UNIVERSIDADE TIRADENTES

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS DE Ti/RuO_2 PREPARADOS POR DIFERENTES MÉTODOS PARA A DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PESTICIDA CARBARIL

Autor: Tarciso Éder Santana Santos

Orientadores: Prof[a]. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Ph.D.

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

Aracaju, SE – Brasil

Março de 2011

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS DE Ti/RuO_2 PREPARADOS POR DIFERENTES MÉTODOS PARA A DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PESTICIDA CARBARIL

Tarciso Éder Santana Santos

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

Aprovada por:

_____

Profa. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Ph.D.

_____

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

_____

Prof. Ronaldo Santos da Silva, Ph.D.

_____

Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti

ARACAJU, SE – BRASIL

MARÇO DE 2011

Ficha catalográfica: Tarciso Éder Santana Santos

S237e Santos, Tarciso Éder Santana.

Estudo da eficiência de ânodos dimensionalmente estáveis de Ti/RuO_2 preparados por diferentes métodos para a degradação eletroquímica do pesticida carbaril. / Tarciso Éder Santana Santos; orientação [de] katlin Ivon Barrios Eguiluz, Giancarlo Richard Salazar Banda. – Aracaju, 2011.

101 f. : il.

Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes (UNIT).

1. Engenharia de Processos. 2. Eletroquímica. 3. Pesticida carbaril. I. Eguiluz, katlin Ivon Barrios (orient.). II. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient). III. Universidade Tiradentes (UNIT). IV. Título.

CDU: 66:631.813

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS DE Ti/RuO_2 PREPARADOS POR DIFERENTES MÉTODOS PARA A DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PESTICIDA CARBARIL

Tarciso Éder Santana Santos

O uso de pesticidas para combater pragas é uma prática muito comum em todas as regiões do Brasil e vem se acentuando a cada ano, o que requer um aumento contínuo na produção industrial destas substâncias, com o conseqüente incremento na produção de resíduos poluentes, que, muitas vezes, são descartados diretamente no meio ambiente. Tal situação exige estudos que possibilitem o monitoramento e remoção destes possíveis contaminantes das águas residuárias destas indústrias. Neste sentido, os processos de oxidação eletroquímica surgem como uma tecnologia limpa no tratamento de efluentes e apresentam total compatibilidade ambiental, pois no final do processo, os compostos orgânicos podem ser oxidados a óxidos gasosos como CO_2 e H_2O.

Nesta dissertação foram desenvolvidos ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs), para uso em sistemas eletroquímicos de tratamento de efluentes na remoção de pesticidas. Desta forma, foram modificados e caracterizados os eletrodos de titânio revestidos com óxidos de Ru (Ti/RuO_2) utilizando diferentes métodos, tais como o método sol-gel, o método Pechini e o método do 'líquido iônico', no qual foi utilizado, pela primeira vez, um líquido iônico como solvente dos precursores metálicos (para o preparo de eletrodos de Ti/RuO_2). A caracterização física dos eletrodos realizada, inicialmente, por microscopia eletrônica de varredura mostrou que a morfologia dos eletrodos preparados pelas diversas técnicas apresenta um aspecto de barro rachado, porém, com trincas distribuídas de forma homogênea. As análises por energia dispersiva de raios X sugerem que o filme se encontra totalmente recoberto com o Ru e que estas fissuras atingem a superfície do substrato. Nas análises de difratometria de raios X foi observado que nos três métodos obtiveram-se depósitos de RuO_2 cristalino.

A deposição de camadas sucessivas de RuO_2 apresentou estabilidade (sem incremento da área eletroquímica) a partir da ima etapa de recobrimento, para os eletrodos preparados pelos métodos Pechini e sol-gel. Já esta estabilidade foi observada a partir da terceira camada para os eletrodos preparados pelo método do liquido iônico. Adicionalmente,

a estabilidade física e eletroquímica dos eletrodos preparados mostrou-se bastante satisfatória nos eletrodos preparados pelos métodos Pechini e do líquido iônico e foi menos estável nos eletrodos preparados por sol-gel.

A eficiência eletroquímica destes eletrodos, preparados usando diferentes metodologias, foi avaliada na degradação eletroquímica do pesticida carbaril. Foi demonstrado que é possível degradar carbaril com elevadas eficiências usando eletrodos preparados pelo método do líquido iônico contendo somente 03 camadas de recobrimento, eficiência esta similar aquelas obtidas usando eletrodos com sete ou mais camadas depositadas pelos outros dois métodos. Mais importante ainda, foi demonstrado que a metodologia desenvolvida (do líquido iônico) para o preparo de ADEs de composição Ti/RuO_2, pode ser usada diminuindo os custos e o tempo de produção destes materiais, pois menos etapas de deposição são necessárias, conduzindo a uma redução significativa na energia necessária durante a calcinação após cada camada de recobrimento.

Palavras-chaves: Oxidação eletroquímica, ADEs, carbaril.

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

STUDY OF THE EFFICIENCY OF Ti/RuO_2 DIMENSIONAL STABLE ANODES PREPARED BY DIFFERENT METHODS FOR THE ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF CARBARIL PESTICIDE

Tarciso Éder Santana Santos

The pesticide use to fight plagues is a very common practice in all regions of Brazil and is increasing each year, so, this requires a continuous increase in the industrial production of these substances, with the consequent increment in the production of pollutant residues that, many times, are directly discarded in the environment. Such situation demands studies to make possible the monitoring and removal of these pollutants from waste waters of these industries. Electrochemical oxidation processes appear as clean technology in the effluent treatment and have total environmental compatibility, since in the end of the process; the organic compound can be oxidized to gaseous oxides like CO_2 and H_2O.

Dimensional stable anodes (DSA) had been developed in this research for use in electrochemical systems of effluent treatment to pesticides removal. In such a way, we modify and characterize titanium electrodes coated with Ru oxides (Ti/RuO_2) using different methods, such as sol-gel, Pechini and the method of the ionic liquid, which for the first time, uses an ionic liquid as solvent of the metallic precursors for the Ti/RuO_2 preparation. The physical characterization of the electrodes made, initially, by scanning electron microscopy showed that the morphology of the electrodes prepared by the different techniques studied show cracks homogeneously distributed in the surface. The energy dispersive X-ray analysis suggests that the film is completely covered with Ru and that these cracks do not reach the substrate. In the analysis of X-ray diffraction it was observed that the three methods deposited RuO_2 in the rutile crystalline structure.

The deposition of successive layers of RuO_2 showed a stable behavior (without any increase of the electrochemical area) from the seventh deposition step for the electrodes prepared by Pechini and sol-gel methods. However, this stability was observed from the third

layer for the electrodes prepared by the ionic liquid method. In addition, the physical and electrochemical stability of the prepared electrodes proved to be quite satisfactory for the ones prepared by Pechini and ionic liquid methods and was less acceptable for the electrodes prepared by sol-gel.

The electrochemical performance of these electrodes prepared using different methods was compared in the electrochemical degradation of carbaryl. It was demonstrated that carbaryl can be degraded with high efficiency using electrodes prepared by the ionic liquid method containing 03 layers of recovering only, which was similar than the one observed used seven or more layer deposited by the other two methods. More importantly, it was shown that this developed methodology for the preparation of Ti/RuO_2 DSA can be used to reduce the cost and production time of these materials, because fewer deposition steps are required, leading to a significant reduction in the energy needed for calcination after each deposition.

Keywords: Electrochemical oxidation, DSA, carbaryl.

Dedico este trabalho especialmente...

...a minha esposa Simone e meu filho Tarciso pelo amor
e apoio constante e incondicional...

Agradecimentos

Aos meus orientadores Profª. Katlin Ivon Barrios Eguiluz e Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, pela oportunidade de realizar este trabalho, orientação e crescimento científico;

Aos amigos do grupo de eletroquímica e nanotecnologia: Juliane, Lauro, Isabela, Gabriel Diego, Louise e aos Lucas.

Aos meus amigos mais queridos Gustavo, Fabiano, Murilo, Juliana, Juciara, Leila, Anderson, Cesar, Leidinha, Leandro, Joseane, Bofim, Alisson, Sivaldo, Bruno, Josué, Ana e João Bosco.

Aos funcionários do ITP e do NUESC,

Ao professor Ronaldo Santos da Silva do departamento de física da Universidade Federal de Sergipe,

A Professora Eliane Bezerra Cavalcanti coordenadora do LMTE por todo apoio e atenção no desenvolvimento deste trabalho,

A Universidade Tiradentes pela bolsa de mestrado, e,

A todos que, de alguma forma, contribuíram, mas não foram mencionados...

Obrigado !!

Sumário

1. Introdução.....19

2. Objetivos.....22

2.1 Objetivos gerais.....22
2.2 Objetivos específicos.....22

3. Fundamentação teórica.....23

3.1 Tratamento de efluentes.....23
3.2 Oxidação eletroquímica.....24
3.2.1 Mecanismos de eletrooxidação de compostos orgânicos.....25
3.2.2Ânodos dimensionalmente estáveis.....25
3.3Carbaril.....27
3.4 Métodos de obtenção ou preparo dos ADEs.....28
3.4.1 Método Pechini.....28
3.4.2 Método sol-gel.....29
3.4.3 Método do líquido iônico.....30
3.5 Técnicas de caracterização eletroquímica de eletrodos.....32
3.5.1 Voltameria cíclica.....32
3.5.2 Eletrólise Galvanostática.....34
3.6 Técnicas de caracterização física de eletrodo.....34
3.6.1 Microscopia óptica.....34
3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura com EDS.....34
3.6.3 Difratometria de Raios X.....35
3.7 Técnicas para análises dos compostos orgânicos.....36
3.7.1 Análise por espectroscopia de UV-vis.....36

4. Materiais e métodos.....38

4.1 Pré-tratamento do suporte de titânio.....39

4.2 Preparo das soluções precursoras.....40
4.2.1 Método do liquido iônico.....40
4.2.2 Método Pechini.....40
4.2.3 Método sol-gel.....41
4.3 Preparo dos eletrodos.....41
4.3.1 Método do líquido iônico.....41
4.3.2 Método Pechini.....41
4.3.3 Método sol-gel.....42
4.4 Caracterização física dos eletrodos obtidos.....42
4.4.1 Microscopia óptica.....42
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com EDS.....43
4.4.3 Difratometria de Raio X.....44
4.5 Caracterização eletroquímica dos eletrodos obtidos e oxidação dos pesticidas.....45
4.5.1 Voltametria cíclica.....46
4.5.2 Eletrólises.....47
4.6 Técnicas para análises dos compostos orgânicos.....47
4.6.1 Análise por espectroscopia de UV-vis.....47

5. Resultados e discussões.....49

5.1 Caracterização física dos eletrodos obtidos.....49
5.1.1 Microscopia óptica.....49
5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura.....55
5.1.3 Análise de energia dispersiva de Raios X.....60
5.1.4 Difratometria de Raios X.....68
5.2 Caracterizações eletroquímica dos eletrodos obtidos.....71
5.2.1 Voltametria cíclica.....71
5.2.1.1 Estudo da estabilidade dos depósitos.....81
5.3 Análise por espectroscopia de UV-vis.....84

6. Conclusões.....93

7.Bibliografia.....95

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Formula estrutural do carbaril. _____26

Figura 3.2 Reação de esterificação entre o ácido cítrico e etileno Glicol em um dos sítios carboxílicos do Ácido Cítrico._____ 29

Figura 3.3 Típica excitação do sinal para voltametria cíclica, potencial na forma de onda triangular._____ 32

Figura 3.4 Representação de excitação do sinal para voltametria cíclica. _____33

Figura 4.1: Inlustração da placa de titânio empregada nos estudos de caracterização._____40

Figura 4.2: Solução de 20% de HCl onde é realizado o pré-tratamento dos eletrodos._____40

Figura 4.3: Solução de 10% de ácido oxálico onde é realizado o pré-tratamento dos eletrodos _____40

Figura 4.4 Microscópio óptico axiovert 40MAT do NUESC. _____43

Figura 4.5: MEV SSX 550 da Shimadzu do CTGÁS_____43

Figura 4.6: Difratômetro SIEMENS D5005 Departamento de física da UFS-SE_____44

Figura 4.7 Cela eletroquímica com seus respectivos eletrodos utilizada no sistema eletroquímico. _____45

Figura 4.8 Esquema de montagem do sistema eletroquímico com seus eletrodos e suas respectivas medidas. _____46

Figura 4.9 Potenciostato VMP3 do LMTE/ITP onde foram realizadas as medidas eletroquímicas e as eletrólises. _____ 46

Figura 4.10 Espectrofotômetro UV-Visível U-1800 do NUESC – Aracaju-SE. _____ 48

Figura 4.11 Curva de calibração Absorbância x concentração para verificar a degradação do pesticida carbaril._____48

Figura 5.1 Microscopia do suporte de titânio antes do pré- tratamento, aumento de 50x. __ 49

Figura 5.2 Microscopia do suporte de titânio após o pré- tratamento, aumento de 50x. ____50

Figura 5.3 Eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico calcinados a 500°C, aumento de 50x._____51

Figura 5.4 Eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico calcinados a 600°C, aumento de 50x._____51

Figura 5.5 Eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método Pechini calcinados a 400°C, aumento de 50x. _____ 52

Figura 5.6 Eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método Pechini calcinados a 500°C, aumento de 50x. _____ 53

Figura 5.7 Eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método Pechini calcinados a 600°C, aumento de 50x. _____ 53

Figura 5.8 Eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método Sol-Gel calcinados a 400°C, aumento de 50x. _____ 54

Figura 5.9 Eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico calcinados a 380°C, aumento de 50x. _____ 55

Figura 5.10**:** Micrografias de MEV do suporte de titânio antes do tratamento químico A1, B1, e C1e após o tratamento químico A2, B2 e C2 com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 1000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2. _____ 56

Figura 5.11: Micrografia de eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com uma temperatura de calcinação de 600 °C e 9 camadas de recobrimento com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2. 57

Figura 5.12: Micrografia de eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini com uma temperatura de calcinação de 400 °C e 9 camadas de recobrimento com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2. 58

Figura 5.13: Micrografia de eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel com uma temperatura de calcinação de 450 °C e 9 camadas de recobrimento com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2. 60

Figura 5.14: MEV com EDS de eletrodos de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico, a 600 °C e com 9 camadas de recobrimento antes das eletrólises, aumento de 2000×. 62

Figura 5.15: MEV com EDS de eletrodos de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico, a 600 °C e com 9 camadas de recobrimento após as eletrólises, aumento de 2000×. 63

Figura 5.16: MEV com EDS de eletrodos de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini, a 400 °C e com 9 camadas de recobrimento antes das eletrólises, aumento de 2000×. 64

Figura 5.17: MEV com EDS de eletrodos de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini, a 400 °C e com 9 camadas de recobrimento após as eletrólises, aumento de 2000×. 65

Figura 5.18: MEV com EDS de eletrodos de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel, a 450 °C e com 9 camadas de recobrimento antes das eletrólises, aumento de 2000×. 67

Figura 5.19: MEV com EDS de eletrodos de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel, a 450 °C e com 9 camadas de recobrimento após as eletrólises, aumento de 2000×. _____68

Figura 5.20: Difratograma de raio-X obtido para eletrodos contendo o filme de RuO_2 obtido a partir de cloretos pelo método do líquido iônico. _____69

Figura 5.21: Difratograma de raio-X obtido para eletrodos contendo o filme de RuO_2 obtido a partir de cloretos pelo método Pechini.. _____70

Figura 5.22: Difratograma de raio-X obtido para eletrodos contendo o filme de RuO_2 obtido a partir de cloretos pelo método Sol-Gel._____71

Figura 5.23: voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método Pechini._____72

Figura 5.24: voltamogramas cíclicos a 20mVs^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método Pechini. Meio contendo carbaril (-) e no meio Eletrólito suporte (-)_____73

Figura 5.25: voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método Pechini com diferentes temperaturas de calcinação._____75

Figura 5.26: voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} de NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método sol-gel._____76

Figura 5.27: voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método sol-gel. Meio contendo carbaril (-) e no meio eletrólito suporte (-)._____77

Figura 5.28: voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico._____78

Figura 5.29: voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico. Meio contendo carbaril (-) e no meio eletrólito suporte (-)._____79

Figura 5.30: voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com diferentes temperaturas de calcinação e mesmas quantidades de camadas de recobrimento._____80

Figura 5.31: voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método Pechini, ciclo de número 2 (-) e ciclo de número 1000 (-)._____ 81

Figura 5.32: voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico, ciclo de número 2 (-) e ciclo de número 1000 (-)._____82

Figura 5.33: voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método Sol-gel, ciclo de número 2 (-) e ciclo de número 1000 (-)._____ 83

Figura 5.34: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril com uma corrente de 60 mA. Eletrodos com 9 camadas de recobrimento._____84

Figura 5.35: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril com corrente de 40 mA._____85

Figura 5.36: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril obtida nos eletrodos preparados via o método do líquido iônico usando diferentes temperaturas de calcinação. Corrente aplicada 60 mA._____87

Figura 5.37: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril obtida nos eletrodos preparados via o método Pechini usando diferentes temperaturas de calcinação. Corrente aplicada 60 mA._____88

Figura 5.38: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril com relação às quantidades de camadas de recobrimento, corrente aplicada de 40 mA._____89

Figura 5.39: Estudo comparativo da eficiência de degradação do pesticida carbaril usando diferentes correntes aplicadas nas eletrólises sobre eletrodos preparados com 7 camadas de recobrimento pelo método Pechini_____90

Figura 5.40: Estudo comparativo da eficiência de degradação do pesticida carbaril usando diferentes correntes aplicadas nas eletrólises sobre eletrodos preparados com 3 camadas de recobrimento pelo método do líquido iônico._____90

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta dissertação. _____38

Tabela 5.1 Número de camadas de recobrimento e suas respectivas áreas, método Pechini._____72

Tabela 5.2 Eletrólito suporte e carbaril com suas respectivas áreas, método Pechini._____74

Tabela 5.3 Temperatura de calcinação dos eletrodos e suas respectivas áreas, método Pechini._____75

Tabela 5.4 Número de camadas de recobrimento e suas respectivas áreas, método sol-gel._____76

Tabela 5.5 Eletrólito suporte e carbaril com suas respectivas áreas, método sol-gel._____77

Tabela 5.6 Número de camadas de recobrimento e suas respectivas áreas, método do líquido iônico._____78

Tabela 5.7 Eletrólito suporte e carbaril com suas respectivas áreas, método do líquido iônico._____80

Tabela 5.8 Temperatura de calcinação dos eletrodos e suas respectivas áreas, método do líquido iônico. _____81

Tabela 5.9 Número de ciclos e suas respectivas áreas, método do líquido iônico._____82

Tabela 5.10 Número de ciclos e suas respectivas áreas, método Pechini._____82

Tabela 5.11 Número de ciclos e suas respectivas áreas, método do sol-gel._____83

Tabela 5.12 Percentuais de degradação do pesticida carabaril para uma corrente de 60mA _____85

Tabela 5.13 Percentuais de degradação do pesticida carbaril para uma corrente de 40mA _____86

Tabela 5.14 Percentuais de degradação do pesticida carbaril usando diferentes correntes aplicadas nas eletrólises sobre eletrodos preparados com 3 camadas de recobrimento pelo método do líquido iônico e com 6 camadas de recobrimento pelo método Pechini. _____91

CAPITULO 1 : INTRODUÇÃO

Com a ocorrência do crescente desenvolvimento populacional e industrial, junto cor popularização do modelo consumista gerado nos países do primeiro mundo, observa-se que a água que é um bem precioso vem cada vez mais sendo objeto de debates em vários países.

O seu uso irracional e a poluição de fontes importantes (rios e lagos) e suas nascentes podem ocasionar a falta de água doce para o consumo humano muito em breve, caso nenhuma providência seja tomada. As principais causas da deteriorização de rios, lagos e oceanos são: a poluição e contaminação por poluentes industriais e esgotos. O ser humano vem causando todo este prejuízo à natureza por meio dos lixos, esgotos, dejetos químicos industriais e mineração sem controle.

O uso de pesticidas para combater pragas é uma prática muito comum em todas as regiões do Brasil e vem se acentuando a cada ano, o que requer um aumento contínuo na produção industrial destas substâncias, com o conseqüente incremento na produção de resíduos poluentes, que, muitas vezes, são descartados diretamente no meio ambiente. Tal situação exige estudos que possibilitem o monitoramento e remoção destes possíveis contaminantes das águas residuárias destas indústrias.

Segundo a agência de informação da empresa brasileira de pesquisa agropecuária (EMBRAPA), anualmente são usados no mundo aproximadamente 2,5 milhões de toneladas de agrotóxicos. O consumo anual de agrotóxico no Brasil tem sido superior a 300 mil toneladas de produtos comerciais. Expresso em quantidades de ingrediente-ativo, são consumidas cerca de 130 mil toneladas no país; representando um aumento no consumo de agrotóxicos de 700% nos últimos quarenta anos, enquanto a área agrícola aumentou 78% nesse período.(EMBRAPA, 2007)

Os pesticidas quando encontrados em altas concentrações podem ser um risco ao meio ambiente e aos seres humanos, pois podem ser absorvidos pela pele, ingeridos ou inalados. Estes podem ser divididos em termos de toxidade em quatro grupos: os inibidores de colinesterase (organofosforados e carbamatos), os organoclorados, os paraquat e os raticidas.

Dentre dos carbamatos encontra-se o carbaril que é um inseticida fito e zoosanitário, do grupo químico dos carbamatos, conhecido quimicamente como 1-naftil-N-metilcarbamato, com fórmula química $C_{12}H_{11}NO_2$.

A técnica de degradação eletroquímica tem obtido grande eficiência para o tratamento de efluentes líquidos, técnica esta que vem sendo muito estudada por pesquisadores, além de ser considerado um método limpo do ponto de vista ambiental (FORNAZARI, 2009).

A técnica de degradação consiste em processos de oxidação eletroquímica e apresentam total compatibilidade ambiental, pois no final do processo, os compostos orgânicos podem ser oxidados a óxidos gasosos como CO_2 e H_2O.

Dentre os possíveis métodos de tratamento de efluentes contendo carbaril podem ser encontrados exemplos que incluem a oxidação fotocatalítica sobre TiO_2 (PRAMOURO, *et al*., 1997), tratamento de Fenton em membranas anódicas (WANG e LEMLEY, 2002), e recentemente, a oxidação eletroquímica em ânodos dimensionalmente estáveis (MIWA, *et al*., 2006).

A pesquisa sobre novos materiais eletroquímicos tem sido dirigida à procura de revestimentos relativamente finos e que apresentem: um alto poder catalítico, seletividade e tenha alta resistência mecânica (FORNAZARI, 2009).

Entre os vários tipos de eletrodos, os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de *Dimensionally Stable Anodes, DSA*®), têm apresentado resultados promissores, pois, é constituído de um suporte metálico barato, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositado, por decomposição térmica, misturas de óxidos (TRASATTI, 2000).

O grande desafio para a utilização dos processos de oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas em larga escala é o desenvolvimento de materiais adequados para eletrodos. Estes processos de oxidação ocorrem em altos potenciais anódicos onde a estabilidade eletroquímica e física do eletrodo torna-se um fator importante. O que se busca é a superfície catalítica mais eficiente para cada processo, aliada a uma vida útil adequada ao uso industrial.

O método tradicional de preparação de eletrodos tipo ADEs consiste na decomposição térmica de precursores inorgânicos (cloretos) dissolvidos em solução ácida (HCl 1:1 v/v). Desta forma, são realizadas etapas sucessivas de aplicação da solução precursora e de calcinação em temperaturas elevadas ($T > 350$ °C) sob fluxo de O_2 adequado (TRASATTI, 1990). O método dos precursores poliméricos (método Pechini) tem recebido grande atenção por permitir a síntese de materiais em temperaturas relativamente baixas e com características controladas (estequiometria, homogeneidade e tamanho de partículas) (PECHINI, 1967). O método sol-gel é uma excelente alternativa na obtenção de filmes de óxidos puros ou misturas de óxidos sobre um substrato metálico. Uma das vantagens mais importantes do método sol-

gel é a possibilidade de usar operações simples de recobrimento como a imersão do objeto na solução seguida de secagem. (SCHIMIDT, *et al*., 1992)

Por outro lado os líquidos iônicos são eletrólitos que em fase líquida são compostos apenas por íons, mas se distinguem dos sais fundidos por terem baixo ponto de fusão, geralmente <100–150 °C são relativamente viscosos e podem ser utilizados no lugar dos solventes orgânicos polares convencionais (GORDON, 2001). Neste sentido, a elevada solubilidade de compostos polares, tais como os cloretos metálicos, favorece o seu possível uso como solventes na síntese de ADEs pelo método da decomposição térmica de cloretos, pois estes se decompõem (combustionam) a temperaturas na ordem de 500 °C, liberando calor que poderá auxiliar a deposição dos óxidos metálicos.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Como objetivos gerais têm-se:

- Desenvolver eletrodos de óxidos contendo Ru pelos métodos sol-gel, Pechini e decomposição térmica de cloretos usando um líquido iônico como solvente.
- Investigar a influência do método de preparação dos eletrodos na sua atividade para a degradação do pesticida carbaril.

2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos têm-se:

- Sintetizar eletrodos de titânio revestidos com RuO_2 utilizando o método sol-gel, método Pechini e a decomposição térmica de cloretos usando um líquido iônico como solvente.
- Estudar a estabilidade eletroquímica dos eletrodos de Ti/RuO_2, preparados pelos diferentes métodos.
- Caracterizar física e eletroquimicamente os eletrodos de titânio revestidos com RuO_2 utilizando os diferentes métodos de preparo.
- Comparar a atividade dos diferentes eletrodos de Ti/RuO_2, preparados por métodos diferentes, para a combustão eletroquímica do pesticida carbaril.

CAPITULO 3: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Tratamento de efluentes

A poluição ambiental pode ser definida como um acúmulo de uma determinada substância fora dos padrões naturais. Uma das maiores preocupações para entidades protetoras do meio ambiente é o destino de efluentes oriundos de processos industriais. A poluição dos recursos hídricos é causa de grande preocupação, pois muitos centros populacionais são abastecidos por cursos ou corpos de águas que recebem quantidades consideráveis de efluentes industriais, tratados ou não (FORNAZARI, 2009). Neste sentido, o desenvolvimento de métodos de tratamento para efluentes industriais se faz necessário

No Brasil (Resolução CONAMA n 357, de 17 de março de 2005) e em vários países, a legislação ambiental regula o descarte de efluentes sobre corpos d'água limitando a carga poluidora lançada de acordo com o tipo de uso estabelecido para a água do corpo receptor (Classe da água). Além disso, órgãos internacionais de financiamento de empreendimentos como o Banco Mundial, adotam normas próprias de limitação de poluição causada por indústrias.

No Brasil, os efluentes em grande parte dos centros urbanos e das áreas industriais não são devidamente tratados, sendo lançados indiscriminadamente nos corpos d'água, comprometendo a fauna, a flora e a qualidade de vida da população (MELLO, 2007). Assim pesquisas sobre tratamento de efluentes vêm se intensificando ao longo do tempo, sendo crescente o interesse em novas tecnologias.

Os efluentes industriais contendo poluentes orgânicos, tais como resíduos de pesticidas são os mais preocupantes e devem ser tratados de forma que se permita que a água utilizada no processo de produção industrial seja reincorporada a fonte de sua origem sem maiores danos na sua composição por isso a importância de montar sistemas eficientes para o tratamento de efluentes industriais (FREIRE, *et al*., 2000).

Dentre os vários processos, podem-se destacar os tratamentos físicos, que são caracterizados por métodos de separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação ou flotação dos resíduos. Esses métodos correspondem à transferência dos resíduos para uma nova fase (FOCO e TERÁN, 2007). Além dos métodos físicos, existem ainda processos por troca iônica, (KUNZ, *et al*., 2002), oxidação química (FOCO e TERÁN, 2007), biológicos e adsortivos (ECKENFELDE, 1989).

Os tratamentos de efluentes industriais envolvem processos necessários á remoção de impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse. Os métodos de tratamento estão diretamente associados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e as características da água utilizada (PEREIRA, *et al*., 2005).

3.2 Oxidação eletroquímica

Uma reação na qual ocorrem oxidação e redução é chamada de reação redox e a perda de elétrons de uma substância é chamada oxidação, neste contexto reações químicas que produzem corrente elétricas ou são produzidas pela corrente elétrica fazem parte de processos de oxidação eletroquímica.

Os processos eletroquímicos têm atraído grande atenção uma vez que eles podem ser utilizados como tratamento prévio, ocupa uma área substancialmente menor se comparado a outros processos de remedição e, sozinhos, podem chegar a decompor totalmente os poluentes orgânicos, substituindo totalmente os processos biológicos (que precisam de longos períodos de tempo e não é sempre que o efluente é totalmente biodegradável).

Recentemente, um grande número de artigos tem sido publicado usando métodos eletroquímicos para a destruição de substâncias orgânicas tóxicas, presentes em águas residuárias ou naturais a técnica mais usada é a oxidação eletroquímica (OLIVEIRA, *et al*., 2007, GARBELLINI, *et al., 2010*).

As vantagens do tratamento eletroquímico em comparação com métodos tradicionais são bem documentadas na literatura (JUTTNER, *et al*., 2000). Nele o uso de compostos oxidantes não é necessário (TATAPUDI e FENTON, 1994). Também os parâmetros (corrente e potencial) são muito fáceis de controlar e assim facilitam a automação do sistema ou processo (MIWA, *et al*., 2006).

Processos eletroquímicos vêm sendo estudados cada vez mais para o tratamento de efluentes aquosos. Algumas das vantagens do tratamento eletroquímico são: sua facilidade de operação e automação, utilização de oxidantes formados no eletrodo como regentes, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais. Alguns trabalhos já foram publicados sobre o estudo de processos eletroquímicos, alguns exemplos destes estudos são: a oxidação de algumas formas de aldeídos (MALPASS 2006 e MOTHEO, 2003), degradação do pesticida atrazina (MALPASS *et al*., 2006 a; MALPASS, 2007), entre outros.

Os processos eletroquímicos são adaptados facilmente para o uso nos sistemas de fluxo, que é considerado um fator muito importante para praticabilidade de sistemas de tratamento de pesticidas (FELSOT *et al*., 2003).

3.2.1 Mecanismos de eletrooxidação de compostos orgânicos

O mecanismo aceito pela comunidade científica para a degradação de orgânicos (COMMINELLIS, 1991), ocorre com evolução simultânea de oxigênio sobre um ânodo de metal oxidado (MO_X). Nesta proposta, a água ou a hidroxila em meio básico é descarregada sobre o ânodo para produzir radicais hidroxilas adsorvidos de acordo com a equação 1.

$$MO_X + H_2O \rightarrow MO_X(OH^{\bullet}) + H^+ + e^- \qquad (1)$$

Onde o MO_X é o óxido em seu estado normal. Em seguida, o mecanismo depende da natureza do eletrodo. Os radicais hidroxilas adsorvidos podem interagir com vacâncias de oxigênio, presentes no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior (MO_{X+1}). Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores são chamados de ativos devido à interação do radical $OH^{\bullet}$ com a superfície do eletrodo. Os ADEs de RuO_2 e IrO_2 são dois exemplos de eletrodos ativos.

$$MO_X(OH^{\bullet}) \rightarrow MO_{(X+1)} + H^+ + e^- \qquad (2)$$

Na ausência de quaisquer orgânicos oxidáveis, os oxigênios ativos adsorvidos quimicamente, ou fisicamente produzem a geração de gás oxigênio (equações 3 e 4).

$$MO_X(OH^{\bullet}) \rightarrow \tfrac{1}{2}\, O_2 + H^+ MO_X + e^- \qquad (3)$$

$$MO_{(X+1)} \rightarrow MO_X + \tfrac{1}{2}\, O_2 \qquad (4)$$

Na presença de orgânicos oxidáveis, acredita-se que os radicais hidroxilas poderiam causar uma combustão completa de orgânicos (equação 5) e os oxigênios adsorvidos quimicamente podem participar na formação de produtos de oxidação seletivos (equação 6).

Combustão completa:

$$R + MO_X (OH^{\bullet})_Z \rightarrow CO_2 + {}_ZH^+ + MO_X + e^- \qquad (5)$$

Oxidação seletiva:

$$R + MO_{(X+1)} \rightarrow RO + MO_X \qquad (6)$$

Onde "R" é um composto orgânico.

3.3 Carbaril

Os pesticidas são venenos intencionalmente dispersados no ambiente para controlar pestes, mas também atuam sobre outras espécies causando sérios efeitos paralelos em espécies não-alvos. Resíduos de pesticidas podem persistir em solos, águas e alimentos, contaminando humanos e animais (CARVALHO, 2006).

Os carbamatos usados como inseticidas e herbicidas, encontra-se entre a classe de pesticidas mais utilizadas no Brasil. Estes compostos são muito instáveis em condições neutras e alcalinas em temperatura ambiente. O profam, primeiro representante desta classe, foi seguido pelo clorprofam, barbam, asulam, carbutilato e clorbufam. Essas substâncias são sais ou ésteres do ácido carbônico com substituições dos hidrogênios hidroxilícos e aminícos por átomos, grupos funcionais ou radicais (GALLI *et al*., 2006).

Entre os principais compostos carbamatos encontra-se o pesticida carbaril (1-naftilmetilcarbamato) (Figura 3.1),, inseticida de largo espectro, usado para controlar mais de 100 espécies em culturas (como citrus, nozes e tomate), gramados e florestas, sendo também usado como moluscicida e acaricida (EXTONET, 2007).

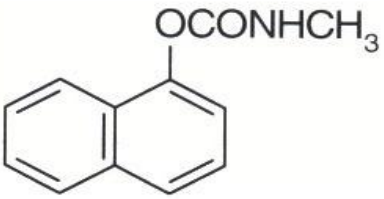


Figura 3.1. Fórmula estrutural do carbaril

O carbaril apresenta moderada a elevada toxidade, podendo produzir efeitos adversos em seres humanos pelo contato com a pele, inalação ou ingestão. Em níveis moderados esta substância pode causar queimaduras. A inalação ou ingestão de largas quantidades pode ser tóxica aos nervos e aos sistemas respiratórios, resultando em náuseas, problemas estomacais, diarréias e salivação excessiva. A exposição dos humanos ao carbaril e a outras carbamatos causa a inibição da enzima acetilcolinesterase (AchE), essencial para transmissão de impulsos nervosos (GALLI *et al*., 2006).

3.4 Ânodos dimensionalmente estáveis

As pesquisas sobre novos materiais eletroquímicos têm sido dirigidas à procura de revestimentos relativamente finos e que apresentem: um alto poder catalítico, seletividade e tenha alta resistência mecânica.

Os eletrodos revestidos por óxidos condutores (ADEs) existem há algumas décadas, entretanto, a natureza das suas propriedades eletrocatalíticas, bem como a relação das suas propriedades eletroquímicas com sua microestrutura e propriedades físico-químicas não estão completamente desvendadas. De fato, a influência das condições de preparação desses eletrodos de óxidos, obtidos por decomposição térmica de soluções precursoras dos sais metálicos, nos parâmetros eletroquímicos e estruturais dos mesmos tem sido objeto de grande interesse no assunto (ALVES, *et al*., 2000).

Entre os vários tipos de eletrodos, os ADEs têm apresentado resultados promissores, pois, são constituídos de um suporte metálico barato, freqüentemente titânio, sobre o qual é depositado, por decomposição térmica óxidos metálicos (TRASATTI, 2000). A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, de uma camada de TiO_2 a partir do Ti metálico, durante a calcinação da mistura precursora (BEER, 1972). Os óxidos industriais mais comuns são formados por RuO_2 e TiO_2 onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica (MALPASS, *et al*., 2009).

Os ADEs tiveram destaque na década de 60, substituindo os eletrodos de mercúrio na indústria cloro-álcali. Entretanto nos últimos 10 anos os ADEs também têm sido empregados em sistemas eletroquímicos para a degradação de substâncias orgânicas, sendo que foi observado que os ADEs podem ser usados como fotocatalisadores (CATANHO, *et al*., 2006).

O tipo de ânodo necessário em processos eletrocatalíticos varia desde eletrodos que apresenta baixo sobrepotencial até aqueles que apresentam alto sobrepotencial para a reação de oxidação de interesse. Na maioria desses processos, o uso de um ânodo com baixo

sobrepotencial leva a considerável redução de custos, pois reduz a diferença de potencial operacional da célula, por exemplo, (TRASATTI, 2000): na indústria de cloro-soda, onde são utilizados eletrodos baseados em RuO_2, conhecidos como ânodos dimensionalmente estáveis em catalisadores do tipo ABB-Membrel em que eletrodos mistos (RuO_2/IrO_2) que catalisam a reação de desprendimento de oxigênio são utilizados como ânodos (ANDRADE, *et al*., 2004).

Atualmente os ADEs de diferentes composições de óxidos, podem ser aplicados em mediadores de pH, em capacitores eletroquímicos para armazenamento de energia, pois sua área efetiva é alta e na degradação eletroquímica de compostos orgânicos, pois é um elemento fundamental na estrutura do sistema eletroquímico.

Segundo FORNAZARI (2009), no Brasil a companhia De Nora do Brasil Ltda. comercializa eletrodos de duas composições as quais são tradicionalmente usadas na indústria cloro-soda e na produção de gases especiais: 70% TiO_2 / 30% RuO_2 e 45% IrO_2 / 55% Ta_2O_5. Em estudos realizados foi observado que o fenol pode ser oxidado entre estes dois materiais com custo aproximadamente de US$ 6.00 por 10.000 L de efluente contendo 100 mg L^{-1} fenol e isto ainda é distante da economia possível usando sistemas tradicionais de biodegradação, mas indica que a tecnologia eletroquímica e materiais disponíveis comercialmente podem ser usados para tratamento de substâncias como fenol, ou seja, estes resultados indicam que ainda é necessário buscar meios para aumentar a eficiência energética do processo (MALPASS, 2004).

3.4 Métodos de obtenção ou preparo dos ADEs

3.4.1 Método Pechini

A decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP), também conhecida como Pechini, tem recebido grande atenção por permitir a síntese de materiais em temperaturas relativamente baixas e com características controladas (estequiometria, homogeneidade e tamanho das partículas). O método se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido acético ou ácido maleico) e um álcool polihidróxi como o etileno glicol. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300°C causa a quebra do polímero e a expansão da resina. O polímero formado apresenta grande

homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cristalina desejada. Entre as vantagens deste método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico (COSTA *et al*., 2007).

O método Pechini tem sido uma alternativa vantajosa para obtenção de ânodos do tipo ADEs com estequiometria controlada. Esta vantagem se deve à capacidade que alguns ácidos hidroxicarboxílicos têm de formar quelatos com diversos cátions. Quando os ácidos são aquecidos na presença de álcoois polihidroxílicos ocorre reação de esterificação, onde os cátions são incorporados na rede polimérica, evitando a perda (volatilização) dos íons metálicos durante o aquecimento do filme (SANTOS, *et al*., 2009).

Estudos realizado por (OLIVEIRA-SOUZA *et al*., 2000) para a obtenção do eletrodo de Ti/IrO_2 mostrou que o método Pechini produz eletrodo com maior tempo de vida útil em relação aos obtidos por método de decomposição térmica e reação sol-gel.

De forma detalhada, o método que foi desenvolvido por Pechini, consiste na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação entre um poliálcool, geralmente etileno glicol, com um ácido carboxílico, freqüentemente ácido cítrico. A Figura 3.1 demonstra um esquema da reação de esterificação do método patenteado por Pechini (utilizando modelos moleculares). (ZAMPIERI, 2009).

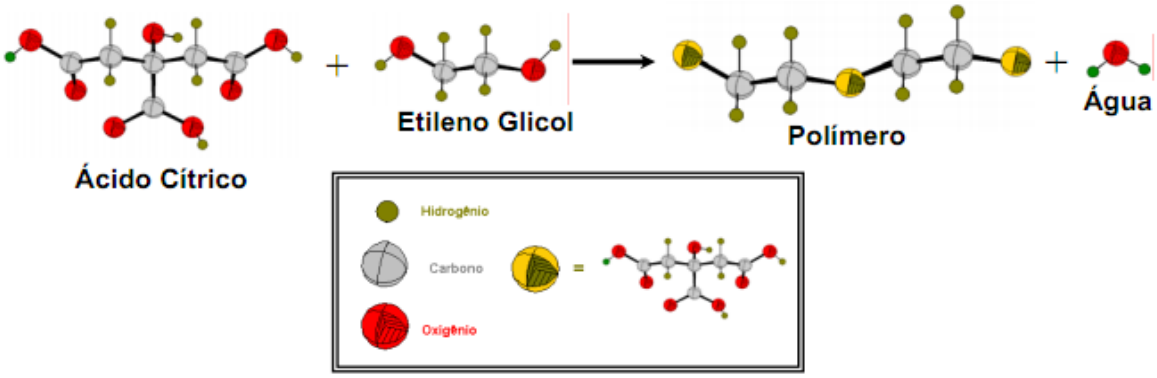


Figura 3.2: Reação de esterificação entre o ácido cítrico e etileno Glicol em um dos sítios carboxílicos do Ácido Cítrico. Adaptado de ZAMPIERI (2009).

3.4.2 Método sol-gel

O método ou processo sol-gel (PSG), conhecido pelos químicos há mais de um século, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época Kistler em seu

trabalho pioneiro, mostrou que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. Isto permitiu demonstrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico (HIRATSUKA, *et al*., 1995).

O método sol-gel proporciona vantagens sobre outros métodos não somente pela mistura homogênea obtida em escala atômica, mas também pela formação de fibras e filmes de grande importância tecnológica. (ZAMPIERI, 2009).

Definem-se essencialmente dois tipos de métodos sol-gel. O primeiro tipo, chamado de sol-gel coloidal, consiste em dispersar partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100nm em meio líquido para formar a solução, que posteriormente gera um gel por intermédio das interações eletrostáticas entre as partículas dispersas. Este gel então passa por um tratamento térmico levando ao material desejado.

Um segundo tipo é um gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos. Estes envolvem a dissolução de compostos organometálicos em um solvente apropriado, processo seguido de uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um determinado gel com uma rede inorgânica de forma contínua.

No método sol-gel uma solução contendo os precursores é transformada em um gel polimérico com distribuição homogênea dos cátions em escala atômica. Além disto, o sol-gel possibilita a obtenção de filmes homogêneos, o que é importante em sistemas de misturas, como é o caso dos eletrocatalisadores.

O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100nm) estável em um fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Deste modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promove as reações de polimerização. Neste caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares (HIRATSUKA, *et al.*, 1995).

3.4.3 Método do líquido iônico

Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica (BLOMGREN e JONES, 1990). No entanto o uso prático destes materiais

esteve restrito devido às suas altas temperaturas de fusão. No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão (HURLEY *et al*, 1951). Quando pensamos em sal, imaginamos logo cristais como os de NaCl. No entanto, os sais podem ser líquidos e, então, são chamados de líquidos iônicos ou sais fund idos, como também são conhecidos. Tal como conhecemos os sais, os líquidos iônicos são formados por íons positivos e negativos. O que torna os líquidos iônicos fluidos é o fato do cátion se localizar na estrutura de compostos orgânicos que são maiores que os cátions metálicos. Isto deixa a densidade de interação iônica menor, permitindo que, mesmo a baixas temperaturas, o estado líquido seja alcançado. A menor interação iônica torna os líquidos iônicos geralmente insolúveis em água e também permite que alguns sejam purificados por destilação à pressão reduzida (REBELO *et al*., 2006).

Assim, líquidos iônicos são sais orgânicos com baixa temperatura de fusão, praticamente nenhuma pressão de vapor e de elevada estabilidade térmica, que proporcionam muito boas propriedades de dissolução para maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos. Suas propriedades numerosas e únicas tornam os líquidos iônicos indispensáveis para aplicações nos campos da biotecnologia e nas indústrias químicas e farmacêuticas. Os líquidos iônicos englobam um número praticamente infinito de composições químicas, e oferece um amplo espectro de benefícios de segurança e eficiência. Num futuro próximo, novas classes de líquidos iônicos com propriedades eletroquímicas ainda melhores que as dos sistemas atuais estarão disponíveis.

Os líquidos iônicos possuem uma série incomum de propriedades físicas e químicas que são determinadas pela combinação de cátions e ânions.

A forte atração entre cátions e ânions confere aos líquidos iônicos uma pressão de vapor insignificante que os torna não-voláteis. Por causa de sua não-volatilidade e excelente capacidade de solubilizar uma ampla linha de materiais, os líquidos iônicos estão sendo cada vez mais procurados como substitutos aos solventes orgânicos voláteis (MERCK, 2010). Neste sentido, o uso de um líquido iônico no desenvolvimento de materiais eletródicos é uma nova área de pesquisa com somente um reporte que aproveita algumas das propriedades destes líquidos. (JARA *et al*., 2010)

3.5 Fundamentação teórica das técnicas utilizadas

3.5.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica faz parte de um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre a concentração do analito são derivadas a partir das medidas de corrente em função do potencial aplicado sob condições de completa polarização do eletrodo de trabalho.

A voltametria cíclica constitui uma técnica eficaz e versátil no estudo de mecanismos de sistemas mediadores, permitindo a sua caracterização a partir dos potenciais dos picos de corrente registrados e das modificações provocadas por alteração da velocidade de varredura (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

A instrumentação necessária é um potenciostato com gerador de programa de potencial, computador para registrar os gráficos de corrente em função do potencial, célula convencional de três eletrodos e uma solução contendo o analito e eletrólito suporte.

A voltametria cíclica é uma modificação da técnica de varredura rápida em que se inverte a direção de varredura, segundo a redução de interesse. Para conseguir isso se aplica uma voltagem chamada onda triangular a célula eletrolítica.

A Figura 3.2 mostra o padrão típico da excitação do sinal para a técnica de voltametria cíclica. A faixa de variação do potencial aplicado deve ser aquela onde a espécie em análise é eletroativa e o solvente é estável. Dependendo do analito pode-se fazer apenas um ciclo ou múltiplos ciclos.

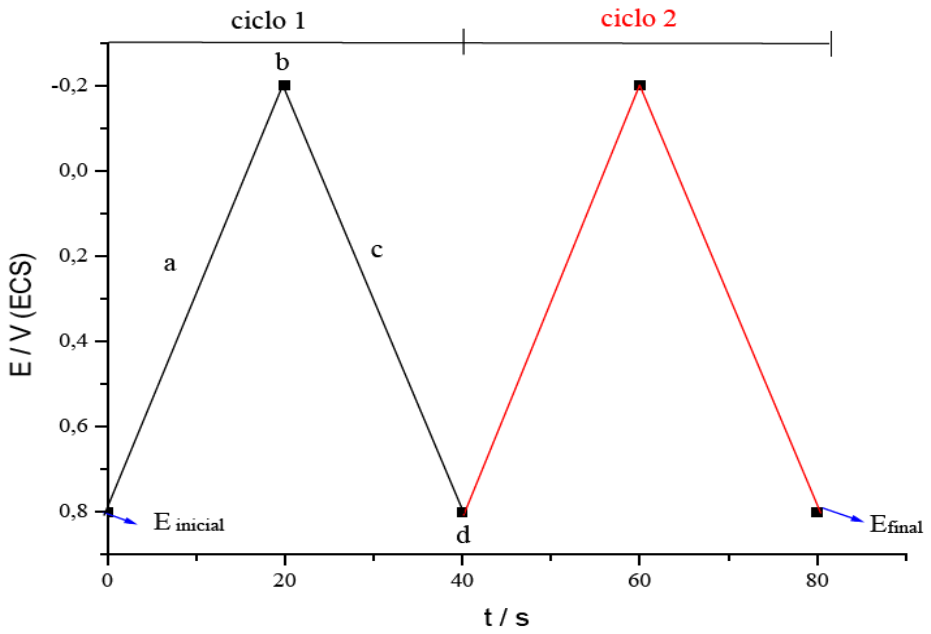


Figura 3.2: Típica excitação do sinal para voltametria cíclica, potencial na forma de onda triangular.

Um voltamograma cíclico Figura 3.3 é obtido pela medida de corrente sobre o eletrodo de trabalho (E.T.) durante a variação de potencial (gráfico de corrente em função do potencial). A corrente pode ser considerada como o sinal resultante pelo sinal de excitação do potencial.

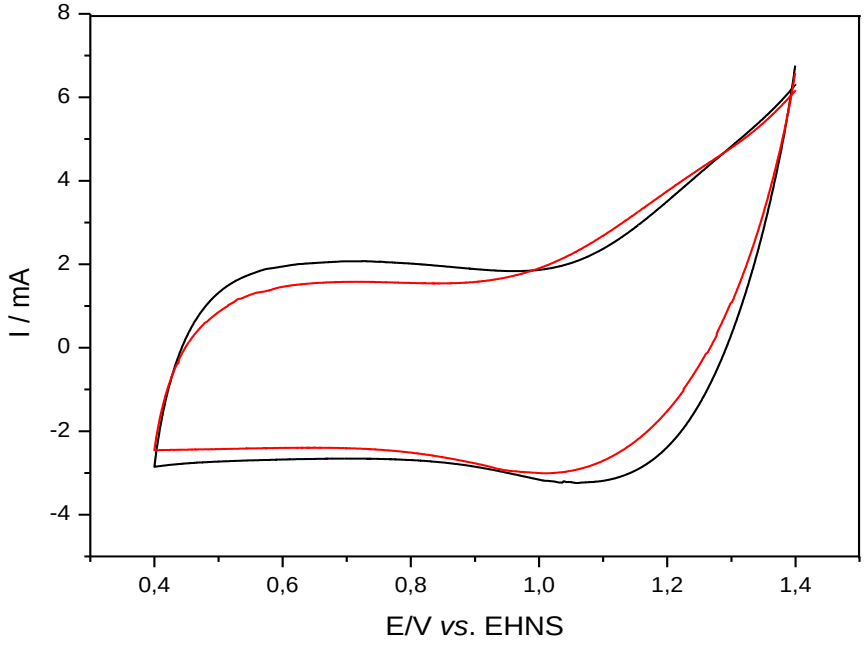


Figura 3.3: Representação de excitação do sinal para voltametria cíclica.

Esta técnica possibilita a caracterização "*in-situ*" da superfície eletródica o que a torna um instrumento poderoso e indispensável na caracterização do ADE. As curvas voltamétricas geralmente são registradas dentro do intervalo de potenciais compreendido entre o início da Reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e da reação de desprendimento de hirogênio (RDH), em meio de eletrólito suporte inerte. Além de fornecer informações sobre os estados de oxidações do material eletródico utilizado, podem dar informações sobre: área eletroquimicamente ativa, capacidade experimental e rugosidade aparente (RIBEIRO, 2002).

3.5.2 Eletrólise galvanostática

A eletrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto através do uso da eletricidade. Resumindo, procede-se primeiro à decomposição (ionização ou dissociação) do composto em íons e, posteriormente, com a passagem de uma corrente contínua através destes íons, são obtidos os elementos químicos. Em muitos casos, dependendo da substância a ser eletrolisada e do meio em que ela ocorre, além de formar

elementos ocorre também à formação de novos compostos. O processo da eletrólise é uma reação de oxi-redução oposta àquela que ocorre numa célula galvânica que é um dispositivo que utiliza reações de oxi-redução para converter energia química em energia elétrica, sendo, portanto, um fenômeno físico-químico não espontâneo.

Segundo (BRETT, 1993) a eletrólise é a conversão de energia elétrica em energia química de modo a converter substâncias por oxidação ou por redução, em que os produtos são formados como o elemento ou na forma de um composto apropriado.

3.6 Técnicas de caracterização física de eletrodos

3.6.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica é uma técnica de análise e caracterização física que consiste no uso do microscópio óptico como seu principal instrumento que é utilizado para regular e ampliar, com uma série de lentes multicoloridas e ultravioleta capazes de enxergar através da luz, estruturas pequenas que seria impossível serem visualizada pelos seres humanos.

O microscópio óptico consiste em um componente mecânico que suporta e permite controlar um componente óptico que amplia e regula imagens. O tipo mais simples de microscópio é uma lente de aumento que permite a observação de estruturas com diversas vezes de aumento; é muito utilizado para observação de grãos e minérios, de superfície de fraturas de metais, de amostras de fibras têxteis, papel e outros produtos da indústria.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura com EDS

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização física que consiste no uso de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) como seu principal instrumento. O MEV é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma determinada amostra. Devido à maneira que algumas imagens são criadas, imagens de MEV têm aparência tridimensional e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma determinada amostra.

O MEV é um microscópio capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens produzidas pelo MEV têm caráter virtual, pois o que é visualizada no monitor é uma transcodificação da energia emitida pelos elétrons. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento

capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Por EDX podem ser caracterizados elementos com número atômico superior a 11. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5 μm), permitindo uma análise quase que pontual. O uso em conjunto do EDX com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens o EDX permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

A análise de energia dispersiva de raios X (EDX) é uma técnica qualitativa e semi-quantitativa geralmente realizada acoplada à técnica de MEV para determinar a composição química experimental dos eletrodos de óxidos. (COMNINELLIS, 1991).

3.6.3 Difratometria de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. O resultado é difrações construtivas pela estrutura cristalina que gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos, correspondentes as diferentes estruturas cristalinas presentes nas amostras. Com estas informações, torna-se possível determinar a estrutura cristalina do material estudado, através de comparação com tabelas de padrões que relacionam distância interatômica e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do óxido desejado.

3.7 Técnicas para análise dos compostos orgânicos

3.7.1 Análise por espectroscopia de UV-vis

Espectrofotometria na região UV-vis do espectro eletromagnético é uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas (consultando-se o banco de dados do "*Analytical Abstracts*", verifica-se 40000 ocorrências relacionadas à espectrofotometria). Os procedimentos envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos, como cromatografia, eletroforese e análises em fluxo. Além disso, constituem-se em uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações. (ROCHA *et al*., 2004).

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se: $\mathbf{A = \log(I_0/I) = ebc}$, onde **A** é a absorbância, $\mathbf{I_0}$ é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e **I** é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absortividade molar (e) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo **c** é a concentração da espécie absorvente e **b**, à distância percorrida pelo feixe através da amostra. (PERKAMPUS, 1992).

O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico

do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotómetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra.

C APITULO 4: MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais e métodos utilizados, bem como a descrição dos procedimentos laboratoriais realizados durante a fase experimental desta dissertação. Os procedimentos experimentais foram desenvolvidos nos Laboratórios de Eletroquímica e Nanotecnologia e de Minimização e Tratamento de Efluentes do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). As análises de difração de raios X foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, a microscopia eletrônica de varredura com EDS foi realizada no Centro de Tecnologia do Gás (CTGAS) no Rio Grande do Norte. As análises de microscopia óptica invertida e espectroscopia de UV-Vis foram realizadas no Núcleo de Estudos de Sistemas Coloidais (NUESC).

Materiais

Diferentes materiais foram utilizados, a maioria constituída por reagentes e vidraria comum a laboratórios de química ou engenharia química. Assim, dentro dos reagentes, podem-se mencionar os seguintes:

Tabela 4.1: Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta dissertação.

Reagente	**Procedência**	**Pureza**
Cloreto de Rutênio (III)	Merck®	99,5%
Etilenoglicol	Vetec	99,5%
Ácido Cítrico	Synth	99,5%
Acetil-acetonado de Rutênio (III)	Aldrich®	97,0 %
Ácido Clorídrico	Synth	38,0%
Ácido Oxálico	Vetec	99,5%
Acetonitrila	Vetec	99,5%
Cloreto de Sódio	Vetec	99,5%
Ácido Acético Glacial	Merck®	P.A. 99,8 %
Ácido Sulfúrico	Merck®	Suprapuro 96,0 %
Álcool Isopropílico	Vetec	P.A. 99,5 %
Carbaril	Aldrich	99,8%

Adicionalmente foram utilizados:

1) **Gases**: Nitrogênio ultra puro.

2) **Metais**: Titânio, platina, fios de cobre, etc.

3) **Materiais diversos de laboratório**: Fitas de Teflon, garras, suportes, cadinhos, barras para agitadores magnéticos, termômetros, colas, tubos de borracha, de silicone, etc.

4) **Vidraria**: Béqueres, balões, erlenmeyers, pipetas, provetas, funis, etc.

5) **Equipamento Principal**: Forno elétrico JUNG LF0091202 e programador N1100 com controle de temperatura, tempo e velocidade de aquecimento, com facilidades de entrada e saída de gases e potenciostato VMP3 BioLogic para a realização dos experimentos eletroquímicos.

Metodologia

4.1 Pré-tratamento do suporte de titânio

O pré-tratamento do suporte de titânio é parte fundamental no preparo do eletrodo, pois a solução precursora que vai recobrir o substrato de titânio tem a necessidade de uma superfície que facilite a aderência da camada sem contar que o titânio metálico apresenta, superficialmente, uma camada de óxidos/hidróxidos de titânio que é isolante. Essa camada necessita ser removida e assim, o suporte de titânio foi tratado da seguinte maneira:

1) A placa de titânio, Figura 4.1 foi lixada com lixa 380 e em seguida com lixa 400, pois foram testadas várias outras lixa e não se obteve a superfície desejada para recobrir com a solução precursora. As superfícies lixadas com lixa 380 e em seguida com lixa 400 foram as que melhor apresentou resultados.

2) A placa de titânio foi lavada com água milli-Q.

3) A placa de titânio foi desengordurada com isopropanol, seguido de lavagem com água milli-Q.

4) Foi realizado um ataque químico em solução de HCl a 20% em ebulição por 15 minutos conforme Figura 4.2, seguido de lavagem com abundante água milli-Q.

5) Foi realizado um ataque químico em solução de ácido oxálico a 10% em ebulição por 10 minutos conforme Figura 4.3, seguido de lavagem com água milli-Q.

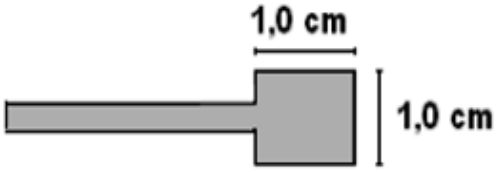


Figura 4.1: Ilustração da placa de titânio empregada nos estudos de caracterização.

Figura 4.2: Ataque químico em solução de 20% de HCl.

Figura 4.3: Ataque químico em solução de 10% de ácido oxálico.

4.2 Preparo das soluções precursoras

4.2.1 Método do líquido iônico:

A solução precursora foi preparada pela dissolução de cloreto de rutênio no líquido iônico Methylimidazolium hydrogensulfate sendo o conjunto deixado sob agitação num banho de ultra-som sendo que para 1 ml de líquido iônico adicionamos 0,02 g de $RuCl_3$. Nota-se que a preparação da solução precursora é muito mais simples e rápida do que as anteriores. Isto reflete diretamente no tempo de preparo dos eletrodos.

4.2.2 Método Pechini

A solução precursora foi preparada pela adição de cloreto de rutênio ($RuCl_3$) sob agitação a 60 °C numa solução de ácido cítrico (AC) em etileno glicol (EG), nas razões molares de EG/AC/$RuCl_3$ (1:4,6:0,3).

Aquecemos o etileno glicol a 60°C e dissolvemos o ácido cítrico no etileno glicol a 60 °C no ultra-som até dissolução e depois a mistura foi aquecida até 90 °C para adicionar o $RuCl_3$ até a dissolução, isso leva aproximadamente 40 minutos.

4.2.3 Método sol-gel

Na preparação do sol precursor para a produção de RuO_2 foram pesadas quantidades adequadas de acetil-acetonato de rutênio (produzindo uma concentração de 0,1 mol L^{-1}) e dissolvidas em álcool isopropílico. Após a dissolução foi adicionado ácido acético glacial (a proporção álcool isopropílico/ácido acético foi de 3/2), sendo o conjunto deixado sob agitação constante num banho de ultra-som durante 50 minutos.

4.3 Preparo dos eletrodos de Ti/RuO_2

4.3.1 Método do líquido iônico

O suporte de titânio foi pesado para a determinação da sua massa inicial e a seguir foi aplicada a solução do precursor por pincelamento. O eletrodo então foi transferido para o forno e tratado a uma temperatura de 500 e 600 °C por 60 minutos, este procedimento foi repetido aproximadamente cinco vezes ou ate que a estabilidade na área superficial do eletrodo fosse alcançada. Os materiais foram calcinados em atmosfera de ar.

É importante ressaltar que a diferença dos métodos Pechini e sol-gel, no método do liquido iônico é utilizada diretamente a temperatura final de calcinação, evitando assim o uso de diferentes temperaturas intermediarias usadas nos outros métodos (130 °C por 30 minutos, 250 °C por 10 minutos e 450 °C por 5 min).

Adicionalmente, eletrodos com diversas etapas de recobrimento foram preparados com os diversos métodos estudados com a finalidade de estudar a influencia do numero de camadas depositadas na eficiência na degradação de carbaril.

4.3.2 Método Pechini

O suporte de titânio foi pesado para a determinação da sua massa inicial e a seguir foi aplicada a solução do precursor por pincelamento. O eletrodo então foi transferido para o forno e tratado inicialmente a uma temperatura de 130 °C por 30 minutos, posteriormente a 250 °C por 10 minutos (aderência da camada). Finalmente calcinamos a 450 °C por 5 minutos para a eliminação de todos os materiais orgânicos e formação do óxido metálico. Este procedimento foi repetido aproximadamente nove vezes até que a estabilidade na área superficial do eletrodo fosse alcançada.

Uma calcinação final de uma hora a 400 °C ou 500 °C completou o processo. Todos os materiais foram calcinados em atmosfera de ar.

4.3.3 Método sol-gel

O suporte de titânio foi pesado para a determinação da sua massa inicial e a seguir foi aplicada a solução do precursor por pincelamento. O eletrodo então foi transferido para o forno e tratado inicialmente a uma temperatura de 130 °C por 30 minutos, posteriormente a 250 °C por 10 minutos (aderência da camada). Finalmente foi tratado a 450 °C por 5 minutos para a eliminação de todos os materiais orgânicos e formação do óxido metálico. Este procedimento foi repetido aproximadamente por até nove vezes até que a estabilidade na área superficial do eletrodo fosse alcançada. Uma calcinação final de uma hora a 450 °C completará o processo. Todos os materiais são calcinados em atmosfera inerte.

4.4 Caracterização física dos eletrodos obtidos

A estrutura e a composição dos eletrodos obtidos foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura e a análise por energia dispersiva de raios X, com o objetivo de conhecer a morfologia do depósito e realizar a análise semi-quantitativa dos metais depositados. Também foram realizados experimentos de microscopia óptica para verificar a homogeneidade e recobrimento das camadas. A difratometria de raios X foi usada para determinar a composição cristalográfica dos eletrodos e identificação de compostos químicos cristalinos presentes nos recobrimentos.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de microscopia óptica foi realizada no NUESC localizado em Aracaju-SE, num microscópio óptico invertido axiovert 40MAT (Figura 4.4) onde foram realizadas várias imagens com aumento de 50X. A análise teve basicamente o objetivo de verificar a homogeneidade da superfície do substrato de titânio antes e depois do pré-tratamento do suporte de titânio, bem como a análise da homogeneidade das camadas de recobrimento dos eletrodos Ti/RuO_2 preparados pelos métodos Pechini, sol-gel e pelo método do líquido iônico. Analisamos também se houve indícios de óxido de titânio que funcionam como um isolante para eletrodos e neste caso um problema para o desenvolvimento dos ADEs.

Figura 4.4: Microscópio óptico axiovert 40MAT do NUESC

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura com EDS

As análises de MEV e EDS foram realizadas no Centro de Tecnologia do Gás (CTGÁS) Natal/RN num equipamento MEV SSX 550 da Shimadzu (Figura 4.5). Foram realizadas micrografias antes e após as eletrólises com aumentos de 200×, 2000× e 5000×.

Figura 4.5: Microscópio eletrônico de varredura SSX 550 da Shimadzu do CT/GÁS

As análises de EDS tiveram como objetivo a identificação de Ru, Ti e O para os eletrodos preparados pelo método Pechini e sol-gel e a identificação de Ru, Ti, O e C para eletrodos preparados pelo método do líquido iônico.

4.4.3 Difratometria de Raios X

As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe num difratômetro RIGAKU RINT 2000/PC (Figura 4.6) com intervalo de varredura de 2θ entre 20° e 80°. A análise teve como objetivo a identificação dos tipos de óxidos de rutênio formados na superfície dos eletrodos preparados pelo método Pechini, sol-gel e preparados pelo método do líquido iônico.

Figura 4.6: Difratômetro RIGAKU RINT 2000/PC localizado no Departamento de Física da UFS-SE.

4.5 Caracterização eletroquímica e oxidação de carbaril:

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento, confeccionada em vidro Pirex®, com tampa de Teflon, a qual possui orifícios para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída de gases.

Os eletrodos de trabalho foram os ânodos dimensionalmente estáveis preparados pelos métodos Pechini, sol-gel e pelo método do líquido iônico, neste estudo; o contra eletrodo foi uma placa de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS). A Figura 4.7 apresenta o arranjo experimental utilizado na degradação eletroquímica. A Figura 4.8 apresenta um esquema de montagem do sistema eletroquímico para realizar as medidas eletroquímicas para a caracterização dos eletrodos de Ti/RuO_2, bem como para a degradação do pesticida carbaril.

Figura 4.7: Cela eletroquímica com seus respectivos eletrodos.

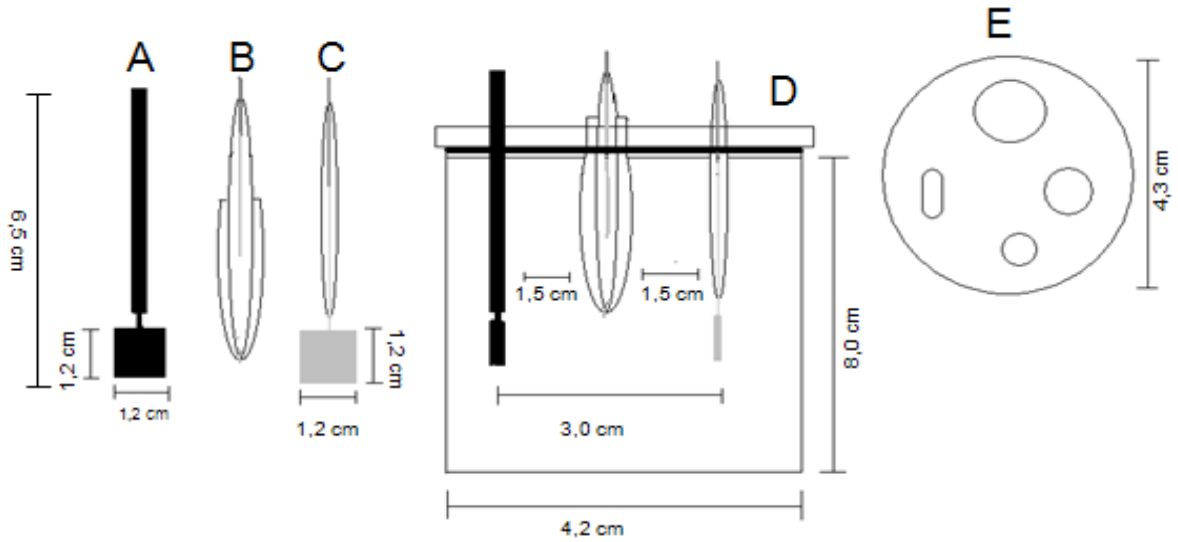


Figura 4.8: Esquema de montagem do sistema eletroquímico com seus eletrodos e suas respectivas medidas.

O esquema da montagem do sistema eletroquímico da Figura 4.8 tem em A o eletrodo de trabalho, em B o eletrodo de referência, em C o contra eletrodo, em D a cela eletroquímica e em E uma tampa de teflon com quatro orifícios para a entrada dos eletrodos e entrada e saída de gases com suas respectivas dimensões. Todo o sistema eletroquímico está acoplado a um potenciostato VMP3 - BioLogic do LMTE/ITP (Figura 4.9) e associado a um computador para obter os dados para as análises das medidas eletroquímicas.

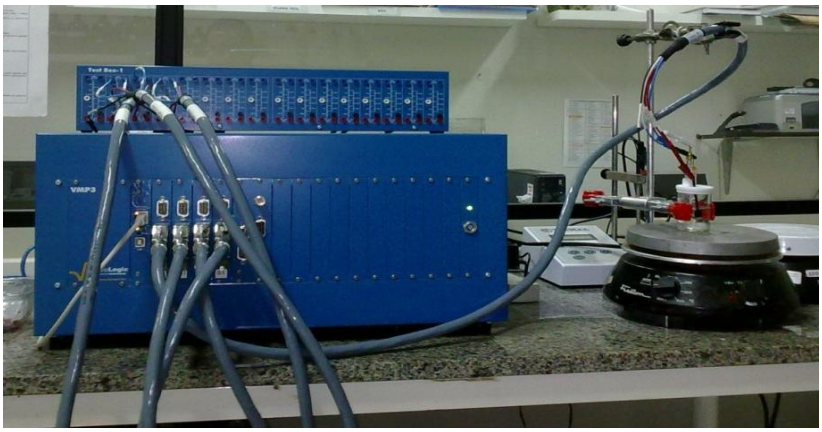


Figura 4.9: Potenciostato VMP3- BioLogic do LMTE/ITP onde foram realizadas as medidas eletroquímicas e as eletrólises.

4.5.1 Voltametria cíclica

As técnicas eletroquímicas empregadas nos experimentos foram a voltametria cíclica e a eletrólise galvanostática. A voltametria cíclica foi utilizada para determinar o comportamento eletroquímico dos eletrodos na ausência e na presença do pesticida e determinar os potenciais de oxidação desta espécie.

Foram aplicados os potenciais inicial e final de 0,4 a 1,6 V e uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}.O ciclo levado em consideração para análise da medida eletroquímica foi o ciclo de número 2.

4.5.2 Eletrólises

Durante as eletrólise foram eletrolisados 30 ml de solução e cada eletrólise teve uma duração de 120 minutos. O meio eletrolítico utilizado foi o NaCl 0,1 mol L^{-1} e a solução eletrolítica mantida sob agitação constante. Para os estudos de degradação do carbaril foi utilizada uma concentração inicial de pesticida de $4{,}969 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}, dissolvidas no eletrólito suporte. As eletrolises foram realizadas usando diferentes densidades de corrente anódica (10, 20 40 e 60 mA cm^{-2}), que dependeram dos potenciais de oxidação observados previamente nas voltametrias cíclicas, com o objetivo de analisar a degradação do pesticida com as diferentes densidades de correntes e também de comparar a eficiência dos ânodos dimensionalmente estáveis preparados pelos diferentes métodos.

4.6 Análises de degradação do pesticida

4.6.1 Análise por espectroscopia de UV-Vis

A análise de degradação do pesticida carbaril foi realizada utilizando análise por espectroscopia de UV-Vis, num espectrofotômetro U-1800 HITACHI (Figura 4.10) localizado no NUESC. A degradação do pesticida carbaril foi observada em função da concentração do mesmo após as eletrólises realizadas, estabelecendo uma relação de proporcionalidade entre a concentração do carbaril e a absorbância medida por UV-Vis.

Figura 4.10: Espectrofotômetro UV-Visível U-1800 do NUESC – Aracaju-SE

Uma curva de calibração foi construída com seis pontos, na qual se estabeleceu uma ordem crescente de concentração do pesticida carbaril no qual o ponto de maior concentração tem concentração igual à concentração de carbaril utilizada nas eletrólises. O comprimento de onda utilizado para detectar o pesticida foi de 220 nm, e foi verificada a absorbância de cada amostra injetada no espectrofotômetro e comparada à curva de calibração.

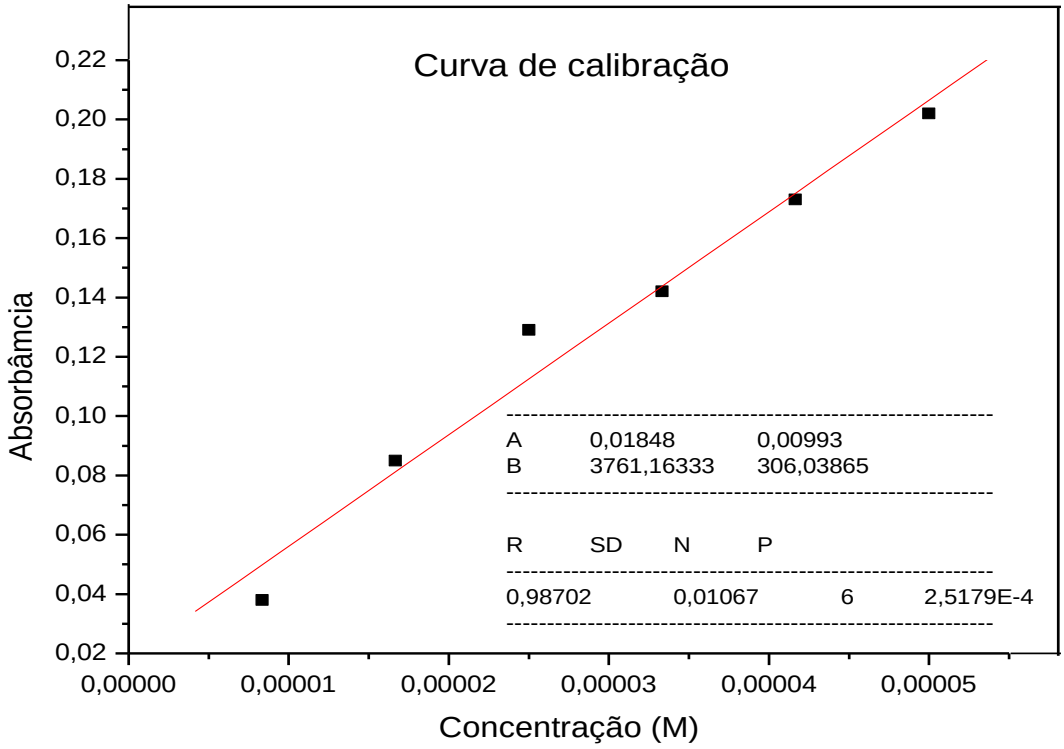


Figura 4.11: Curva de calibração Absorbância x concentração para verificar a degradação do pesticida carbaril.

CAPITULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos na caracterização física e eletroquímica no estudo de métodos de preparo de eletrodos de Ti/RuO_2, afim de validar os objetivos que foram propostos nesta dissertação.

5.1 Caracterizações físicas dos eletrodos obtidos

Foram obtidas imagens de microscopia óptica dos eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelos três métodos, bem como dos suportes de titânio antes e depois do pré-tratamento químico a base de ácidos.

5.1.1 Microscopia óptica

A Figura 5.1 apresenta as microscopias ópticas do suporte de titânio antes do pré-tratamento químico sem nenhum tipo de polimento e sem lixar; nelas se observa que a superfície do titânio apresenta ranhuras ou deformações que é característica de uma superfície pouco homogênea, dificultando assim uma boa aderência das camadas de recobrimento provenientes das soluções precursoras que serão depositadas por pincelamento.

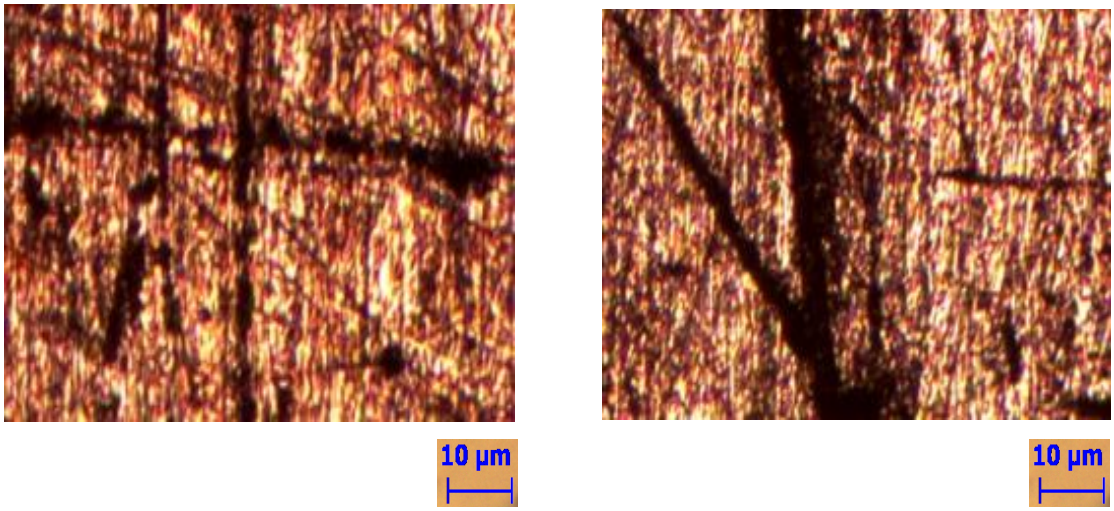


Figura 5.1: Fotos obtidas por microscopia óptica do suporte de titânio antes do pré-tratamento; aumento de 50×.

Na Figura 5.2 estão apresentadas as microscopias ópticas do suporte de titânio após o pré-tratamento químico, como observado nesta figura a superfície do titânio se apresenta mais homogênea que a superfície antes do pré-tratamento (Figura 5.1). Esta maior homogeneidade poderá melhorar a aderência das camadas de recobrimento facilitando assim a deposição dos óxidos metálicos, como será descrito posteriormente.

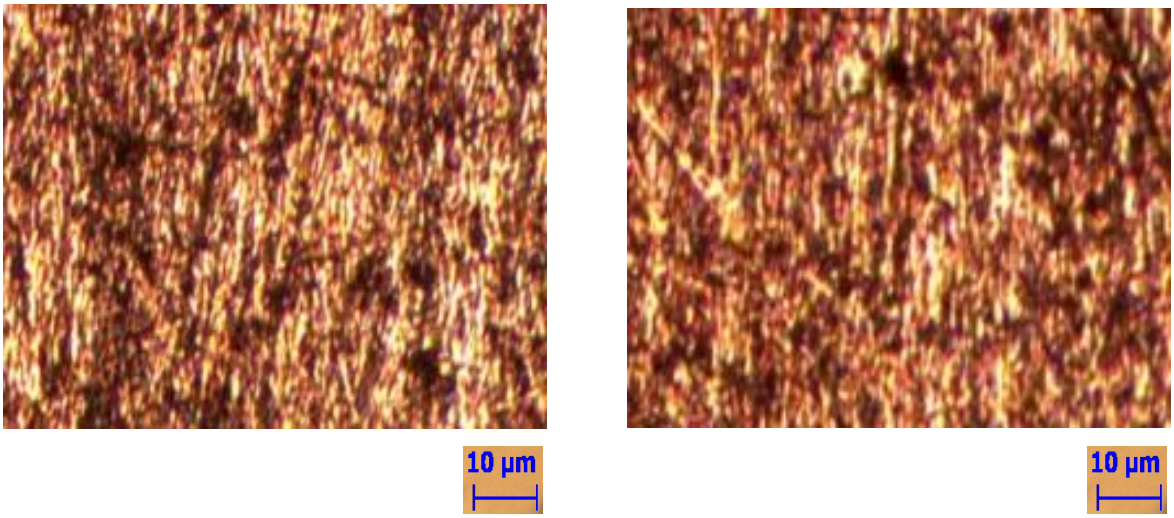


Figura 5.2: Fotos obtidas por microscopia óptica do suporte de titânio após o pré- tratamento; aumento de 50×.

Líquido Iônico:

A Figura 5.3 apresenta as microscopias óticas de um eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com uma temperatura de calcinação de 500 °C por um tempo de 60 minutos obtido com 9 camadas de recobrimento. Pode-se observar que a superfície do titânio encontra-se bem recoberta e de forma homogênea.

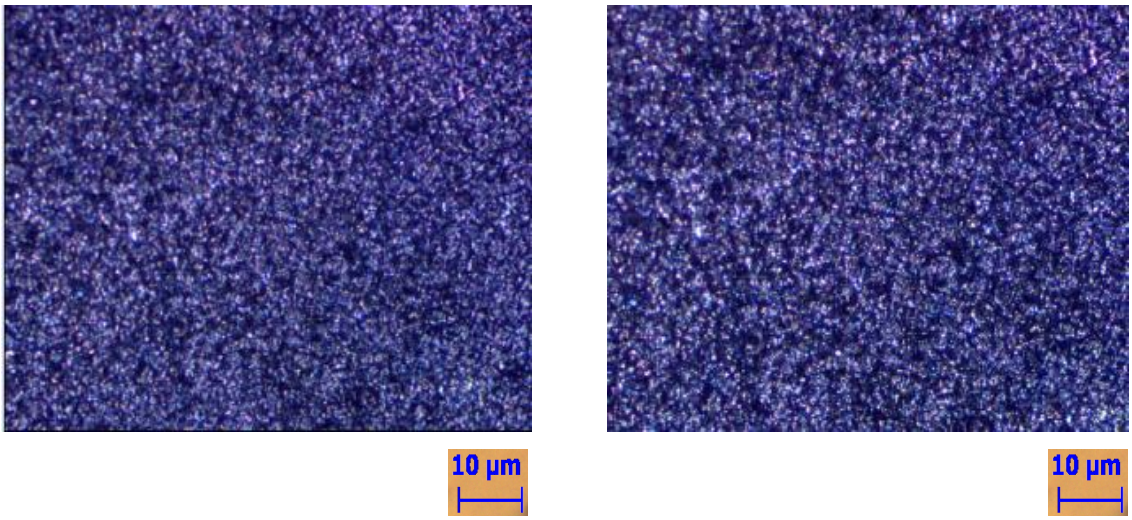


Figura 5.3: Fotos obtidas por microscopia óptica do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com 9 camadas de recobrimento e calcinados a 500 °C; aumento de 50×.

Por outro lado na Figura 5.4 temos as microscopias ópticas obtidas do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com uma temperatura de calcinação de 600°C por um tempo de 60 minutos e com 9 camadas de recobrimento.

Nesta Figura foi observado que houve um bom recobrimento na superfície do substrato e os eletrodos se mostraram com uma superfície aparentemente mais rugosa do que os eletrodos preparados com uma temperatura de calcinação de 500 °C (vide Figura 5.3), e provavelmente com uma maior área superficial.

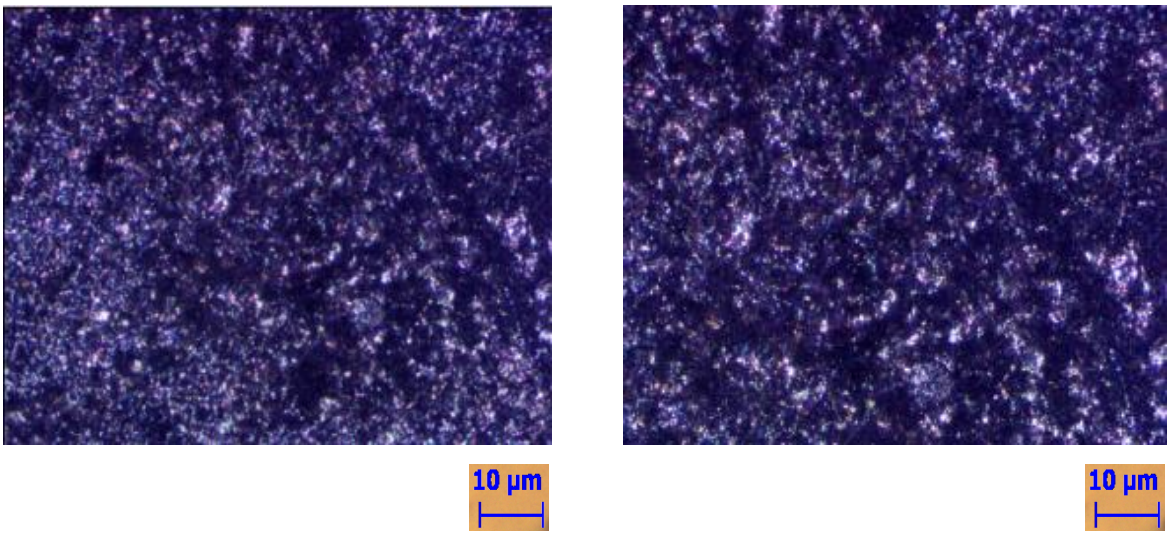


Figura 5.4: Fotos obtidas por microscopia óptica do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com 9 camadas de recobrimento e calcinados a 600 °C; aumento de 50×.

Método Pechini

Na Figura 5.5 são apresentadas imagens de microscopia óptica do eletrodo preparado utilizando o método Pechini, com um tempo de calcinação de 1 hora a uma temperatura de 400 ºC e com 9 camadas de recobrimento.

Observa-se nesta figura que a superfície do eletrodo se apresenta aparentemente com maior rugosidade se comparado com o eletrodo calcinado a 500 ºC (mesmo método de preparo). Como será mostrado posteriormente, esta maior rugosidade terá uma influencia direta na eficiência na degradação do pesticida carbaril.

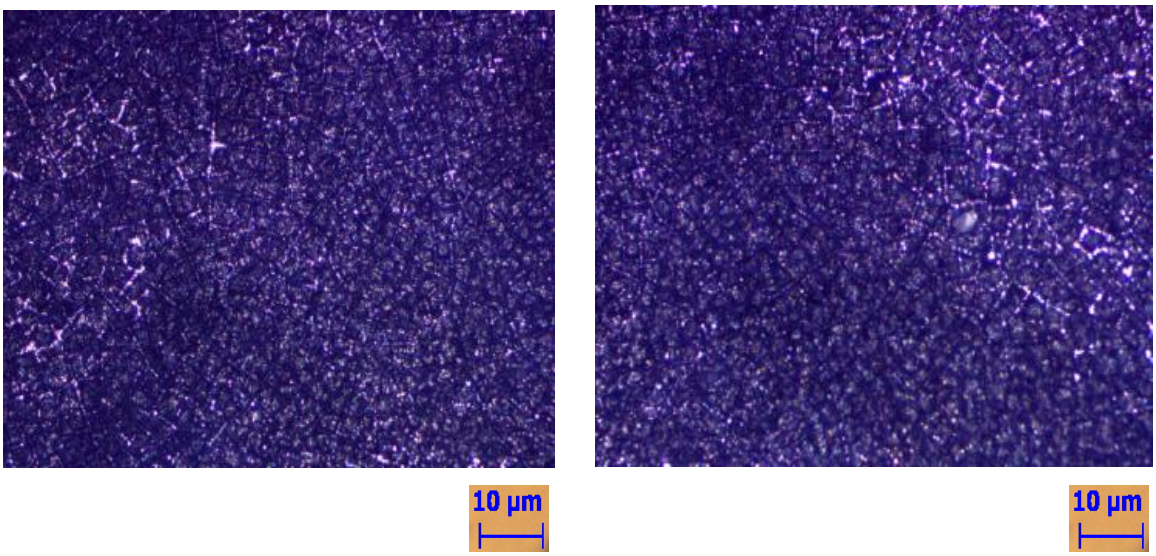


Figura 5.5: Fotos obtidas por microscopia óptica do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini com 9 camadas de recobrimento e calcinados a 400 °C; aumento de 50×.

As microscopias obtidas para o eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini, com 9 camadas de recobrimento, 60 minutos de calcinação a 500 °C, estão mostradas na Figura 5.6, podemos observar nestas imagens que a superfície do eletrodo encontra-se menos recoberta e menos homogênea que a do eletrodo de Ti/RuO_2 obtido com uma temperatura final de calcinação de 400 °C (Figura 5.5). Isto devido à presença de regiões que apresentam uma tonalidade mais clara, as quais podem estar relacionadas com a formação de óxidos de titânio, pois esta tonalidade é observada nos eletrodos que contem óxido de titânio, como será mostrado na Figura 5.9. Este fenômeno é devido a uma cobertura ineficaz da camada, expondo regiões do eletrodo sem recobrimento.

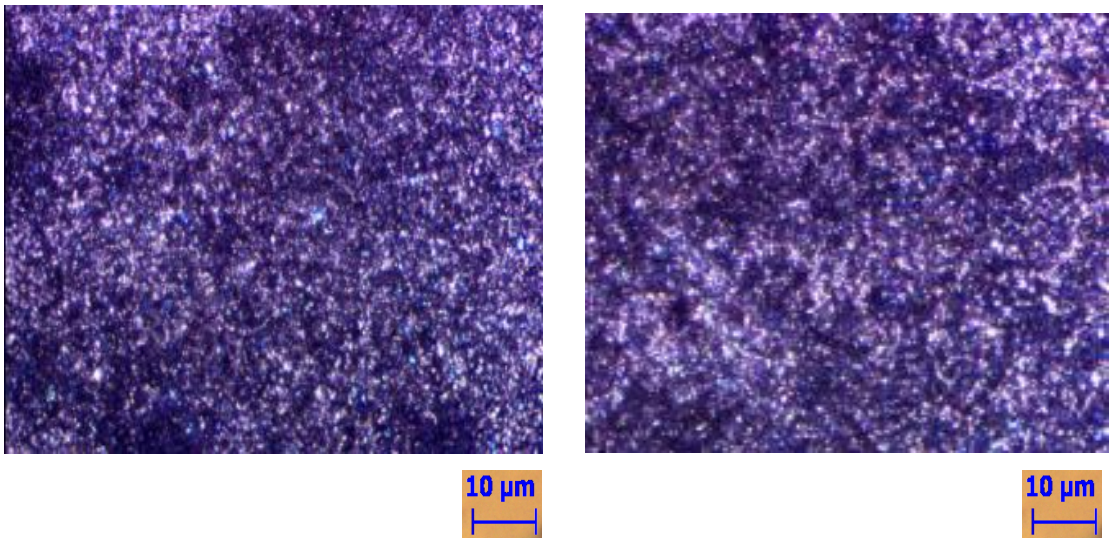


Figura 5.6: Fotos obtidas por microscopia óptica do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini com 9 camadas de recobrimento e calcinados a 500 °C; aumento de 50×.

Problemas experimentais durante o desenvolvimento do Método Pechini

A Figura 5.7 apresenta as microscopias do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini com uma temperatura final de calcinação de 600 °C e um tempo de 60 minutos e 9 camadas. Observa-se na figura que estes eletrodos apresentam pouco recobrimento, pois ainda é possível observar os riscos produzidos durante o polimento do substrato. Como conseqüência estes eletrodos poderão apresentar uma baixa eficiência na degradação do pesticida se comparados com aqueles obtidos com temperaturas menores.

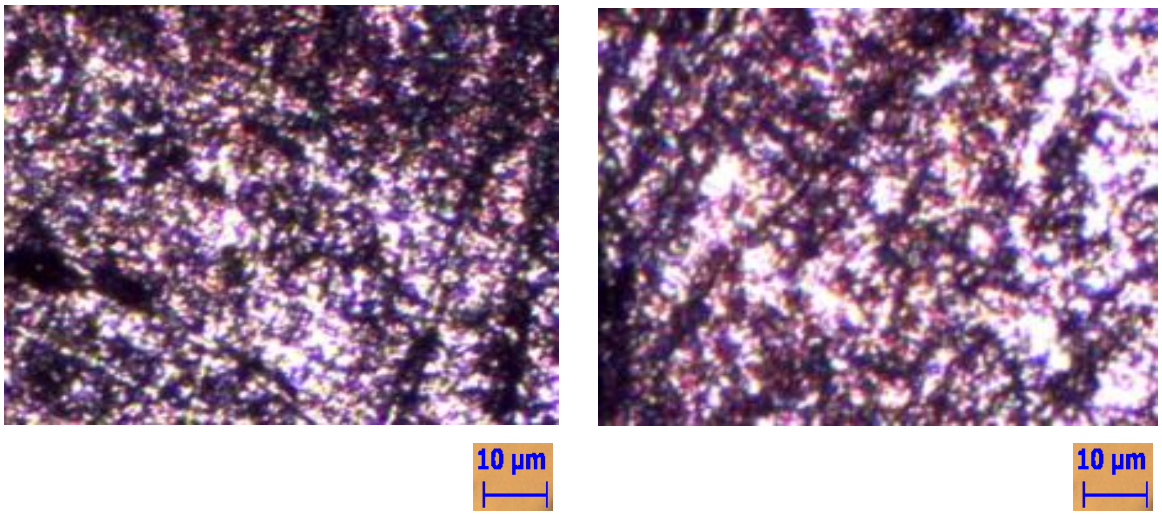


Figura 5.7: Fotos obtidas por microscopia óptica do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini com 9 camadas de recobrimento e calcinados a 600 °C; aumento de 50×.

Método sol-gel:

Na Figura 5.8 estão apresentadas as imagens de microscopia óptica obtidas do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel com uma temperatura final de calcinação de 400 °C por 1 hora e com 9 camadas de recobrimento. Podemos observar nesta figura que o eletrodo apresenta uma superfície homogênea e rugosa, também foi observado que estes eletrodos apresentaram uma boa eficiência como veremos mais adiante.

Também foram realizadas microscopias ópticas de eletrodos que não obtiveram bons recobrimentos , assim a Figura 5.9 apresenta as micrografias do eletrodo preparado utilizando líquido iônico, calcinado a uma temperatura de aproximadamente 380 °C por 1 hora, com 6 camadas de recobrimento. Podemos observar nesta figura a formação de óxidos de titânio, que têm como característica principal a formação de uma camada de cor azul a qual funciona como isolante, diminuindo assim a eficiência do eletrodo, por tanto este problema deve ser evitado no preparo dos eletrodos. Para este método (liquido iônico), aparentemente a temperatura de calcinação deveria ser de no mínimo 500 °C, pois o processo de calcinação ainda não está completo nesta temperatura.

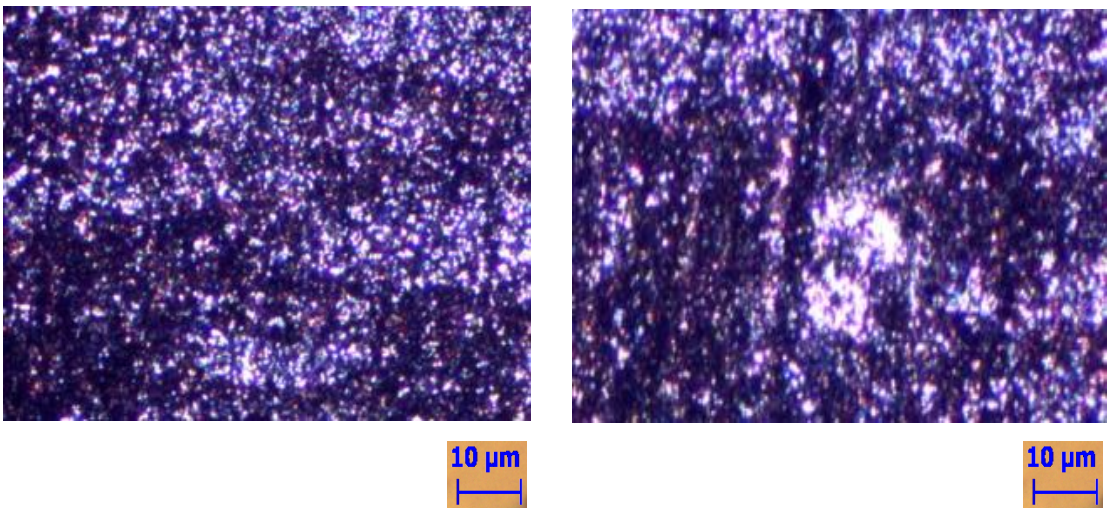


Figura 5.8: Fotos obtidas por microscopia óptica dos eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método sol-gel com 9 camadas de recobrimento e calcinados a 400 °C; aumento de 50×.

Assim, um pré-tratamento incorreto do suporte de titânio associado a uma temperatura de calcinação inadequada para um determinado método, no preparo do eletrodo, são fatos que contribuem para a geração de óxido de titânio

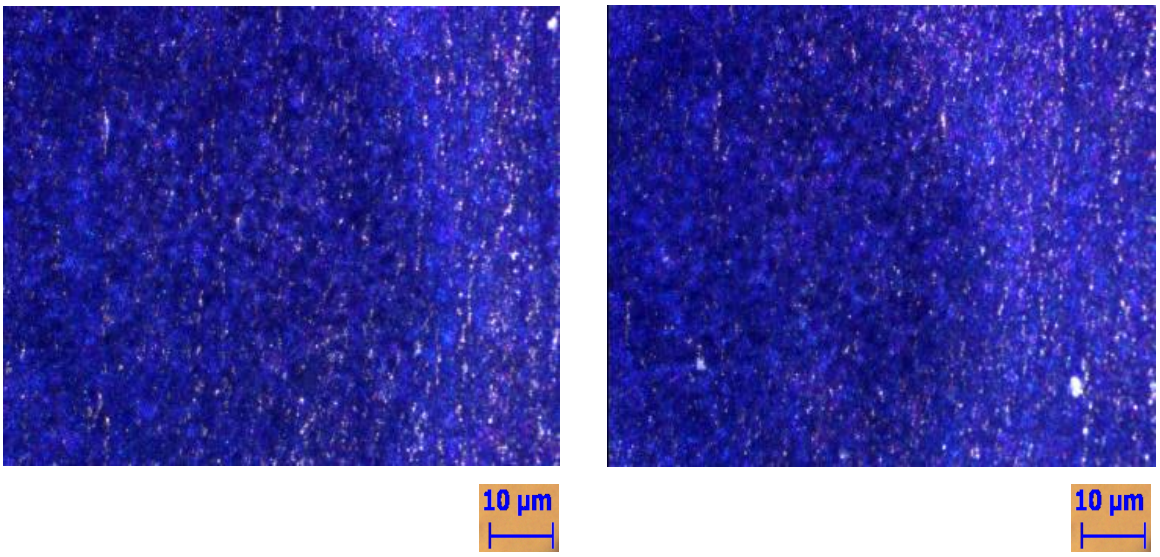


Figura 5.9: Fotos obtidas por microscopia óptica do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com 6 camadas de recobrimento e calcinados a 380 °C; aumento de 50×.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura sobre o substrato antes e após o tratamento químico e nos eletrodos obtidos pelos diferentes métodos, os que apresentaram melhores resultados, antes e após as eletrólises.

Na Figura 5.10 estão apresentadas as micrografias de MEV do suporte de titânio antes (A1, B1, e C1) e após (A2, B2 e C2) o tratamento químico, com aumento de 200× para A1 e A2, com aumento de 1000× para B1 e B2 e com aumento de 5000× para C1 e C2.

Foi observado nesta figura que após o tratamento químico a superfície do suporte de titânio (A2, B2 e C2) se mostra mais rugosa (aumento da área superficial) do que as superfícies A1, B1 e C1 que correspondem ao substrato antes do tratamento químico, facilitando o recobrimento da solução precursora no processo de pincelamento e conseqüentemente o recobrimento dos óxidos metálicos que serão formados na decomposição térmica. Esta superfície mais rugosa poderá também conduzir a uma melhor aderência das camadas depositadas.

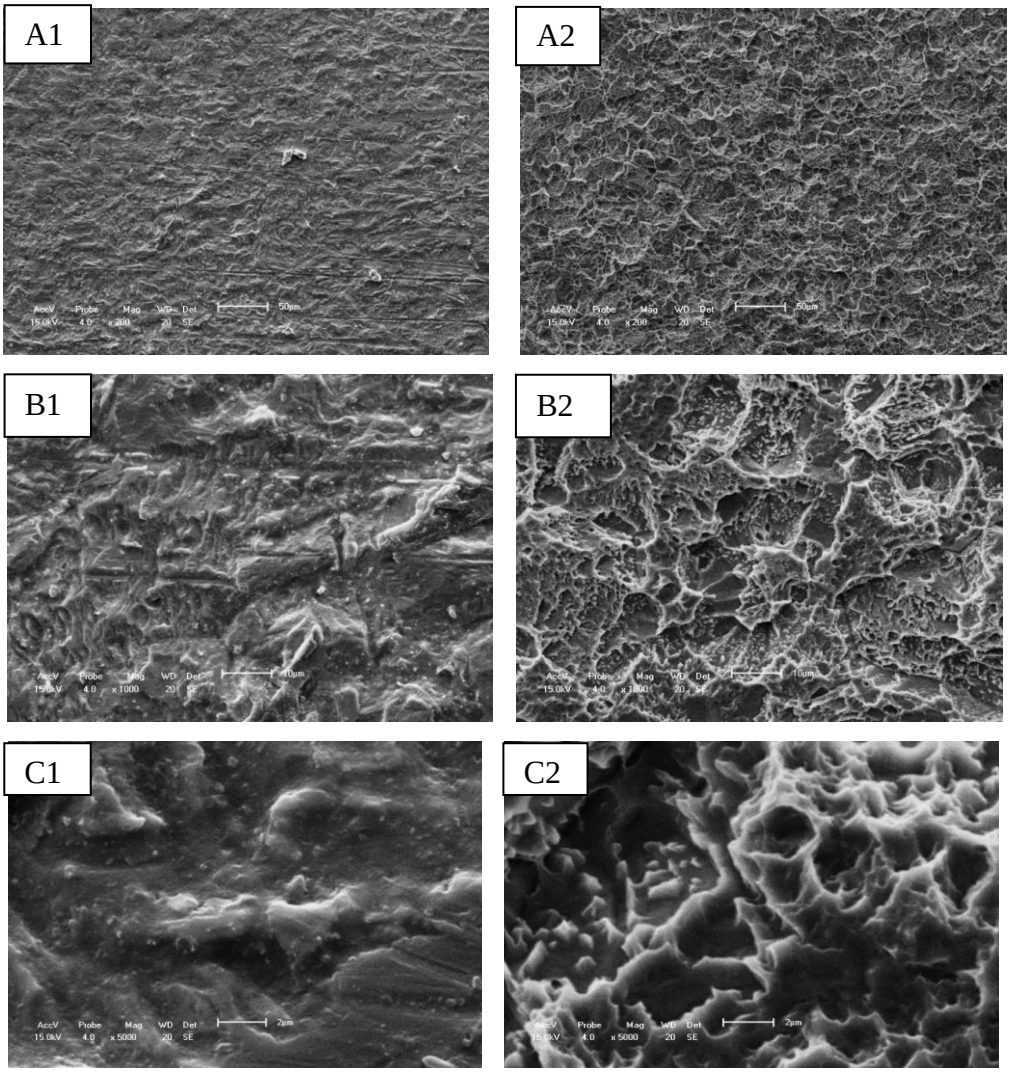


Figura 5.10: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do suporte titânio antes do tratamento químico A1, B1, e C1e após o tratamento químico A2, B2 e C2 com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 1000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2.

Na Figura 5.11, se observam as micrografias do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com uma temperatura de calcinação de 600 °C e com 9 camadas de recobrimento com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2 e aumento de 5000× para C1 e C2 em que A1, B1 e C1 referem se às micrografias do eletrodo antes das eletrólises e A2, B2 e C2 após a eletrólise de 2 horas. Foi observado nesta figura que os filmes de óxidos apresentam uma morfologia aparentemente compacta, com micro-rachaduras discretas e inúmeros grãos que é uma característica de regiões de maior densidade de metais.

Os filmes também apresentaram um aspecto de “barro rachado” que pode ser comparado com outras micrografias encontradas na literatura (MALPASS *et al.*, 2006), comprovando que as superfícies são bem semelhantes.

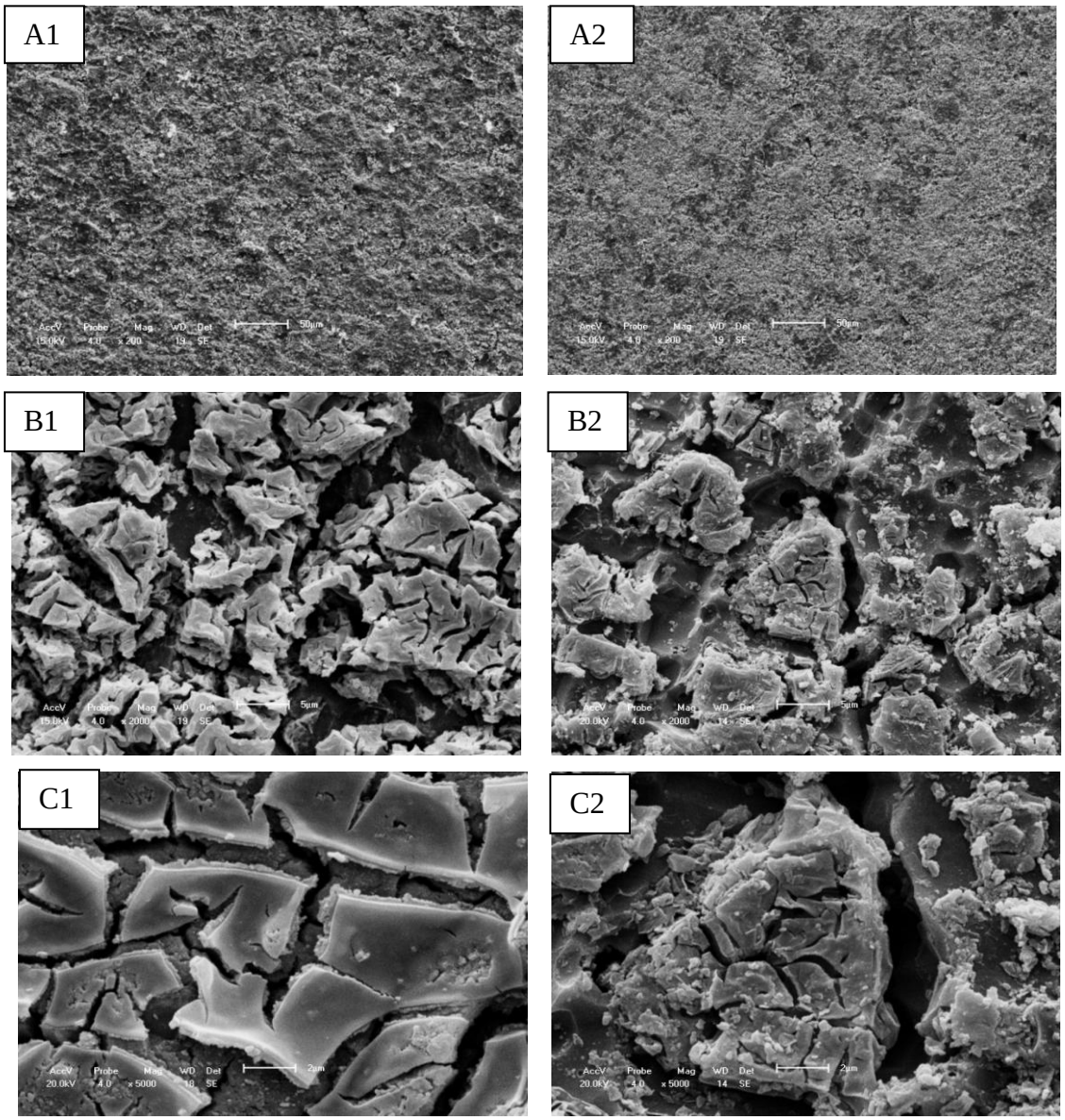


Figura 5.11: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com uma temperatura de calcinação de 600 °C e 9 camadas de recobrimento com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2.

Por outro lado, como pode ser observado na figura, não houve mudanças significativas nos depósitos depois de realizadas as eletrólises, indicando que os filmes são bastante estáveis. Esta estabilidade será discutida mais adiante na secção 5.2.1.1 (Estudo da estabilidade dos depósitos).

As micrografias do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini, com uma temperatura de calcinação de 400 °C e com 9 camadas de recobrimento são apresentadas na Figura 5.12. A amplificação utilizada foi de 200× para A1 e A2, de 2000× para B1 e B2 e de 5000× para C1 e C2, onde em A1, B1 e C1 se mostra as micrografias representativas do eletrodo antes das eletrólises e em A2, B2 e C2 após as eletrólises.

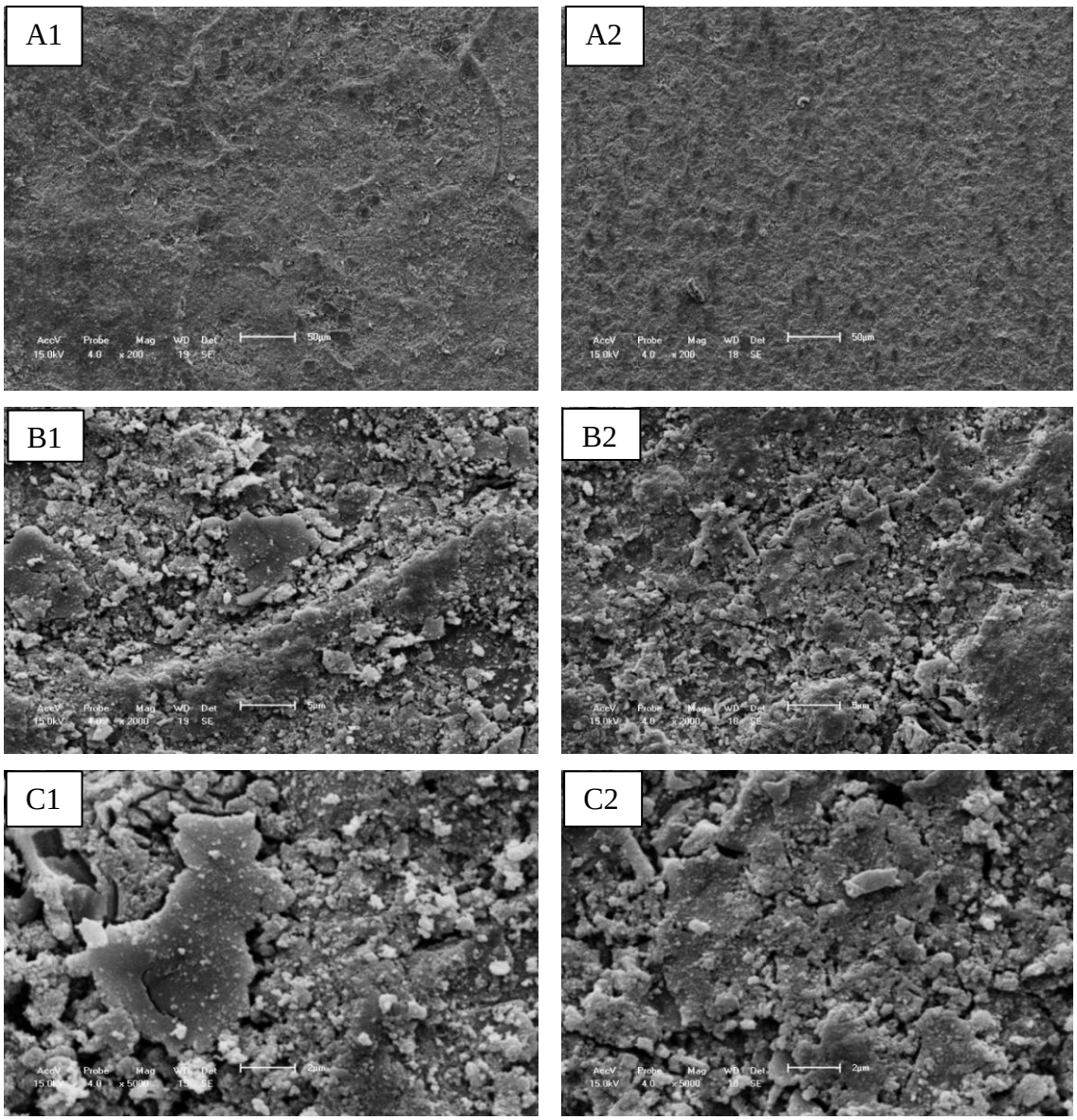


Figura 5.12: Micrografia obtidas por microscopia eletrônica de varredura de eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini com uma temperatura de calcinação de 400 °C e 9 camadas de recobrimento com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2.

Foi observado que semelhante a Figura 5.11, os filmes de óxidos apresentam uma morfologia compacta com um aspecto característico de barro rachado (MALPASS *et al.*, 2006), com micro rachaduras discretas e inúmeros grãos; porém, se comparados às

micrografias dos eletrodos preparados pelo método do líquido iônico estes se revelam aparentemente menos densos.

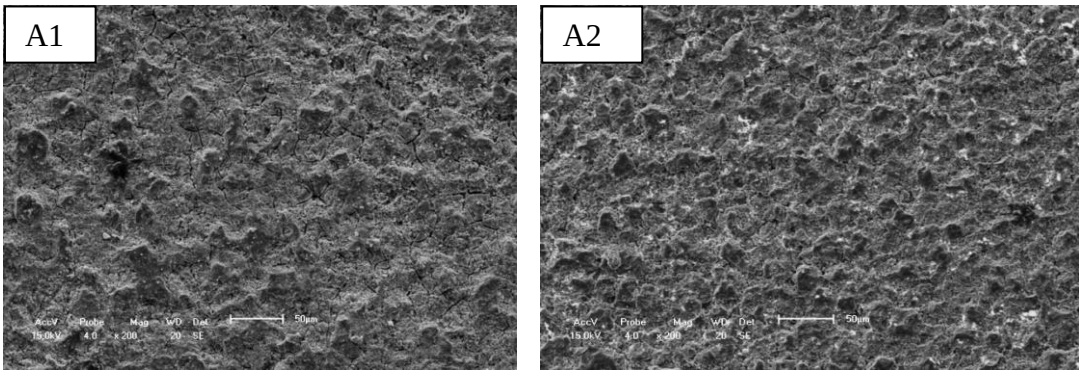
Similarmente ao observado nos filmes preparados usando o método líquido iônico como solvente (Figura 5.11), os filmes preparados pelo método Pechini (Figura 5.12), apresentam significativa estabilidade depois de realizadas as eletrólises. Mais detalhes serão apresentados na secção 5.2.1.1 (Estudo da estabilidade dos depósitos).

A Figura 5.14 apresenta as micrografias do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel, com uma temperatura de calcinação de 450 °C e com 9 camadas de recobrimento, com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2 e aumento de 5000× para C1 e C2.

Foi observado nesta figura que a morfologia do filme é compacta, apresentando rachaduras e fendas, com aspecto de barro rachado (MALPASS *et al.*, 2006) semelhantes às micrografias das Figuras 5.11 e 5.12 (correspondentes aos eletrodos obtidos pelos métodos de Líquido iônico e Pechini, respectivamente). Estas rachaduras e fendas encontradas na superfície do eletrodo permitem um acesso mais fácil do eletrólito na parte mais interna da camada.

Em contraste à estabilidade apresentada pelos depósitos observados nas Figuras 5.11 e 5.12 (correspondentes aos eletrodos preparados pelos métodos de Líquido iônico e Pechini, respectivamente), os depósitos preparados por sol-gel mostram sinais de degradação (Figura 5.13) nas micrografias obtidas após as eletrolises, indicando que este método produz depósitos menos estáveis, provavelmente devido à menor espessura do filme.

Esta menor espessura pode ser inferida considerando a baixa viscosidade da solução precursora usada no método sol-gel, em comparação com aquelas usadas nos outros métodos estudados. Porém, estudos para determinar, experimentalmente, a espessura do filme deverão ser realizados na continuação do projeto.



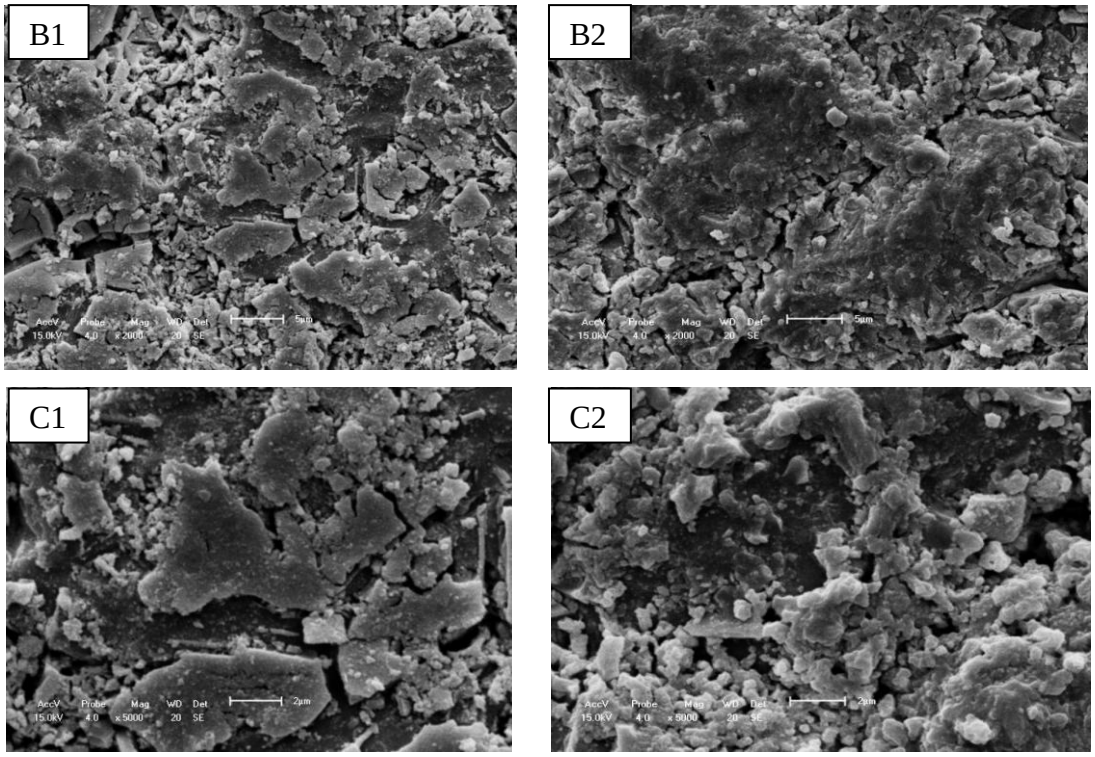


Figura 5.13: Micrografia de eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel com uma temperatura de calcinação de 450 °C e 9 camadas de recobrimento com aumento de 200× para A1 e A2; aumento de 2000× para B1 e B2; aumento de 5000× para C1 e C2.

5.1.3 Análise por energia dispersiva de Raios X (EDS)

As análises de EDS foram feitas para determinar semi-quantitativamente a composição química dos eletrodos de Ti contendo filmes de RuO_2 depositados pelos métodos Pechini, sol-gel e o método do líquido iônico.

Os resultados de EDS mostram uma boa concordância entre os três diferentes métodos de preparo de eletrodos, o que significa que a composição do ânodo não foi alterada de forma significativa. Nas Figuras 5.14, 5.16 e 5.18, são apresentados os espectros de EDS antes da eletrólise dos eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelos métodos do líquido iônico, Pechini e sol-gel respectivamente.

Já nas Figuras 5.15, 5.17 e 5.19, são apresentados os espectros de EDS de Ti/RuO_2 preparados pelos métodos do líquido iônico, Pechini e sol-gel respectivamente, após as eletrólises realizadas.

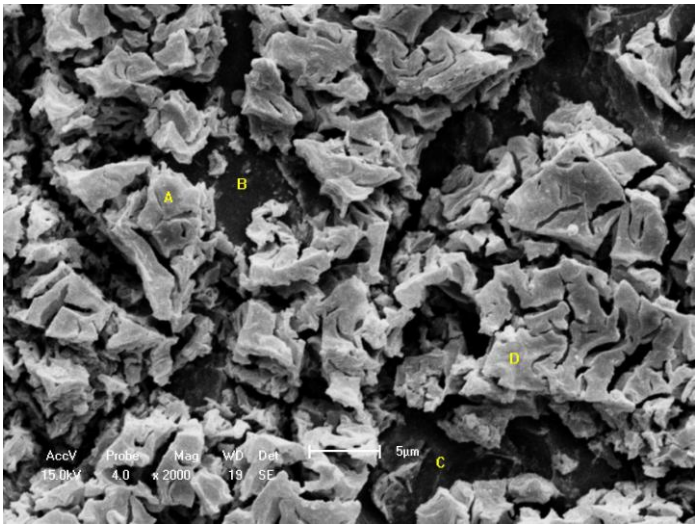
Nos eletrodos obtidos pelo método do líquido iônico (Figura 5.14) a morfologia do eletrodo se mostra com muitas rachaduras, porém, distribuídas de maneira homogênea isso sugere que a distribuição do rutênio no filme é relativamente à mesma independente da região do eletrodo.

As rachaduras observadas no eletrodo podem ser atribuídas à tensão mecânica causada pela plasticidade do revestimento e a diferença do coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme (COMNINELLIS *et al*., 1993).

Com a finalidade de conhecer a distribuição do óxido de rutênio em toda a superfície dos filmes, seja nos grãos ou dentro das rachaduras, foram feitas medidas de EDS em diferentes pontos das amostras, como se observa nas micrografias obtidas por MEV das Figuras 5.14 – 5.19.

Como era de se esperar, na análise dos gráficos da Figura 5.14, a quantidade Ru na superfície dos grãos (A e D) é maior do que a quantidade deste metal observado dentro das fendas (B e C), o que pode ser observado pela diminuição da intensidade relativa dos picos referentes ao Ru. Porém é importante destacar que dentro das trincas se tem Ru, o que mostra que o depósito recobriu totalmente a superfície do substrato e que estas rachaduras não atingem a superfície do mesmo.

Após as eletrólises realizadas (Figura 5.15), foram observadas mudanças na superfície do eletrodo, no entanto, a composição do eletrodo não foi alterada de forma significativa conservando assim a distribuição de rutênio no filme, o que pode ser constatado nas análises de EDS, onde não houve diminuição significativa da intensidade relativados picos correspondentes ao Ru se comparados com a intensidade dos sinais observados antes das eletrólises (Figura 5.14).



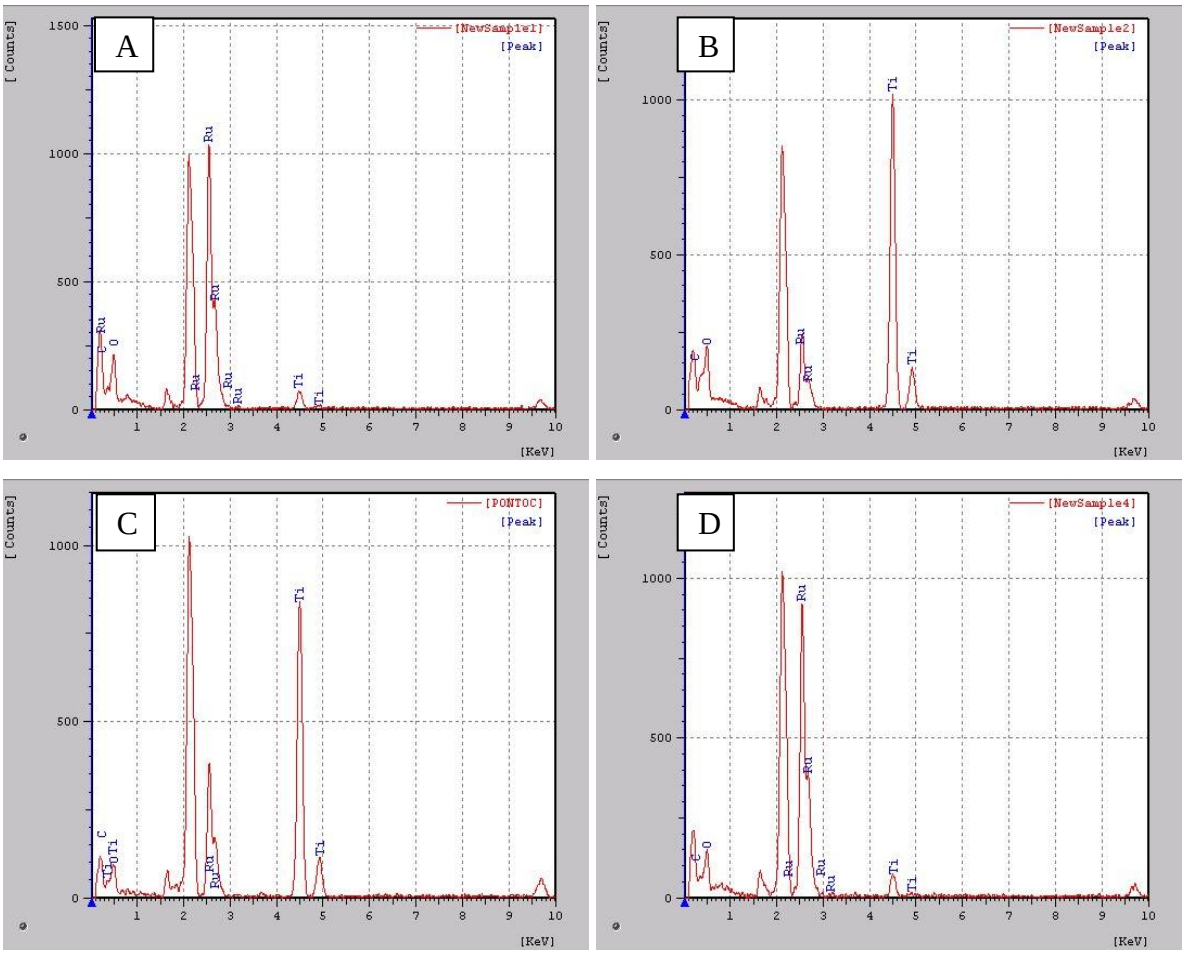
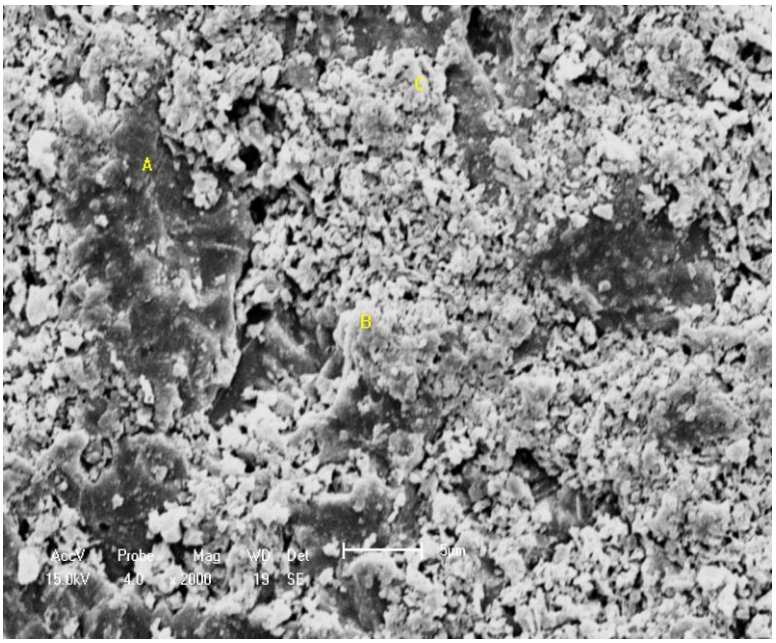


Figura 5.14: Micrografia obtida por MEV e análises de EDS de eletrodos de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico, a 600 °C e com 9 camadas de recobrimento antes das eletrólises, aumento de 2000×.



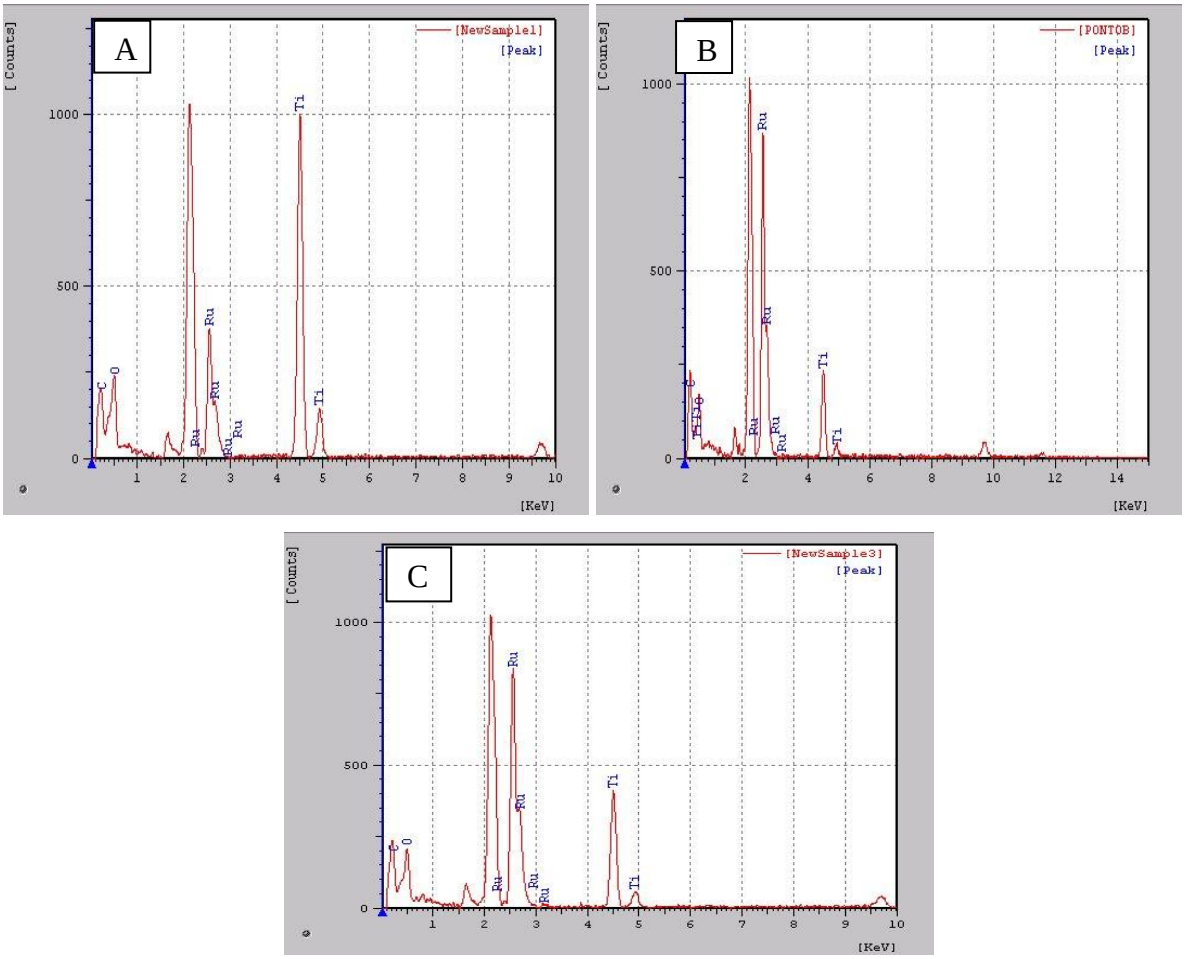
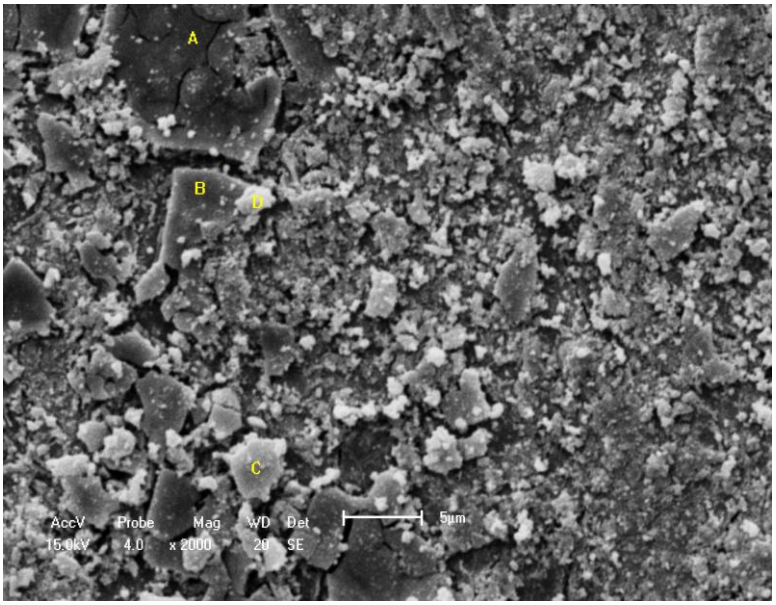


Figura 5.15: Micrografia obtida por MEV e análises de EDS do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico, a 600 °C e com 9 camadas de recobrimento após as eletrólises, aumento de 2000×.

Assim como observado nos eletrodos obtidos pelo método do líquido iônico (Figura 5.14) os eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini (Figura 5,16), apresentam a mesma morfologia, porém com rachaduras distribuídas de maneira homogênea, isso sugere que a distribuição do Rutênio no filme é relativamente a mesma, independente da região do eletrodo, como observados nas análises de EDS (A, B, C e D na Figura 5.16). No entanto estas rachaduras e sua homogeneidade se revelaram de maneira menos intensa se comparada ao método do líquido iônico.

Após as eletrólises realizadas com o eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini, a 400 °C e com 9 camadas de recobrimento, aumento de 2000×, na Figura 5.17 são observadas mudanças na superfície do eletrodo, no entanto, a composição dos eletrodos não foi alterada de forma significativa conservando assim a distribuição de rutênio no filme assim como para o eletrodo preparado pelo método do líquido iônico (Figura 5.15).



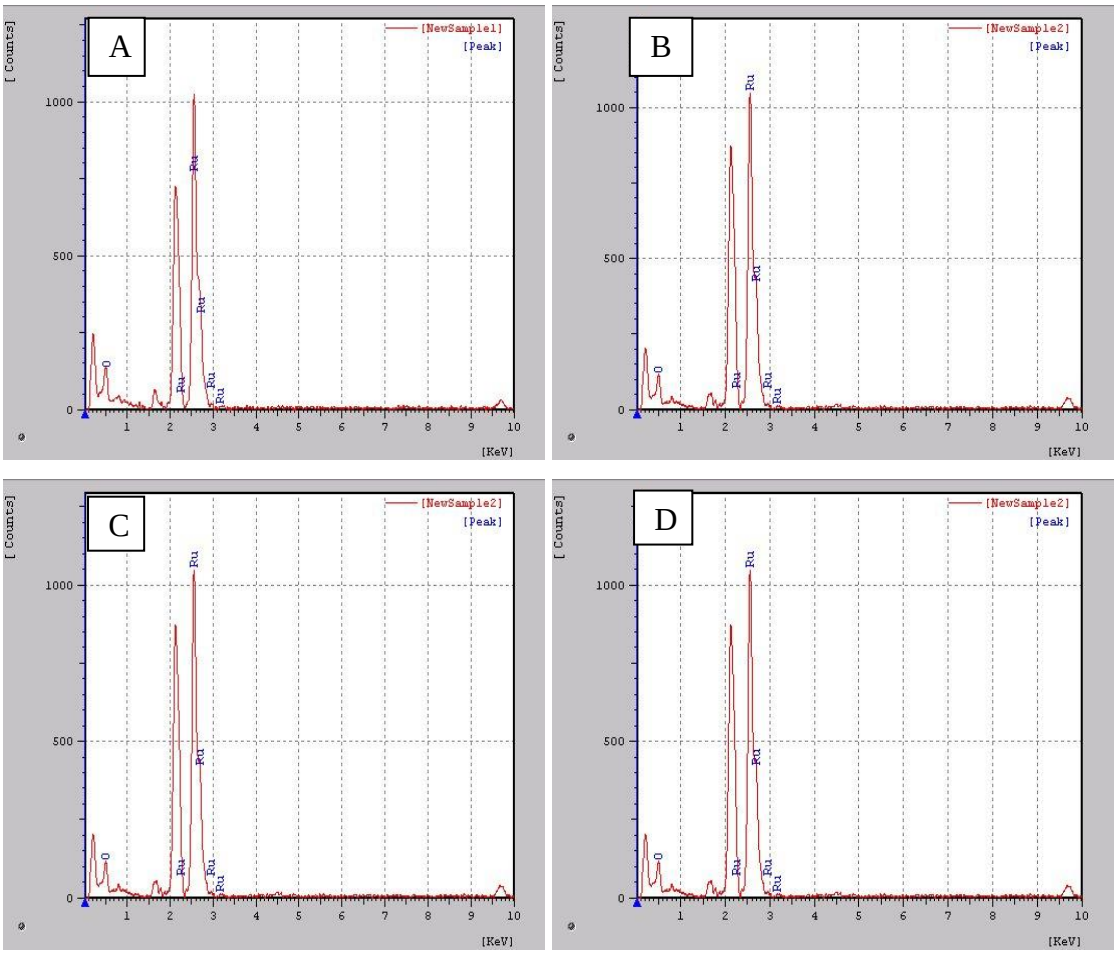
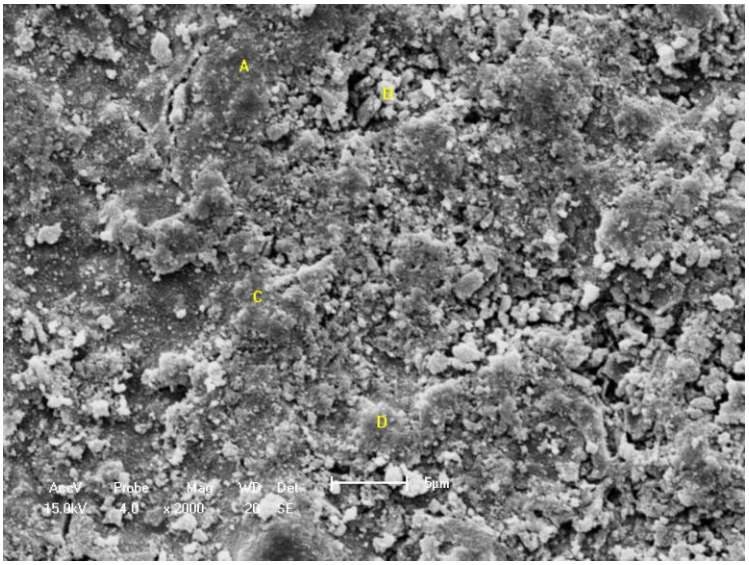


Figura 5.16: Micrografia obtida por MEV e análises de EDS do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini, a 400 °C e com 9 camadas de recobrimento antes das eletrólises, aumento de 2000×.



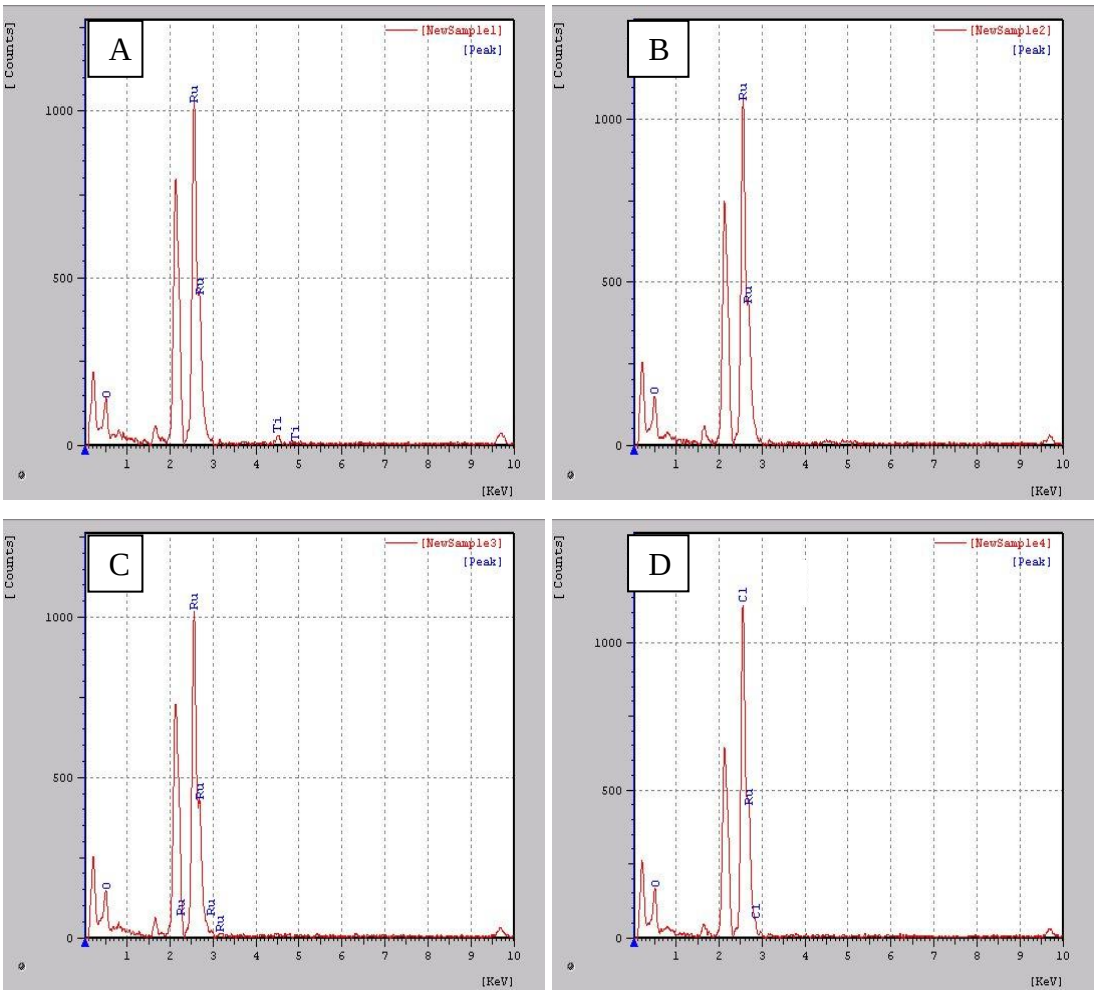
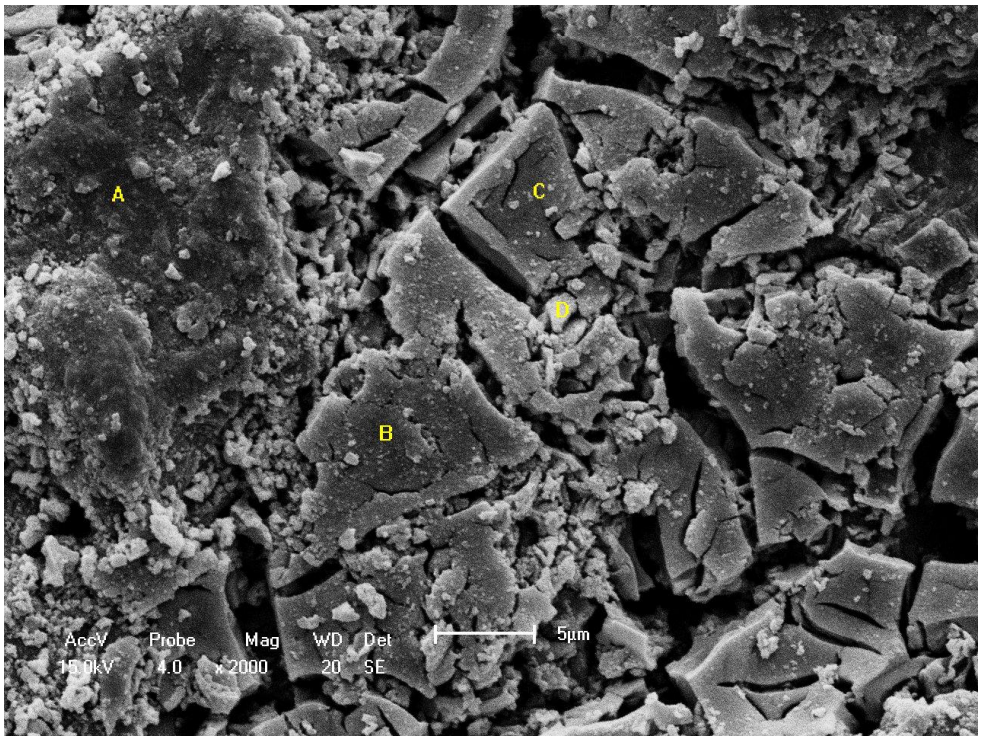


Figura 5.17: Micrografia obtida por MEV e análises de EDS do eletrodoo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini, a 400 °C e com 9 camadas de recobrimento após as eletrólises, aumento de 2000×.

As análises de EDS de eletrodo do Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel, a 450 °C e com 9 camadas de recobrimento antes das eletrólises com um aumento de 2000× são mostrados na Figura 5.18. Na figura obtida por MEV foi observado um comportamento similar aos outros métodos, ou seja, a morfologia do eletrodo se mostra rachada, porém, com rachaduras distribuídas de maneira homogênea. Isto sugere que a distribuição do Rutênio no filme é também homogênea, como é observado nas analises de EDS obtidas da superfície (A, B, C, D na Figura 18).

Por outro lado, após as eletrólises realizadas (Figura 5.19) foi observada uma mudança na superfície dos eletrodos em que foram perdidas quantidades significativas da camada de recobrimento, afetando assim o bom rendimento do eletrodo, ou seja, a composição dos eletrodos foi alterada de forma significativa. Isto é evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos de Ru nas figuras obtidas por EDS, especialmente nos pontos A e D da Figura 5.19.



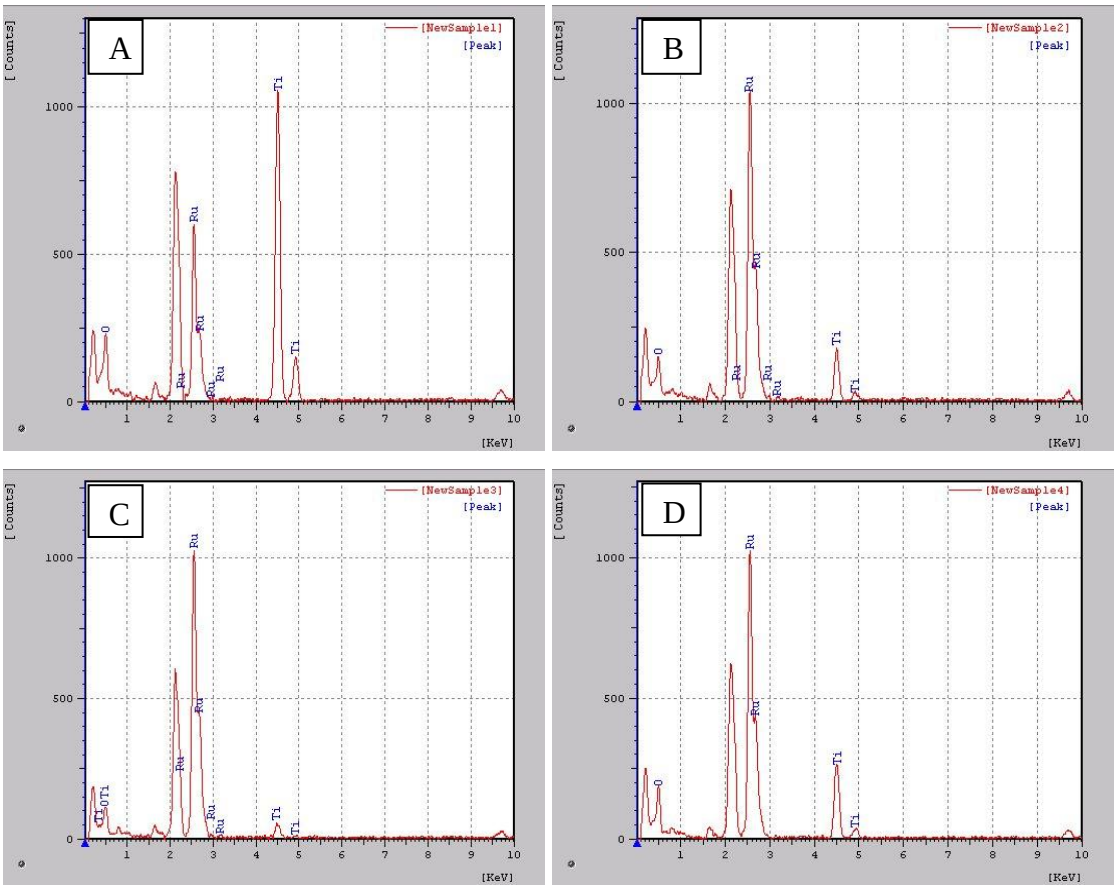
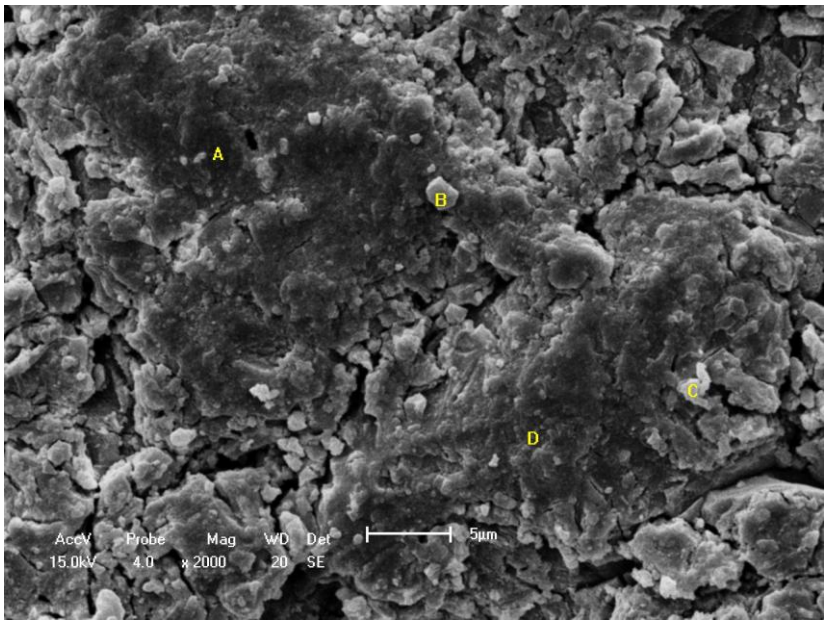


Figura 5.18: Micrografia obtida por MEV e análises de MEV com EDS do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel, a 450 °C e com 9 camadas de recobrimento antes das eletrólises, aumento de 2000×.



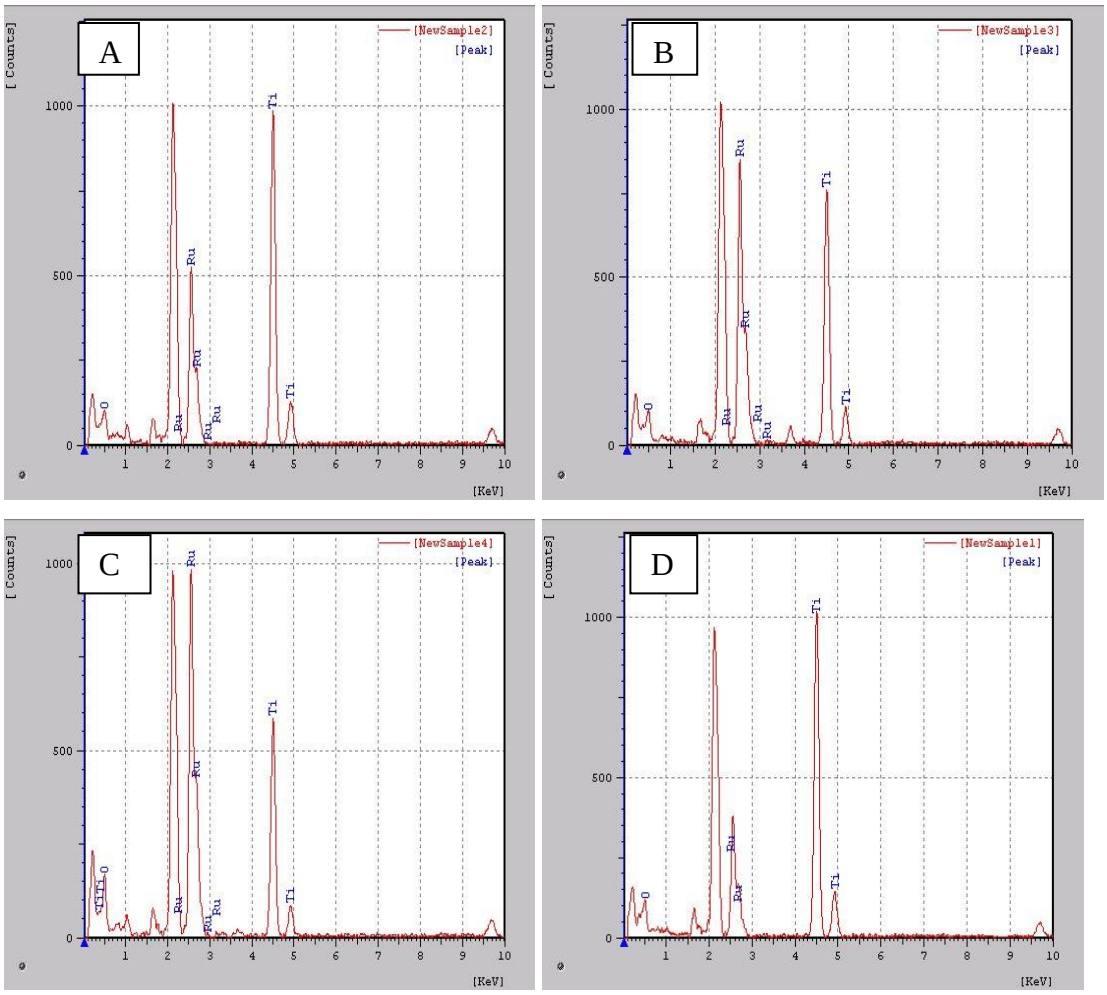


Figura 5.19: Micrografia obtida por MEV e análises de EDS do eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel, a 450 °C e com 9 camadas de recobrimento após as eletrólises, aumento de 2000×.

5.1.4 Difratometria de Raios-X (DRX)

Com o intuito de verificar a formação da fase RuO_2 na superfície dos eletrodos preparados pelos diferentes métodos foram realizadas medidas de DRX.

Na Figura 5.20 são apresentados os difratogramas de raios X obtidos para o eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com uma temperatura de calcinação de 600 °C.

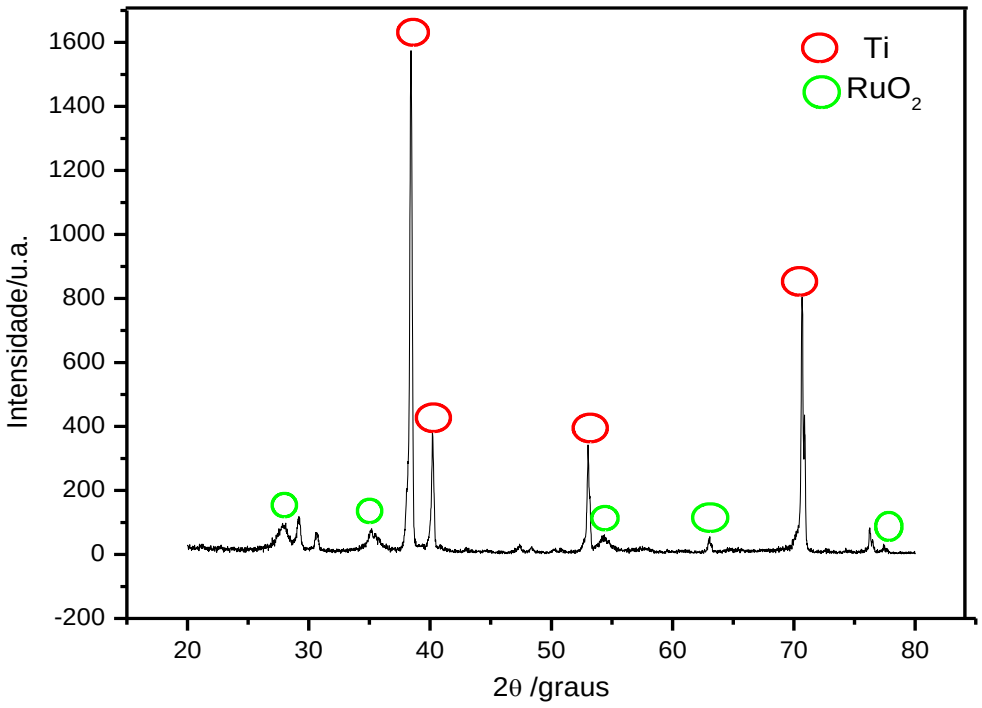


Figura 5.20: Difratograma de raios X obtido sobre um eletrodo contendo um filme de RuO_2 obtido a partir de cloretos pelo método do líquido iônico.

Comparando os picos obtidos no difratograma com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS)**,** determinou-se que o óxido de rutênio formado durante a decomposição térmica a 600 °C (Figura 5.20) foi de estrutura rutílica (JCPDS - 40-1290). Neste difratograma se observa também a presença de Ti metálico (JCPDS - 44-1288) referente ao substrato, cujos picos apresentam intensidades maiores devido ao ângulo utilizado no experimento, atingindo assim o substrato de forma mais intensa.

Na Figura 5.21 é apresentado o difratograma obtido sobre o eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini com uma temperatura de calcinação de 400 °C. Comparando os picos obtidos no difratograma com os padrões, determinou-se que o RuO_2 formado durante a decomposição térmica foi de estrutura rutílica (JCPDS - 40-1290), já para o Ti metálico (JCPDS - 44-1288). O difratograma apresenta picos mais intensos devido ao ângulo utilizado no experimento atingindo assim o substrato de forma mais intensa.

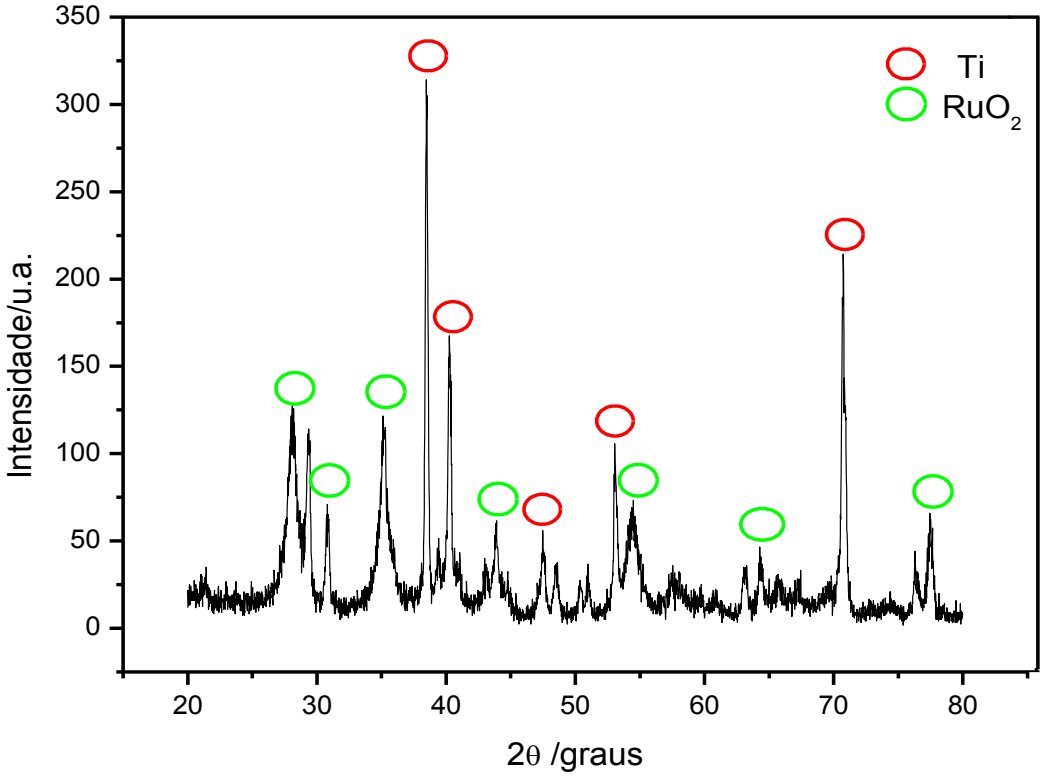


Figura 5.21: Difratograma de raios X obtido sobre um eletrodo contendo um filme de RuO_2 obtido a partir de cloretos pelo método Pechini.

Pode se observar a presença de picos não identificados, os quais podem estar relacionados com a formação de cloretos, já que as impurezas mais comuns encontradas em trabalhos na literatura são cloretos remanescentes do processo de decomposição térmica; de acordo com a literatura, esta contaminação é dependente da temperatura de calcinação dos óxidos (PIZZINI *et al.*, 1972).

Na Figura 5.22 são apresentados os padrões de difratometria de raios X obtidos sobre o eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método sol-gel com uma temperatura de calcinação de 400 °C. Similarmente ao caso anterior Figura 5.21 observa-se que o RuO_2 formado durante a decomposição térmica a 400 °C é de estrutura rutílica (JCPDS - 40-1290). Observa-se também a presença do Ti metálico do substrato (JCPDS - 44-1288).

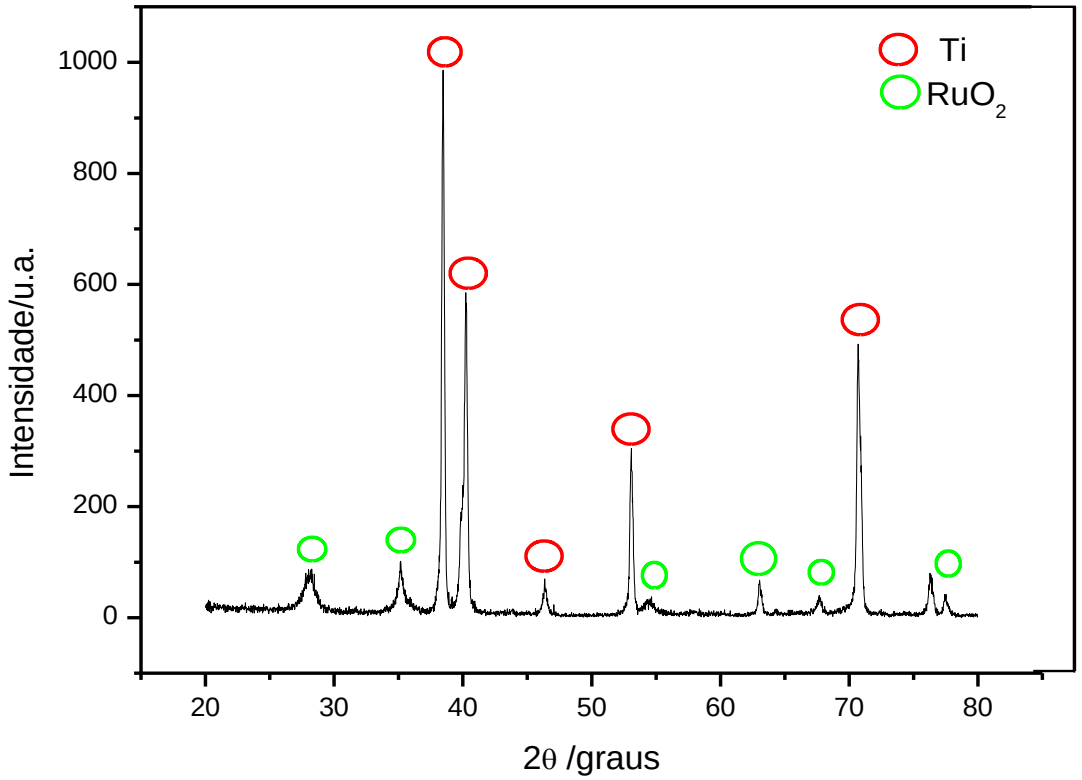


Figura 5.22: Difratograma de raios-X obtido sobre um eletrodo contendo um filme de RuO_2 obtido a partir do método sol-gel.

5.2 Caracterizações eletroquímicas dos eletrodos obtidos

5.2.1 Voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos condutores foi realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}. Os voltamogramas foram obtidos em solução contendo o eletrólito suporte 0,1 mol L^{-1} de NaCl num intervalo de potencial de 0,4 até 1,4 V com eletrodo de hidrogênio na mesma solução (*vs.* EHMS). Antes de realizar os estudos voltamétricos os eletrodos foram submetidos a 10 ciclos de varredura de potencial a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}, com o objetivo de ativar os sítios superficiais. Para efeito de análise, foi levado sempre em consideração o segundo ciclo do voltamograma.

Na Figura 5.23 podemos observar os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti/RuO_2, com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}, preparados pelo método Pechini e calcinados a uma temperatura de 400 °C com diferentes camadas de recobrimento.

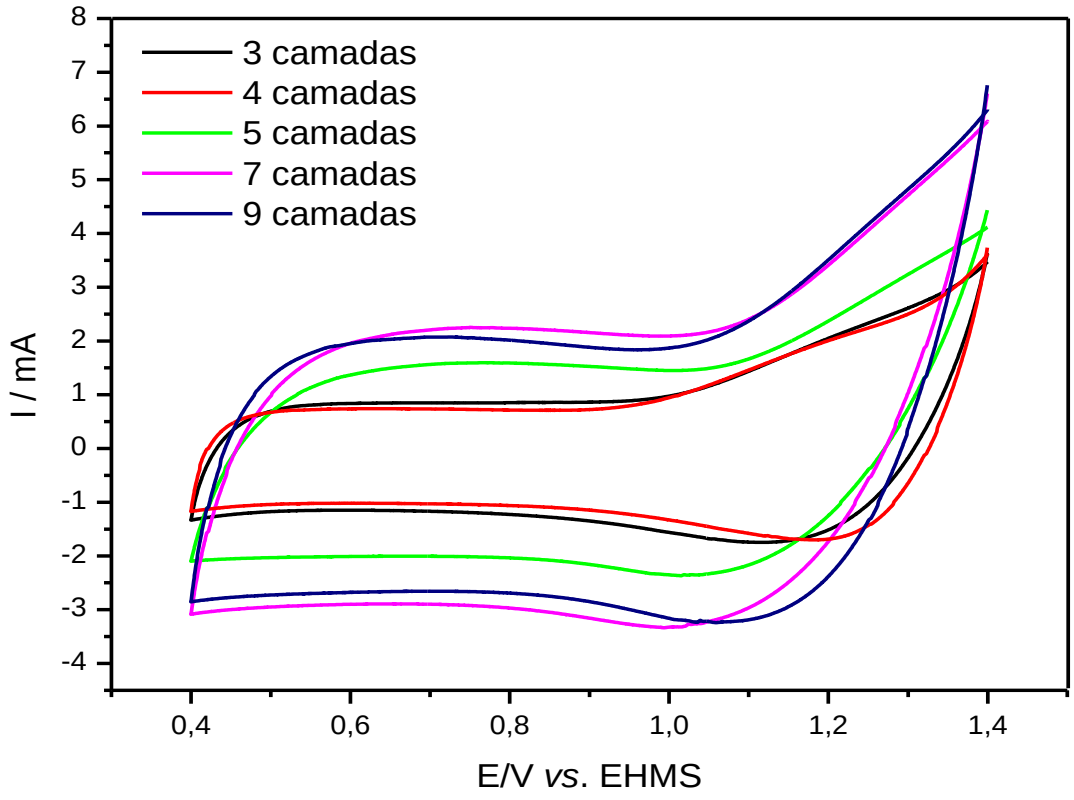


Figura 5.23: Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl sobre os eletrodos de RuO_2 preparados pelo método Pechini.

Tabela 5.1: Número de camadas de recobrimento e suas respectivas áreas, método Pechini.

Nº de camadas de recobrimento	**Área (u.a)**
Pechini 3 camadas	2,303
Pechini 4 camadas	2,583
Pechini 5 camadas	4,628
Pechini 7 camadas	7,642
Pechini 9 camadas	7,743

Podemos observar na Figura 5.23 que com o aumento da quantidade de camadas de recobrimento ocorre também um aumento na corrente capacitiva isto implica um aumento de área conforme Tabela 5.1 devido à presença do óxido de rutênio, e que a partir da sétima camada de recobrimento a área do eletrodo se torna constante em relação à corrente. Estes resultados sugerem que a deposição de mais do que sete camadas não é necessária para a

obtenção de eletrodos com alta área superficial; assim sendo, estes eletrodos de alta área superficial poderão ser eficientes na degradação do pesticida carbaril.

Por outro lado a Figura 5.24 mostra os voltamograma cíclicos, obtidos para os eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método Pechini calcinados a uma temperatura de 400 °C com 9 camadas de recobrimento, no meio eletrolítico de 0,1 mol L^{-1} NaCl na ausência e presença de carbaril.

Podemos observar que na Figura 5.24 e Tabela 5.2 ocorre um ligeiro aumento na carga provavelmente devido à adsorção do pesticida na superfície do eletrodo (SOUZA *et al.*, 2004), porém nenhum sinal voltamétrico referente ao pesticida é observado, portanto afirma-se que a oxidação do pesticida carbaril para este ânodo dimensionalmente estável pode ocorre na região de potencial da reação de desprendimento de oxigênio (MIWA, *et al.*, 2006). As propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas do RuO_2 são conhecidas por serem muito dependentes da quantidade de água em sua estrutura, e o mecanismo de armazenamento de carga é explicado pela dupla injeção de elétrons e prótons, como resultado da injeção de cargas, o estado de oxidação do rutênio é alterado de Ru^{6+}, Ru^{4+}, Ru^{3+} para Ru^{2+} (SANTOS *et al.*, 2006).

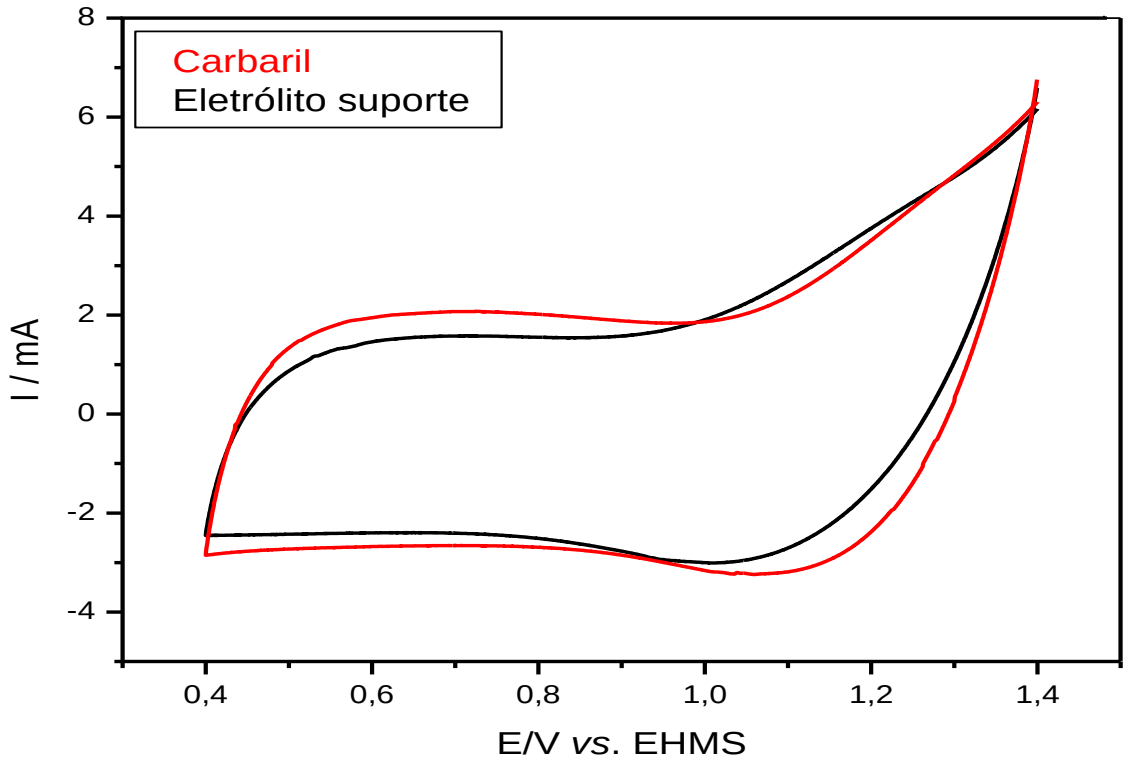


Figura 5.24: Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl

dos eletrodos de RuO_2 preparado pelo método Pechini. Meio contendo carbaril (-) e no eletrólito de suporte (-).

Tabela 5.2: Eletrólito suporte e carbaril com suas respectivas áreas, método Pechini.

Eletrólito suporte x carbaril	Área (u.a)
Eletrólito suporte	3,991
Carbaril	4,132

A Figura 5.25 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos obtidos pelo método Pechini com temperaturas de calcinação de 400 °C (curva preta) e 500 °C (curva vermelha), ambos com 9 camadas de recobrimento.

Na Figura 5.25 podemos observar um comportamento similar dos voltamogramas, no entanto podemos notar uma diminuição na carga voltamétrica do eletrodo calcinado a 500°C conforme Tabela 5.3. Esta diminuição da carga está associada a efeitos de sinterização e cristalização da camada de óxido que ocorrem em temperaturas de calcinação mais elevadas. O aumento da temperatura de calcinação resulta em um crescimento de grãos reduzindo a área superficial e conseqüentemente o número de sitos ativos na superfície do eletrodo, diminuindo a carga voltamétrica (RIBEIRO, 2002).

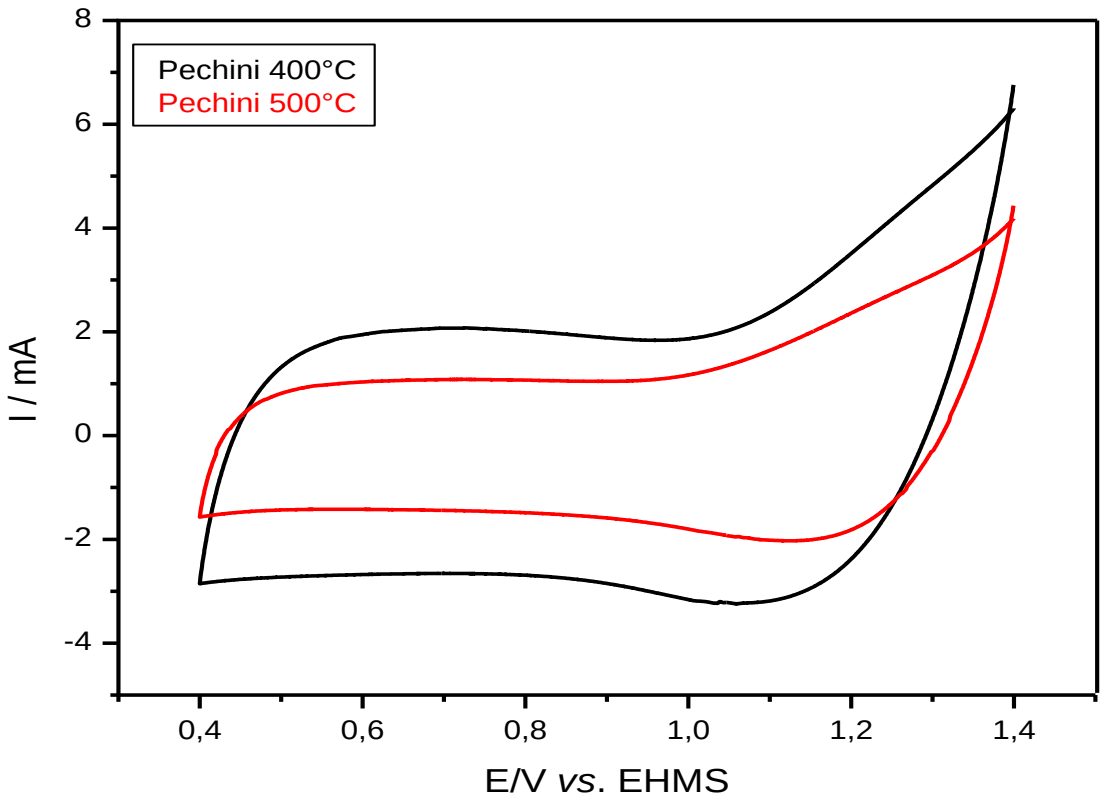


Figura 5.25: Voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de RuO_2 preparado pelo método Pechini com diferentes temperaturas de calcinação.

Tabela 5.3: Temperatura de calcinação dos eletrodos e suas respectivas áreas, método Pechini.

Temperatura de calcinação dos eletrodos (ºC)	Área (u.a)
Pechini 400ºC	6,716
Pechini 500ºC	4,507

Na Figura 5.26 a caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos de óxidos condutores preparados pelo método sol-gel é realizada por voltametria cíclica com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}. Os voltamogramas foram obtidos em solução de eletrólito suporte 0,1 mol L^{-1} de NaCl num intervalo de potencial de 0,4 a 1,6 V (EHMS).

Nesta figura podemos observar os voltamograma cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método sol-gel calcinados a uma temperatura de 450 °C com diferentes camadas de recobrimento. Foi observado nestes voltamogramas que com o aumento das quantidades de camadas de recobrimento ocorre também um aumento na carga voltamétrica nos eletrodos de óxidos e que a partir da sétima camada de recobrimento a área

do eletrodo se torna constante em relação à corrente Tabela 5.4, comportamento este bastante similar ao observado nos eletrodos preparados pelo método Pechini (Figura 5.23).

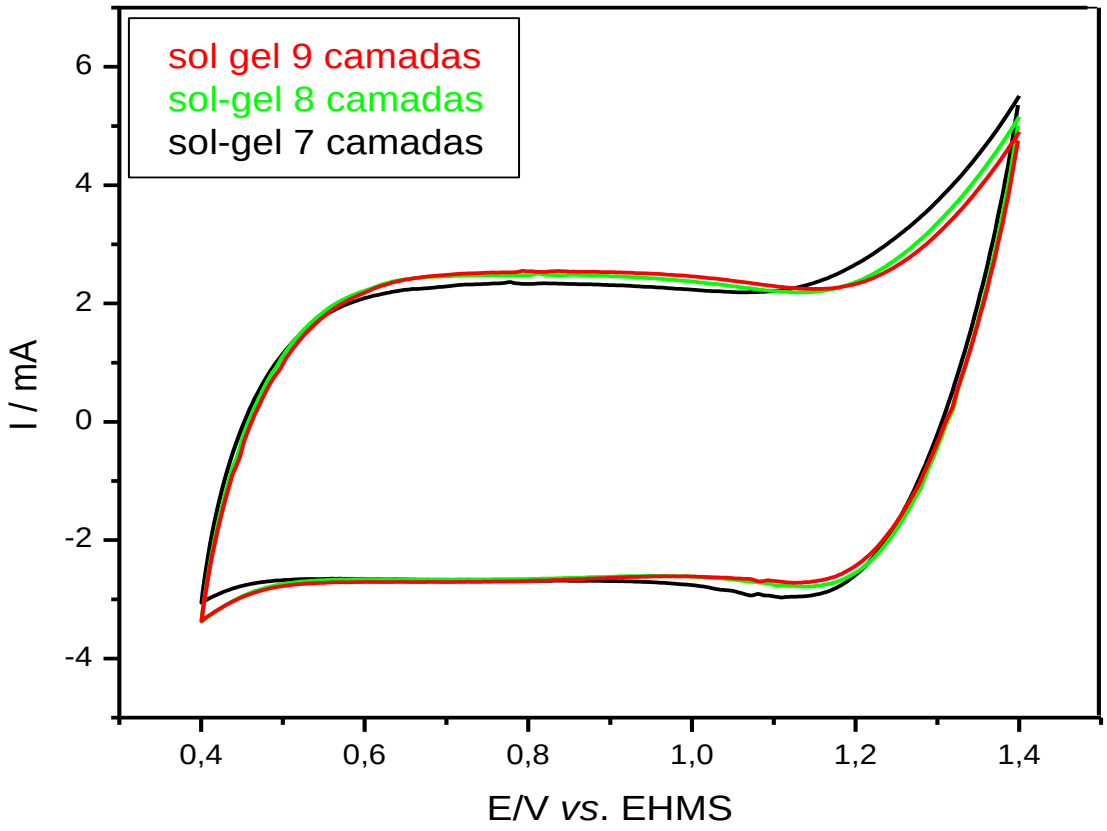


Figura 5.26: Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} de NaCl dos eletrodos de óxido de Ru preparados pelo método sol-gel.

Tabela 5.4:número de camadas de recobrimento e suas respectivas áreas, método sol-gel.

Nº de camadas de recobrimento	Área (u.a)
Sol-gel 7 camadas	4,423
Sol-gel 8 camadas	4,625
Sol-gel 9 camadas	4,688

Na Figura 5.27 apresenta os voltamograma cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método sol-gel calcinados a uma temperatura de 450 °C com 9 camadas de recobrimento em que é feito um comparativo entre o voltamograma no meio eletrolítico contendo o carbaril e no eletrólito suporte (sem carbaril).

Foi observado que na Figura 5.27 e Tabela 5.5 ocorre um pequeno aumento na carga anódica e similarmente ao observado na Figura 5.24 não há sinal voltamétrico do pesticida.

Isto ocorre devido a oxidação do carbaril na região de potencial da reação de desprendimento de oxigênio (MIWA, *et al*., 2006).

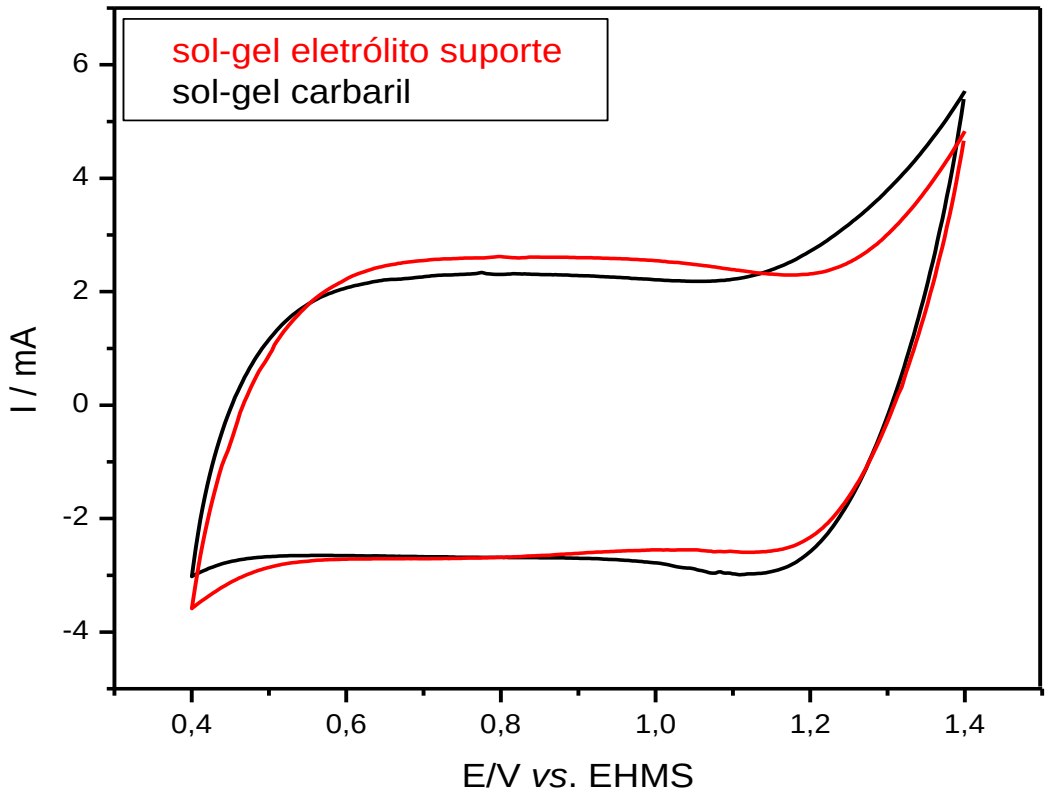


Figura 5.27: Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de RuO_2 preparado pelo método sol-gel. Meio contendo carbaril (-) e no meio eletrólito suporte (-).

Tabela 5.5:eletrólito suporte e carbaril com suas respectivas áreas, método sol-gel.

Eletrólito suporte x carbaril	Área (u.a)
Eletrólito suporte	4,426
Carbaril	4,459

Na Figura 5.28 e Tabela 5.6 podemos observar os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico, calcinados a uma temperatura de 600 °C com diferentes camadas de recobrimento e com uma varredura de potencial de 20 mV s^{-1}. Pode ser observado na figura que com o aumento das quantidades de camadas de recobrimento ocorre também um aumento na carga voltamétrica nos eletrodos de óxido, porém a área voltamétrica e aproximadamente constante a partir da terceira camada de recobrimento e bastante similar aquela observada usando eletrodos com 06 e até 09 camadas.

Isto indica que são somente necessárias 03 camadas para obter eletrodos com alta área superficial inclusive comparável aquela observada sobre os eletrodos preparados pelo método Pechini usando acima de 07 camadas de recobrimento (Figura 5.23).

Assim, eletrodos preparados pelo método do líquido iônico com poucas camadas de recobrimento conseguem atingir uma área elevada e constante de uma forma mais eficiente e mais econômica do que os demais eletrodos preparados pelos métodos Pechini e sol-gel. Este fenômeno é atribuído à maior densidade e viscosidade da solução precursora obtida usando o líquido iônico, que por sua vez recobre melhor a superfície do substrato e transfere uma maior quantidade de Ru em uma camada só, se comparados aos outros métodos estudados. Este fato é importante especialmente do ponto de vista econômico por diminui o tempo de preparo de um eletrodo e o número de etapas de calcinação, reduzindo assim os custos de preparo dos eletrodos.

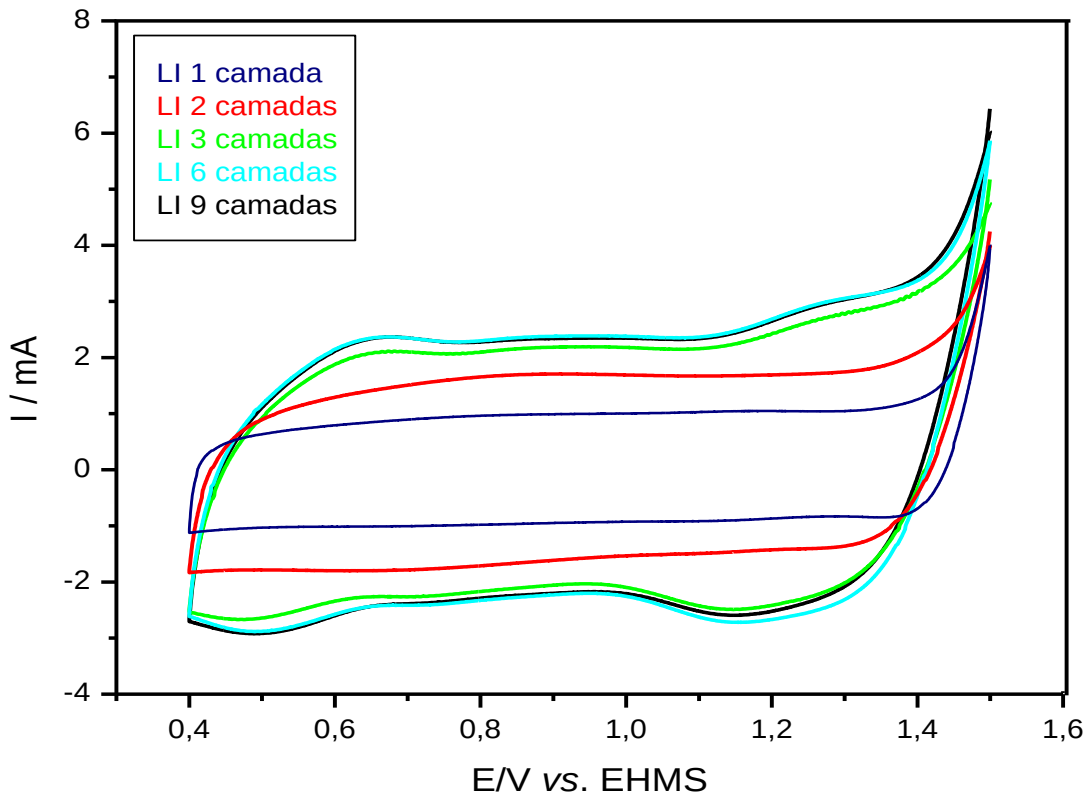


Figura 5.28: Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico.

Tabela 5.6: Número de camadas de recobrimento e suas respectivas áreas, método do líquido iônico.

Nº de camadas de recobrimento	Área (u.a)
LI 1 camada	4,693
LI 2 camadas	5,832
LI 3 camadas	8,632
LI 6 camadas	8,942
LI 9 camadas	9,113

Na Figura 5.39 e Tabela 5.7 podemos observar os voltamograma cíclicos obtidos para os eletrodos de RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico calcinados a uma temperatura de 600 °C com 08 camadas de recobrimento em que é feita uma comparação entre o voltamograma no meio eletrolítico contendo o carbaril e no eletrolítico suporte (sem carbaril). Similarmente, ao observado nos eletrodos preparados por Pechini e por sol-gel, a presença do pesticida conduz a um ligeiro incremento na carga do voltamograma especialmente na região mais anódica, indicando que a oxidação do mesmo se dá em potenciais mais positivos, dentro da região de potencial do desprendimento de oxigênio (MIWA, *et al*., 2006).

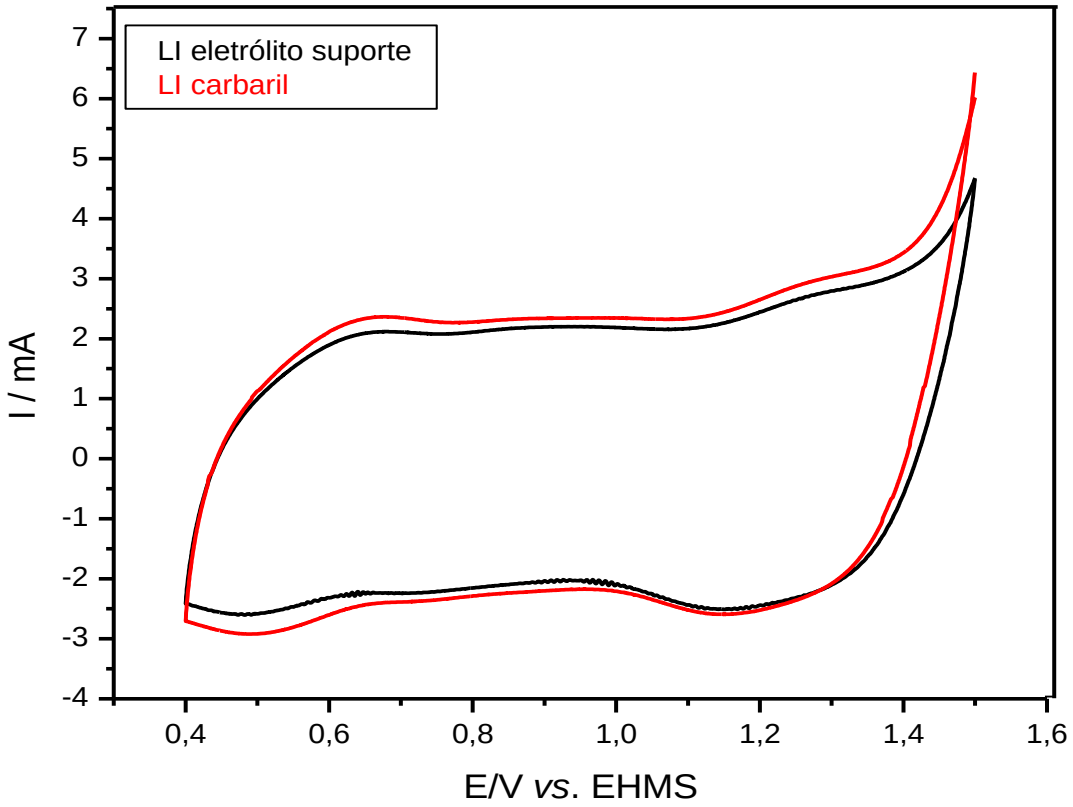


Figura 5.29: Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico. Meio contendo carbaril (-) e no meio eletrólito suporte (-).

Tabela 5.7: Eletrólito suporte e carbaril com suas respectivas áreas, método do líquido iônico.

Eletrólito suporte x carbaril	Área
Eletrólito suporte	4,428
Carbaril	4,439

A Figura 5.30 e Tabela 5.8 mostra os voltamogramas cíclicos de eletrodos preparados pelo método do líquido iônico com temperaturas de calcinação de 500 °C e 600 °C, ambos com a mesma quantidade de camadas de recobrimento. Observamos também um comportamento similar dos voltamogramas, no entanto podemos notar uma pequena diminuição na carga voltamétrica do eletrodo calcinado a 500 °C, no entanto esta diminuição de carga se comparada à diminuição da carga voltamétrica do método Pechini (Figura 5.25) é pouco relevante, pois, a diminuição da carga não é tão significativa.

Por outro lado, as transições redox do Ru observadas no eletrodo preparado por Pechini também são observadas aqui nos mesmos potenciais, o que demonstra que os eletrodos tem a mesma composição.

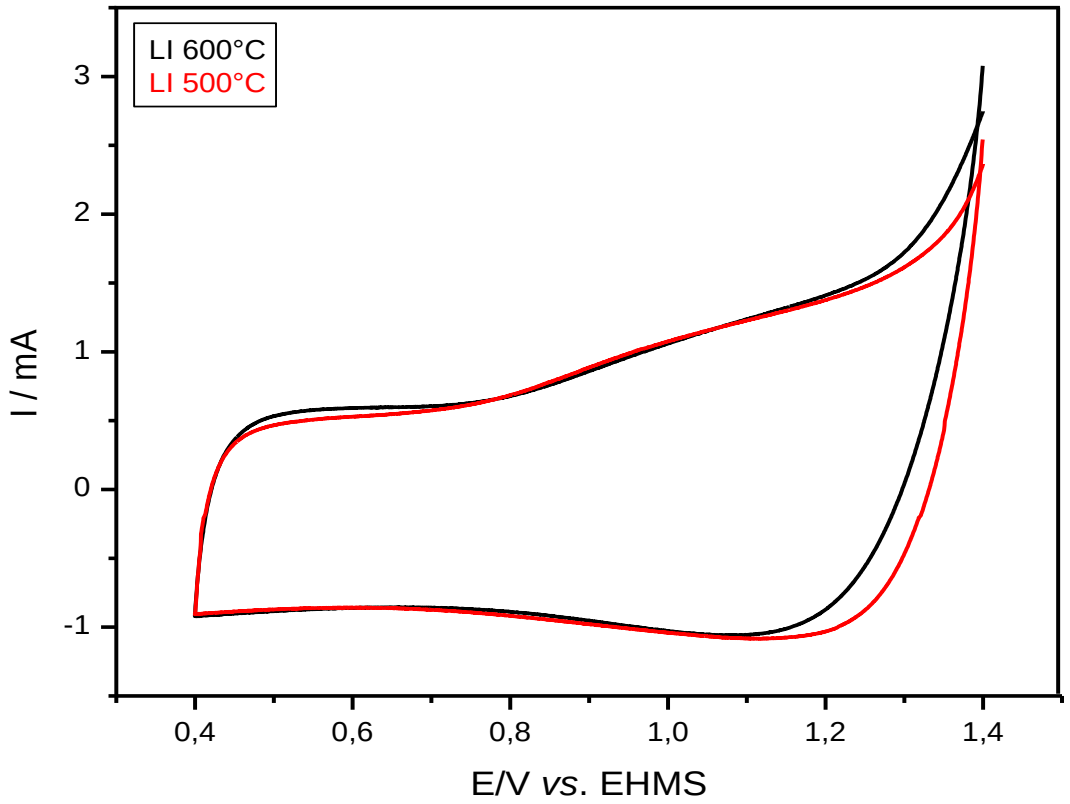


Figura 5.30: Voltamogramas cíclicos obtidos a 20 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl

dos eletrodos de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico com diferentes temperaturas de calcinação e mesmas quantidades de camadas de recobrimento.

Tabela 5.8: Temperatura de calcinação dos eletrodos e suas respectivas áreas, método do líquido iônico.

Temperatura de calcinação dos eletródos (ºC)	Área (u.a)
LI 500ºC	2,345
LI 600ºC	3,156

5.2.1.1 Estudo da estabilidade dos depósitos

Na Figura 5.31 estão apresentados os voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl nos quais é analisado o segundo e o ciclo de N° 1000 com o intuito de se avaliar a estabilidade eletroquímica de eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico. Foi observado que este eletrodo tem uma boa estabilidade eletroquímica, pois manteve a sua área constante conforme é apresentado na Tabela 5.9, não perdendo área com um grande número de ciclos.

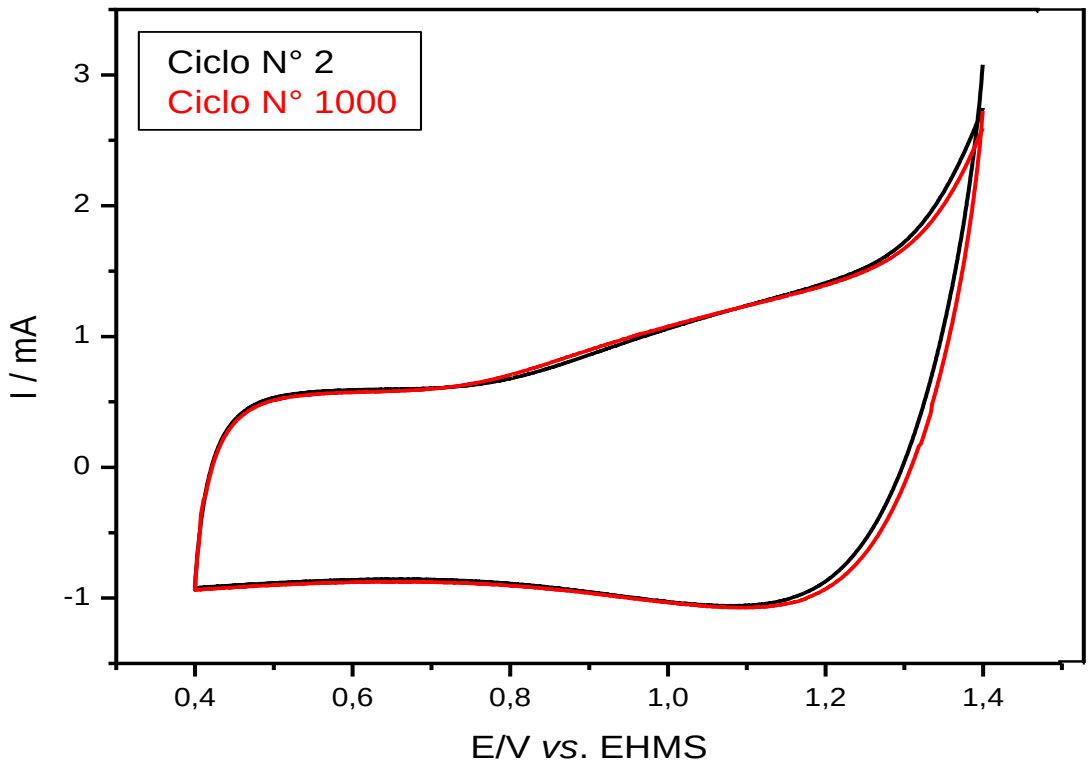


Figura 5.31: Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos

eletrodos de RuO_2 preparado pelo método do líquido iônico, ciclo de número 2 (-) e ciclo de número 1000 (-).

Tabela 5.9: Número de ciclos e suas respectivas áreas, método do líquido iônico.

Nº de ciclos	Área (u.a)
Ciclo de número 2	4,345
Ciclo de número 1000	4,339

Na Figura 5.32 estão apresentados os voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl nos quais é analisado o segundo e o ciclo de N° 1000 no eletrodo de Ti/RuO_2 preparado pelo método Pechini.

Foi observado que este eletrodo também apresenta uma boa estabilidade eletroquímica, mantendo a sua área constante conforme é apresentado na Tabela 5.10, após um grande número de ciclos. Comportamento bastante similar foi também observado no estudo de estabilidade realizado usando um eletrodo preparado pelo método do líquido iônico (Figura 5.31).

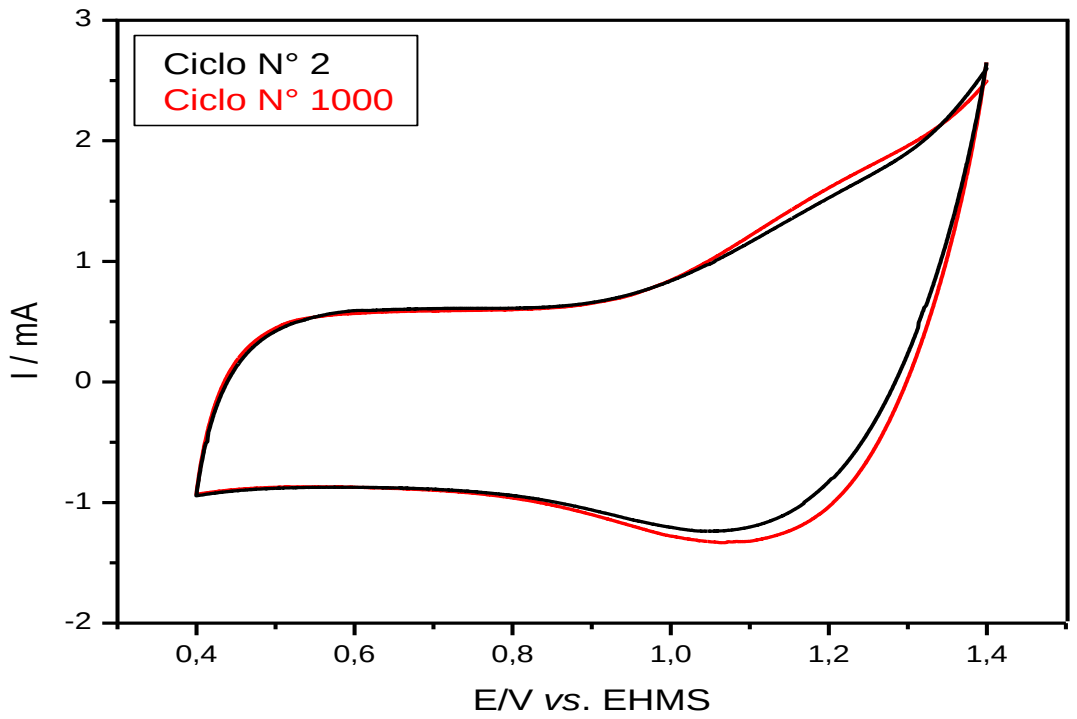


Figura 5.32: Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de óxido de RuO_2 preparado pelo método Pechini, ciclo de número 2 (-) e ciclo de número 1000 (-).

Tabela 5.10: Número de ciclos e suas respectivas áreas, método Pechini.

Nº de ciclos	Área (u.a)
Ciclo de número 2	3,355
Ciclo de número 1000	3,239

Já no caso dos eletrodos preparados pelo método sol-gel observa-se na Figura 5.33 que nestes eletrodos houve uma diminuição da área conforme é apresentado na Tabela 5.11, e se apresentam menos estáveis se comparados com os eletrodos preparados pelo método Pechini e pelo método do líquido iônico. Esta perda de área implica em perda das camadas de recobrimento, tendo como conseqüência a diminuição da eficiência do eletrodo. Esta baixa estabilidade é corroborada pelos resultados das imagens de MEV das Figuras 5.18 e 5.19, onde se observou uma mudança significativa na superfície dos eletrodos após as eletrolises. Adicionalmente a composição do eletrodo mudou também nestas superfícies como observado nas análises de EDS das mesmas figuras.

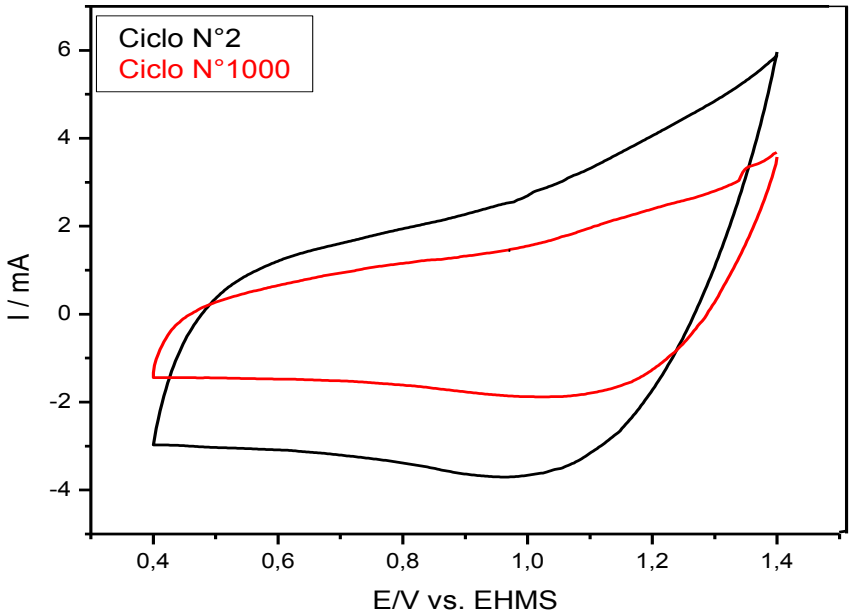


Figura 5.33: Voltamogramas cíclicos a 50 mV s^{-1} em solução de 0,1 mol L^{-1} NaCl dos eletrodos de RuO_2 preparado pelo método sol-gel, ciclo de número 2 (-) e ciclo de número 1000 (-).

Tabela 5.11: Número de ciclos e suas respectivas áreas, método do sol-gel.

Nº de ciclos	Área (u.a)
Ciclo de número 2	3,645
Ciclo de número 1000	1,369

5.3 Análise por espectroscopia de UV-vis

A Figura 5.34 apresenta um estudo comparativo da degradação do pesticida carbaril, para eletrodos preparados pelos métodos do liquido iônico, Pechini e sol-gel, todos com 9 camadas de recobrimento e usando uma corrente de 60 mA. Na Tabela 5.9 encontram-se listados os percentuais de degradação do pesticida carbaril após 120 min. de eletrólise.

Foi comprovado que os eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico apresentaram a melhor eficiência na degradação do pesticida (96,39%) , seguido dos eletrodos preparados pelo método Pechini (95,54%) e pelo método sol-gel (65,01%), na seqüência. Foi observado também que os eletrodos preparados pelos métodos Pechini e líquido iônico, para uma corrente de 60 mA, possuem uma eficiência bastante semelhante, degradando melhor o pesticida carbaril, já o método sol-gel se mostra menos eficiente se comparado aos outros eletrodos.

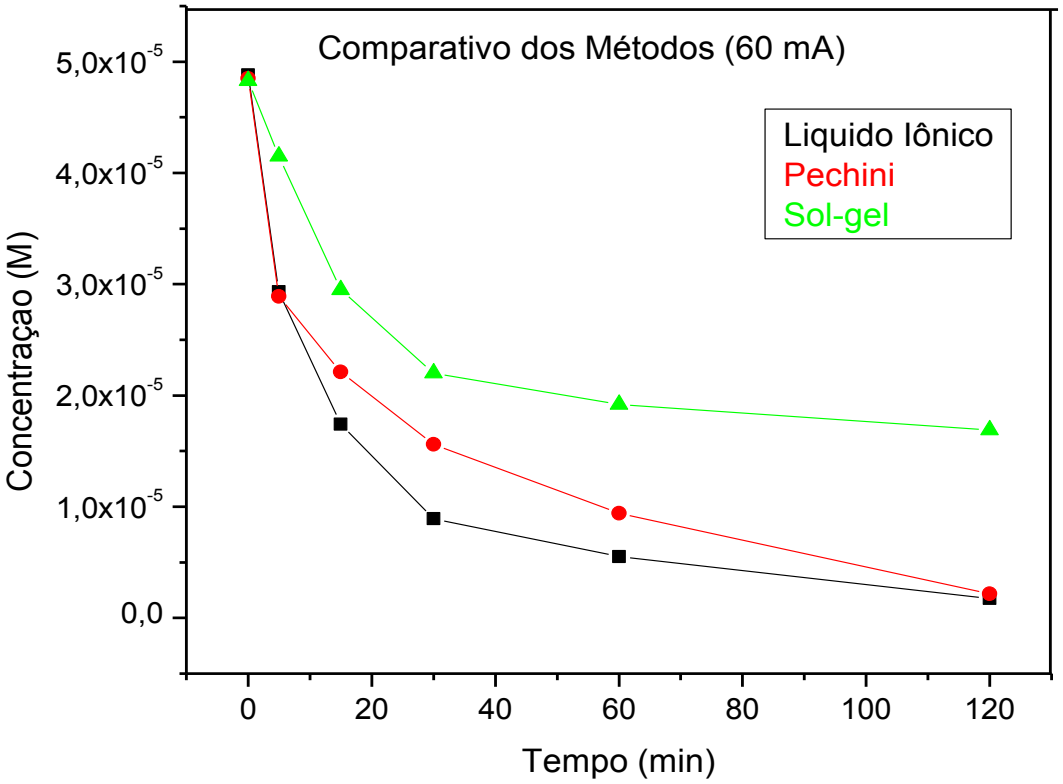


Figura 5.34: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril com uma corrente de 60 mA. Eletrodos com 9 camadas de recobrimento.

Tabela 5.12: Percentuais de degradação do pesticida para uma corrente de 60 mA.

Método de preparação dos eletrodos	percentual de degradação do carbaril (%)
Líquido iônico	96,39%
Pechini	95,54%
Sol-gel	65,01%

Na Figura 5.35 apresenta-se o comparativo de degradação do pesticida carbaril, para eletrodos preparados pelo método liquido iônico, Pechini e sol-gel, com 9 camadas de recobrimento e uma corrente de 40 mA.

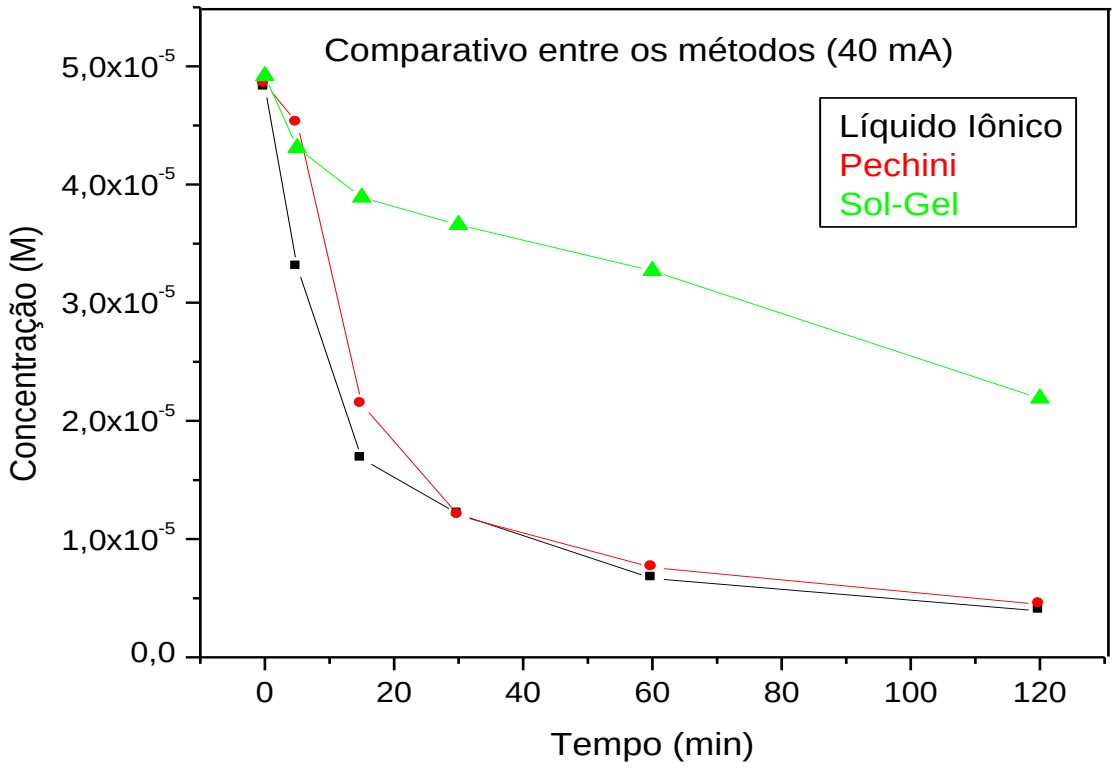


Figura 5.35: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril com corrente de 40 mA.

Foi comprovado que os eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico e pelo método Pechini apresentam uma melhor eficiência de oxidação do pesticida, seguido dos eletrodos preparado pelo método sol-gel, na seqüência. Similarmente ao observado na Figura 5.34, quando foram usados 60 mA de corrente, os eletrodos preparados

pelos métodos Pechini e do líquido iônico apresentam eficiências semelhantes para uma corrente de 40 mA, já o método sol-gel se mostra com uma eficiência inferior se comparado aos outros métodos, seguindo assim a mesma lógica do desempenho observado para uma corrente de 60 mA. Os valores de percentagem de degradação do pesticida carbaril são listados na Tabela 5.10.

Tabela 5.13: Percentuais de degradação do pesticida para uma corrente de 40 mA.

Métodos de preparação de eletrodos	**percentual de degradação de carbaril**
Líquido iônico	91,32%
Pechini	90,78%
Sol-gel	55,48%

Na Figura 5.36 é apresentado um estudo do efeito da temperatura de calcinação dos eletrodos preparados pelo método do liquido iônico na degradação do pesticida carbaril. Os resultados evidenciam que os eletrodos de Ti/RuO_2, preparados pelo método do líquido iônico com uma temperatura de 600 °C são relativamente mais eficientes do que aqueles preparados usando uma temperatura de 500 °C. Assim, os valores das porcentagens de degradação após 120 min. de eletrolise foram de 96,39% e 92,66% para os eletrodos preparados a 600 e 500 °C, respectivamente.

É importante destacar que foram preparados eletrodos usando uma temperatura de densificação de 700 °C, porém, os mesmos não foram usados nos estudos de degradação de carbaril por apresentarem condutividade eletroquímica muito baixa, evidenciado em estudos por voltametria cíclica, onde não foi possível obter um voltamograma reprodutível com este tipo de material. Estudos visando determinar o motivo desta baixa atividade eletroquímica deverão sei feitos futuramente.

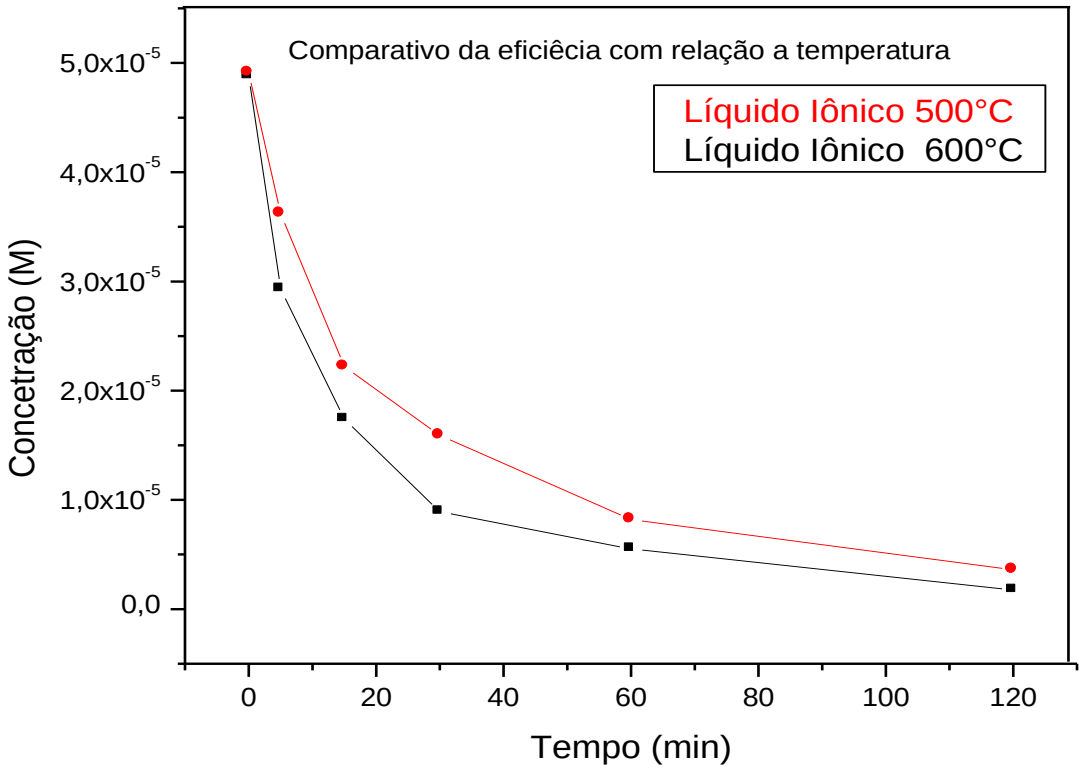


Figura 5.36: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril obtida nos eletrodos preparados via o método do líquido iônico usando diferentes temperaturas de calcinação. Corrente aplicada 60 mA.

De forma similar, foi estudada também a dependência da degradação de carbaril com a temperatura de calcinação realizada no preparo de eletrodos via o método Pechini. Os resultados deste estudo se encontram na Figura 5.37, na qual fica evidente que a temperatura de 400 °C se mostrou mais indicada para esta finalidade, com valores de degradação de 95,54% da concentração inicial do pesticida, contra 89,24% de degradação obtida usando eletrodos preparados a 500 °C.

Assim, contrariamente ao método do líquido iônico, onde a maior temperatura de calcinação dos eletrodos mostrou melhores resultados, no método Pechini o eletrodo preparado na menor temperatura é quem se apresenta mais ativo na degradação do pesticida carbaril. No caso deste ultimo método, esta melhor eficiência pode ser atribuída diretamente à maior área eletroquímica mostrada pelo eletrodo preparado a 400 °C (vide Figura 5.25), a qual apresentou correntes com valores de aproximadamente o dobro daquelas observadas sobre o eletrodo preparado a 500 °C. Esta diminuição da carga voltamétrica pode estar associada a efeitos de sinterização e cristalização da camada de óxido que ocorrem em temperaturas de calcinação mais elevadas (RIBEIRO, 2002).

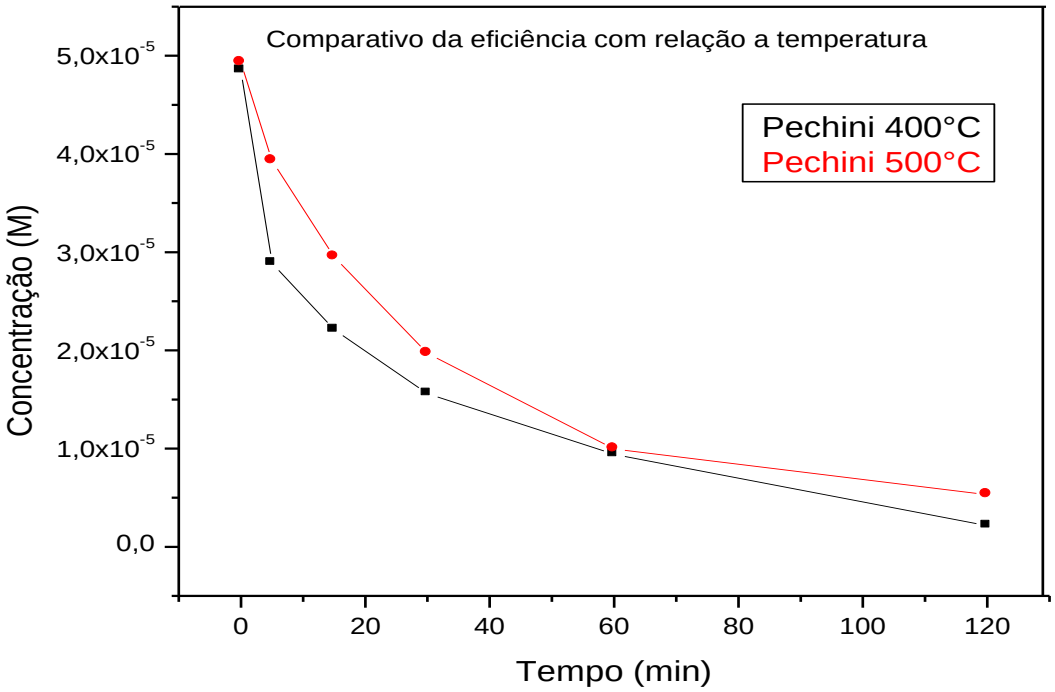


Figura 5.37: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril obtida nos eletrodos preparados via o método Pechini usando diferentes temperaturas de calcinação. Corrente aplicada 60 mA.

A partir dos resultados de degradação apresentados fica claro que os eletrodos preparados pelos métodos Pechini e pelo método que usa um líquido iônico como solvente dos precursores metálicos, apresentam-se bastante eficiente na degradação do pesticida carbaril usando condições similares de deposição. Ou seja, usando o mesmo número de etapas de deposição (9 camadas de recobrimento).

No entanto, foi mostrado na caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados pelo método do líquido iônico (Figura 5.28), que os eletrodos apresentam uma área superficial eletroquímica aproximadamente constante a partir de um número baixo de camadas (3 camadas), quando comparados aos eletrodos preparados pelo método Pechini (Figura 5.23), no qual um número bem maior de camadas é necessário para atingir uma estabilidade na carga voltamétrica (7 camadas). Assim, com a finalidade de conhecer a viabilidade do uso de eletrodos com menor número de camadas de deposição e, desta forma, diminuir os custos de produção ou preparação dos mesmos, foram realizadas eletrolises usando eletrodos com um menor número de camadas de deposição. Deste modo a Figura 5.38 mostra como a eficiência de um eletrodo preparado pelo método do líquido iônico usando somente três etapas de deposição é maior do que a eficiência obtida por um eletrodo preparado pelo método Pechini

usando 5 camadas de deposição. A corrente aplicada nas eletrólises foi de 40 mA. Assim, enquanto 85,98% da concentração inicial de carbaril são oxidados usando o eletrodo preparado via líquido iônico, somente 63,53% é degradado pelo eletrodo preparado pelo método Pechini.

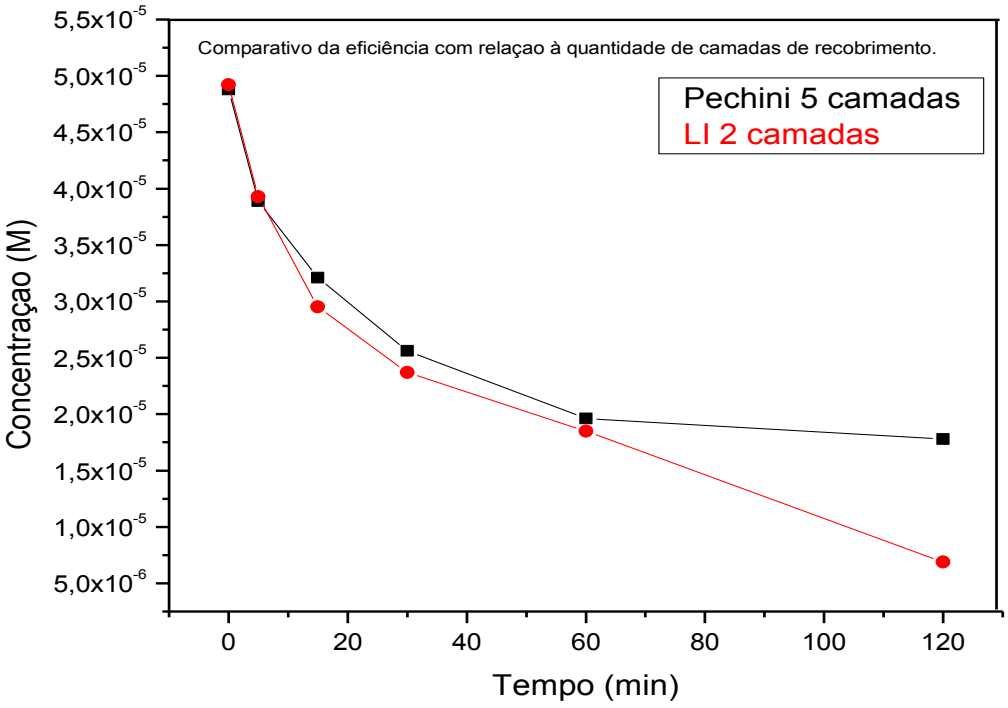


Figura 5.38: Estudo comparativo da eficiência na degradação do pesticida carbaril com relação às quantidades de camadas de recobrimento, corrente aplicada de 40 mA.

Entretanto, os resultados mostrados na Figura 5.38 indicam também que para uma quantidade menor de camadas de recobrimento os eletrodos se revelam menos eficientes (vide Figuras 5.34 e 5.35), embora o eletrodo preparado pelo método do líquido iônico tenha um diferencial, pois mesmo com poucas camadas de recobrimento ele mostrou uma eficiência maior daquela obtida no método Pechini com uma maior quantidade de camadas.

Deste modo novos estudos foram realizados desta vez com diferentes camadas de recobrimento, isto é: 3 camadas para o método do líquido iônico e 6 camadas para o método Pechini. Na Figura 5.39 e 5.40 temos os resultados deste estudo usando também diferentes correntes aplicadas nas eletrólises.

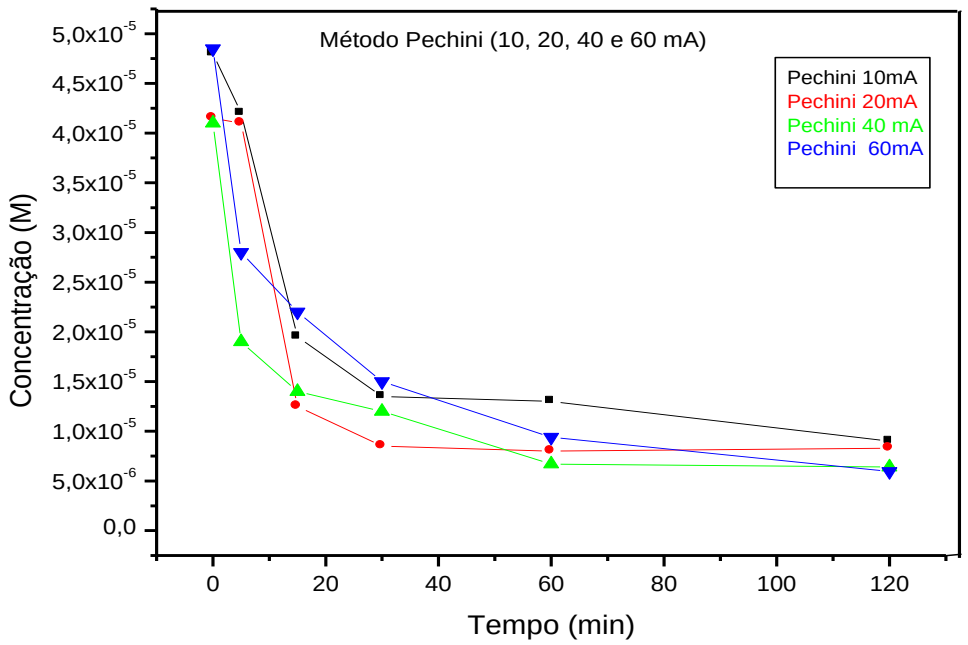


Figura 5.39: Estudo comparativo da eficiência de degradação do pesticida carbaril usando diferentes correntes aplicadas nas eletrólises sobre eletrodos preparados com 7 camadas de recobrimento pelo método Pechini.

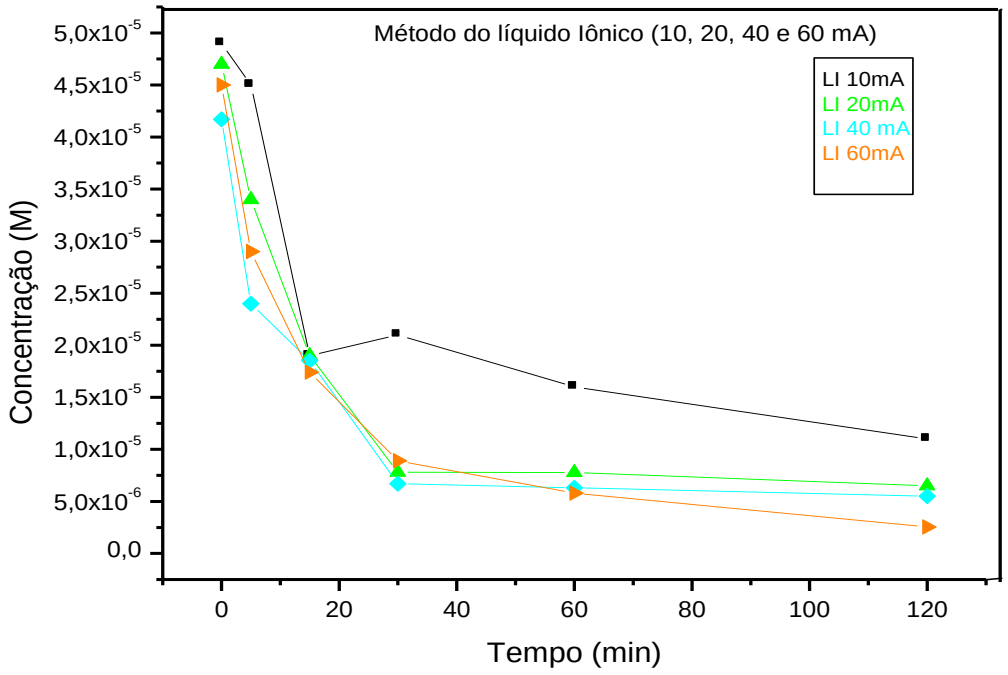


Figura 5.40: Estudo comparativo da eficiência de degradação do pesticida carbaril usando diferentes correntes aplicadas nas eletrólises sobre eletrodos preparados com 3 camadas de recobrimento pelo método do líquido iônico

Foi verificado que para ambos os métodos quanto maior a corrente aplicada maior a eficiência na degradação do pesticida e que o método do liquido iônico teve um melhor desempenho na degradação do pesticida. Para uma melhor visualização, na Tabela 5.14 estão listados os percentuais de degradação do pesticida carbaril em relação as suas respectivas correntes e métodos de preparo de eletrodos, segundo a Figura 5.39 e 5.40.

È importante destacar que a degradação obtida no eletrodo preparado pelo método do líquido iônico com somente 3 camadas de recobrimento e usando 60 mA de corrente (isto é 30 mA cm^{-2}, considerando a área do eletrodo) de 94,3% é similar aquela obtida em trabalhos na literatura usando por exemplo a degradação eletroquímica sobre um ADE comercial (De Nora, Brasil), de composição $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ e usando 80 mA cm^{-2}, onde porcentagens de degradação de ~94% foram observados após duas horas de eletrólise (Malpass *et al*., 2009).

Tabela 5.14: Percentuais de degradação do pesticida carbaril usando diferentes correntes aplicadas nas eletrólises sobre eletrodos preparados com 3 camadas de recobrimento pelo método do líquido iônico e com 7 camadas de recobrimento pelo método Pechini.

	Corrente aplicada na eletrólise			
Método	10 Ma	20 ma	40 ma	60 ma
Líquido iônico	81,25%	86,27%	87,8%	94,3%
Pechini	71,5%	83,01%	84,3%	87,2%

Assim, foi demonstrado que é possível degradar carbaril com elevados valores de eficiência (94,3%) usando eletrodos contendo somente 03 camadas de recobrimento e preparados pelo método desenvolvido nesta dissertação, que usa um líquido iônico como solvente dos precursores metálicos (usados no preparo dos eletrodos). Estas camadas são suficientes para atingir uma estabilidade na área eletroquímica superficial, como foi mostrado na caracterização voltamétrica dos eletrodos (Figura 5.29). Mais importante ainda foi demonstrado que a metodologia desenvolvida para o preparo de ânodos dimensionalmente estáveis de composição Ti/RuO_2, pode ser usada diminuindo os custos e o tempo de produção destes materiais de várias formas, pois ao se usarem menos camadas, estarão tendo uma redução significativa na energia necessária na calcinação após cada camada de recobrimento.

Adicionalmente, e ainda relacionado à diminuição do tempo de preparação dos eletrodos usando o método do líquido iônico, deve ser mencionado que o mesmo dispensa o uso de temperaturas intermediarias no final de cada etapa de pincelamento, usando diretamente a temperatura final de calcinação. Mais ainda, a preparação da solução precursora para ser usada neste método é bem mais simples (não requer aquecimento nem misturas de compostos) e rápida, pois a dissolução do cloreto de rutênio no liquido iônico é muito mais rápida e direta usando ainda uma pequena quantidade de líquido iônico. Estas vantagens somadas à elevada estabilidade, à elevada atividade para a degradação do pesticida alvo e menor número de camadas necessárias, fazem do método desenvolvido bastante promissor para estudos posteriores e em aplicações práticas na preparação de materiais eletródicos para diversas aplicações.

CAPITULO 6. CONCLUSÕES

As análises de MEV mostraram que, independente da metodologia de preparação, os eletrodos apresentam uma morfologia bastante rugosa, com um aspecto de “barro rachado”, composto de fendas e rachaduras. As análises de EDS mostraram que todos os eletrodos investigados possuem superfícies que se encontram totalmente recobertas com depósitos contendo Ru e que estas rachaduras não atingem a superfície do substrato, provando que os métodos de preparação dos eletrodos são eficientes para a fixação dos componentes metálicos no substrato. Os três métodos foram satisfatórios na deposição de RuO_2 cristalino de estrutura rutílica, embora alguns sinais não identificados foram observados nos difratogramas de raios X obtidos sobre o eletrodo preparado pelo método Pechini.

Nos experimentos de estabilidade eletroquímica dos materiais depositados conclui-se que os eletrodos que apresentaram maior estabilidade foram aqueles preparados pelo método do líquido iônico e por Pechini. Este comportamento era esperado, considerando as pequenas mudanças observadas por MEV e EDS depois de realizadas eletrólises de degradação de carbaril nestes eletrodos. No entanto, eletrodos preparados por sol-gel mostraram baixa estabilidade tanto física quanto eletroquímica.

A alteração da corrente aplicada nas eletrólises mostrou que o mecanismo de oxidação do pesticida carbaril é diferente (com cinética menor) para baixas correntes do que em altas correntes.

A eficiência na degradação do pesticida observada nos eletrodos preparados usando 9 camadas de recobrimento mostraram que os eletrodos de Ti/RuO_2 preparados pelo método do líquido iônico e calcinados a 600 ºC apresentaram-se como mais catalíticos chegando a degradar 96,4% do pesticida. Seguindo uma ordem de atividade se têm os eletrodos preparados pelo método Pechini com 95,5%, seguidos pelos eletrodos preparados por sol-gel com somente 55,5% de degradação do pesticida. Assim, conclui-se que o método do líquido iônico é eficiente na preparação dos ânodos estudados nesta dissertação, com maior estabilidade e atividade para a oxidação do pesticida estudado.

Enfim, a partir dos estudos de degradação eletroquímica de carbaril realizados usando ânodos com diversas etapas de recobrimento, pode se concluir que é possível degradar carbaril com elevada eficiência usando eletrodos preparados pelo método do líquido iônico contendo somente 03 camadas de recobrimento, eficiência esta similar aquelas obtidas usando eletrodos com sete ou mais camadas depositadas pelos outros dois métodos. Isto leva a sugerir

o uso da metodologia desenvolvida neste trabalho para o preparo de ADEs de composição Ti/RuO_2, a fim de diminuir custos e tempo de produção destes materiais, usando menos etapas de deposição, e reduzindo a energia necessária durante a calcinação após cada camada de recobrimento.

Finalmente podemos complementar às conclusões acima citadas destacando que: o método proposto dispensa o uso de temperaturas intermediarias no final de cada etapa de pincelamento, permite a preparação da solução precursora bem mais simples e rápida; os eletrodos preparados por este método apresentam elevada estabilidade, elevada atividade para a degradação do pesticida alvo e um menor numero de camadas necessárias. Estas características indicam que o método desenvolvido é bastante promissor para futuras aplicações práticas na preparação de materiais eletródicos para diversas aplicações.

CAPITULO 7. BIBLIOGRAFIA

ALVES, V. A., SILVA, L. A. e BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios X de filmes de óxido cerâmicos compostos por $IrO_2/TiO_2/CeO_2$, *Química nova*, vol. 23, n. 5, p. 608–613, 2000.

ANDRADE, L. S. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti–SnO_2/Sb preparados por decomposição térmica, *Química nova*, vol. 6, n. 27, p. 866–872, 2004.

BEER HB. 1972. U S Patent 3.

.

BRETT, A. M. O. e BRETT, C.M. A., **Electroquímica princípios, métodos e aplicações**, Oxford University press, Edição COIMBRA-1993, Editora ALMEIDINA-1996.

BLOMGREN, G. E.; JONES, S. D.; **In *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*;** Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N.; Ito, Y. Eds.; 1990, v 90, p 379.

CARVALHO, F. P. Agriculture, pesticides, food security and food safety. *Environmental Science and Policy*, vol. 9, n. 7–8, p. 685–692, 2006.

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis, *Química nova*, vol. 29, n. 5, p. 983–989, 2006.

COLLINS, C. H., BRAGA, G. L. e BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 5ed, Campinas, Editora da Unicamp, 1993.

COMNINELLIS, C., VERCESI, G. P. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 21, p. 136–142, 1991.

COMNINELLIS, CH., VERCESI, G.P., “Characterization of DSA oxygen evolving electrodes: choice of a coating”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 21, p. 335–345, 1993.

COMNINELLIS, CH., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, vol. 39, p. 1857–1862, 1994.

COSTA, A. C. F. M., RAMALHO, M. A. F., NEIVA, L. S., ALVES-Jr, S., KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini, *Revista eletrônica de materiais e processos,* vol. 2.3, p. 14–19, 2007.

EMBRAPA.http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agricultura_e_meio_ambiente/arvore/CONTAG01_40_210200792814.html. Acesso em 2005-2007

ECKENFELDER, J. W. W., Industrial water pollution control, ed. 2., Mcgraw-Hill: New York, 2001.

EXTONET. The Extension Toxicology Network. Pesticide information profile. Disponível em: http://extoxnet.orst.edu/pips/carbaryl.htm. Acesso em: 05/03/2007.

DEGANI, A. L. G., CASS, Q. B., VIEIRA, P. C. **Cromatografia um breve ensaio**, Química nova na escola, cromatografia, maio 1998.

FELSOT, A. S., RACKE, K. D., HAMILTON, D. J., Disposal and degradation of pesticide waste, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 177, p. 123–200, 2003.

FOCO, M. L. R., TERÁN, F. J. C. Avaliação do efeito da condutividade na eletrocoagulação-flotação aplicada ao tratamento físico-químico da águas residuárias, *Seminário: Ciências exatas e tecnológicas*, vol. 28, p. 99–106, Londrina-PR-Brasil, dez.2007.

FORNAZARI, A. L. T., **Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído, dissertação de mestrado**, Universidade de São Paulo, SP-Brasil, 2009.

FREIRE, R. S., PELEGRINI, R., KUBOTA, I. T., DURÁN, N., PERALTA-ZAMORA, P. "Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas" *Química Nova*, vol. 23(4), p. 504-511, 2000

GALLI, A., DE SOUZA, D., GARBELLINI, G. S., COUTINHO, C. F. B., MAZO, L. H., AVACA, L. A., MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos, *Química nova*, vol. 29, p. 105–112, 2006.

GARBELLINI, S. G., SALAZAR-BANDA, R. G., AVACA , L. A. Effects of Ultrasound on the Degradation of Pentachlorophenol by Boron-Doped Diamond Electrodes, Portugaliae electrochimica acta, vol 28, p. 405-415, 2010.

GARBELLINI, S. G., ULIANA, C. V. Toxidez, degradação no meio ambiente e métodos eletroanalíticos de detecção do pesticida carbaril, Paticidas: r. ecotoxicol. E meio ambiente, p. 29–36, Curitiba, dez. 2007.

GORDON, C. M. New developments in catalysis using ionic liquids, *Applied catalysis A: General*, vol. 222, p. 101–117, 2001

GREEF, R., PEAT, R., PETER, L. M., PLETCHER, D., ROBINSON, J. Steady state and potential step techniques, department of chemistry university of Southampton, **Instrumental in electrochemistry**, ed 1, capítulo 2, Toronto, 1985.

HENRIQUES, D. M**. Degradação de nonilfenol polietoxilado e de efluente têxtil por meio de eletrocoagulação e processos fenton,** Dissertação mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, RS-Brasil, 2004.

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química, *Química nova*, vol. 18, n.2, p.171, 1995.

HURLEY, F. H.; WIER, T. P. Aluminium deposition and dissolution in aluminium chloride-n – butylpyridinium chloride melts, *Journal of The Electrochemical Society,* vol. 98, p. 203–, 1951.

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, *Journal of Applied Electrochemistry*, submetido, 2010.

JUTTNER, K., GALLA, U., SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochim.Acta*, vol. 45, p. 2575–2594, 2000.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, R. W.; J.Electrodeposition from ionic liquids Chem. Educ, 60, p.702, 1983.

KUMAR, S., MESSING, G. L., Synthesis of barium titanate by a basic pH Pechini process. Batter Ceramics Through Chemistry V, MRS Symp. Proc., 271: 95, 1992.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., MORAES, S. G., DURAN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Quimíca. Nova,* vol. 25, p.78–82, 2002.

MALPASS, G. R. P., MIWA, D. W., MORTARI, D. A., MACHADO, S. A. S., MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration, *Water research*, vol. 41, p. 2969–2977, 2007.

MALPASS, G. R. P., NEVES, R. S., MOTHEO, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru0.3Ti0.7O2 DSA® electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity. Electrochimica Acta, vol. 52, p. 936-944, 2006.

MALPASS, G. R. P., MIWA, D. W., MIWA, A. C. P., MACHADO, S. A. S., MOTHEO, A. J. Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at

dimensionally stable anodes (DSA®), *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, p. 224–229, 2009.

MERCK, disponível em: http://www.merck-chemicals.com.br/pharmaceutical-ingredients/properties/c_t9Sb.s1Oya8AAAEdZZEMDpX8, consultado em 20/03/2010.

MELO, A. M. S. **Estudo eletroquímico da trifluralina, adsorção em quitosana, interação com biossensor de DNA e toxicidade frente ao caramujo biomphalaria glabatra**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Alagoas. Alagoas-Maceió, Brasil, 2007.

MIWA, D. W., MALPASS, G. R. P., MACHADO S.A.S., MOTHEO, A. J., Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes, *Water Research*, vol. 40, p. 3281–3289, 2006.

OLIVEIRA-SOUZA A., SILVA, M. A. S., MACHADO S. A. S., AVACA L. A., LIMA NETO P., "Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti:IrO_2-coated electrodes", *Electrochimica Acta*, vol.45, p. 4467–4473, 2000.

OLIVEIRA, R. T. S., SALAZAR-BANDA, G. R., SANTOS, M. C., CALEGARO, M. L., MIWA, D. W., MACHADO, S. A. S., AVACA, L. A. Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes, *Chemosphere*, vol. 66, p. 2152–2158, 2007.

PECHINI, M. P.; Adams, N.; *US Patent, 3, 330, 697*, 1967.

PEREIRA, W. S., FREIRE, R. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes, *Química nova*, vol. 28, No. 1, p. 130–136, 2005.

PERKAMPUS, H. H.; *UV-VIS* Spectroscopy and its Applications, Springer-Verlag: Berlin, 1992.

PRAMOURO, E., PREVOT, A. B., VICENTI, M., BRIZZOLESI, G. Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueus solutions containing TiO_2 suspensions, *Environ. Sci. Technol*., vol. 11, p. 3126–3131, 1997.

PIZZINI, S., BUZZANA, B., MARI, C., ROSSI, L., TORCHIO, S. Preparation, structure and electrical properties of thick ruthenium dioxide films. *Materials Bulletin*, vol. 7, No. 449, 1972.

REBELO, L.P.N.; EARLE, M.J.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; GILEA, M.A.; LOPES, J.N.C.; MAGEE, J.W.; SEDDON, K.R.; WIDEGREN, J.A. ***Nature***, *439*, p.831-834, 2006.

RIBEIRO, J. **Estudo da substituição de TiO_2 por Ta_2O_2, em eletrodos binários de óxido de rutênio: Preparação, caracterização eletroquímica i investigação estrutural e morfológica**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – SP – Brasil. 2002.

ROCHA, F. R. P, TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-vis, *Química nova*, vol. 27, n. 5, p. 807–812, 2004.

SALAZAR-BANDA G. R., GARBELLINI G. S., AVACA L.A., Potencialidades do uso de ultrasson na determinação do pesticida carbaril empregando eletrodos de diamante, *Química Nova*, vol. 33, n.10, p.2261-2265, 2010.

SANTOS, I. D., AFONSO, J. C., DUTRA, A. J. B. Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO_2–Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto, *Revista matéria*, vol. 14, n. 3, p. 1015–1027, 2009.

SANTOS, M. C., COGO, L., TANIMOTO, S. T., CALEGARO, M. L., BULHÕES, L. O. S., A nanogravimmetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation, *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 1817–1822, 2006.

SAVALL, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents, *Chimia*, vol. 49, p. 23–27, 1995.

SCHIMIDT. H, in: REISFELD. R., JORGENSEN. C. K., (Eds.), **Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol–Gel Glasses, Springe**r, Berlin, 1992, p. 119.

SOUZA D., CODOGNOTO L., MALAGUTTI A. R., TOLEDO R. A., PEDROSA V. A., OLIVEIRA R. T. S., MAZO L. H., AVACA L. A. e MACHADO S. A. S. Voltametria de onda quadrada: Aplicações. *Química Nova*, vol. 27, n. 5, p. 790–797, 2004

TATAPUDI, P., FENTON, J. M. Electrolytic processes for pollution treatment and pollution prevention. In: H. Gerischer, ed. *Advances in electrochemical science and engineering*. Weinheim, VCH, vol. 4, p. 363–417, 1994.

TRASATTI, S. Electrocatalysis, Understanding the success of DSA®, *Electrochimica Acta*, vol. 45, p. 2377–2385, 2000.

TRASATTI, S. Electrochamical hydrogen technologies, Wendt, H., Ed., *Elsevier*, Amsterdam, p.104, 1990.

ZAMPIERI, M., **Preparação dos óxidos cerâmicos para aplicação em filmes finos do tipo $Pb_{1-x}Ca_xTiO_3$**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP - Brasil, 2009.