> e 3,2 mg cm<sup>-2</sup>.



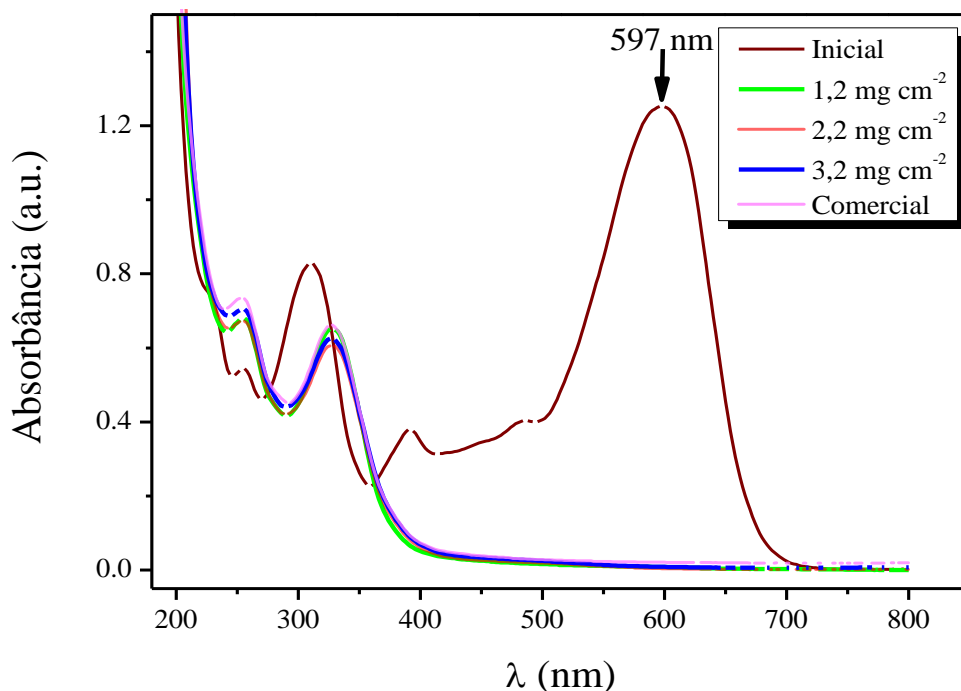
**Figura 20:** Voltamogramas cíclicos dos eletrodos antes e após os testes de tempo de vida acelerado.

Para o eletrodo comercial, após o teste de vida útil acelerado ainda restou 82,1% da carga inicial e o perfil voltamétrico apresentou-se resistivo. O possível fator para a desativação desse eletrodo é a formação de uma camada não condutora de TiO<sub>2</sub> entre o substrato e o revestimento, pois a presença de poros pode permitir a penetração do eletrólito até o substrato, resultando na oxidação do suporte metálico e a formação da camada isolante.

### 5.2.5. Eletrólises

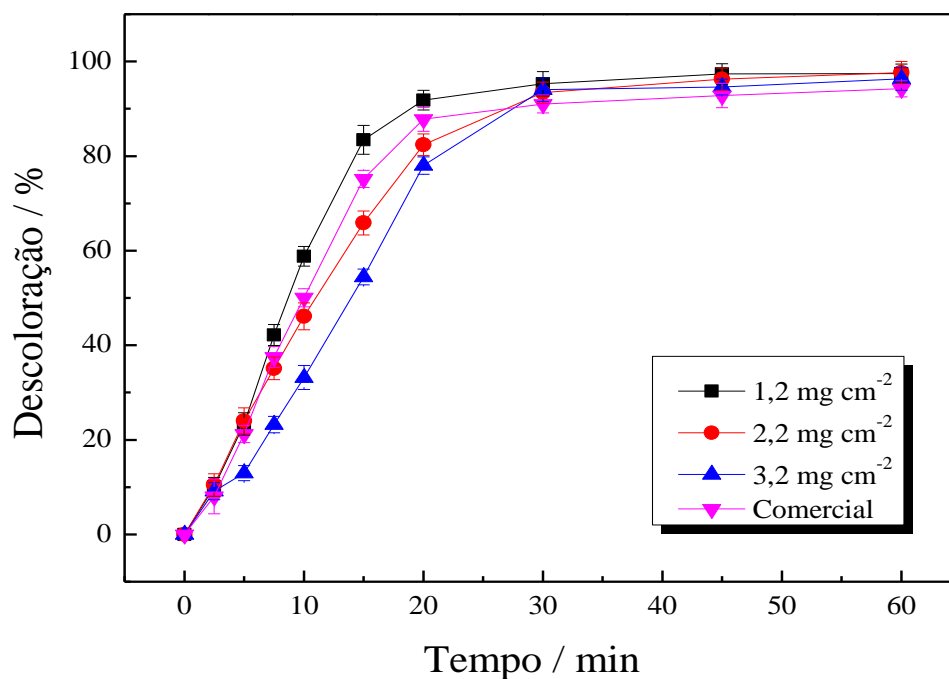
A atividade catalítica dos eletrodos produzidos com diferentes massas pelo método de decomposição térmica de cloretos usando o LI 2HEAA como solvente e do eletrodo comercial foram avaliadas na eletrólise do corante RP5. As eletrólises foram realizadas em

meio de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com adição de  $\text{NaCl}$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ , em pH inicial de 5,68, sem ajuste de pH. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo e submetidas às análises de varredura espectral entre 200 – 800 nm (Figura A1). Desta forma, a Figura 21 apresenta os espectros de absorção do RP5 antes e após as reações de eletrooxidação do corante RP5. O pico de  $\lambda_{\text{máx}}$  localizado em 597 nm corresponde ao grupo cromóforo - responsável pela cor.



**Figura 21:** Espectros de UV/VIS do corante RP5 antes e após as eletrolises aplicando-se uma densidade de corrente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  em eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com adição de  $\text{NaCl}$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  para os ânodos  $\text{Ti/RuO}_2$  com massas (—)  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (—)  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (—)  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e (—) comercial.

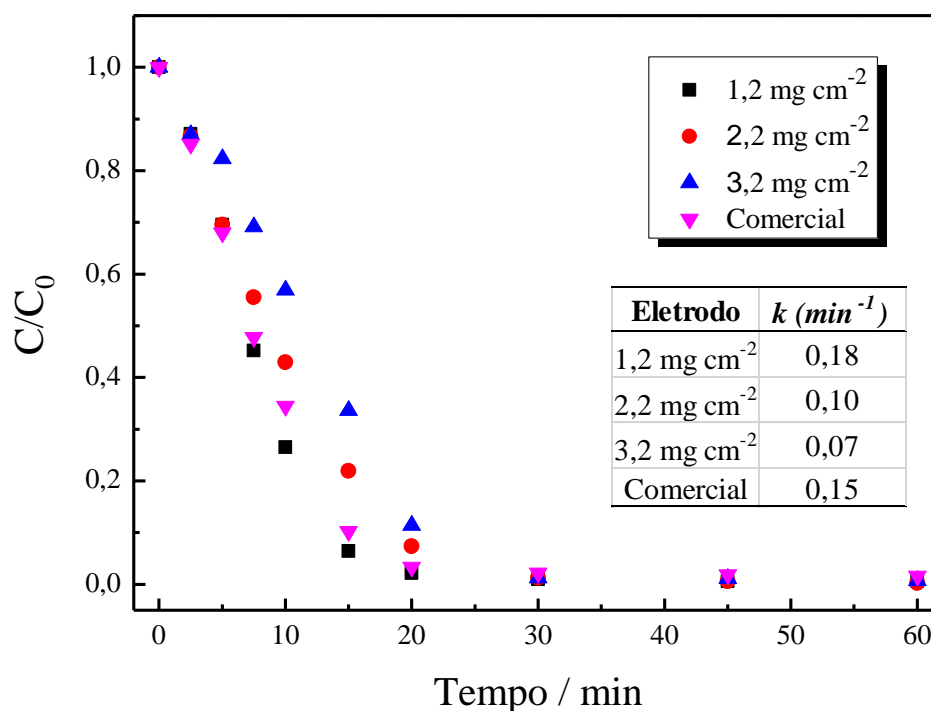
Ao final das eletrolises é possível verificar a brusca redução da banda de absorção a 597 nm, o que corresponde a eficiência dos processos oxidativos para a clivagem do grupo cromóforo (JAGER *et al.*, 2018). A descoloração acompanhada em função do tempo de eletrólise está mostrada na Figura 22.



**Figura 22:** Descoloração do RP5 aplicando uma densidade de corrente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  em eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaCl}$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  para os ânodos  $\text{Ti/RuO}_2$  com massas (—)  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (—)  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (—)  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e (—) comercial.

Os ânodos sintetizados neste estudo, assim como o eletrodo comercial apresentaram elevada eficiência catalítica, com remoção de 97,47%, 97,65%, 96,30% e 94,24% da cor para os eletrodos de  $1,2$ ,  $2,2$ ,  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e comercial, respectivamente. Vale ressaltar que em 30 minutos de eletrólise todos os eletrodos conseguiram remover mais de 90% da cor do corante.

A ordem cinética para a descoloração do RP5 utilizando eletrodos com diferentes massas também foi avaliada a partir do melhor ajuste e do perfil cinético obtido (Figura 23). O perfil exponencial das curvas de absorbância e do RP5 em função do tempo indica a cinética de pseudo primeira ordem para as reações envolvidas na eletrodegradação deste corante para todos os ânodos estudados. Esse comportamento mostra um comportamento típico de reações controladas pelo transporte de massa e já foi observado para a eletro-oxidação de diversos compostos orgânicos, como por exemplo o fenol usando um ADE de composição  $\text{Ti/Ir}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$  (COSTA e OLIVI, 2009) e para o corante alaranjado de metila utilizando os ânodos de  $\text{Ti-Ru-Sn}$ ,  $\text{PbO}_2$  e diamante dopado com boro (LABIADH *et al.*, 2016).



**Figura 23:** Redução da concentração em função do tempo de eletrólise aplicando uma densidade de corrente de  $30 \text{ mA cm}^{-2}$  em eletrólito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaCl}$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  para os ânodos  $\text{Ti/RuO}_2$  com massas (■)  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (●)  $2,2 \text{ mg cm}^{-2}$ , (▲)  $3,2 \text{ mg cm}^{-2}$  e (▼) comercial.

A constante cinética aparente ( $k_{\text{app}}$ ) pode ser ligada a concentração do corante, como mostra a Equação 13. Em que  $[C]$  é a concentração do corante no tempo  $t$ ,  $[C_0]$  é a concentração inicial do corante e o  $k_{\text{app}}$  é a constante da taxa.

$$\ln \frac{[C]}{[C_0]} = -k_{\text{app}} t \quad \text{Equação 13}$$

Nesse contexto, os valores de  $k_{\text{app}}$  obtidos indicam que a massa de óxido depositada influencia na cinética da reação. Nesse contexto, quanto maior a massa depositada menor a taxa de reação. Os valores de  $k_{\text{app}}$  variaram entre  $0,07$  a  $0,18 \text{ min}^{-1}$  e a cinética mais rápida ( $k_{\text{app}} = 0,18 \text{ min}^{-1}$ ) foi encontrada para o eletrodo de  $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ . Desta forma, os resultados demonstram a viabilidade no uso de eletrodos com baixas massas de recobrimento e a redução do tempo de eletrólise, o que pode reduzir os custos no processo de produção e aplicação.

Para a degradação do corante RP5 foi adicionada uma pequena quantidade de  $\text{NaCl}$ , uma vez que favorece a geração de espécies ativas de cloro ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  e/ou  $\text{OCl}^-$  dissolvidos) no seio da solução que podem potencializar a oxidação de poluentes (BRILLAS e MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Como não houve ajuste de pH, durante as eletrólises o pH



variou entre 5,8 e 3,67 como mostra a Tabela 6. Esta diminuição de pH favorece a formação de HClO (MONTANARO e PETRUCCI, 2009). Entre todas as espécies ativas de cloro, o HClO é o agente oxidante mais forte, e conseqüentemente favorece uma degradação mais rápida (PEREA *et al.*, 2019).

**Tabela 6:** Dados de descoloração, consumo energético e pH após a eletrólise do corante RP5 utilizando ânodos de Ti/RuO<sub>2</sub> com diferentes massas depositadas e um ânodo comercial.

Ânodo	Descoloração (%)	pH após eletrólise	Consumo energético
			(kWh dm <sup>-3</sup> )
1,2 mg cm <sup>-2</sup>	97,5	3,7	2,4
2,2 mg cm <sup>-2</sup>	97,7	3,8	2,5
3,2 mg cm <sup>-2</sup>	96,3	3,8	2,7
Comercial	94,2	3,80	2,8

Jager *et al.* (2018) investigaram a degradação do corante RP5 comercial (300 mg L<sup>-1</sup>) utilizando o ânodo de Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> na presença de 0,008 mol L<sup>-1</sup> de NaCl como eletrólito suporte. A solução eletrolisada apresentou uma faixa de pH entre 6 e 9, favorecendo a formação do OCl<sup>-</sup>. Ao aplicar uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup> foi alcançada uma descoloração quase completa em 15 minutos de tratamento.

O consumo de energia é um dos parâmetros de extrema relevância para estudos eletroquímicos, pois uma alta eficiência de remoção associado a um baixo consumo de energia é uma grande vantagem para um sistema de tratamento de efluentes. Observa-se na Tabela 6, que o consumo de energia está diretamente relacionado ao valor da massa da camada de óxidos, eletrodos com maiores massas apresentaram um leve aumento no consumo energético. Esses dados corroboram com as análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, já que eles apontaram uma maior resistência à transferência de carga para eletrodos de maior massa depositada.

## Capítulo 6

### 6. CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que o tipo de LI influencia nas propriedades superficiais e eletroquímicas dos eletrodos de Ti/RuO<sub>2</sub> preparados utilizando LI como solvente da solução precursora. Os eletrodos sintetizados utilizando o LI 2HEAA apresentaram melhores propriedades eletroquímicas (carga voltamétrica, resistência à transferência de carga e tempo de vida útil acelerado) em relação aos eletrodos sintetizados utilizando o LI (HMIM)HSO<sub>4</sub>. Posteriormente, foram sintetizados ânodos com massa de recobrimento dos filmes de óxido de rutênio de 1,2, 2,2 e 3,2 mg cm<sup>-2</sup>, utilizando o LI 2HEAA, estes eletrodos apresentaram espessuras de 8,2 ± 0,6, 13,7 ± 0,9 e 16,5 ± 1,6, respectivamente. Já o anodo comercial apresentou espessura de 17,7 ± 1,0. Ânodos com maiores massas depositadas apresentaram rachaduras mais profundas. Adicionalmente, maiores massas do filme resultaram em menores cargas voltamétricas, em maiores valores de resistência à transferência de carga e elevou o tempo de vida útil acelerado entre os ânodos sintetizados. Os resultados ainda mostraram melhor relação custo/benefício para o eletrodo com massa de 1,2 mg cm<sup>-2</sup>, pois além de apresentar propriedades eletroquímicas melhoradas, esses possuem um menor número de camadas, minimizando custos com reagentes, processos de aquecimento e diminuindo o tempo de síntese. Além disso, ânodos com massa de 1,2 mg cm<sup>-2</sup> apresentaram descoloração mais rápida durante a oxidação do corante reativo RP5 do que os eletrodos contendo maiores massas e o eletrodo comercial. Assim, o uso de LIs como solvente de cloretos metálicos para síntese de ânodos de óxidos metálicos, associados a uma baixa massa de deposição desses óxidos, são promissores para a degradação de corantes.

# Capítulo 7

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade e complementar os estudos quanto a síntese e aplicação dos ânodos de óxidos metálicos preparados pelo método do líquido iônico, sugere-se:

- Realizar a sínteses desses ânodos em meios não convencionais como laser e micro-ondas, por exemplo;
- Estudar a viabilidade econômica desta metodologia em escala industrial;
- Estudar rampas de aquecimento, temperaturas e tempos de calcinação;
- Analisar outros métodos de tratamento para o substrato de titânio para um melhor a aderência da solução precursora.
- Avaliar a eficiência catalítica desses ânodos para a degradação eletroquímica de diversos compostos orgânicos.

### 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABO-HAMAD, A.; ALSAADI, M. A.; HAYYAN, M.; JUNEIDI, I.; HASHIM, M. A. Ionic liquid-carbon nanomaterial hybrids for electrochemical sensor applications: a review. *Electrochimica Acta*, v. 193, p. 321–343, 2016.
- ALMEIDA, C. V. DA S.; MACEDO, M. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; QUEISSADA, D. D. Indanthrene blue dye degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as a single or fractioned aliquot? *Environmental Engineering Science*, v. 32, p. 930-937, 2015.
- ALVARÉZ, V. H.; MATTEDI, S.; HIMARTIN-PASTOR, M.; AZNAR, M.; IGLESIAS, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion, *Fluid Phase Equilibria*, v. 299, p. 42-50, 2010.
- ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green chemistry: principles and practice. *Chemical Society Review*, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.
- ARAÚJO, D. T.; GOMES, M. D. A.; SILVA, R. S.; ALMEIDA, C. C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; EGUILUZ, K. I.; SALAZAR-BANDA, G. R. Ternary dimensionally stable anodes composed of RuO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub> with CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, or Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for efficient naphthalene and benzene electrochemical removal. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 47, p. 547-561, 2017.
- AUDICHON, T.; MAYOUSSE, E.; MORISSET, S.; MORAIS, C.; COMMINGES, C.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B. Electroactivity of RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, p. 16785–16796, 2014.
- AUDICHON, T.; MORISSET, S.; NAPPORN, T. W.; KOKOH, K. B.; COMMINGES, C.; MORAIS, C. Effect of adding CeO<sub>2</sub> to RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> mixed nanocatalysts: activity towards the oxygen evolution reaction and stability in acidic media. *ChemElectroChem*, v. 2, p. 1128-1137, 2015.

- BRASIL, Ministério de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 440 de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial da União, Brasília*, 16 de maio de 2011, nº 92, p. 89.
- BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Descontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An update review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166-167, p. 603-643, 2015.
- CARNEIRO, J. F.; SILVA, J. R.; ROCHA, R. S.; RIBEIRO, J.; LANZA, M. R. V. Morphological and electrochemical characterization of  $Ti/M_xTi_ySn_zO_2$  (M = Ir or Ru) electrodes prepared by the polymeric precursor method. *Advances in Chemical Engineering and Science*, v. 6, p. 364-378, 2016.
- CARVALHO, L. A. DE; ANDRADE, A. R. DE; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, v. 29, p. 796–804, 2006.
- CHAIYONT, R.; BADOE, C.; LEÓN, C. P. DE; NAVA, J. L.; RECIO, F. J.; SIRÉS, I.; HERRASTI, P.; WALSH, F. C. Decolonization of methyl orange dye at  $IrO_2$ - $SnO_2$ - $SbO_5$  coated titanium anodes. *Chemical Engineering and Technology*, v. 36, p. 123-129, 2013.
- COSTA, C. R., OLIVI, P. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochimica Acta*, v. 54(7), p. 2046-2052, 2009.
- DERAKHSHAN, Z.; MOKHTARI, M.; BABAIE, F.; AHMADI, R. M. Removal methods of antibiotic compounds from aqueous environments – a review. *Journal of environmental health and sustainable development*, v. 1, p. 1–24, 2016.
- DEVILLIERS, D.; MAHÉ, E. Modified titanium electrodes: application to  $Ti/TiO_2/PbO_2$  dimensionally stable anodes. *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 8207–8214, 2010.
- DUAN, T.; WEN, Q.; CHEN, Y.; ZHOU, Y. Enhancing electrocatalytic performance of Sb-doped  $SnO_2$  electrode by compositing nitrogen-doped graphene nanosheets. *Journal of Hazardous Materials*, v. 280, p. 304-314, 2014.
- DUBAL, D. P.; GUND, G. S.; HOLZE, R., JADHAV, H. S.; LOKHANDE, C. D.; PARK, C.

- J. Solution-base binder-free synthetic approach of RuO<sub>2</sub> thin films for all solid state supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 103, p. 103-109, 2013.
- ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from direct blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S1158–S1163, 2017.
- GHANDI, K. A review of ionic liquids, their limits and applications. *Green and Sustainable Chemistry*, v. 4, p. 44–53, 2014.
- GONZALEZ, I.L.; MOREIRA, J. A.; ANDRADE, A. R. DE; RIBEIRO, J. Estudo da Reação de Desprendimento de Oxigênio em Eletrodos do Tipo Ta/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. *Revista Virtual de Química*, v. 8, 2016.
- GOUDARZI, M.; GHORBANI, M. A study on ternary mixed oxide coatings containing Ti, Ru, Ir by sol-gel method on titanium. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 73, p. 332–340, 2014.
- GOYAL, A.; SRIVASTAVA, V. C.; KUSHWAHA, J. P. Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode. *Chemical Engineering Journal*, v. 325, p. 289–299, 2017.
- GREAVES, T.L., DRUMMOND, C.J., Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chemical Reviews*, v. 108, p. 206-237, 2008.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do corante a forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. *Química Nova*, v. 23, p. 71–78, 1999.
- HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of Environmental Management*, v. 182, p. 351–366, 2016.
- HUANG, C. A.; YANG, S. W.; LIN, C. Z.; HSU, F. Electrochemical behavior of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti anodes prepared with different surface pretreatments of Ti substrate. *Surface & Coatings Technology*, v. 320, p. 270–278, 2017.

- JAGER, D., KUPKA, D., VACLAVIKOVA, M., IVANICOVA, L., GALLIOS, G. Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation. *Chemosphere*, v.190, p. 405-416, 2018.
- JARA, C. C.; SALAZAR-BANDA, G. R.; ARRATIA, R. S.; CAMPINO, J. S.; AGUILERA, M. I. Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1253–1262, 2011.
- KUMAR, S.; SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C. Electro-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode: parametric, kinetic and mechanistic study. *Chemical Engineering Journal*, v. 263, p. 135–143, 2015.
- LABIADH, L.; BARBUCCI, A.; CARPANESE, M. P.; GADRI, A.; AMMAR, S.; PANIZZA, M. Comparative depollution of Methyl Orange aqueous solutions by electrochemical incineration using TiRuSnO<sub>2</sub>, BDD and PbO<sub>2</sub> as high oxidation power anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 766, p. 94-99, 2016.
- LI, X.; SHAO, D.; XU, H. LV, W.; YAN, W. Fabrication of a stable Ti/TiO<sub>x</sub>Hy/Sb-SnO<sub>2</sub> anode for aniline degradation in different electrolytes. *Chemical Engineering Journal*, v. 285, p. 1-10, 2016.
- MALPASS, G. R. P.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> DSA electrodes: “in situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity. *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 936–944, 2006.
- MATTOS-COSTA, F.; LIMA-NETO, P.; MACHADO, S.; AVACA, L. Characterisation of surfaces modified by Sol-Gel derived Ru<sub>x</sub>Ir<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 1515–1523, 1998.
- MELLO, R. DE; SANTOS, L. H. E.; PUPO, M. M. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; MOTHEO, A. J. Alachlor removal performance of Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub> anodes prepared from ionic liquid solution. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 22, p. 1571–1580, 2017.

- MIGLIORINI, F. L.; BRAGA, N. A.; ALVES, S. A.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Anodic oxidation of wastewater containing the reactive orange 16 dye using heavily boron-doped diamond electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, p. 1683–1689, 2011
- MIGLIORINI, F. L.; VASCONCELOS, V.; ALVES, S. A.; LANZA, M. R. V.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Ecotoxicity measurements of degraded textile dye by electrochemical process using boron-doped diamond electrodes. *ECS Transactions*, v. 64, p. 25–31, 2014.
- MONTANARO, D.; PETRUCCI, E. Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped electrode. *Chemical Engineering Journal*, v. 153, p. 138-144, 2009.
- MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217-261, 2017.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical reviews*, v. 109, p. 6541–6569, 2009.
- PAULI, C. P. DE; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of IrO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> mixed oxide electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 396, p. 161–168, 1995.
- PAZ, A.; CARBALLO, J.; PÉREZ, M. J.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. *Chemosphere*, v. 181, p. 168-177, 2017.
- 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, U. S. Patent, 3, 330, 697, p. 1-6, 1967.
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. *Holos*, v. 5, p. 98–106, 2013.
- PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; MÉNDEZ-TOVAR, M.; GUERRA-SÁNCHEZ, R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; NAVA, J. L. A Brief Review on Environmental



Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes. *International Journal of Electrochemistry*, v. 2012, p. 1–18, 2012.

PEREA, A.; PALMA-GOYES, R. E.; VAZQUEZ-ARENAS, J.; ROMERO-IBARRA, I.; OSTOS, C.; TORRES-PALMA, R. A. Efficient cephalixin degradation using active chlorine produced on ruthenium and iridium oxide anodes: Role of bath composition, analysis of degradation pathways and degradation extent. *Science of The Total Environment*, v. 648, p. 377-387, 2019.

PÉREZ, M. R.; OROPEZA, M. T.; NAVA, J. L.; GONZÁLEZ, I.; MARTINEZ, I. G. Preparation and evaluation of electrocatalysts to generate oxygen bubbles for the electroflotation process. *ECS Transactions*, v. 15, p. 51-59, 2008.

PIPI, A. R. F.; SIRÉS, I.; ANDRADE, A. R. DE; BRILLAS, E. Application of electrochemical advanced oxidation processes to the mineralization of the herbicide diuron. *Chemosphere*, v. 109, p. 49–55, 2014.

PUPO, M. M. S.; COSTA, L. S.; FIGUEREDO, A. C.; SILVA, R. S. DA; CUNHA, F. G. C.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Photoelectrocatalytic degradation of indanthrene blue dye using Ti/Ru-based electrodes prepared by a modified Pechini method. *Journal Brazilian Chemical Society*, v. 24, p. 459–472, 2013.

QIAO, L.; SHI, X.; LU, X.; XU, G. Preparation and evaluation of surface-bonded tricationic ionic liquid silica as stationary phases for high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1396, p. 62–71, 2015.

RIBEIRO, J. Estudo da substituição de TiO<sub>2</sub> por Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em eletrodos binários de óxido de rutênio: preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2002.

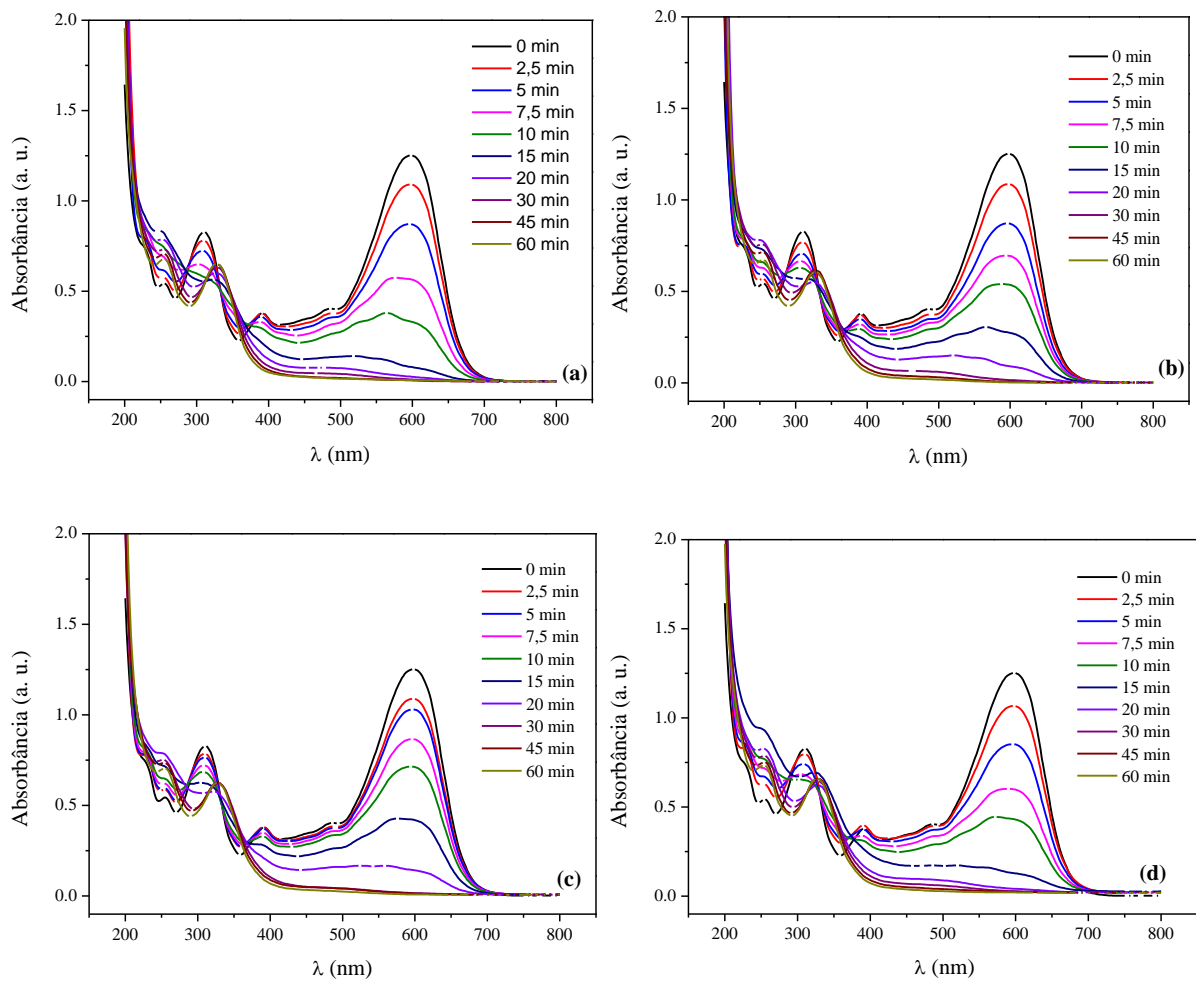
ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; SANTOS, E. V. DOS; MOURA, E. C. M. DE; SILVA, D. R. DA; QUIROZ, M. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical degradation of Novacron Yellow C-RG using boron-doped diamond and platinum anodes: Direct and Indirect oxidation. *Electrochimica Acta*, v. 140, p. 419–426, 2014.

- RODRÍGUEZ, F. A.; RIVERO, E. P.; LARTUNDO-ROJAS, L.; GONZÁLEZ, I. Preparation and characterization of Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped Ti/RuO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> for dye decolorization by means of active chlorine. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 18, p. 3153–3162, 2014.
- RUBIO, P. DEL S. L.; GÓMEZ, A. L. R.-T. Manufacture and evaluation of Sn<sub>2</sub> electrodes, doped with Sb, Ru and TiO<sub>2</sub> by the Pechini method. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, v. 79, p. 150–161, 2013.
- SANTOS, M. O.; SANTOS, G. O. S.; MATTEDI, S.; GRIZA, S., EGUILUZ, K. I.B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influence of the calcination temperature and ionic liquid used during synthesis procedure on the physical and electrochemical properties of Ti/(RuO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>-(Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>0.2</sub> anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 829, p. 116-128, 2018.
- SANTOS, T. É. S.; SILVA, R. S.; CARLES JARA, C.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. The influence of the synthesis method of Ti/RuO<sub>2</sub> electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. *Materials Chemistry and Physics*, v. 148, p. 39–47, 2014.
- SANTOS, T. É. S.; SILVA, R. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Development of Ti/(RuO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(MO<sub>2</sub>)<sub>0.2</sub> (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. *Materials Letters*, v. 146, p. 4–8, 2015.
- SÄRKKÄ, H.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Recent developments of electro-oxidation in water treatment –a review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 754, p. 46–56, 2015.
- SAVINELL, R. L.; ZELLER, R. L.; ADAM, V. Electrochemically Active Surface Area: Electrochemically Active Surface Area: Voltammetric Charge Correlations for Ruthenium and Iridium Dioxide Electrodes . *Journal of The Electrochemical Society*, v. 137, p. 489-494, 1990.
- SHAO, D.; LI, X.; XU, H.; YAN, W. An improved stable Ti/Sb–SnO<sub>2</sub> electrode with high performance in electrochemical oxidation processes. *RSC Advances*, v. 41, p.21230–21230, 2014.

- SILVA, L. M. DA; SANTOS, G. DE O. S.; PUPO, M. M. DE S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Influence of heating rate on the physical and electrochemical properties of mixed metal oxides anodes synthesized by thermal decomposition method applying an ionic liquid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 813, p. 127-133, 2018.
- SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow - a review. *Environmental Science Pollution Research*, v. 21, p. 8336–8367, 2014.
- SMUGA-KOGUT, M.; ZGÓRSKA, K.; KOGUT, T.; KUKIELKA, K.; WOJDALSKI, J.; KUPCZYK, A.; DRÓZDZ, B.; WIELEWSKA, I. The use of ionic liquid pretreatment of rye straw for bioethanol production. *Fuel*, v. 191, p. 266–274, 2017.
- SOPAJ, F.; RODRIGO, M. A.; OTURAN, N.; PODVORICA, F. I.; PINSON, J.; OTURAN, M.A. Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 286–294, 2015.
- TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P. E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 150, p. 229–242, 2015.
- TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterisation of Ti/RuO<sub>2</sub> anodes obtained by sol–gel and conventional routes. *Materials Letters*, v. 53, p. 339-345, 2002.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis: Understanding the success of DSA®, *Electrochimica Acta*, v. 45 p. 2377–2385, 2000.
- VALE-JÚNIOR, E. DO; DOSTA, S.; CANO, I. G.; GUILMANY, J. M.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Acid blue 29 decolorization and mineralization by anodic oxidation with a cold gas spray synthesized Sn–Cu–Sb alloy anode. *Chemosphere*, v. 148, p. 47–54, 2016.
- VASCONCELOS, V.; MIGLIORINI, F.; STETER, J.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.;

- LANZA, M. R. DE V. Electrochemical oxidation of RB-19 dye using a highly BDD/Ti : proposed pathway and toxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 3900–3909, 2016.
- VILAR, D. S.; CARVALHO, G. O.; PUPO, M. M. S.; AGUIAR, M. M.; TORRES, N. H.; AMÉRICO, J. H. P.; CAVALCANTI E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; LEITE, M. S.; FERREIRA, L. F. R. Vinasse degradation using *Pleurotus sajor-caju* in a combined biological – electrochemical oxidation treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 192, p. 287–296, 2018.
- WONG, C. P. P.; LAI, C. W.; LEE, K. M.; ABD HAMID, S. B. Advanced chemical reduction of reduced graphene oxide and its photocatalytic activity in degrading reactive black 5. *Materials*, v. 8, p. 7118–7128, 2015.
- WU, W.; HUANG, Z.-H.; LIM, T.-T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, v. 480, p. 58–78, 2014.
- YAN, Z.; ZHANG, H.; FENG, Z.; TANG, M.; YUAN, X.; TAN, Z. Promotion of in situ TiN<sub>x</sub> interlayer on morphology and electrochemical properties of titanium based IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated anode. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 708, p. 1081–1088, 2017.
- YAVUZ, Y.; SHAHBAZI, R. Anodic oxidation of reactive black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. *Separation and Purification Technology*, v. 85, p. 130–136, 2012.
- YUE, H.; XUE, L.; CHEN, F. Efficiently electrochemical removal of nitrite contamination with stable RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/Ti electrodes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, p. 683-691, 2017.

# ANEXO A



**Figura A1:** Espectro de absorção durante a degradação eletroquímica do RP5 para os ânodos Ti/RuO<sub>2</sub> com massas (a) 1,2 mg cm<sup>-2</sup>, (b) 2,2 mg cm<sup>-2</sup>, (c) 3,2 mg cm<sup>-2</sup> e (d) comercial.