



UNIVERSIDADE TIRADENTES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**DESENVOLVIMENTO DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS
CONTENDO MISTURAS TERNÁRIAS ENTRE RuO_2 e IrO_2 COM CeO_2 , SnO_2 E
 Sb_2O_3 PARA A DEGRADAÇÃO DE BENZENO E NAFTALENO**

Autor: Danilo Teles Araújo

Orientadores: Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

Prof^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Ph.D.

Aracaju, SE – Brasil

Março de 2015

DESENVOLVIMENTO DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS
CONTENDO MISTURAS TERNÁRIAS ENTRE RuO₂ e IrO₂ COM CeO₂, SnO₂ E
Sb₂O₃ PARA A DEGRADAÇÃO DE BENZENO E NAFTALENO

Danilo Teles Araújo

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

Aprovado por:

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda.

Prof^a. Dr^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz.

Prof^a. Dr^a. Silvia Maria da Silva Egues.

Prof. Dr. Luiz Pereira da Costa.

Aracaju, SE – Brasil

Março de 2015

Araújo, Danilo Teles.
A658d Desenvolvimento de anodos dimensionalmente estáveis contendo misturas ternárias entre RuO₂ e IrO₂ com CeO₂, SnO₂ e Sb₂O₃ para degradação de benzeno e naftaleno / Danilo Teles Araújo; orientação [de] Prof^a. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda, Prof^a. Dr^a Katlin Ivon Barrios Eguiluz. – Aracaju: UNIT, 2015.

99 p. il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)

1. Ânodos dimensionalmente estáveis. 2. Tratamento eletroquímico. 3. Água produzida. 4. Naftaleno. 5. Benzeno. 6. Degradação I. Banda, Giancarlo Richard Salazar. (orient.). II. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 544.6

Ficha catalográfica: Marcos Orestes de S. M. Sampaio CRB/5 1296

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

DESENVOLVIMENTO DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS
CONTENDO MISTURAS TERNÁRIAS ENTRE RuO_2 e IrO_2 COM CeO_2 , SnO_2 E
 Sb_2O_3 PARA A DEGRADAÇÃO DE BENZENO E NAFTALENO

Danilo Teles Araújo

Com o aumento da necessidade do uso do petróleo pela indústria petrolífera cresce também a necessidade de se tratar efluentes gerados no processo de extração do combustível. Este trabalho apresenta o desenvolvimento de eletrodos para uso em sistemas limpos e seguros para degradar o naftaleno e compostos como benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos contidos na água produzida, que é um dejetado gerado a partir da produção de petróleo, antes do seu descarte ou reuso.

Desta maneira foi estudada a eficiência dos ânodos dimensionalmente estáveis com composições de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{MO}_x)_{0,2}$, onde o metal M representa Ce, Sn ou Sb, sintetizados pelo método de decomposição térmica de cloretos utilizando o líquido iônico metil imidazolio hidrogenossulfato como solvente. O tratamento foi realizado utilizando o processo de eletrólise durante 120 min utilizando amostras de água produzida sintética previamente sintetizada no Laboratório de eletroquímica e nanotecnologia (LEN). Além da mudança de composição, a temperatura de calcinação foi uma variável preponderante que resultou numa melhor eficiência do processo. O eletrodo de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou os melhores resultados para ambos os poluentes. Assim, os eletrodos mais eficientes desenvolvidos foram selecionados e aplicados para serem produzidos em escala piloto, em reatores eletroquímicos, com o objetivo de serem comparados com eletrodos de diamante dopado com boro e de beta- PbO_2 no futuro.

Palavras-chave: ânodos dimensionalmente estáveis, líquido iônico, benzeno, naftaleno, degradação eletroquímica.

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

DEVELOPMENT OF DIMENSIONALLY STABLE ANODES CONTAINING
TERNARY MIXTURES BETWEEN RuO₂ AND IrO₂ WITH CeO₂, SnO₂ AND Sb₂O₃
FOR THE DEGRADATION OF BENZENE AND NAPHTHALENE

Danilo Teles Araújo

With the increasing need for the use of oil by the oil industry also grows the need to treat effluents generated in the fuel extraction process. This project presents the development of electrodes to use in a versatile, safe and clean treatment system to treat naphthalene and compounds such as benzene, toluene, ethyl-benzene and xylenes contained in produced water, which is a waste generated from the oil production, before its disposal or reuse.

In this way we study the efficiency of dimensionally stable anodes with compositions of Ti/(RuO₂)_{0.7} (IrO₂)_{0.1} (MO_x)_{0.2}, where the metal M is Ce, Sn or Sb, synthesized by the method of thermal decomposition of chlorides using an ionic liquid methylimidazole hydrogen sulfate as solvent. The treatment was carried out using the process of electrolysis for 120 min using synthetic produced water samples previously synthesized in the laboratory electrochemical and nanotechnology (LEN). In addition to the compositional change, the calcination temperature was a dominant variable that resulted in improved process efficiency. The electrode of Ti/(RuO₂)_{0.7}(IrO₂)_{0.1}(Sb₂O₃)_{0.2}, calcined at 500 °C showed the best results for both pollutants. Thus, the most efficient electrodes previously developed will be selected and will have application to be produced on a pilot scale in electrochemical reactors, in order to be compared with electrodes of boron-doped diamond and beta-PbO₂ on future.

Keywords: dimensionally stable anodes, ionic liquid, benzene, naphthalene, electrochemical degradation.

Dedico este trabalho especialmente...

...aos meus pais por toda a educação recebida e apoio incondicional.

Agradecimentos

Aos orientadores Prof. Giancarlo Richard Salazar e Prof^ª. Katlin Ivon Barrios Eguiluz Banda, pela oportunidade de iniciar e completar este trabalho, prestando todo apoio e orientação necessários;

A namorada Whanda Santos Nunes pelo amor e paciência incondicionais durante o período de pesquisa.

Ao amigo de mestrado Carlos Frederico pelo companheirismo nos momentos bons e ruins.

Aos doutorandos do LEN Tarciso Éder, Lays Soares, Glaucia Almeida e Marília Pupo.

Aos alunos de iniciação científica Dara Silva, Carlos Trivellato, Lucas Magalhães, Giovana Cavalcante e ao técnico em química Samir Hipólito.

A Maria Gomes juntamente com o Prof. Ronaldo Santos da Silva do departamento de física da Universidade Federal de Sergipe.

Aos professores Cesar Costapinto, Silvia Egues e Luiz Pereira pela paciência e compreensão.

A Universidade Tiradentes e ao Capes pela bolsa de mestrado, e,

A todos que contribuíram de alguma maneira positiva para o sucesso deste trabalho.

Sumário

Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2	4
OBJETIVOS	4
2.1- Objetivos Gerais.....	4
2.2- Objetivos específicos	4
Capítulo 3.....	6
REVISÃO DA LITERATURA.....	6
3.1- Água produzida.....	6
3.2- Oxidação eletroquímica	8
3.3- Ânodos Dimensionalmente Estáveis.....	10
3.4 - Métodos de síntese dos ADE's	12
3.4.1- Método do Líquido Iônico	12
3.4.2 – Método Pechini	13
3.5 - Técnicas eletroquímicas.....	14
3.5.1- Voltametria Cíclica (VC).....	14
3.5.2 – Eletrólise galvanostática.....	16
Capítulo 4.....	17
MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 - Célula eletroquímica	18
4.2 - Preparação das soluções precursoras	19
4.3 - Pré-tratamento do suporte de titânio	19
4.4 - Síntese dos eletrodos.....	20
4.5 – Caracterização e oxidação eletroquímica	20
4.5.1 – Voltametria Cíclica	20
4.5.2 – Difractometria de Raios X (DRX)	21
4.5.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	21
4.5.4 – Eletrólise.....	21

4.5.5 – Análise de degradação do poluente orgânico por DQO através de UV-Vis	22
4.5.6 – Análise de degradação do poluente orgânico através de CG-MS	23
Capítulo 5	24
RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1 - Síntese dos eletrodos.....	24
5.2 – Caracterização eletroquímica	26
5.3 Caracterização Física.....	54
5.3.1 Caracterização por DRX	54
5.3.2 Caracterização por MEV	59
5.4 Análises de degradação do naftaleno e benzeno	63
5.4.1 Demanda química de oxigênio (DQO).....	63
5.4.2 Cromatografia Gasosa (CG-MS).....	68
Capítulo 6.....	76
CONCLUSÕES.....	76
Capítulo 7.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação não estequiométrica de esterificação entre ácido cítrico e etileno glicol. Fonte: NEFTALÍ, 2002.	14
Figura 2 - (i) Sinal de excitação para VC e voltamogramas cíclicos esquemáticos para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase-reversível (iii) e irreversível (iv).	15
Figura 3 - A– Eletrodo de Trabalho; B – Eletrodo de referência; C – Contra eletrodo; D – Célula eletroquímica e E – Tampa de teflon.	18
Figura 4 - Suporte de Ti antes (A) e após (B) pré-tratamento.	20
Figura 5 - Curva de calibração com concentrações pré-definidas.	22
Figura 6 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	26
Figura 7 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	28
Figura 8- Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	29
Figura 9 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	30
Figura 10 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	32
Figura 11 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	33
Figura 12 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	34
Figura 13 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	35
Figura 14 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	37
Figura 15 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	38

Figura 16 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	39
Figura 17 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.	40
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo composto por Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} na janela de potencial de 0,4 a 1,4 V.	41
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo composto por Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} na janela de potencial de 0,4 a 1,4 V.	42
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo composto por Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} na janela de potencial de 0,4 a 1,4 V.	43
Figura 21 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 500 °C.	44
Figura 22 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 500°C.	45
Figura 23 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 500°C.	46
Figura 24 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 550°C.	48
Figura 25 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 550°C.	49
Figura 26 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 550°C.	50
Figura 27 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 600°C.	51
Figura 28 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} na presença e ausência do Naftaleno, calcinado a 600°C.	52
Figura 29 - Voltamograma cíclico do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} na presença e ausência do Naftaleno, calcinado a 600 °C.	53
Figura 30 - Padrões de difração de raios X obtido dos eletrodos de Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} sintetizados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c)	55
Figura 31 - Difratoograma de raios X obtido dos eletrodos de Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} sintetizados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c)	57

Figura 32 - Difratoograma de raios X obtido dos eletrodos de Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} sintetizados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c)	59
Figura 33 - Micrografias dos eletrodos de Ti/ (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} sintetizados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 500 °C (A) e 600 °C (B) com ampliação de 500 × (1) e 2000 × (2)	60
Figura 34 - Micrografias dos eletrodos de Ti/ (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2} sintetizados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 500 °C (A) e 600 °C (B) com ampliação de 500 × (1) e 2000 × (2)	
Figura 35 - Micrografias dos eletrodos de Ti/ (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2} sintetizados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 500 °C (A) e 600 °C (B) com ampliação de 500 × (1) e 2000 × (2)	
Figura 36 - Decaimento DQO em função do tempo de eletrólise para o naftaleno (a) e benzeno (b) nos eletrodos calcinados a 500 °C.	63
Figura 37 - Decaimento DQO em função do tempo de eletrólise para o naftaleno (a) e benzeno (b) nos eletrodos calcinados a 550°C.	65
Figura 38 - Decaimento DQO em função do tempo de eletrólise para o naftaleno (a) e benzeno (b) nos eletrodos calcinados a 600 °C.	67
Figura 39 - Padrões cromatográficos representando os picos de naftaleno (a) e benzeno (b), antes e após 120 minutos de eletrólise, para cada eletrodo sintetizado a 500 °C.	69
Figura 40 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de naftaleno (a) e benzeno (b) durante a eletrólise com eletrodos preparados a 500 °C pelo método do LI para cada composição.	69
Figura 41 - Padrões cromatográficos representando os picos de naftaleno (a) e benzeno (b), antes e após 120 minutos de eletrólise, para cada eletrodo sintetizado a 550 °C.	71
Figura 42 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de naftaleno (a) e benzeno (b) durante a eletrólise com elétrodos preparados a 550 °C pelo método do LI para cada composição.	71
Figura 43 - Padrões cromatográficos representando os picos de naftaleno (a) e benzeno (b), antes e após 120 minutos de eletrólise, para cada eletrodo sintetizado a 600°C.	73
Figura 44 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de naftaleno (a) e benzeno (b) durante a eletrólise com elétrodos preparados a 600 °C.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes para poluentes inorgânicos e orgânicos.	7
Tabela 2 - Reagentes e suas respectivas fórmulas, marcas e purezas.....	17
Tabela 3- Ganho de massa (mg cm^{-2}) dos eletrodos sintetizados a 500 °C.....	24
Tabela 4 - Ganho de massa (mg cm^{-2}) dos eletrodos sintetizados a 550 °C.....	25
Tabela 5 - Ganho de massa (mg cm^{-2}) dos eletrodos sintetizados a 600 °C.....	25
Tabela 6 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	27
Tabela 7 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	28
Tabela 8 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	30
Tabela 9 - valores de cargas voltamétricas em relação à cada composição para eletrodos calcinados a 500°C.	31
Tabela 10 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	32
Tabela 11 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	33
Tabela 12 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	35
Tabela 13 - Valores de cargas voltamétricas em relação à cada composição para eletrodos calcinados a 550°C.....	36
Tabela 14 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	37
Tabela 15 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	38
Tabela 16 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	39
Tabela 17 - Valores de cargas voltamétricas em relação à cada composição para eletrodos calcinados a 600°C.....	41
Tabela 18 - Carga voltamétrica do eletrodo Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2} calcinado a 500°C na ausência e presença de naftaleno.	44

Tabela 19 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinado a 500°C na ausência e presença de naftaleno.	47
Tabela 20 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinado a 550°C na ausência e presença de naftaleno.	48
Tabela 21 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinado a 550°C na ausência e presença de naftaleno.	49
Tabela 22 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinado a 550°C na ausência e presença de naftaleno.	50
Tabela 23 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinado a 600°C na ausência e presença de naftaleno.	51
Tabela 24 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinado a 600°C na ausência e presença de naftaleno.	52
Tabela 25 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinado a 600°C na ausência e presença de naftaleno.	54
Tabela 26 - Percentuais de remoção de DQO para naftaleno e benzeno para os eletrodos calcinados a 500°C	65
Tabela 27 - Percentuais de remoção de DQO para naftaleno e benzeno para os eletrodos calcinados a 550°C	66
Tabela 28 - Percentuais de remoção de DQO para naftaleno e benzeno para os eletrodos calcinados a 600°C	67
Tabela 29 - Resultados de degradação de naftaleno e benzeno por eletrolise durante 120 minutos a $2,4\text{V}$ para os eletrodos sintetizados a 500°C	70
Tabela 30 - Resultados de degradação de naftaleno e benzeno por eletrolise durante 120 minutos a $2,4\text{V}$ para os eletrodos sintetizados a 550°C	72
Tabela 31 - Resultados de degradação de naftaleno e benzeno por eletrolise durante 120 minutos a $2,4\text{V}$ para os eletrodos sintetizados a 600°C	74
Tabela 32 - Compostos gerados após as eletrolises do naftaleno para todos os eletrodos sintetizados.	75

INTRODUÇÃO

O principal resíduo ligado à atividade de extração do petróleo é a água que, quase sempre, está associada ao óleo produzido. Diversos fatores devem ser levados em conta para se estabelecer e se manter um gerenciamento cuidadoso deste efluente, entre eles, o volume de água produzido, que é sempre crescente em virtude da maturação das jazidas e da utilização de processos de recuperação secundários; o conteúdo salino; a presença de óleo residual e de produtos químicos.

A água produzida (AP) contém geralmente alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e por vezes alguma radioatividade. Isto a torna um poluente de difícil descarte agravando-se pelo expressivo volume envolvido (SILVA, 2008). Dessa forma há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizara como insumo. Para que a água produzida possa ser descartada em corpos receptores ou utilizada na reinjeção em poços de petróleo, é necessário o seu tratamento prévio para enquadrá-la na legislação vigente. A resolução do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE) nº 430 de 2011, estabelece que para o descarte em corpos receptores, o limite de óleos e graxas na água produzida é de até 20 mg.dm^{-3} .

Atualmente existem diversas tecnologias que podem reduzir o teor de óleo na água a ser descartada ou reinjetada, entre elas podemos citar: filtração em leito absorvente, adsorção em carvão ativo, bio-oxidação, flotação, entre outras. A flotação e os processos de separação de fase são pouco eficientes para a remoção de fenóis, nitrogênio, sulfetos e metais pesados (CHEN, 2004). O tratamento biológico apesar de eficiente para remoção destes poluentes se depara com duas problemáticas: a aclimação de microorganismos em meios de cultura com alta salinidade e o tempo de tratamento (COSTA, *et al.*, 2008).

Neste contexto torna-se evidente a necessidade de se desenvolver tecnologias alternativas que permitam o tratamento da água produzida na extração de petróleo de maneira mais eficiente. A eletroquímica se destaca entre as demais por se tratar de uma

tecnologia "amiga do meio ambiente", pois o processo utiliza reagentes limpos (utilizando elétrons) e os resíduos são gerados em pequenas quantidades.

A eletroquímica também apresenta as seguintes vantagens: disponibilidade de energia elétrica, as condições energéticas reacionais reduzidas (processos a frio), sistemas altamente reprodutíveis e de controle simples, permitindo, com isso, a automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas (fator importante em vista do alto custo do metro quadrado nas plataformas em alto mar) (TONHOLO *et al.*, 2004). Estas tecnologias podem também ser aplicadas no tratamento de resíduos e rejeitos através da geração *in situ* de espécies oxidativas eletrogeradas. Alguns estudos evidenciaram a potencialidade dos processos oxidativos avançados (POA) no tratamento de resíduos e águas industriais. Tais processos envolvem a geração de radicais hidroxila que promovem a oxidação/degradação dos poluentes orgânicos (BRILLAS, *et al.*, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Eletrodos compostos com óxidos podem ser utilizados no tratamento eletroquímico de águas residuais contendo altas concentrações de espécies potencialmente poluentes, promovendo a oxidação dos seus constituintes orgânicos. Uma alternativa atraente e viável é o emprego de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE's), pois apresentam alta atividade catalítica e excelente estabilidade mecânica. Estes eletrodos consistem basicamente num suporte metálico, geralmente de titânio, em que uma camada de óxido eletricamente condutor é depositada.

Nestes eletrodos, a oxidação pode ocorrer por troca direta de elétrons entre o contaminante e a superfície do eletrodo, ou por troca indireta com eletrogeração *in situ* da espécie catalítica com alto poder de oxidação, tais como H_2O_2 , O_3 e Cl_2 , que são capazes de promover a oxidação do contaminante.

Os ADE's têm se mostrado eficientes para a oxidação de vários compostos orgânicos, como os pesticidas, corantes, fenóis e formaldeídos. A camada condutora é geralmente formada por uma mistura de óxidos de metais ativos e inertes. Os óxidos ativos atuam como eletrocatalisadores, enquanto os óxidos inertes modulam as propriedades eletroquímicas dos componentes ativos, proporcionando alta atividade catalítica e maior tempo de vida (COSTA, *et al.*, 2008).

Neste trabalho a deposição de camadas sucessivas de precursores metálicos à superfície do eletrodo através do método com líquido iônico (LI) faz parte do processo de confecção dos mesmos, com o objetivo de aperfeiçoar a capacidade de adsorção no processo de degradação de BTEX e naftaleno por eletrólise. Com isso, a pesquisa

avança na vertente de tratamento de efluentes e pretende melhorar o processo de tratamento de água produzida na indústria.

Capítulo 2

OBJETIVOS

2.1- Objetivos Gerais

- i) Síntese e caracterização de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE's) contendo misturas ternárias de óxidos metálicos depositados sobre substratos de titânio metálico usando o método de decomposição térmica de cloretos usando o líquido iônico metilimidazol hidrogenossulfato o como solvente dos precursores metálicos;
- ii) Estudar a degradação eletroquímica de benzeno e naftaleno usando os eletrodos sintetizados e previamente caracterizados, usando eletrólise galvanostática em célula eletroquímica.

2.2- Objetivos específicos

- i) Estudar o efeito da temperatura de calcinação na morfologia e homogeneidade dos ânodos desenvolvidos nesta dissertação. Visa-se também determinar a temperatura ótima de deposição dos óxidos para o método de preparação, sendo as temperaturas 500, 550 e 600 °C.
- ii) Determinar a influência da composição do eletrodo na degradação eletroquímica dos compostos orgânicos.
- iii) Determinar a influência da temperatura na degradação eletroquímica dos compostos orgânicos.
- iv) Caracterizar física e eletroquimicamente os ADE's sintetizados neste estudo, procurando as condições de síntese que permitam a produção de eletrodos

homogêneos, rugosos e com alta área superficial, necessária para a degradação eletroquímica.

- v) Estudar o desempenho dos eletrodos a partir dos resultados de degradação do naftaleno e benzeno em correlação com a temperatura de calcinação e composição dos ADE's.

REVISÃO DA LITERATURA

3.1- Água produzida

O uso do petróleo e seus derivados pelo homem estão fortemente associados às fontes de hidrocarbonetos. O aporte de produtos petrogênicos pode ocorrer através do escoamento urbano, de efluentes industriais e domésticos, da navegação, do transporte e da produção em áreas *offshore*, além de acidentes diversos (NRC, 2006; READMAN, *et al.*, 2002). Dessa forma podemos dividir as fontes de petróleo para os oceanos em quatro categorias (exsudação natural, extração, transporte e consumo), sendo responsáveis pelo lançamento de $1,3 \times 10^6$ ton de petróleo bruto. Desse total, as atividades de extração *offshore* de petróleo contribuem com pequena parcela, 38×10^3 ton (2,9% do total), das quais mais de 90% é devido ao descarte de água produzida, o restante esta dividido entre vazamentos acidentais, outras atividades nas plataformas e emissões atmosféricas (NRC, 2006).

Geralmente os campos de petróleo geram pequena quantidade de água no início da produção, aumentando com o decorrer do tempo até atingir valores de 90% quando o campo se encontra no seu estágio final de produção econômica. O tratamento dessa água motiva novas pesquisas no tocante a descobrir métodos cada vez mais eficientes e compactos, que demandem menores áreas de instalação e custos. Inicialmente a água produzida representava um valor ínfimo em relação à quantidade de petróleo extraído, o que não se observa na atualidade estando em maior volume.

A preocupação ambiental levou várias empresas a traçarem metas de descarte zero em seus campos de petróleo terrestre, implementando dessa forma projetos para injeção dessa água em poços de petróleo. Para alcançar tais objetivos, a busca por métodos de tratamento mais eficientes tem crescido, pois as exigências de qualidade de água de injeção são mais rigorosas que a de descarte, para teores de sólidos e óleo, pela necessidade do processo de reutilização (ANBIA e MORADI, 2009).

A água produzida é uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos. Suas características dependem da natureza, formação e armazenamento a partir do qual elas

são retiradas, as condições operacionais, e produtos químicos utilizados em instalações de processo. No entanto, a composição da água produzida é bastante semelhante à composição de petróleo e/ou gás de uma mesma produção. Os principais compostos da água produzida incluem compostos do petróleo, minerais e gases dissolvidos, além de substâncias químicas e sólidos particulados (TELLEZ, *et al.*, 2002).

A água contém óleo com misturas de hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e fenóis. A água não pode dissolver todos os hidrocarbonetos, de modo que a maior parte de petróleo é disperso em água. As quantidades de óleo dissolvidas e dispersas na água produzida (antes do tratamento) estão relacionadas a fatores como composição, pH, salinidade, temperatura do óleo, entre outros (RENE, 2012).

Todavia, devido aos fatores supracitados, deve haver um cuidado no descarte dessa água separada do petróleo para não agredir o meio ambiente em função do seu volume e da sua composição (RENE, 2012; THOMAS, 2004).

A resolução do CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE) nº 430 de 2011, estabelece que para o descarte em corpos receptores, o limite de óleos e graxas na água produzida é de até 20 mg.dm⁻³. A Tabela 1 mostra padrões de lançamento de efluentes:

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes para poluentes inorgânicos e orgânicos.

Parâmetros Inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶

Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Parâmetros Orgânicos	Valores máximos
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais	0,5 mg/L
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Existem vários processos para separação de óleo e água dependendo das características do efluente: tamanho das gotas de óleo dispersas, teor de sólidos suspensos e concentração de óleo. Hidrociclones e a flotação são exemplos de processos de separação bastante utilizados pela indústria do petróleo. A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones aceleram o processo através da força centrífuga (THOMAS, 2004).

3.2- Oxidação eletroquímica

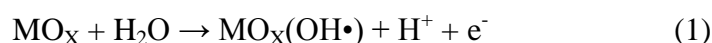
Pode-se denominar de reação redox aquelas reações onde ocorrem oxidação e redução. Sendo assim reações químicas que produzem corrente elétrica ou são produzidas pela corrente elétrica fazem parte de processos de oxidação eletroquímica. Tais processos chamam a atenção por serem utilizados como tratamento prévio, ocupando uma área substancialmente menor se comparado a outros processos de

remedição e podendo chegar a decompor totalmente os poluentes orgânicos, substituindo os processos biológicos (que precisam de longos períodos de tempo e há uma série de fatores que influenciam o resultado da degradação) (GARBELLINI, *et al.*, 2010).

Dentre esses processos pode-se destacar a eletrólise, eletroflotação, eletrocoagulação, entre outros, que contribuem de maneira eficiente no que se refere a tratamento de efluentes. Estes processos se baseiam na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente reativos e não seletivos, que envolve a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que têm a capacidade de reagir com praticamente todas as espécies orgânicas e inorgânicas. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando a oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (MORAVIA, *et al.*, 2011).

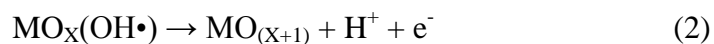
Uma grande vantagem no tratamento de efluentes orgânicos por processos oxidativos em relação aos processos físico-químicos é a mineralização da carga poluente. Neste processo ocorre a degradação total dos orgânicos, enquanto que nos tratamentos físico-químicos eles são apenas removidos, ou seja, ocorre apenas transferência de massa e, por conseguinte, do problema. Esta e outras vantagens são bem listadas na literatura onde o uso de compostos oxidantes não é necessário. Também como os parâmetros (corrente e potencial) são fáceis de controlar, tornando simples a automação do sistema (MIWA, *et al.*, 2006; JUTTNER, *et al.*, 2000; TATAPUDI e FENTON, 1994).

No mecanismo de degradação de orgânicos ocorre uma evolução simultânea de oxigênio sobre um ânodo de metal oxidado (MO_x). Desta maneira a hidroxila ou água em meio básico ou ácido é descarregada sobre o ânodo produzindo radicais hidroxilas adsorvidos de acordo com a equação 1 (COMNINELLIS e VERCESI, 1991).



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}), de acordo com a

equação 2. Eletrodos com estados de oxidação superiores são chamados de ativos por possuírem interação do radical OH• com a superfície do eletrodo. Os ânodos apresentados neste trabalho são exemplos de eletrodos ativos.



3.3- Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Em meados da década de 60 em um estudo criterioso, Beer desenvolveu os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE's) que consistiam em misturas de óxidos como RuO₂, SnO₂ e IrO₂, entre outros, sintetizados por decomposição térmica dos respectivos precursores metálicos, depositados sobre um suporte de metal. Esta metodologia existe há quase cinquenta anos, porém 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 (RIBEIRO, 2002; ALVES *et al.*, 2000).

Os ADE's têm apresentado resultados promissores entre os demais tipos de eletrodos, pois, são constituídos de um suporte metálico barato, frequentemente titânio, sobre o qual são depositados, 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 TiO₂ a partir do Ti metálico, durante a calcinação da mistura precursora. Os óxidos industriais mais comuns são formados por RuO₂ e TiO₂ onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica (MALPASS, *et al.*, 2009).

Óxidos de metais nobres são geralmente ativos como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (TRASATTI, 2000). Para este caso particular, o RuO₂ é o óxido que mais tem sido empregado devido às suas excelentes propriedades eletrocatalíticas. Quando combinado com outros óxidos observa-se uma otimização na estabilidade visando a obtenção de filmes com características específicas para a reação de interesse (TRASATTI, 1991). Esta mistura entre óxidos serve também para aprimorar as propriedades elétricas e químicas de um dado óxido.

Atualmente os ADE's com diferentes composições de óxidos, são aplicados em capacitores eletroquímicos para armazenamento de energia, pois sua área efetiva é alta, e, ainda, na degradação eletroquímica de compostos orgânicos, sendo um elemento fundamental na estrutura do sistema eletroquímico (SANTOS, 2011).

Os óxidos de rutênio (RuO_2), titânio (TiO_2) e irídio (IrO_2) com estrutura rutilo, são de interesse crescente por causa das suas respectivas propriedades únicas e incomuns. Eletrodos de titânio revestidos com soluções mistas de RuO_2 - IrO_2 - TiO_2 são mais atraentes na indústria de cloro-álcali, sendo considerados como uma das mais importantes descobertas no campo da eletroquímica no século 20. Com isso, encontraram-se aplicações bem difundidas nos últimos anos, devido às suas excelentes propriedades catalíticas para a reação de desprendimento de cloro e oxigênio. Além disso, são materiais de importantes aplicações em eletroxidação de compostos orgânicos, estimulando a atividade na área de tratamento de águas residuais. Nos últimos anos, um grupo interessante de catalisadores com os óxidos de metais nobres de rutênio e irídio, foi estudado por (YI, *et al.*, 2007).

RuO_2 é particularmente interessante por causa de suas excelentes propriedades electrocatalíticas, e IrO_2 é mais estável e tem o maior tempo de vida útil (YOUSEFPOUR e SHOKUHY, 2012; PATAKE, *et al.*, 2009). Foi observado nestes estudos que a variação na composição tem um efeito significativo sobre a morfologia da superfície de revestimento e que através do aumento do número de revestimentos a falta de homogeneidade e porosidade sobre a superfície desaparecem e uma morfologia mais homogênea será formada, no entanto, com o aumento da concentração de IrO_2 na composição, houve um aumento na densidade dos grãos formados e as fissuras sobre a superfície se tornaram mais estreitas, proporcionando uma mudança na atividade catalítica e na estabilidade do eletrodo

Segundo WANG (2012) o IrO_2 é conhecido por ser um electrocatalisador amplamente investigado para a evolução de O_2 e por ter uma vida útil cerca de 20 vezes maior do que o RuO_2 com a quantidade equivalente. No entanto, IrO_2 é mais caro e possui atividade catalítica mais baixa que RuO_2 . Para diminuir custos e para melhorar as propriedades do revestimento, outros componentes são geralmente misturados. BALKO *et al.* (1991) combinaram IrO_2 com SnO_2 sobre uma gama de composição de 5 a 100 mol em porcentagem de IrO_2 e descobriram que 80% da concentração de IrO_2 poderia ser substituída por SnO_2 sem deterioração notável das propriedades de revestimento. Pesquisa realizadas em catalisadores ternários de IrO_2 - SnO_2 - Sb_2O_3

contendo 10% de concentração molar de IrO₂ e Sb₂O₃ demonstraram que os ânodos resultantes poderiam ser estáveis durante a evolução de O₂ em ambientes ácidos e que o IrO₂ aumentou consideravelmente a estabilidade dos ânodos (CHEN *et al.*, 2001)

3.4 - Métodos de síntese dos ADE's

3.4.1- Método do Líquido Iônico

Existem registros de que 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.

O uso de líquidos iônicos (LI) como um substituto para os diluentes moleculares nos processos de extração por solvente resultou em variações anormais na extração e uma melhora considerável na seletividade (JAYAKUMAR, *et al.*, 2009).

Um líquido iônico pode ser chamado também de sal fundido e como característica de um sal eles são formados por íons positivos e negativos. O que torna o LI fluido é o fato do cátion se localizar na estrutura de compostos orgânicos que são maiores do que os cátions metálicos. Isto deixa a densidade de interação iônica menor, permitindo que, mesmo a baixas temperaturas, o estado líquido seja alcançado (REBELO, *et al.*, 2006).

Dessa forma estes sais orgânicos com baixa temperatura de fusão e pressão de vapor e de elevada estabilidade térmica proporcionam boas propriedades de dissolução para a maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, tornando-os indispensáveis para aplicações nos campos da biotecnologia e nas indústrias químicas e farmacêuticas. Por proporcionarem um número diverso de composições químicas, oferecem um amplo espectro de benefícios de segurança e eficiência.

A forte atração entre cátions e ânions confere aos líquidos iônicos uma pressão de vapor insignificante que os torna praticamente não-voláteis. Por causa de sua não-volatilidade e excelente capacidade de solubilizar uma ampla gama de materiais, os líquidos iônicos estão sendo cada vez mais procurados como substitutos aos solventes orgânicos voláteis (MERCK, 2014). Neste sentido, o uso de um líquido iônico no desenvolvimento de materiais eletródicos é uma nova área de pesquisa com somente

uma publicação que aproveita algumas das propriedades destes líquidos (JARA et al., 2011).

Um dos elementos mais interessantes a serem depositados utilizando o LI é o rutênio (Ru). O Ru é um metal nobre (sendo barato em comparação com outros metais nobres, como Pt, Rh e Pd), com elevada dureza tendo uma temperatura de fusão elevada de 2130 °C, uma boa resistência à corrosão, e pode servir como um barreira eficaz contra a difusão de oxigênio (JONES, 2003; JONES, 2001; RAZ, *et al.*, 2009).

3.4.2 – Método Pechini

Método conhecido também como decomposição térmica de precursores poliméricos ganhou bastante atenção, pois são necessárias temperaturas relativamente baixas para síntese dos materiais. Basicamente o método baseia-se na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos, neste caso o ácido acético, e um álcool polihidróxi como o etileno glicol. As reações de esterificação e poliesterificação ocorrem em temperaturas não muito altas formando uma resina polimérica. Se a mesma for aquecida a mais de 300 °C ocorre a quebra do polímero e a expansão da resina. 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).

Eletrodos de Ti/IrO₂, obtidos a partir deste método possuem maior tempo de vida útil em comparação a eletrodos de mesma composição sintetizados pelo método do líquido iônico (OLIVEIRA-SOUZA *et al.*, 2000).

A Figura 1 representa a reação de esterificação do método Pechini.

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, frequentemente ácido cítrico. A Figura 3.1 demonstra um esquema da reação de esterificação do método patenteado por Pechini (utilizando modelos moleculares) (ZAMPIERI, 2009).

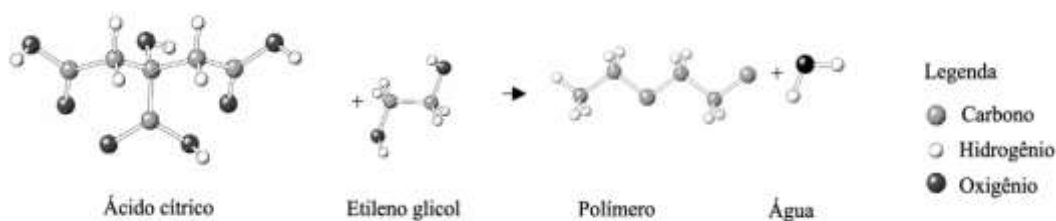


Figura 1 - Reação não estequiométrica de esterificação entre ácido cítrico e etileno glicol. Fonte: NEFTALÍ, 2002.

3.5 - Técnicas eletroquímicas

Os métodos eletroquímicos são constituídos por um conjunto de técnicas que caracterizam o meio ou o material de acordo com a variação de corrente ou potencial aplicados. Os processos redox que ocorrem na interface eletrodo-solução são governados por transferência de massa (transferência da espécie do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície) e transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo, que ocorre numa região de interface eletrodo-solução, chamada de dupla camada elétrica), seguido pela volta do produto da reação formado na superfície eletródica para a solução (BARD *et al.*, 2001).

Existem três tipos de transporte de massa na solução, são eles:

Migração – movimento de íons através da solução causada pela atração ou repulsão entre as espécies iônicas em solução e o eletrodo de trabalho;

Convecção – movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica do fluxo da solução;

Difusão – movimentação espontânea da espécie química devido à formação de um gradiente de concentração do analito.

Para reduzirmos os processos de migração e convecção utiliza-se um excesso de eletrólito suporte e cessa-se o distúrbio mecânico da solução, respectivamente. Dessa maneira o transporte de massa em voltametria é realizado basicamente por difusão (BARD *et al.*, 2001).

3.5.1- Voltametria Cíclica (VC)

A VC é considerada uma ferramenta poderosa e versátil para estudar reações eletroquímicas. Nesse contexto, é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre estes processos e a sua eficiência resulta de sua

habilidade de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons (mecanismos de reação redox) e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos sobre a superfície de eletrodos. Além disso, possibilita investigar a reatividade química das mais diferentes espécies, assim como avaliar a reversibilidade dos processos eletroquímicos, favorecendo a realização de estudos exploratórios quando não se possui informações sobre a eletroatividade do analito em estudo (SKOOG *et al.*, 2002).

Após a varredura obtém-se como resposta, por exemplo, um par de picos, catódico e anódico, para processos reversíveis ou quase-reversíveis, cujos parâmetros eletroquímicos mais importantes são os potenciais de pico catódico e anódico (E_{pc} e E_{pa}), as correntes de pico catódico e anódico (I_{pc} e I_{pa}), e os potenciais de meia onda ($E_{1/2}$), essenciais para caracterizar o processo eletródico ocorrido (SKOOG *et al.*, 2002; ZOSKI, 2006).

Além de fornecer informações sobre os estados de oxidação do material eletródico utilizado, podem dar informações sobre área eletroquimicamente ativa, carga efetiva (q^*) e rugosidade aparente (R_{ap}) (RIBEIRO, 2002). A Figura 2 ilustra o sinal de excitação e os voltamogramas cíclicos registrados, caracterizando a reversibilidade dos processos eletroquímicos.

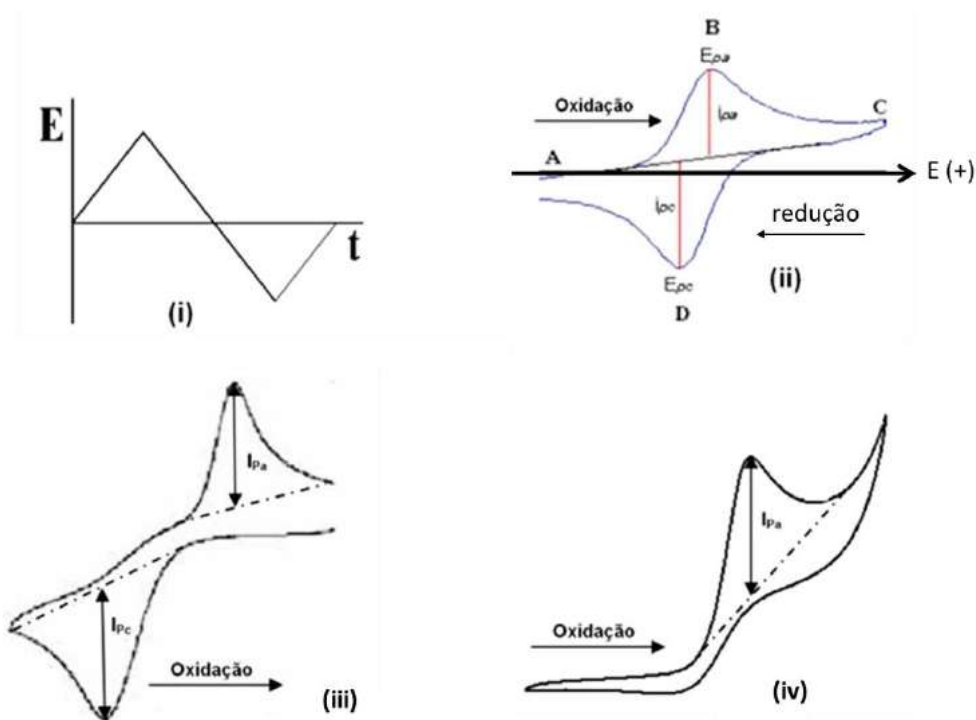


Figura 2 - (i) Sinal de excitação para VC e voltamogramas cíclicos esquemáticos para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase-reversível (iii) e irreversível (iv).

3.5.2 – Eletrólise galvanostática

Denomina-se eletrólise o processo de separação de elementos químicos de um composto utilizando a eletricidade. Primeiramente ocorre a decomposição (ionização) do composto em íons, para depois, com o fluxo contínuo de elétrons através destes íons, serem obtidos os elementos químicos de interesse. Pode ocorrer também a formação de novos compostos dependendo das substâncias a serem eletrolisadas. Por definição a eletrólise é o oposto do que ocorre numa pilha, onde a energia química é transformada em energia elétrica. 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.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. A síntese dos eletrodos e as medidas eletroquímicas foram realizadas no laboratório de eletroquímica e nanotecnologia (LEN), as análises cromatográficas dos efluentes tratados foram realizadas no laboratório de estudos ambientais (LEA), ambos localizados no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes (UNIT). As caracterizações físicas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no departamento de física (DFI) localizado no campus São Cristovão da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Para o desenvolvimento deste projeto, foram utilizados os diferentes materiais, descritos na Tabela 2:

Tabela 2 - Reagentes e suas respectivas fórmulas, marcas e purezas.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza
Ácido Oxálico	$H_2C_2O_4$	Sigma-Aldrich	P.A. $\geq 99,5\%$
Ácido Clorídrico	HCl	Synth	38%
Cloreto de Irídio (III)	$IrCl_3$	Sigma-Aldrich	98%
Cloreto de Rutênio (III)	$RuCl_3$	Sigma-Aldrich	99,5%
Cloreto de Estanho (III)	$SnCl_3$	Sigma-Aldrich	98%
Cloreto de Antimônio(III)	$SbCl_3$	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Metilimidazolio	$C_4H_6N_2$	Sigma-Aldrich	98%
Cloreto de Cério (III) Heptahidratado	$CeCl_3 \cdot 7H_2O$	Sigma-Aldrich	98%
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	Merck	Suprapuro 96%
Cloreto de Sódio	NaCl	Vetec	99,5%
Água ultrapura	H_2O	Milli-Q	$>99\%$

- i) Gases: Nitrogênio ultrapuro para desoxigenação da solução eletrolítica.
- ii) Metais: Titânio, platina, fios de cobre.
- iii) Equipamentos principais: Potenciostato/galvanostato da marca Metrohm Penslab, forno EDG 3p-s e balança de precisão Sartorius TE214S.

4.1 - Célula eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos foi utilizada 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 (Figura 3). O eletrodo de trabalho foi um ânodo dimensionalmente estável sintetizado neste estudo, o contra eletrodo uma placa de platina (1 cm²) e o eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

A Figura 3 apresenta um esquema de montagem do sistema eletroquímico para realizar as medidas eletroquímicas para a caracterização dos eletrodos e os testes de degradação.

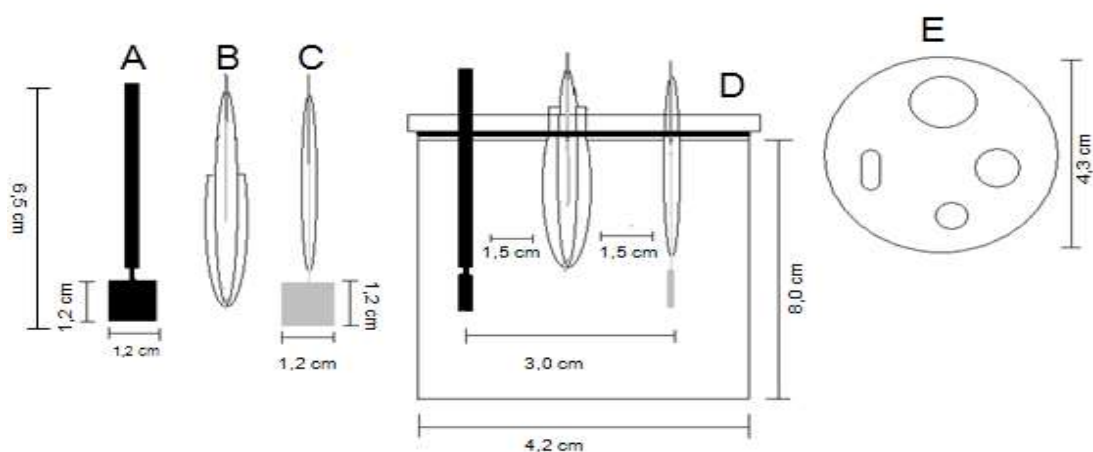


Figura 3 - A – Eletrodo de Trabalho; B – Eletrodo de referência; C – Contra eletrodo; D – Célula eletroquímica e E – Tampa de teflon.

4.2 - Preparação das soluções precursoras

As soluções precursoras foram preparadas pela dissolução dos sais precursores metálicos em razão molar de 70:10:20 para RuCl_2 , IrCl_2 e MCl_x (M= Ce, Sn e Sb), respectivamente, com concentração de 0,5 M no líquido iônico metilimidazólio hidrogenossulfato (HMIM HSO_4) previamente sintetizado no LEN a partir da reação estequiométrica entre ácido sulfúrico e metilimidazólio. A dissolução dos precursores foi feita por ultrassom ou aquecendo a solução e agitando a mesma até que todos os precursores estivessem completamente dissolvidos no líquido iônico.

4.3 - Pré-tratamento do suporte de titânio

O titânio metálico apresenta, superficialmente, uma camada de óxidos de titânio que é isolante. Essa camada de óxidos necessita ser removida e assim, o suporte de titânio foi tratado da seguinte maneira:

- 1) Desengorduramento com isopropanol, seguido de lavagem com água ultrapura;

- 2) Ataque químico em solução 20% de ácido clorídrico em ebulição por vinte minutos para retirar compostos orgânicos aderidos ao suporte, obtendo-se uma coloração azul, sugerindo que houve remoção da camada de óxido de titânio formada na superfície do eletrodo, seguido de lavagem com água ultrapura.

- 3) Ataque químico em solução 10% de ácido oxálico em ebulição por dez minutos, para retirar compostos orgânicos aderidos ao suporte, obtendo-se uma coloração amarelada, sugerindo que houve remoção destes orgânicos na superfície do eletrodo, e seguido de lavagem com água ultrapura.

As Figuras 4 A e B mostram o suporte de Ti antes e após o pré-tratamento, respectivamente. É possível observar a diferença entre os suportes antes do pré-tratamento e após a realização do mesmo, ou seja, após o tratamento o suporte metálico adquire a coloração cinza e sem brilho.

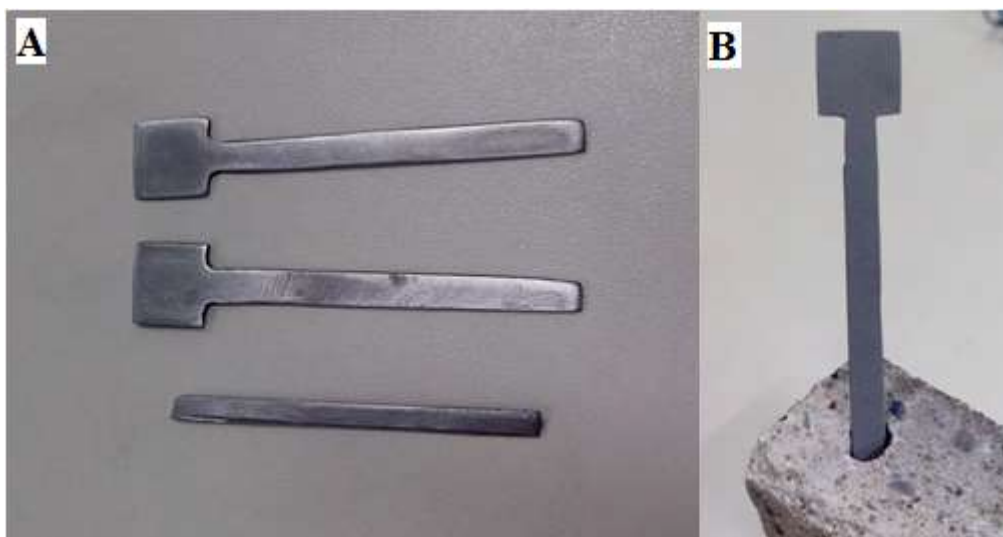


Figura 4 - Suporte de Ti antes (A) e após (B) pré-tratamento.

4.4 - Síntese dos eletrodos

Utilizando o método de decomposição térmica de cloretos usando o líquido iônico metilimidazolio hidrogenossulfato como precursor, o suporte de titânio foi pesado para determinar a massa inicial e a seguir foi aplicada a solução dos precursores metálicos no suporte por pincelando. Em seguida, o eletrodo foi transferido para o forno onde foi submetido a um tratamento térmico a 500, 550 e 600 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, permanecendo nesta temperatura durante dez minutos. Este procedimento foi repetido até alcançar uma massa de óxido equivalente a 1,2 mg cm⁻². Para finalizar o procedimento foi realizada uma última calcinação durante uma hora para todas as temperaturas previamente citadas.

4.5 – Caracterização e oxidação eletroquímica

4.5.1 – Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) foi utilizada para determinar o comportamento eletroquímico do eletrodo sem a presença do poluente orgânico. Os eletrodos de trabalho foram os ADEs preparados pelo método do líquido iônico. O contra eletrodo foi uma placa de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Foram aplicados os potenciais inicial e final de 0,4 V e 1,4 V

respectivamente, de acordo com a transição do Ru^{6+} para Ru^{7+} que, de acordo com MURAMAKI, 1997, acontece em 1,4 V. com uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Posteriormente a voltametria foi realizada na presença do poluente orgânico, neste caso o naftaleno, com o objetivo de determinar os potenciais de oxidação dessa espécie. Como a molécula do naftaleno é composta por duas moléculas de benzeno, é possível admitir que as conclusões obtidas a partir dos resultados destas voltametrias cíclicas podem ser aplicadas ao benzeno.

4.5.2 – Difratomia de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe num difratômetro RIGAKU RINT 2000/PC com intervalo de varredura de 2θ entre 25° e 70° . A análise teve como objetivo a identificação dos tipos de óxidos utilizados neste trabalho formados na superfície dos eletrodos preparados pelo método do líquido iônico, além de estudar o efeito da temperatura de calcinação através da intensidade dos picos nos gráficos.

4.5.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises de MEV foram realizadas no DFI localizado na Universidade Federal de Sergipe num equipamento MEV SSX 550 da Shimadzu com ampliação de 1000 e $2000 \times$. Esta análise foi realizada com o objetivo de observar a morfologia na superfície dos eletrodos.

4.5.4 – Eletrólise

A eletrólise foi realizada com a finalidade de estudar a degradação dos poluentes orgânicos em uma concentração de 30 ppm dissolvidos em 100 mL de solução eletrolítica de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O potencial aplicado foi escolhido a partir das curvas de oxidação observadas previamente nas voltametrias cíclicas com o objetivo de

comparar a eficiência dos ânodos dimensionalmente estáveis com diferentes composições e temperaturas de calcinação.

4.5.5 – Análise de degradação do poluente orgânico por DQO através de UV-Vis

A análise de degradação do naftaleno presente na água produzida sintética foi realizada utilizando análises de demanda química de oxigênio (DQO) utilizando espectroscopia de UV-Vis, num espectrofotômetro AVANTES localizado no LEN. A degradação do naftaleno foi observada em função da concentração de oxigênio no meio eletrolítico durante e após as eletrólises realizadas, estabelecendo uma relação proporcional entre a concentração de oxigênio e a absorvância medida por UV-Vis. Os valores de absorvância foram observados no comprimento de onda equivalente a 288 nm. Esta técnica foi utilizada para determinação da demanda química de oxigênio (DQO), a qual traduz os efeitos da temperatura de calcinação e composição dos eletrodos no tocante a degradação de naftaleno e benzeno.

Uma curva de calibração foi construída utilizando 8 pontos com o objetivo de verificar os resultados obtidos a partir da eletrólise comparando-os com as medidas de concentração previamente definidas na curva.

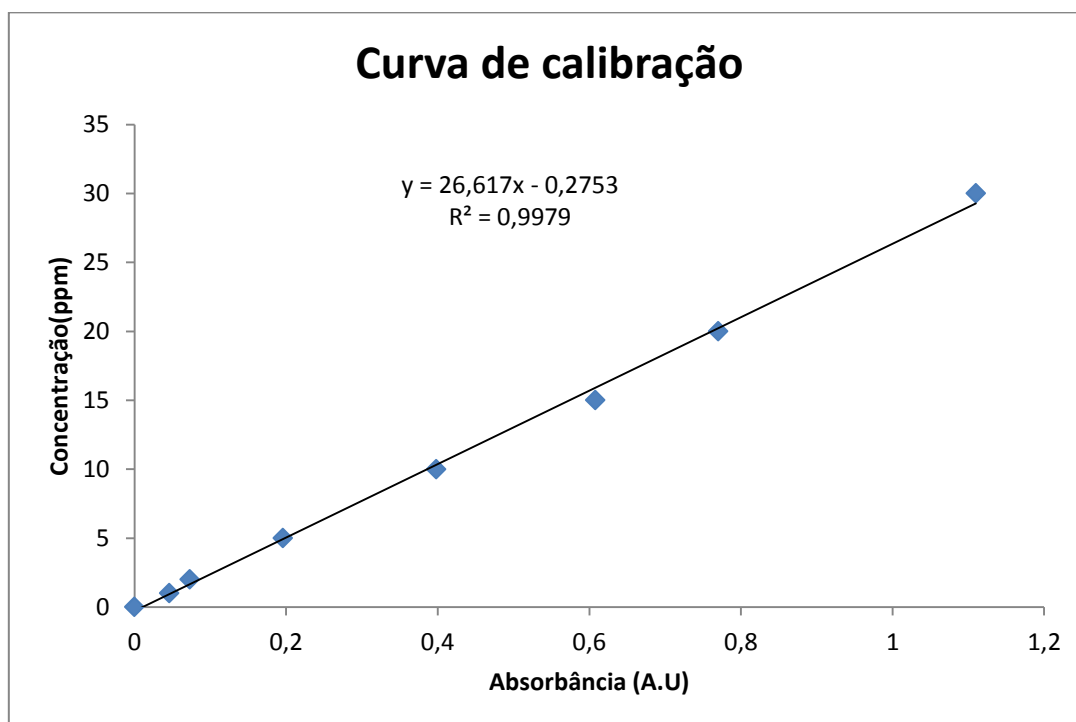


Figura 5 - Curva de calibração com concentrações pré-definidas.

Durante o processo de eletrólise foram retiradas alíquotas nos tempos de 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min que foram misturadas à solução digestora, previamente preparada no LEN, e permaneceram sob aquecimento constante de 150 °C durante 120 min no digestor Thermo Scientific Orion/COD165 reactor.

4.5.6 – Análise de degradação do poluente orgânico através de CG-MS

A análise de degradação do naftaleno e benzeno presente na água produzida sintética, sintetizada no Laboratório de eletroquímica e nanotecnologia, foi realizada utilizando análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-MS), num cromatógrafo Tekmar Dohrmann 3100 Sample Concentration localizado no laboratório de estudos ambientais (LEA/ITP), com uma coluna capilar Elite 5MS (comprimento: 30 m, diâmetro interno: 0,25 mm, espessura da película: 1,0 mm). A injeção foi feita a 250 ° C com uma razão de separação de 5:1 a 15 ° C min⁻¹. Os espectros de massa foram identificados utilizando a biblioteca NIST 2002 e a maioria destes compostos foram identificados automaticamente pelo NIST software MS-Search.

A degradação dos poluentes orgânicos foi observada em função da área da base dos picos resultantes da análise, sendo medida a área da base do pico representando a solução contendo a concentração inicial e as áreas das bases dos picos referentes às soluções tratadas com cada eletrodo, após duas horas de eletrólise.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foram sintetizados eletrodos com composição de $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$, $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ e $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, a 500, 550 e 600 °C. A seguir estão apresentados os resultados alcançados na pesquisa desenvolvida, iniciando pela caracterização eletroquímica dos eletrodos seguida da oxidação eletroquímica dos orgânicos utilizando a técnica de voltametria cíclica. Posteriormente os eletrodos sintetizados previamente foram caracterizados fisicamente através de difratometria de raios x, importante para mostrar a composição de óxidos formada após a calcinação e a influencia da temperatura neste processo. Outra caracterização física realizada trata-se da microscopia eletrônica de varredura com ampliações em 5000× a fim de visualizar a morfologia da superfície dos ânodos.

5.1 - Síntese dos eletrodos

Cada eletrodo foi sintetizado seguindo a mesma metodologia, previamente citada neste trabalho. O suporte de titânio é lixado e após o pré-tratamento é pesado. As tabelas abaixo definem o ganho de massa por área para as composições $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$, $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ e $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, a 500, 550 e 600 °C, respectivamente.

Tabela 3- Ganho de massa (mg cm^{-2}) dos eletrodos sintetizados a 500 °C

Composição	1 ^a camada	2 ^a camada	3 ^a camada	4 ^a camada	5 ^a camada	6 ^a camada	7 ^a camada	8 ^a camada	9 ^a camada	10 ^a camada (1 h)
$(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}$	0,1	0,23	0,33	0,42	0,54	0,64	0,72	0,83	0,99	1,18
$(\text{CeO}_2)_{0,2}$	0,13	0,27	0,38	0,51	0,63	0,75	0,82	0,90	0,99	1,17
$(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}$	0,12	0,25	0,31	0,40	0,55	0,62	0,72	0,86	1,09	1,20
$(\text{SnO}_2)_{0,2}$	0,10	0,24	0,37	0,47	0,59	0,70	0,84	0,91	1,03	1,16
$(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}$	0,14	0,26	0,39	0,48	0,60	0,73	0,84	0,96	1,04	1,22
$(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$	0,13	0,27	0,38	0,45	0,57	0,71	0,83	0,90	1,02	1,19

Tabela 4 - Ganho de massa (mg cm^{-2}) dos eletrodos sintetizados a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Composição	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a camada
	camada	camada	camada	camada	camada	camada	camada	camada	camada	(1 h)
(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1}	0,12	0,22	0,34	0,43	0,56	0,64	0,73	0,85	1,01	1,19
(CeO ₂) _{0,2}	0,09	0,19	0,37	0,50	0,63	0,74	0,88	0,99	1,10	1,21
(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1}	0,10	0,24	0,34	0,41	0,58	0,63	0,76	0,89	1,09	1,19
(SnO ₂) _{0,2}	0,13	0,22	0,39	0,46	0,58	0,71	0,82	0,95	1,08	1,20
(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1}	0,09	0,23	0,38	0,48	0,56	0,69	0,81	0,94	1,08	1,19
(Sb ₂ O ₃) _{0,2}	0,11	0,25	0,35	0,44	0,59	0,70	0,82	0,92	1,04	1,17

Tabela 5 - Ganho de massa (mg cm^{-2}) dos eletrodos sintetizados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Composição	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a	10 ^a camada
	camada	camada	camada	camada	camada	camada	camada	camada	camada	(1 h)
(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1}	0,10	0,17	0,28	0,35	0,49	0,60	0,72	0,89	1,09	1,21
(CeO ₂) _{0,2}	0,09	0,18	0,34	0,48	0,60	0,76	0,85	0,99	1,09	1,19
(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1}	0,10	0,26	0,33	0,45	0,59	0,70	0,82	0,95	1,11	1,20
(SnO ₂) _{0,2}	0,10	0,20	0,35	0,49	0,59	0,73	0,80	0,95	1,06	1,16
(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1}	0,08	0,19	0,29	0,42	0,52	0,68	0,79	0,93	1,04	1,18
(Sb ₂ O ₃) _{0,2}	0,12	0,24	0,38	0,46	0,60	0,70	0,83	0,96	1,10	1,22

Observou-se uma uniformidade no ganho de massa que está intimamente ligada à elevada viscosidade do líquido iônico usado como meio de dissolução dos precursores metálicos, ou seja, durante cada recobrimento existe uma transferência uniforme dos precursores metálicos à superfície do eletrodo. O número de camadas está inversamente relacionado à concentração molar da solução precursora, ou seja, quanto maior for a concentração dos precursores metálicos menor será o número de camadas aplicadas na superfície do eletrodo. No entanto quando se aumenta a concentração dos cloretos metálicos, principalmente em relação ao cloreto de irídio (IrCl₃), aumenta-se também a dificuldade de dissolução dos mesmos no líquido iônico metlimidazol hidrogenosulfato. Isto está relacionado a dissolução dos cloretos no meio utilizado (WANG *et al.*, 2012;

HU *et al.*, 2008). A concentração utilizada neste trabalho foi de 0,5 M. O padrão manteve-se o mesmo para as três temperaturas.

5.2 – Caracterização eletroquímica

Foram caracterizados os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7} (\text{IrO}_2)_{0,1} (\text{CeO}_2)_{0,2}$; $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7} (\text{IrO}_2)_{0,1} (\text{SnO}_2)_{0,2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7} (\text{IrO}_2)_{0,1} (\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ sintetizados a 500, 550 e 600 °C com a finalidade de compará-los entre si analisando as cargas voltamétricas. Foram comparados os perfis voltamétricos entre eletrodos de mesma composição e temperaturas de calcinação diferentes, assim como foram comparados eletrodos sintetizados em uma mesma temperatura com diferentes composições. Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente utilizando o software GPES no LEN com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e foram efetuados três ciclos em cada eletrodo, sendo escolhido o terceiro ciclo de cada voltametria

A Figura 6 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ sintetizado pelo método líquido iônico e calcinado a uma temperatura de 500 °C no meio eletrolítico de $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Dois eletrodos nesta composição foram examinados.

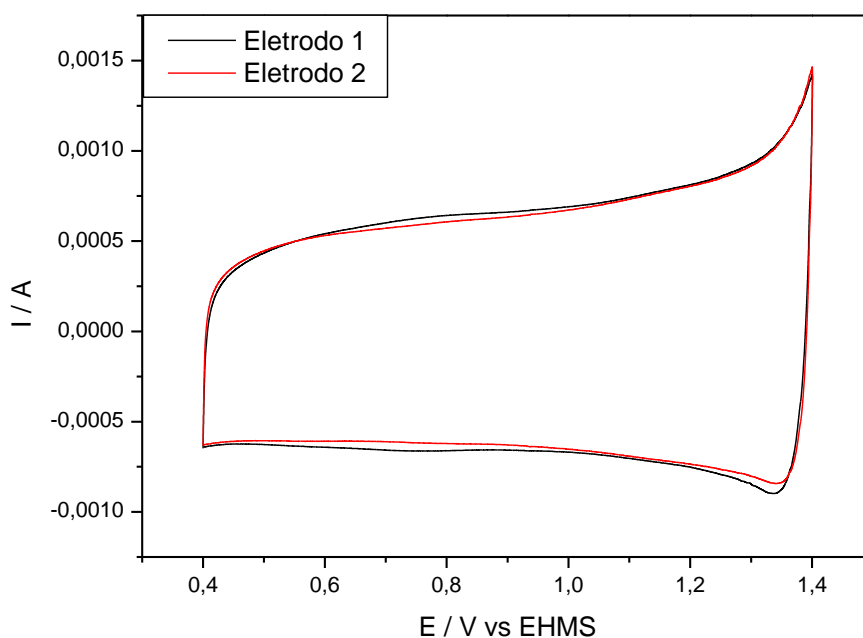


Figura 6 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7} (\text{IrO}_2)_{0,1} (\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Os valores de cargas voltametricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 6:

Tabela 6 - Carga voltametrica dos eletrodos de composição
Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(CeO₂)_{0,2}

Eletrodo	Carga (q)/mC
1	67,5
2	65,5

Observa-se, que não há uma diferença significativa entre os valores de área voltametrica, o que era de se esperar, pois os eletrodos foram sintetizados utilizando os mesmos parâmetros. O início da reação de desprendimento de oxigênio se dá aproximadamente no potencial de 1,25 V em ambos os eletrodos. Este perfil exibido no voltamograma cíclico acima é característico dos voltamogramas de ADE's que contêm os óxidos de rutênio e irídio misturados (MAMACA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2014).

A Figura 7 mostra os voltamogramas cíclicos do eletrodo composto por Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(SnO₂)_{0,2} sintetizado pelo método líquido iônico e calcinado a uma temperatura de 500 °C no meio eletrolítico de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Dois eletrodos nesta composição foram analisados.

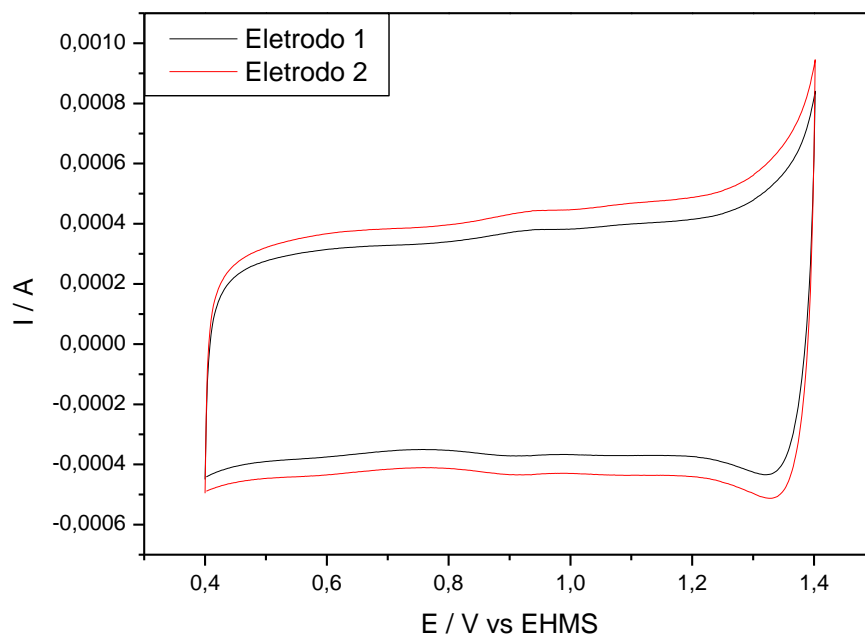
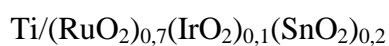


Figura 7 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 7:

Tabela 7 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição



Eletrodo	Carga (q)/mC
1	36,6
2	43

Observa-se, analogamente a figura anterior, que os voltamogramas mantêm perfis semelhantes onde há presença dos picos de oxidação em 0,65 V, atribuído a transição do Ru^{3+} para Ru^{4+} , e na região próxima a 1,25 V, que esta relacionado a transição do Ru^{4+} para Ru^{6+} (ANGELINETTA *et al.*, 1986; MAMACA *et al.*, 2012). A carga voltamétrica representa a soma das transições redox superficiais do estado sólido

além do carregamento da dupla camada elétrica, sendo que este último é responsável por uma pequena contribuição para a soma da corrente total dos ânodos. Dessa forma a integração do voltamograma cíclico pode ser tomada como uma medida que representa o número de sítios ativos do agente catalisador (RuO_2 , IrO_2 , CeO_2 , SnO_2 e Sb_2O_3) exposto à solução e, por consequência, a carga pode ser tomada como sendo proporcional à área superficial eletroquimicamente ativa desses ânodos. A carga é calculada integrando-se as curvas voltamétricas entre os potenciais de 0.4 e 1.4 V (TRASATTI *et al.*, 2000).

A Figura 8 mostra os voltamogramas cíclicos, no eletrólito de suporte de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, dos dois eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinados a uma temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

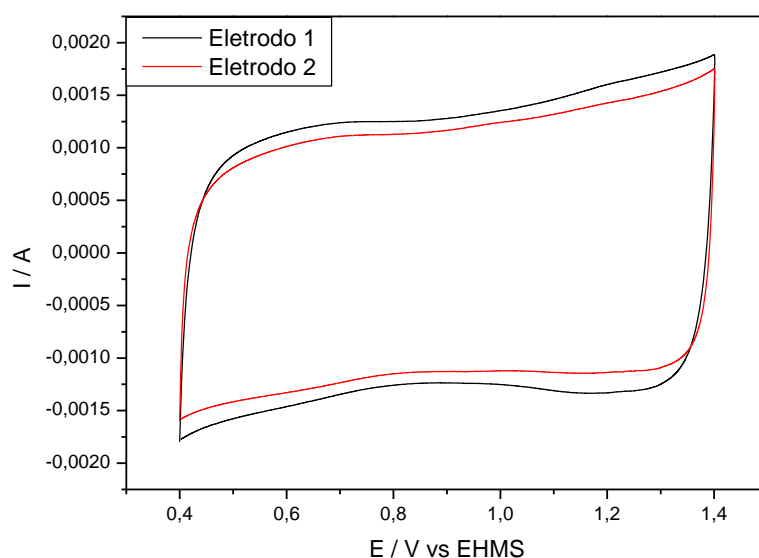


Figura 8- Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 8:

Tabela 8 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição



Eletrodo	Carga (q)/mC
1	129,0
2	116,5

Para a temperatura de calcinação de 500°C é possível notar que o eletrodo composto por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ apresenta uma área voltamétrica consideravelmente maior que as outras duas composições, chegando a um aumento de 50% e 75% para os eletrodos contendo óxido de Cério (CeO_2) e óxido de estanho (SnO_2), respectivamente. Este aumento está relacionado a presença de Sb_2O_3 , que atua como agente catalítico no filme formado. Forma-se um arranjo homogêneo sobre a anatase quando aplicamos antimônio nos sistemas catalíticos compostos com suporte de titânio. O antimônio preferencialmente migra para a superfície e exibe uma dupla função catalítica. Infere-se a partir da literatura que a adição deste metal leva ao isolamento local além de reduzir a acidez superficial (SPENGLER *et al.*, 2001). A Figura 9 ilustra bem este resultado, tendo em vista que para esta comparação foram escolhidos os eletrodos que possuíram maiores cargas anódicas. Calculando aos valores de carga voltamétrica, obtiveram-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 9.

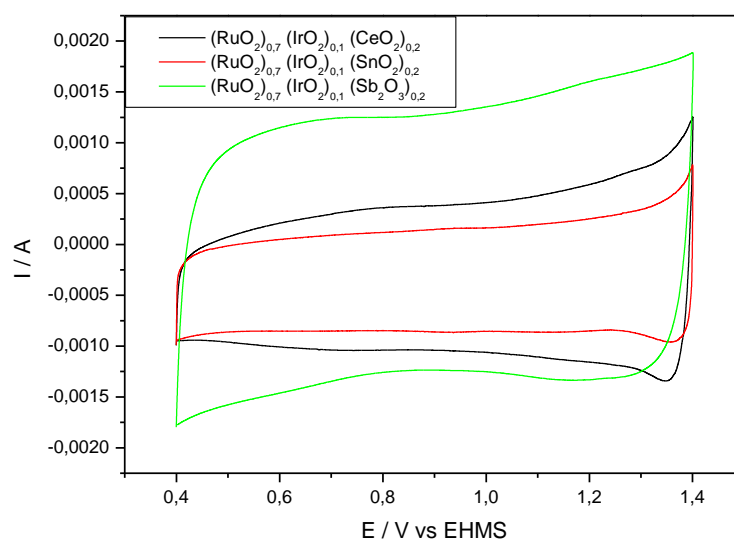


Figura 9 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos calcinados a 500°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Tabela 9 - valores de cargas voltamétricas em relação à cada composição para eletrodos calcinados a 500°C.

Composição	Carga (q)/mC
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	67,5
	65,5
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	36,6
	43,0
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	129,0
	116,15

Pelos valores pode-se observar que existe uma maior carga voltamétrica para os eletrodos contendo óxido de antimônio (Sb₂O₃) em sua composição o que está relacionado a uma maior área eletroativa (SPENGLER *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2012).

A seguir foi feita uma análise semelhante à anterior com eletrodos calcinados a 550°C.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(CeO₂)_{0,2} são mostrados na Figura 10 Os mesmos foram sintetizados pelo método do LI e calcinados a uma temperatura de 550 °C no meio eletrolítico de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Seguindo o padrão de síntese adotado na pesquisa foram confeccionados dois eletrodos para cada composição que foi calcinada nesta temperatura.

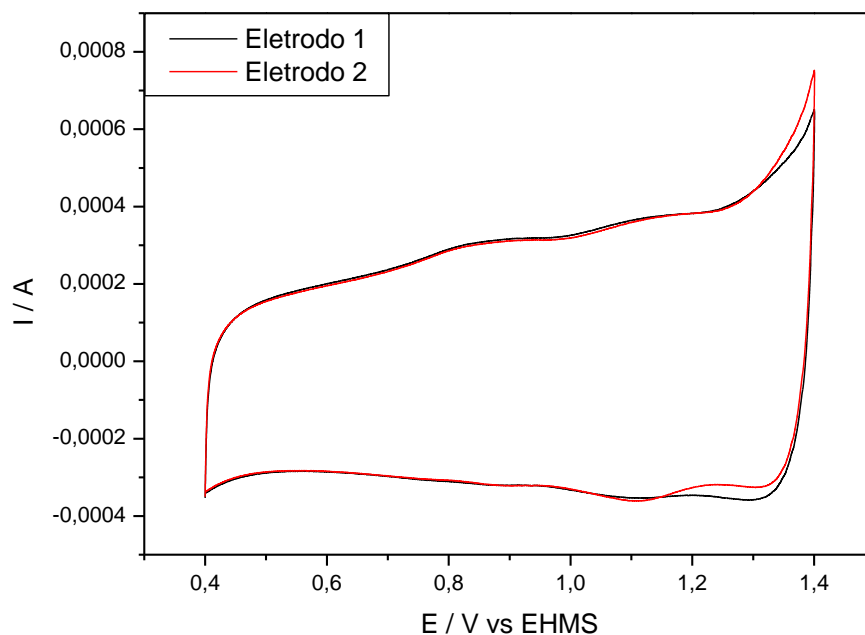
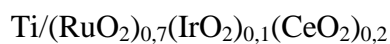


Figura 10 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

A Figura 10 mostra claramente a presença dos picos característicos de voltamogramas que contêm Ru e Ir. É possível observar dois pares redox que correspondem a transição de Ru (III)/ Ru (IV) e de Ru(IV)/ Ru (VI), na região entre 0,8 V e 1,25 V (MAMACA *et al.*, 2012). Os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 10.

Tabela 10 - Carga voltametrica dos eletrodos de composição



Eletrodo	Carga (q)/mC
1	30,4
2	30

Na Figura 11 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos a partir da análise de dois eletrodos compostos por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$, calcinados a uma

temperatura de 550 °C e sintetizados pelo método do LI. O meio eletrolítico utilizado na análise foi NaCl 0,1 mol L⁻¹.

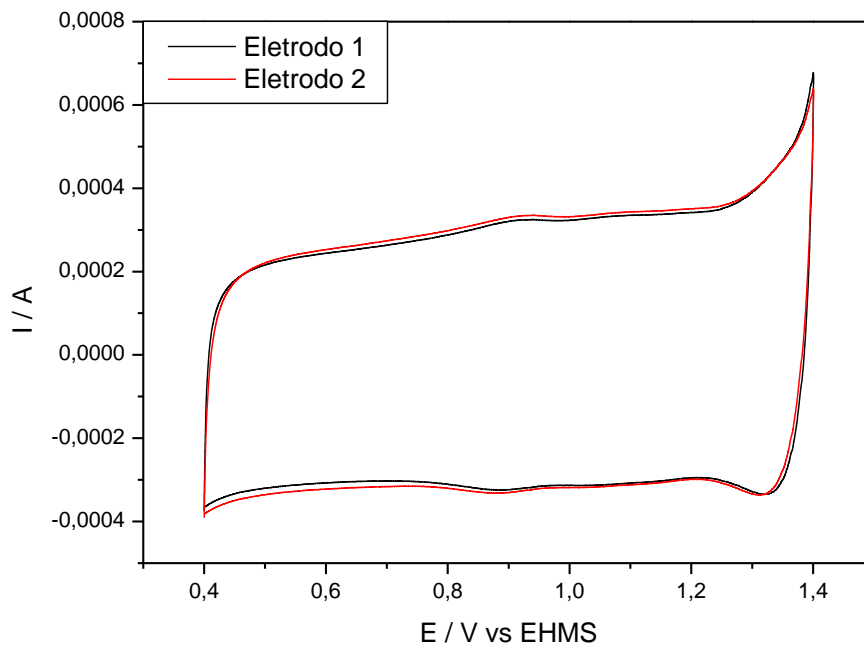


Figura 11 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(SnO₂)_{0,2} calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

É possível observar na Figura 11 a presença dos picos redox com as características de eletrodos de Ti/Ru Ir, representando a transição de Ru(III)/Ru(IV) e de Ru(IV)/Ru(VI) na região entre 0,8 V e 1,25 V (MAMACA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2014). Os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 11.

Tabela 11 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição

Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(SnO₂)_{0,2}

Eletrodo	Carga (q)/mC
1	30,2
2	30,8

Comparando os valores de cargas anódicas dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ percebe-se que não houve uma diferença significante entre os resultados obtidos. Isto está relacionado com a baixa estabilidade térmica do eletrodo que contém CeO_2 , o aumento da temperatura rompe a estrutura da camada de óxido, estes são menos estáveis. Isto está relacionado com o tamanho da partícula, consideravelmente menor, do eletrocatalisador, resultando numa textura menos densa (DE FARIA *et al.*, 1997). A seguir são mostrados pela Figura 12 voltamogramas cíclicos dos dois eletrodos compostos por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ sintetizados a uma temperatura de 550 °C no meio eletrolítico de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

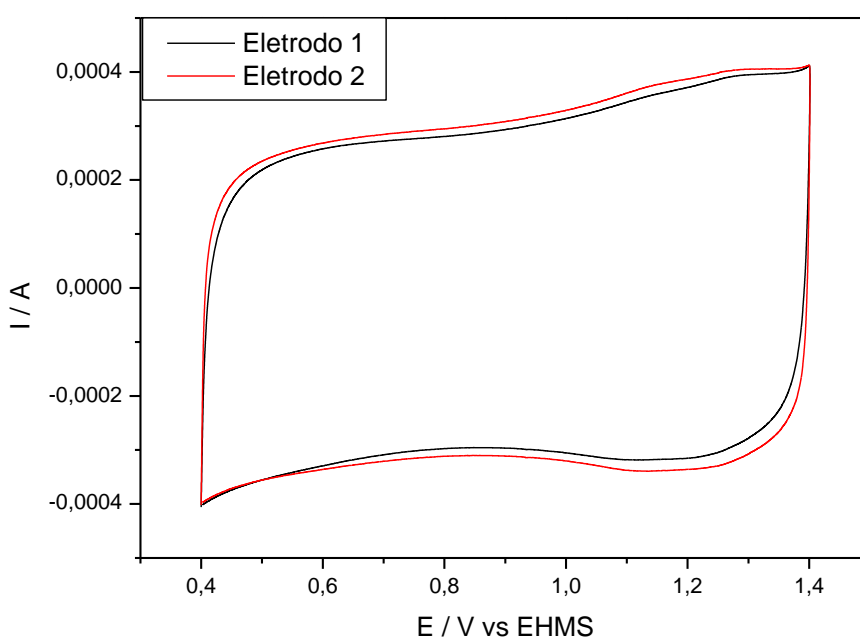


Figura 12 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

A Figura 12 exibe um perfil voltamétrico semelhante ao voltamograma cíclico do eletrodo de mesma composição, contendo óxido de antimônio (Sb_2O_3), porém com uma redução de 48 % em relação a carga anódica. A seguir têm-se os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição



Eletrodo	Carga (q)/mC
1	66
2	66,5

Observou-se nos eletrodos compostos por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinados a uma temperatura de 550°C , que as cargas voltamétricas foram cerca de 54% maior que os eletrodos que apresentam CeO_2 e SnO_2 em sua composição, seguindo a mesma tendência que os eletrodos de mesma composição sintetizados a 500°C , confirmando, para este tipo de caracterização, que os eletrodos que apresentam o óxido de antimônio (Sb_2O_3) em sua composição possuem maior área eletroativa. A Figura 13 demonstra os voltamogramas das três composições calcinados à temperatura de 550°C .

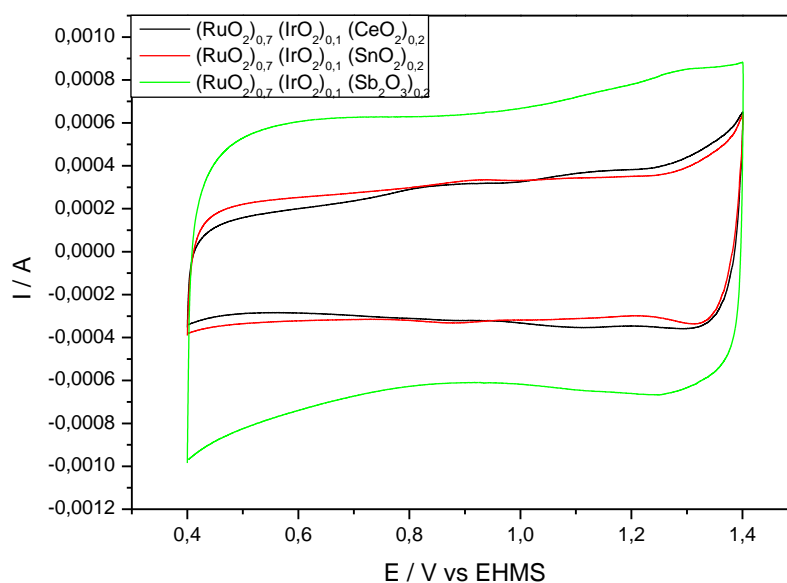


Figura 13 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos calcinados a 550°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Comparando em relação aos valores de carga voltamétrica, estabelece-se o seguinte resultado exposto na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de cargas voltamétricas em relação à cada composição para eletrodos calcinados a 550°C.

Composição	Carga (q)/mC
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	30,4 30
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	30,2 30,8
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	66 66,5

Observa-se, comparando os valores de carga presentes na Tabela 9 com os dados da Tabela 13, que quando se aumenta a temperatura de calcinação de 500° para 550°C há uma redução do valor da carga voltamétrica (q) pela metade, ou seja, em 500°C há mais formação de depósitos e assim uma maior área eletroativa.

Neste critério foram analisados os eletrodos nas três composições e calcinados a 600°C. A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para o par de eletrodos de Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(CeO₂)_{0,2} sintetizados pelo método do LI e calcinados a uma temperatura de 600 °C no meio eletrolítico de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

Os picos de transição característicos de eletrodos contendo RuO₂ estão presentes nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos sintetizados e calcinados a 600°C. É possível observar através da Figura 18 a presença de picos sutis e 0,65 V e em 1,15 V que representam a mudança de Ru(III)/Ru(IV) e de Ru(IV)/Ru(VI), respectivamente (MAMACA *et al.*, 2014). O deslocamento desses picos em relação aos eletrodos calcinados em temperaturas inferiores (500 e 550 °C) esta relacionada ao processo de sinterização e aumento dos cristais na superfície, diminuindo a região eletroativa do eletrodo (DUBAL *et al.*,2013; YOUSEFPOUR *et al.*, 2012)

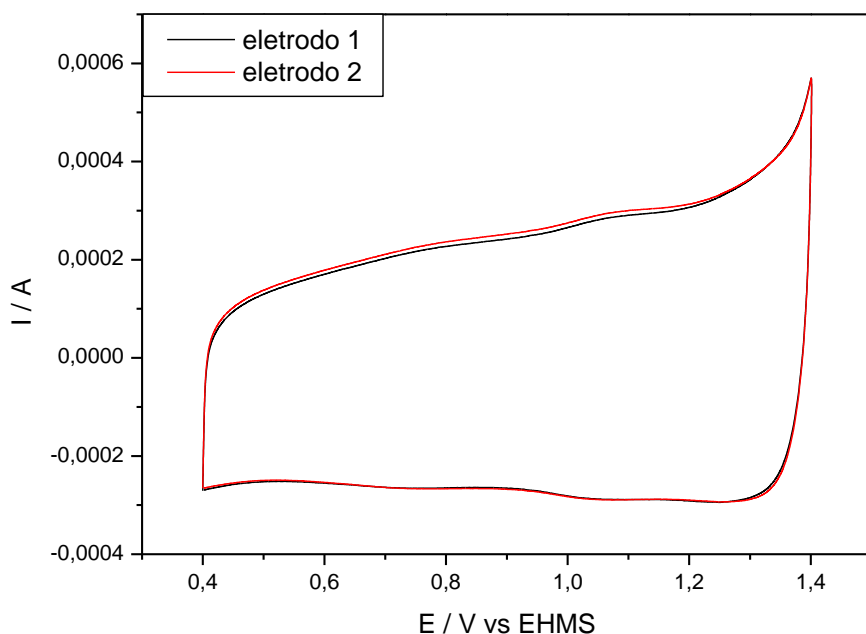


Figura 14 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 14. Observa-se que não há uma diferença significativa entre o eletrodo de mesma composição calcinado a 550°C .

Tabela 14 - Carga voltametrica dos eletrodos de composição



Eletrodo	Carga (q)/mC
1	25,3
2	25,7

Seguindo a seqüência de análises voltametricas, foram analisados os dois eletrodos que continham óxido de estanho em sua composição, sintetizado a partir do método do LI e calcinado a uma temperatura de 600°C . As análises foram realizadas em meio eletrolítico de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e são mostradas na Figura 15.

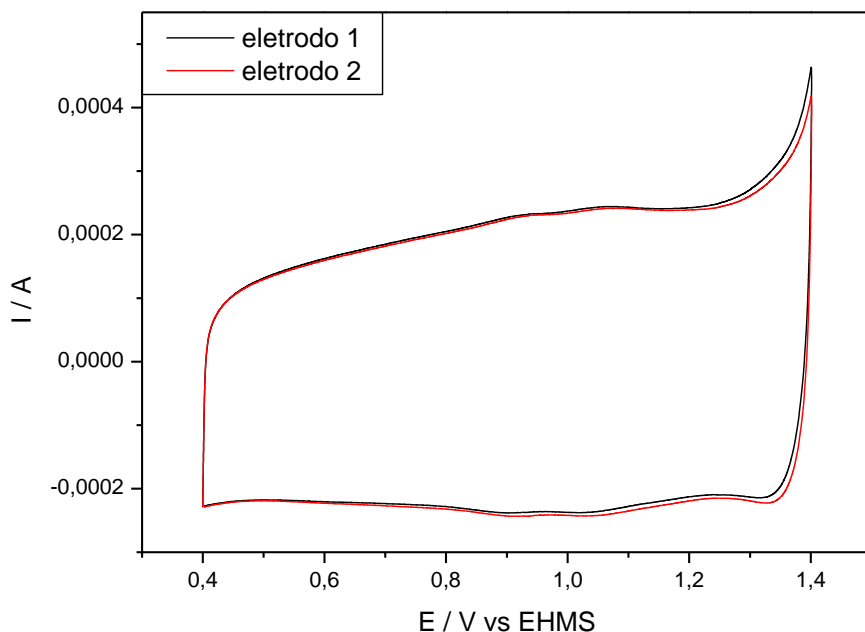


Figura 15 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Analogamente a todos os eletrodos sintetizados e caracterizados eletroquimicamente até aqui é possível notar a presença do par redox relacionado a transição do óxido de rutênio (RuO_2), reportada previamente. Não foi presente a formação de picos relacionados aos óxidos do conjunto MO_x (CeO_2 , SnO_2 , Sb_2O_3) devido a diferença de proporção em relação ao RuO_2 . Isto também é um indicativo de que os óxidos foram bem misturados entre si e estão homogeneamente distribuídos sobre a superfície eletroativa do eletrodo (WANG *et al.*, 2012). A seguir são exibidos na Tabela 15 os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo nesta composição.

Tabela 15 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$.

Eletrodo	Carga (q)/mC
1	21,4
2	21,5

Nota-se, quando comparamos os valores presentes nas Tabelas 14 e 15, que há uma redução menos expressiva da carga anódica quando aumentamos a temperatura de calcinação de 550°C para 600°C, atingindo uma redução de apenas 16% e 29% para os eletrodos contendo CeO₂ e SnO₂, respectivamente.

A seguir a Figura 16 mostram os dois voltamogramas cíclicos obtidos a partir do eletrodo de Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(Sb₂O₃)_{0,2} sintetizados pelo método do LI e calcinados a uma temperatura de 600 °C. As análises foram realizadas em meio eletrolítico de NaCl 0,1 mol L⁻¹.

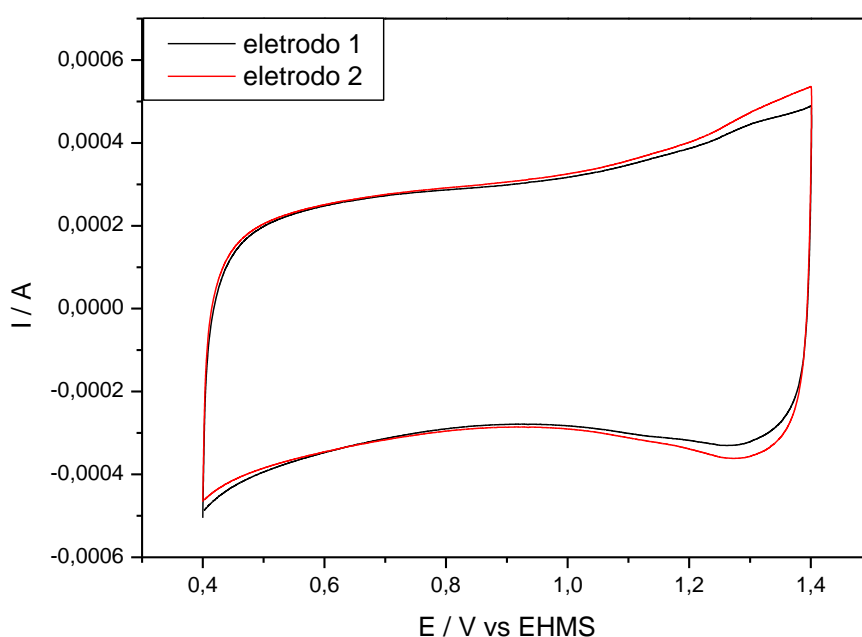


Figura 16 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/(RuO₂)_{0,7} (IrO₂)_{0,1} (Sb₂O₃)_{0,2} calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Os valores de cargas voltamétricas de cada eletrodo estão representados na Tabela 16.

Tabela 16 - Carga voltamétrica dos eletrodos de composição

Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(Sb₂O₃)_{0,2}.

Eletrodo	Carga (q)/mC
1	30,8
2	31,8

É possível observar a uniformidade dos voltamogramas calcinados a 600 °C, o que sugere uma boa formação de depósitos sobre a superfície dos eletrodos, o que já vinha sendo observado nos voltamogramas cíclicos dos eletrodos calcinados nas temperaturas de 500°C e 550°C, mostrados anteriormente. No entanto há uma redução de carga voltamétrica se comparados com eletrodos de mesma composição e calcinados a temperaturas mais baixas. Estes valores são cerca de 44% e 62,4% menores que os valores de cargas anódicas dos eletrodos calcinados a 550°C e 500°C, respectivamente. Isso pode ser explicado pela formação dos cristais nas temperaturas mais altas, ou seja, os grãos formados em temperaturas mais elevadas são maiores, reduzindo a área eletroativa da superfície do eletrodo (DUBAL *et al.*,2013; YOUSEFPOUR *et al.*, 2012). A Figura 17 ilustra a comparação dos eletrodos calcinados a 600°C.

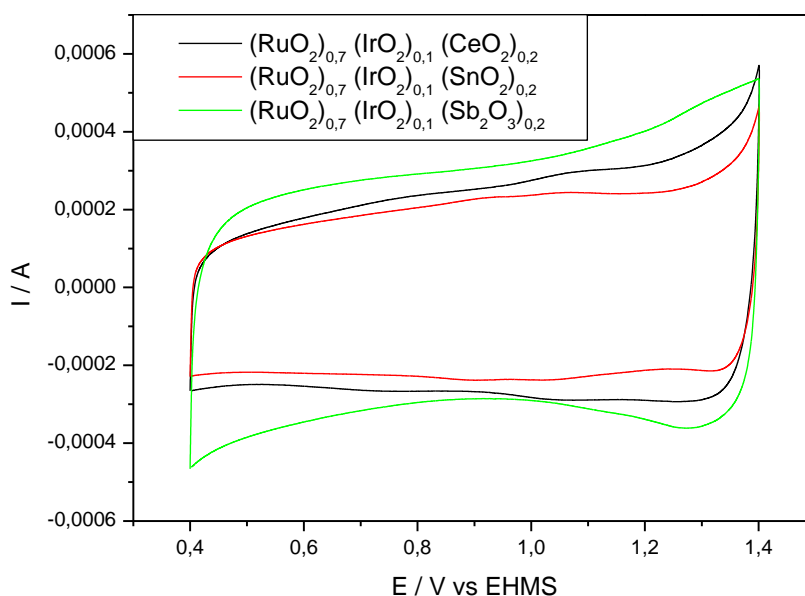


Figura 17 - Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos calcinados a 600°C na janela de potencial de 0.4 a 1.4 V.

Comparando em relação aos valores de carga voltamétrica, estabelece-se o seguinte resultado exposto na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores de cargas voltamétricas em relação à cada composição para eletrodos calcinados a 600°C.

Composição	Carga (q)/mC
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	25,3
	25,7
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	21,4
	21,5
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	30,8
	31,8

As Figuras 18, 19 e 20 demonstram os perfis voltamétricos para os eletrodos de composições Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(CeO₂)_{0,2}, Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(SnO₂)_{0,2} e Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(Sb₂O₃)_{0,2}, respectivamente. Desta vez foi feita uma análise de cada composição entre si, variando-se a temperatura de calcinação de cada eletrodo.

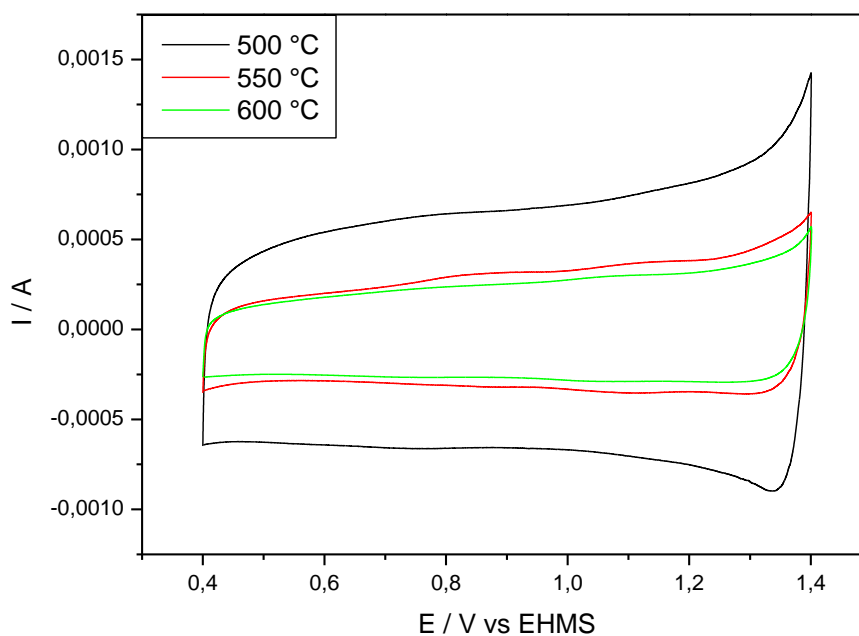


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo composto por Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(CeO₂)_{0,2} na janela de potencial de 0,4 a 1,4 V.

A Figura 18 mostra os perfis voltamétricos na janela de potencial de 0,4 a 1,4V para os eletrodos compostos por Ti/ $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$. É possível observar a redução de área voltamétrica quando se aumenta a temperatura de 500°C para 600°C, gradualmente. O pico formado no início da curva de redução (1,35 V) refere-se a redução do Cl (WANG *et al*, 2012).

A Figura 19 descreve os perfis voltamétricos para os eletrodos de composição Ti/ $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinados a 500, 550 e 600 °C. É possível observar um comportamento semelhante ao eletrodo anterior. Percebe-se a redução de área voltamétrica quando se aumenta a temperatura de calcinação.

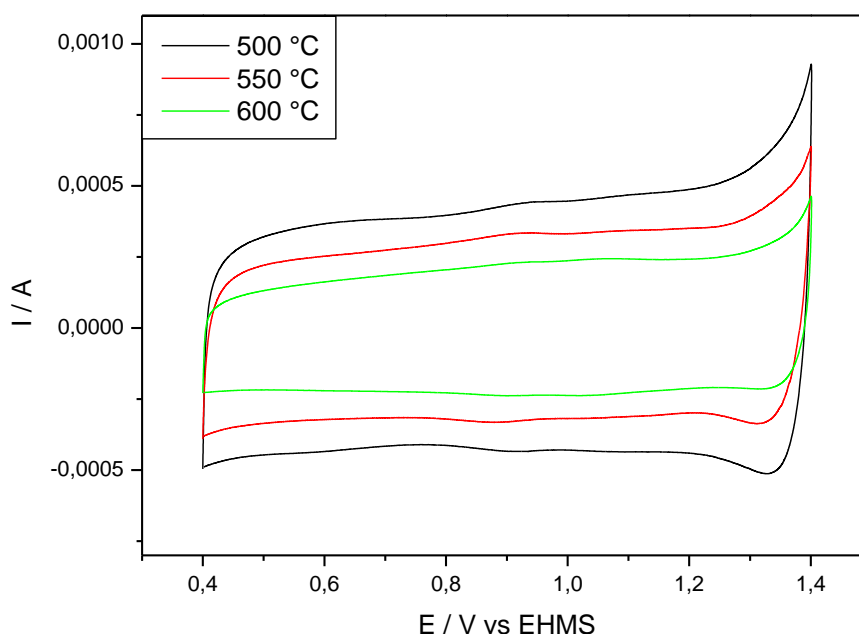


Figura 19 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo composto por Ti/ $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ na janela de potencial de 0,4 a 1,4 V.

A Figura 20 mostra os perfis voltamétricos dos eletrodos compostos por Ti/ $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ sendo possível comprovar a perda de área voltamétrica quando se aumenta a temperatura de calcinação. O aumento da área e da carga voltamétrica representa um acréscimo de área superficial ativa do eletrodo (CORNELL *et al*, 2003). Os valores de carga anódica sofrem uma redução significativa quando se variou a temperatura de calcinação de 500°C até 600°C. Está redução atingiu valores de

62,5% para os eletrodos compostos com CeO_2 ; 50% para os eletrodos contendo SnO_2 e 76% para os eletrodos compostos com Sb_2O_3 .

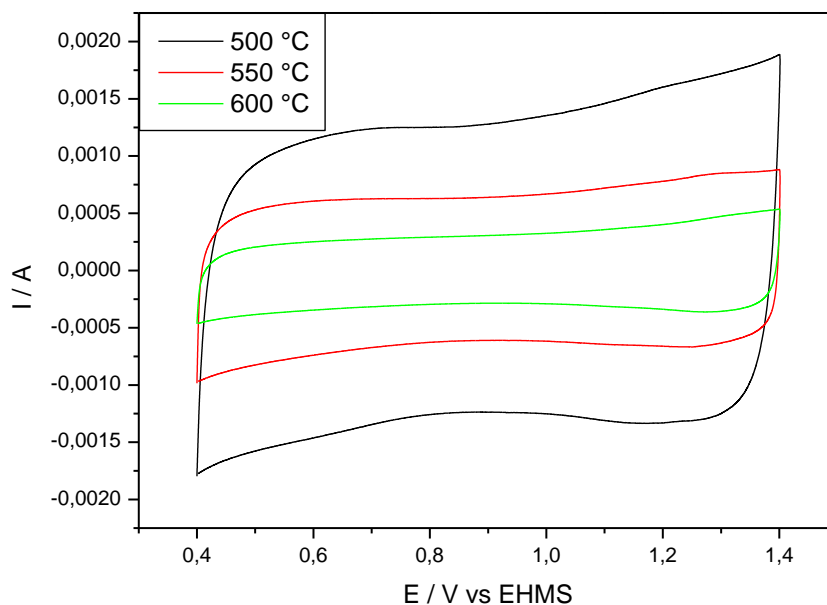


Figura 20 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo composto por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ na janela de potencial de 0,4 a 1,4 V.

Foram feitas análises voltamétricas para observar o comportamento dos eletrodos na presença e na ausência do poluente orgânico. Foi utilizada a velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e foram escolhidos os últimos ciclos num total de 5 ciclos para todas as análises. Este processo foi realizado apenas com o naftaleno por possuir uma molécula formada por dois anéis benzênicos. Com isso é possível relacionar as conclusões obtidas com as análises realizadas no naftaleno para o benzeno.

A Figura 21 mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$, calcinado a 500 °C , na presença e ausência do Naftaleno.

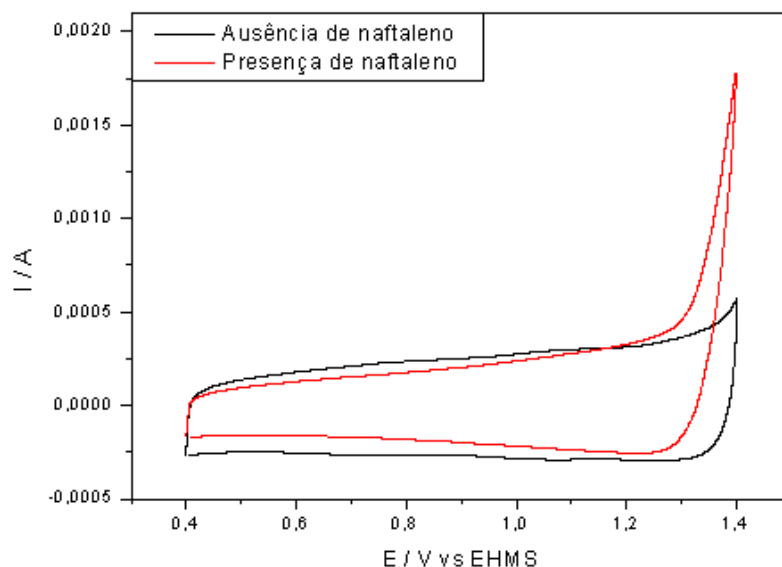


Figura 21 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 500°C .

Nota-se na Figura 21 que há um deslocamento no início da reação de desprendimento de oxigênio (O_2) para valores mais negativos, indicando que uma parte do poluente orgânico foi adsorvida pela superfície do eletrodo (SOUZA *et al*, 2003), no entanto nenhum outro sinal do poluente pode ser notado, o que significa que a reação de oxidação do naftaleno pelo eletrodo acontecerá na região de potencial de desprendimento de oxigênio (MIWA *et al*, 2006).

Os valores de carga voltamétrica expressos na Tabela 18 demonstram que houve processo de adsorção do poluente orgânico na superfície do eletrodo sintetizado, devido à diminuição no valor da carga voltamétrica do eletrodo na presença do naftaleno.

Tabela 18 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinado a 500°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	67,5
Presença	53,8

A mesma análise foi feita para os eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ para as temperaturas de calcinação de 550 e 600°C, além dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, calcinados a 500, 550 e a 600 °C, na presença e ausência do naftaleno. A Figura 22 mostra os voltamogramas do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$, calcinado a 500°C, na presença e ausência do naftaleno.

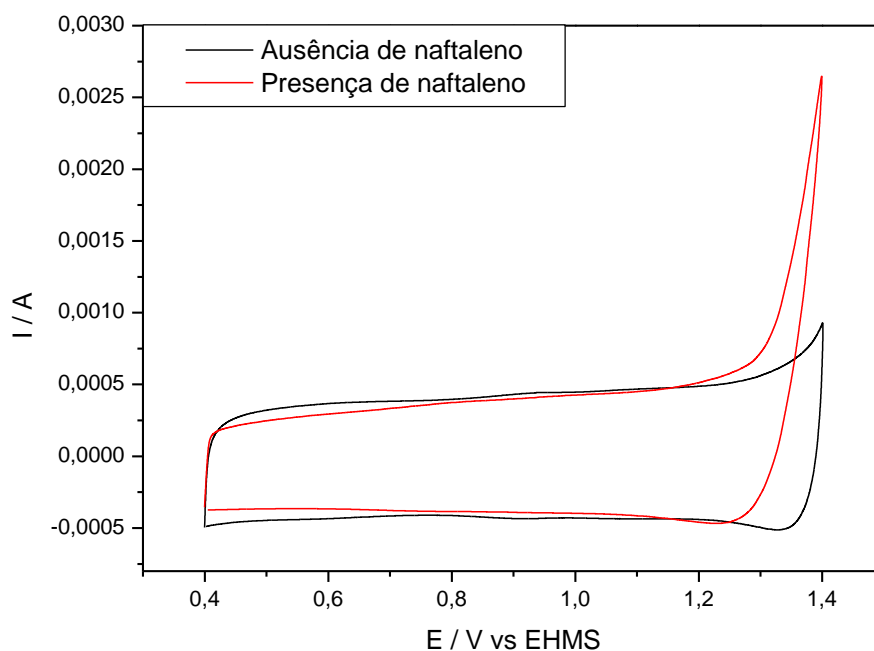


Figura 22 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 500°C.

Observa-se através da Figura 22 a variação de área voltamétrica na ausência e presença de naftaleno, indicando que houve adsorção do poluente na superfície eletroativa do eletrodo. Nota-se também que a reação de desprendimento de oxigênio se dá em potenciais menores na presença do naftaleno (MIWA *et al.*, 2006).

A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ é exposta na Tabela 19:

Tabela 19: Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinado a 500°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	43,0
Presença	32,5

Quantificando os resultados obtidos a partir das voltametrias cíclicas é possível observar uma sutil redução de carga anódica, representando adsorção do naftaleno na superfície do eletrodo.

A Figura 23 mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, calcinado a 500°C , na presença e ausência do naftaleno.

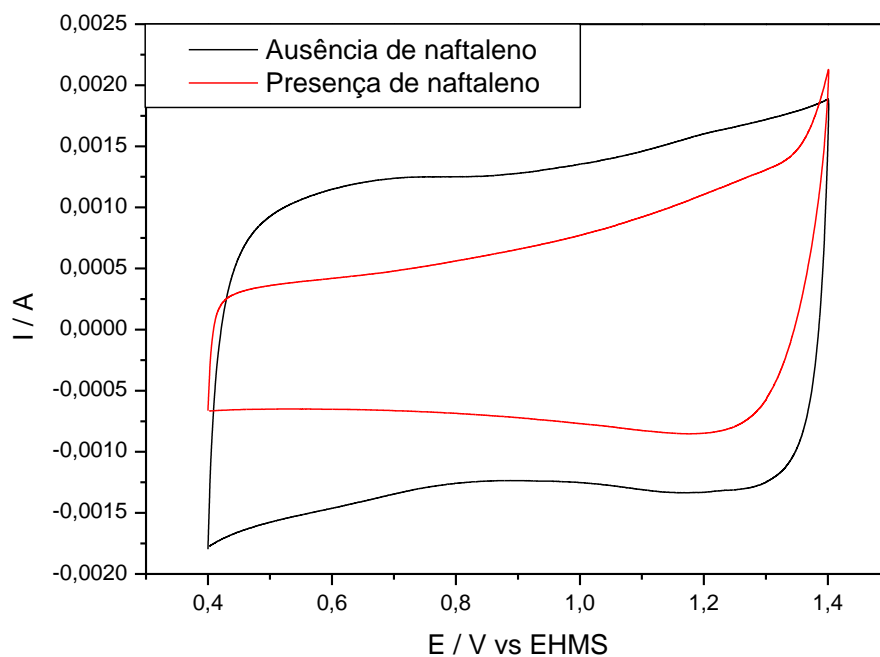


Figura 23 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 500°C .

Através da redução de área voltamétrica, observada na Figura 23, podemos concluir que houve adsorção do poluente orgânico na superfície eletroativa do eletrodo, no entanto, observa-se, para os eletrodos calcinados a 500°C , uma redução mais

acentuada no teste realizado com o eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ em relação aos resultados obtidos com os eletrodos contendo CeO_2 e SnO_2 . A redução na presença do naftaleno com o eletrodo contendo óxido de antimônio (Sb_2O_3) chega a 28% enquanto que para os eletrodos de contêm os óxidos de cério (CeO_2) e de estanho (SnO_2) apresentam valores de redução de 20% e 24%. Isto esta relacionado à atividade electrocatalítica do antimônio quando misturado ao óxido de rutênio e depositados sobre um suporte de titânio. Os átomos de antimônio (Sb) se deslocam para a superfície mais externa no filme permitindo uma atividade seletiva na adsorção do naftaleno (WANG *et al.*, 2012). A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ é exposta na Tabela 20.

Tabela 2019 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinado a 500°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	129
Presença	93,2

É possível observar uma redução de carga uniforme nos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ justificando adsorção do poluente orgânico na superfície do filme fino. Por sua vez o eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ apresenta uma redução mais acentuada, podendo ser explicada pela atividade catalítica do óxido formado (Sb_2O_3) na superfície do eletrodo (CHEN, *et al.*, 2001). As Figuras 24, 25 e 26 mostram os voltamogramas dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, respectivamente, calcinados a 550°C , na presença e ausência do naftaleno.

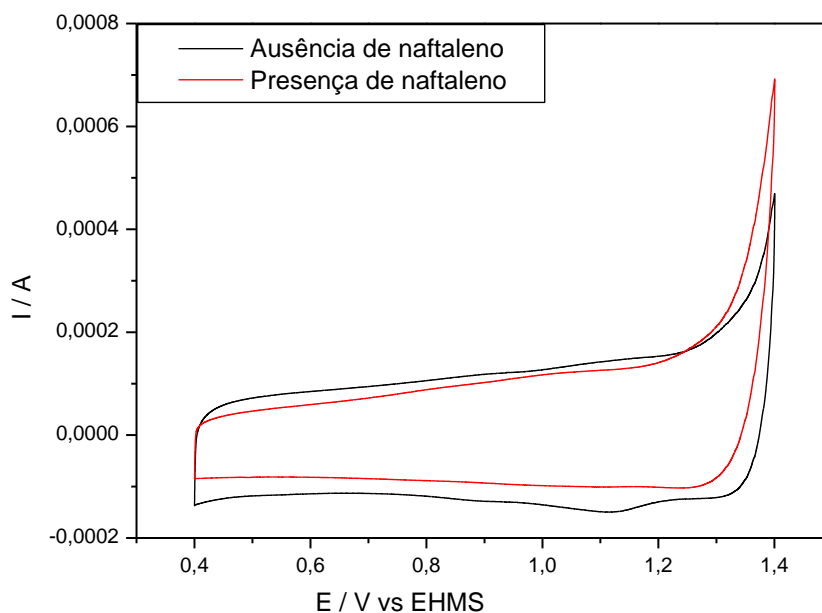


Figura 24 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 550°C .

Nota-se também nos voltamogramas cíclicos obtidos a partir da análise na presença e ausência do poluente que durante a análise apenas com o eletrólito suporte de NaCl $0,1$ M, estão presentes os picos redox representando as transições do Ru. Entretanto quando o processo é realizado com a adição do poluente há o desaparecimento desses picos de transição, simbolizando que houve oxidação do poluente na superfície eletroativa do eletrodo (SANTOS *et al.*, 2013).

A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ é exposta na Tabela 21. A Figura 25 mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$, calcinado a 550°C , na presença e ausência do naftaleno.

Tabela 201 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinado a 550°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	30,0
Presença	22,4

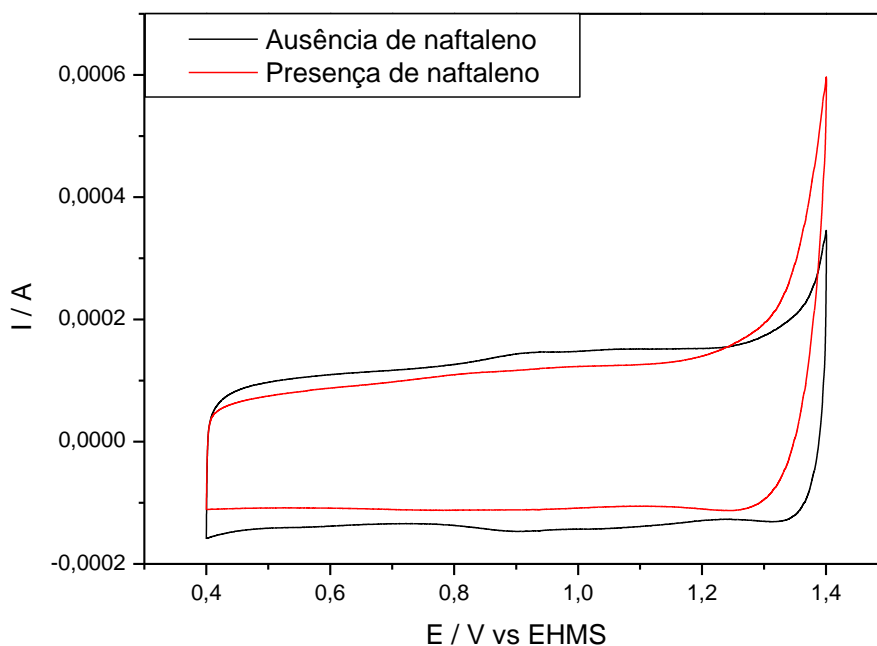


Figura 25 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 550°C .

Analogamente a análise realizada anteriormente, é possível observar na Figura 25 a presença dos picos redox atribuídos à transição do Ru presente no filme depositado sobre o eletrodo. Novamente quando se realizou a análise na presença do naftaleno estes picos desaparecem, indicando que houve adsorção do poluente sobre a superfície eletroativa do eletrodo composto por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ (MIWA *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2013).

A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ é exposta na Tabela 22. A Figura 26 mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, calcinado a 550°C na presença e ausência do naftaleno.

Tabela 212 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinado a 550°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	30,2
Presença	23,6

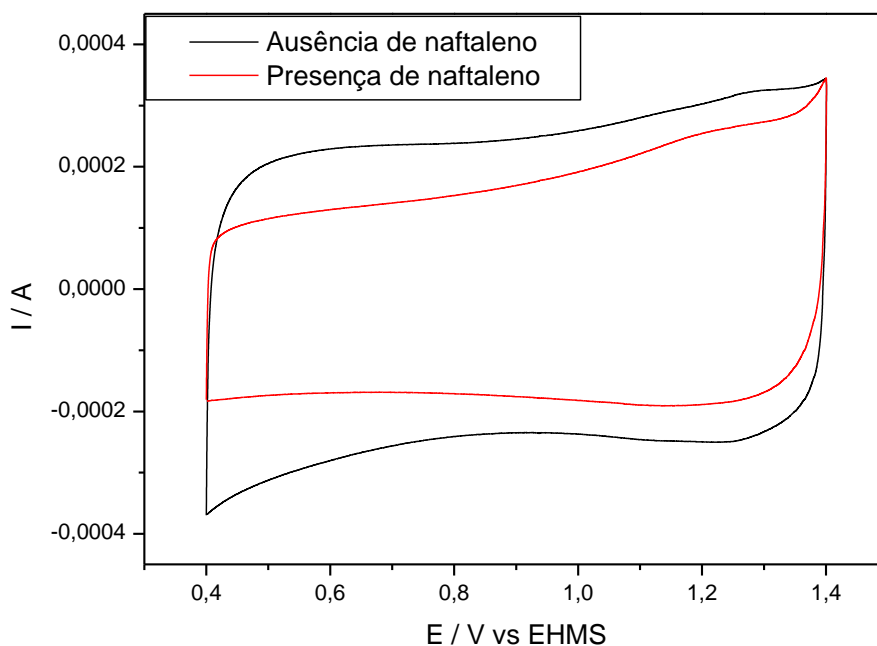


Figura 26 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 550°C .

A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ é mostrada na Tabela 23.

Tabela 223 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinado a 550°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	66
Presença	50,5

Analogamente aos eletrodos calcinados a 500°C , foi possível observar um decréscimo na carga em todos os eletrodos calcinados a 550°C , expressa pela redução de área voltamétrica, na presença do naftaleno, sugerindo que houve adsorção do poluente orgânico na superfície dos eletrodos. Entretanto a redução de carga se torna

menos acentuada, se comparada com a dos eletrodos calcinados a 500°C. Isto está ligado à formação dos arranjos cristalinos, observados por DRX, formados a partir da calcinação (YOUSEFPOUR et al., 2012; DUBAL et al., 2013). A Figura 27 mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$, calcinado a 600°C, na presença e ausência do Naftaleno.

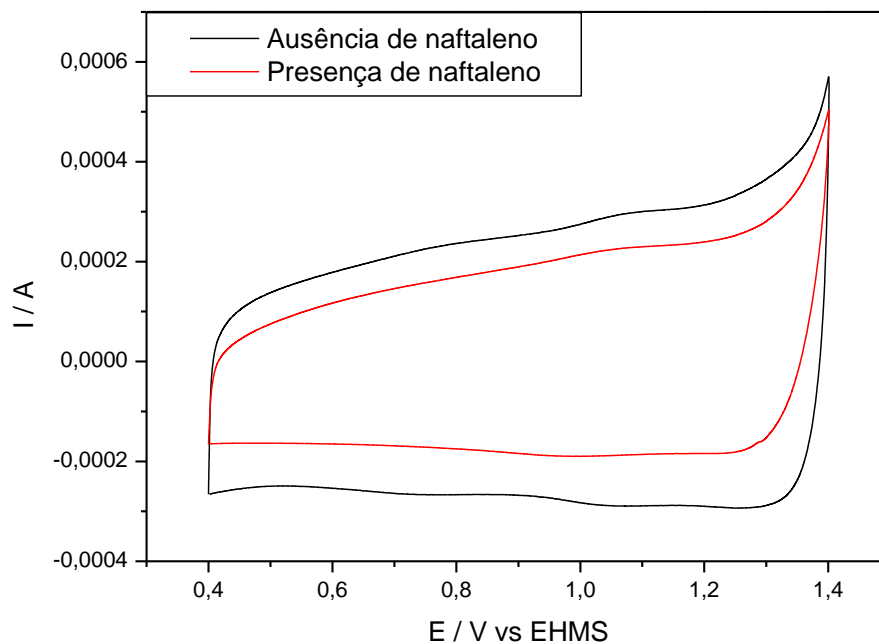


Figura 27 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ na presença e ausência do naftaleno, calcinado a 600°C.

A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ é exposta na Tabela 24.

Tabela 234 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinado a 600°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	24,3
Presença	18,5

A Figura 28 mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$, calcinado a 600°C , na presença e ausência do naftaleno.

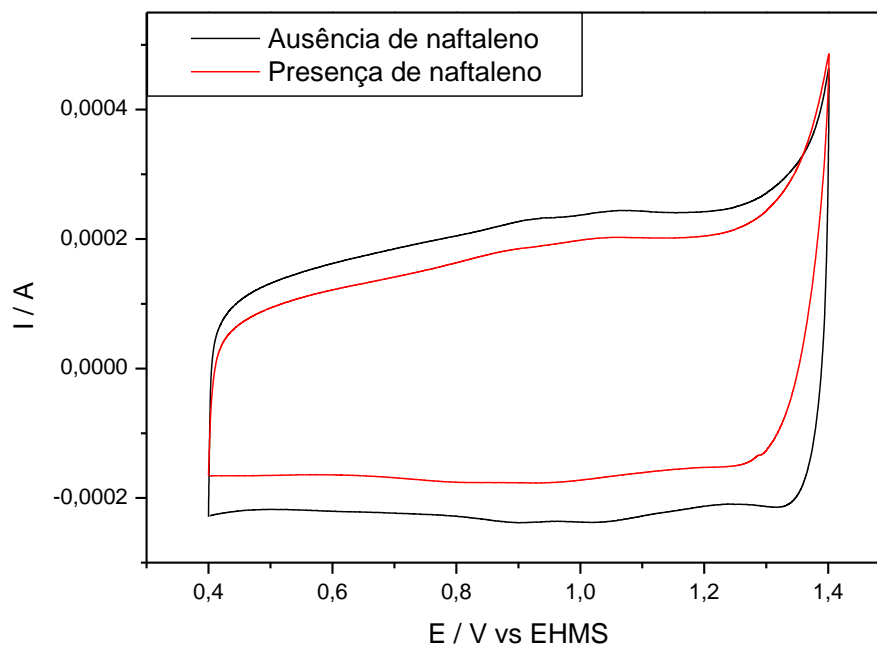


Figura 28 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ na presença e ausência do Naftaleno, calcinado a 600°C .

A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ é exposta na Tabela 25.

Tabela 245 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ calcinado a 600°C na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	21,5
Presença	16,6

A Figura 29 mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, calcinado a 600°C , na presença e ausência do naftaleno.

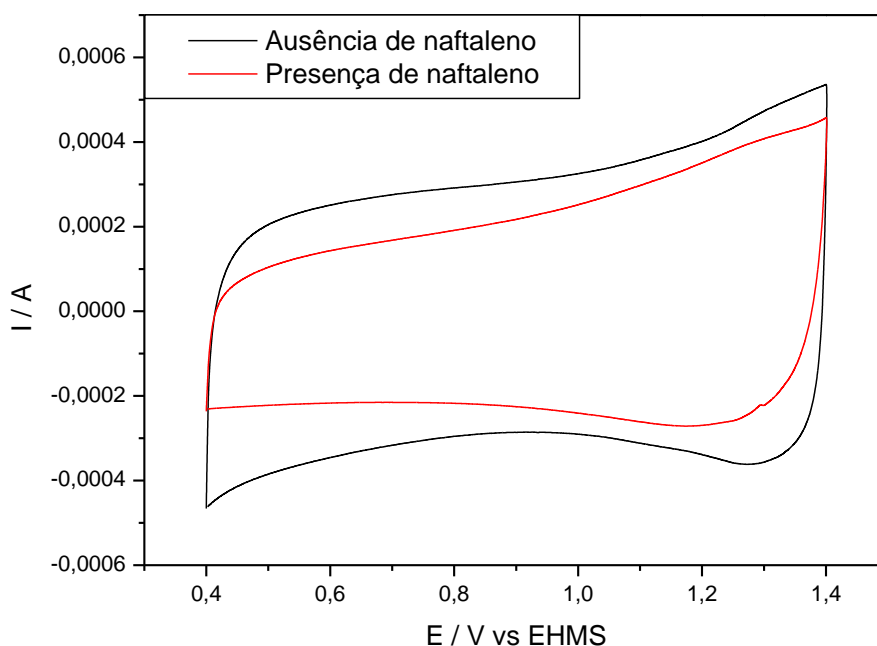


Figura 29 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ na presença e ausência do Naftaleno, calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir da análise das Figuras 27, 28 e 29 podemos concluir que as perdas de carga anódica foram uniformes em todos os eletrodos sintetizados, no entanto se comparados em relação à composição em que são formados, os eletrodos que contêm óxido de antimônio em sua composição apresentam maiores perdas de carga anódica nesta análise, sendo os valores de perda de carga menores 28%, 25% e 26% em relação às temperaturas de calcinação de $500\text{ }^\circ\text{C}$, $550\text{ }^\circ\text{C}$ e $600\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Já os eletrodos contendo óxidos de cério (CeO_2) e estanho (SnO_2) exibem uma perda de carga em torno de 20~24% em todas as temperaturas de calcinação analisadas. Isto está relacionado à atividade catalítica proporcionada pela presença do óxido de antimônio (WANG *et al.*, 2007; HU *et al.*, 2011 ; WANG *et al.*, 2012)

A variação de carga na ausência e presença de naftaleno para o eletrodo contendo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ é mostrada na Tabela 26.

Tabela 256 - Carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ na ausência e presença de naftaleno.

Carga (q)/mC	
Ausência	31,8
Presença	23,5

É possível analisar a variação entre as cargas de todos os eletrodos e concluir que houve interação entre o poluente orgânico utilizado e as composições de filmes sintetizados. Observa-se então que a adição do naftaleno provoca um decréscimo 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).

5.3 Caracterização Física

5.3.1 Caracterização por DRX

Foram realizadas caracterizações por difratometria de raios X com o objetivo de detectar as fases cristalinas que compõem os eletrodos, sendo elas o substrato de titânio e os óxidos metálicos de rutênio (RuO_2), irídio (IrO_2), cério (CeO_2), estanho (SnO_2) e antimônio (Sb_2O_3) formados a partir da calcinação..

A Figura 30 mostra o DRX para os eletrodos compostos por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $550\text{ }^\circ\text{C}$ (b) e $600\text{ }^\circ\text{C}$ (c).

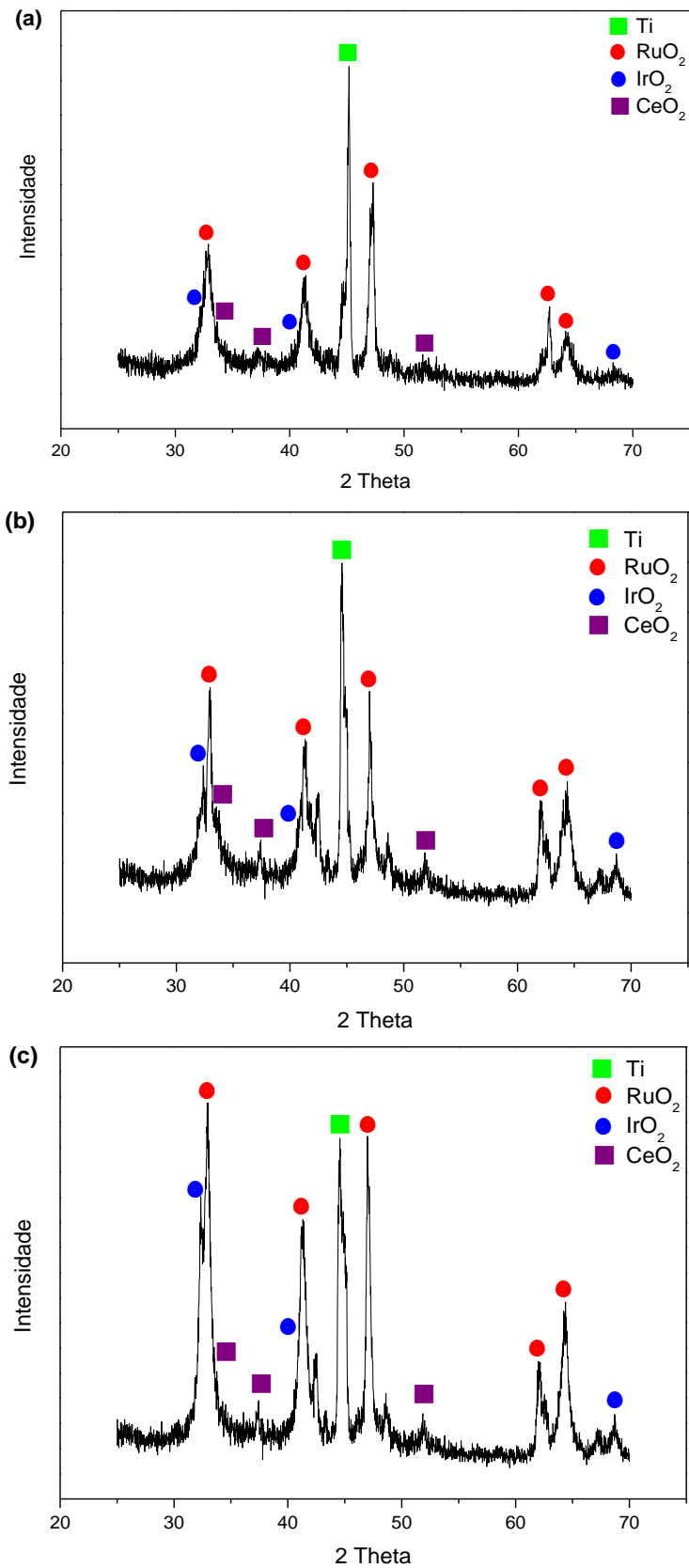


Figura 30 - Padrões de difração de raios X obtido dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ sintetizados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c)

Comparando os picos obtidos no difratograma com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), determinou-se a formação de óxidos de rutênio, irídio e cério, durante a decomposição térmica a 500 °C (Figura 5.25). O óxido de rutênio apresentou um arranjo cristalino tetragonal (JCPDS - 040-1290), o óxido de irídio apresentou arranjo cristalino tetragonal (JCPDS - 015-0870) e o óxido de cério apresentou arranjo cristalino cúbico (JCPDS - 078-0694). Neste difratograma observa-se também a presença de Ti metálico com arranjo cristalino cúbico (JCPDS - 44-1288) referente ao substrato, cujos picos apresentam intensidades maiores. Os picos de óxidos de irídio e cério apresentam menor intensidade devido as suas baixas proporções na mistura ternária.

É possível observar um aumento na intensidade dos picos, simbolizando que houve uma formação de cristais com grãos maiores que àqueles calcinados a 500 °C. Relacionando com a carga calculada previamente (seção 5.2) é possível atribuir uma relação inversamente proporcional onde quanto maiores os cristais formados a partir da calcinação, menores são as cargas geradas nos eletrodos compostos com os óxidos selecionados. Desse modo, para os óxidos formados a partir de decomposição térmica de cloretos, quanto maior for a temperatura de calcinação, maiores serão os grãos formados na superfície do eletrodo (DUBAL *et al.*, 2013). Comparando a intensidade do pico do Ti metálico com os demais picos dos óxidos formados, é possível observar um aumento considerável na intensidade dos mesmos, confirmando que houve um acréscimo no tamanho dos grãos formados a partir da calcinação dos cloretos metálicos a 600°C (PRAMAURO *et al.*, 1998; DUBAL *et al.*, 2013). A Figura 31 mostra os difratogramas de raios X para os eletrodos compostos por Ti/ (RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(SnO₂)_{0,2} calcinados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c).

Seguindo os mesmos padrões de classificação JCPDS, obtiveram-se pela Figura 31 os óxidos de rutênio com arranjo cristalino tetragonal (JCPDS - 040-1290), o óxido de irídio com arranjo cristalino tetragonal (JCPDS - 015-0870) e o óxido de estanho com um arranjo cristalino tetragonal na forma de cassiterita (JCPDS - 041-1445). Observa-se também a presença do Ti metálico com arranjo cristalino cúbico (JCPDS - 44-1288) referente ao substrato. Observam-se o crescimento dos picos que representam os óxidos metálicos presentes no filme fino, demonstrando dessa maneira, a relação entre a temperatura de calcinação do eletrodo e o plano cristalográfico formado na superfície do mesmo.

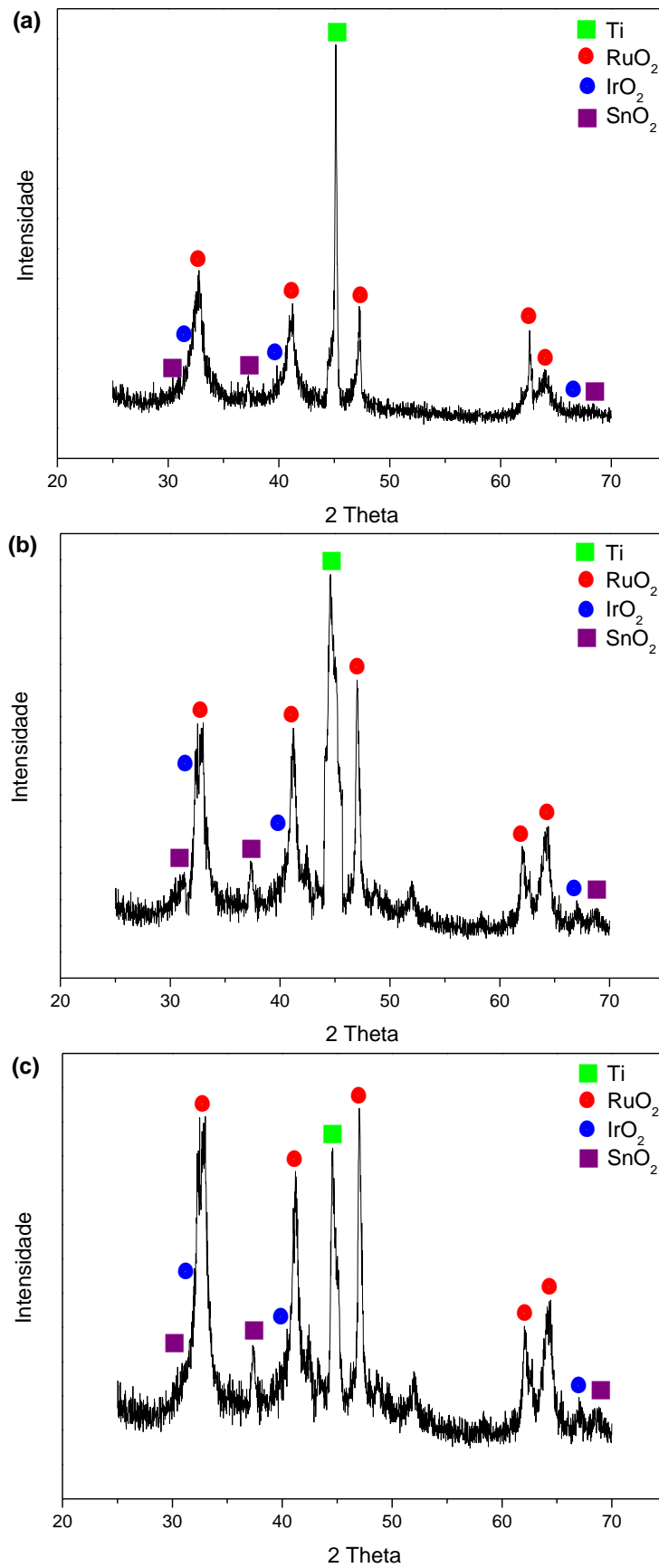
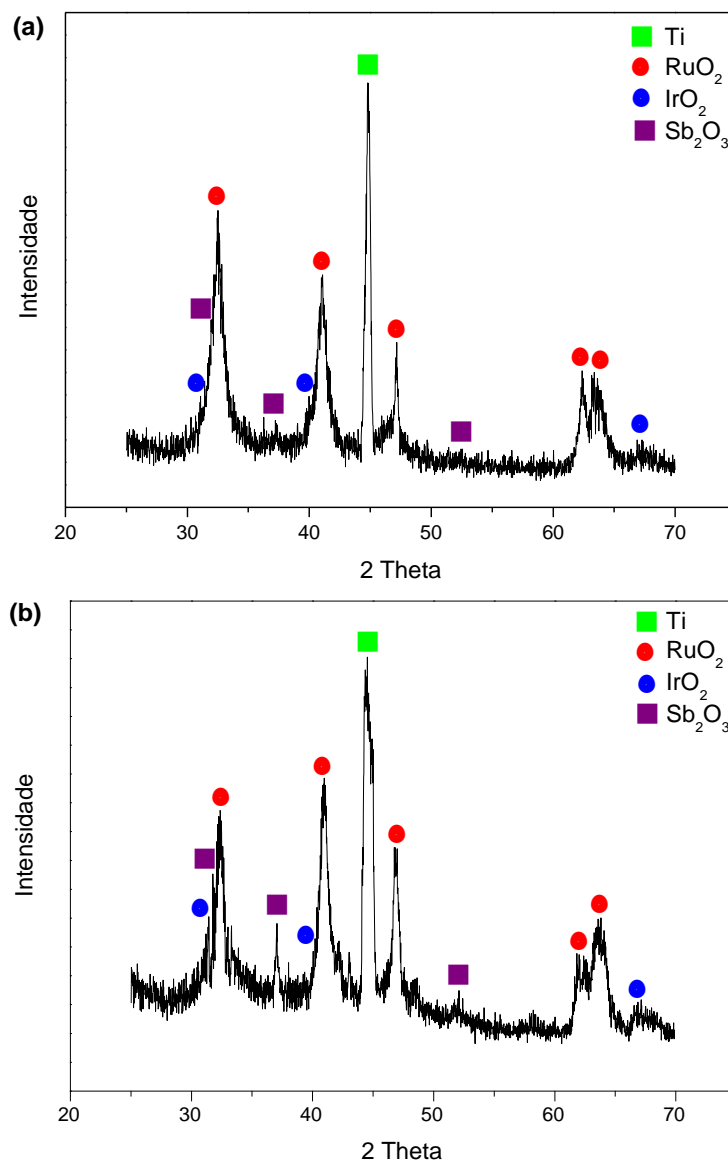


Figura 31 - Difratoograma de raios X obtido dos eletrodos de Ti/
 $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ sintetizados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c)

Observou-se, também, a formação dos óxidos de rutênio, com um arranjo cristalino tetragonal (JCPDS - 040-1290), de Irídio com arranjo cristalino tetragonal (JCPDS — 015-0870) e do óxido de Antimônio, com um arranjo cristalino cúbico na forma de Senarmonita (JCPDS - 072-1334). Também foi possível observar a presença do Ti metálico (JCPDS - 44-1288) do substrato. Fica evidente na Figura 32 o aumento dos picos dos óxidos gerados a partir da calcinação de cloretos, principalmente aqueles que se encontram em maior concentração como o óxido de rutênio (RuO_2).

As análises de difratometria de raios X também foram realizadas nos eletrodos calcinados a 550 e 600°C com o objetivo de estudar o efeito da temperatura de calcinação na formação dos óxidos metálicos e no seu arranjo cristalino, comparando-os com aqueles que foram preparados a 500°C. A Figura 32 mostra o difratogramas de raios X para os eletrodos compostos por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinados a 500°C (a), 550°C (b) e 600°C (c).



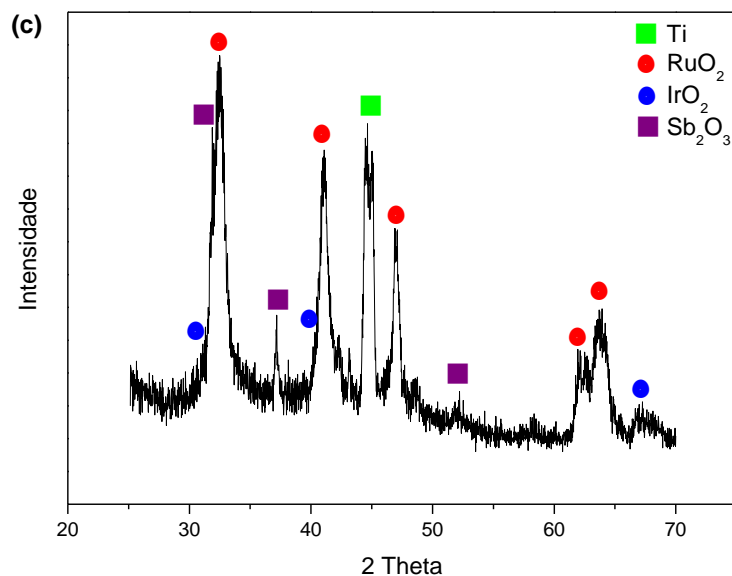


Figura 32 - Difratoograma de raios X obtido dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ sintetizados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c)

Após a análise dos difratogramas dos eletrodos calcinados a 600 °C se torna evidente o aumento considerável dos picos referentes aos óxidos metálicos escolhidos neste trabalho, principalmente o óxido de rutênio, que se apresenta em maior concentração na mistura ternária. A influência deste processo está intimamente ligada ao processo de degradação, pois é na superfície do eletrodo, onde está localizado o filme fino, que a reação de eletro degradação ocorrerá.

5.3.2 Caracterização por MEV

Medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o objetivo de detectar a formação do filme e observar a morfologia na superfície do eletrodo. A partir destas imagens podemos confirmar a formação dos grãos, ou cristais, dos óxidos formados na superfície, que se tornaram evidentes previamente através dos resultados de DRX. As imagens foram ampliadas em 500× (1) e 2000× (2) em um microscópio MEV SSX 550 Shimadzu, com o objetivo de observar de maneira mais nítida a superfície do eletrodo. A Figura 33 mostra micrografias dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ sintetizados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 500 °C (A) e 600 °C (B).

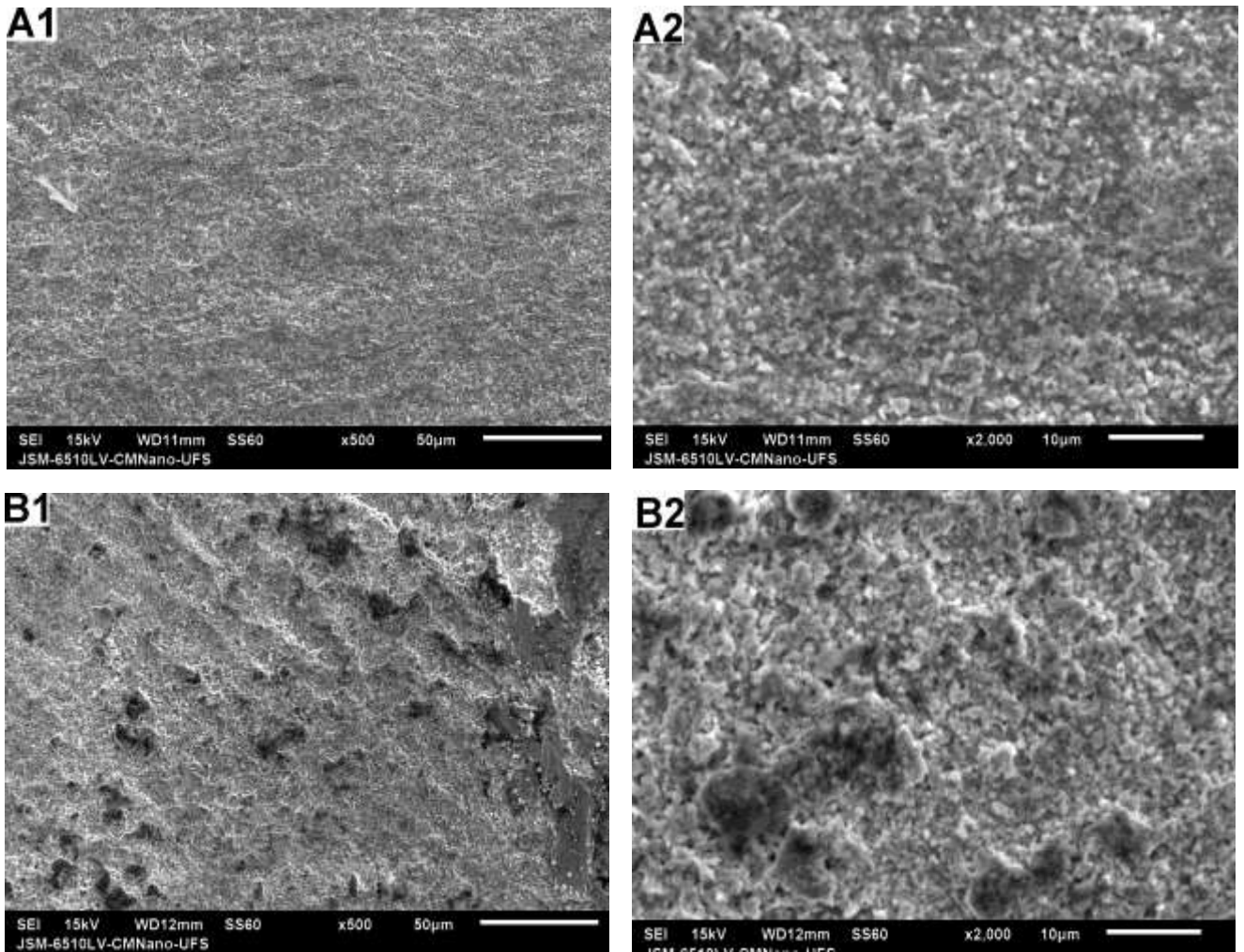


Figura 33 - Micrografias dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$ sintetizados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 500 °C (A) e 600 °C (B) com ampliação de $500 \times$ (1) e $2000 \times$ (2).

É possível observar a partir da Figura 33 que os eletrodos apresentaram boa deposição de óxidos sobre a superfície, formando um filme com uma alta concentração de grãos. É possível observar a partir da comparação das imagens que a 500 °C há uma uniformidade na camada depositada na superfície do eletrodo, enquanto que, ao passo que a temperatura é elevada, o aumento dos grãos formados é favorecido (DE FARIA *et al.*, 1997). Devido ao arranjo formado entre os óxidos não é notória a presença relevante de rachaduras ou sulcos. Na Figura 33 observa-se uma maior concentração de RuO_2 na superfície devido ao arranjo formado quando misturado ao óxido de cério. Os átomos de cério são menores que os de rutênio e tendem a migrar para as camadas mais internas do filme de óxidos formado na superfície do eletrodo (GHASEMI *et al.*, 2012).

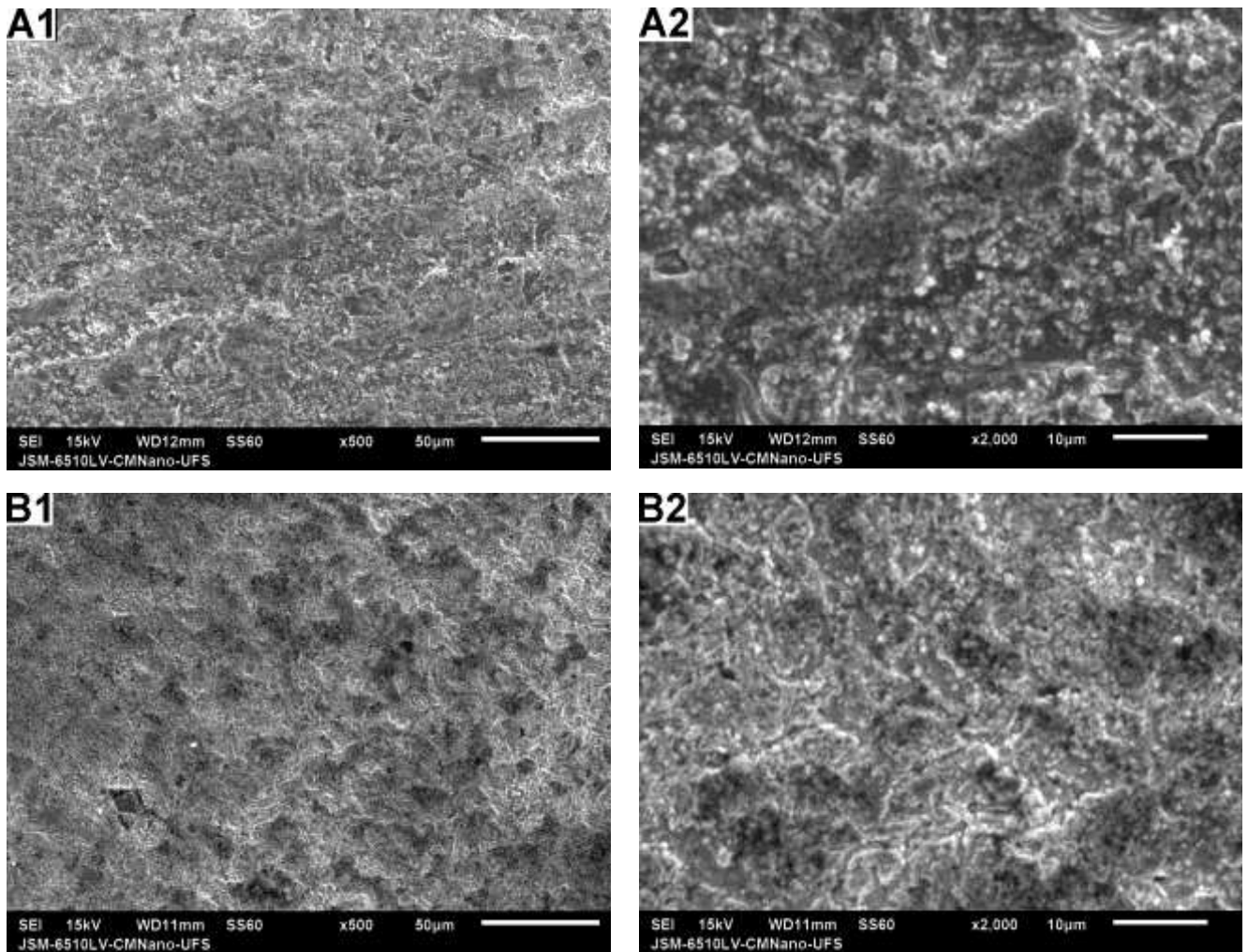


Figura 34 - Micrografias dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ sintetizados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 500 °C (A) e 600 °C (B) com ampliação de $500 \times$ (1) e $2000 \times$ (2).

O óxido de estanho é menos sensível ao aumento de temperatura provocando uma formação de um filme mais homogêneo e com rachaduras menos visíveis (WANG *et al.*, 2012). Entretanto, observa-se através da Figura 34 no eletrodo sintetizado a 600 °C que o aumento da temperatura favorece o aumento dos cristais na superfície de eletrodos compostos com esses metais. Eles são sensíveis a elevação de temperatura, interferindo, desta maneira, na área disponível para que o processo de eletrocatalise seja realizado (DE FARIA *et al.*, 1997; HU *et al.*, 2011).

As rachaduras observadas no eletrodo composto por $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ 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).

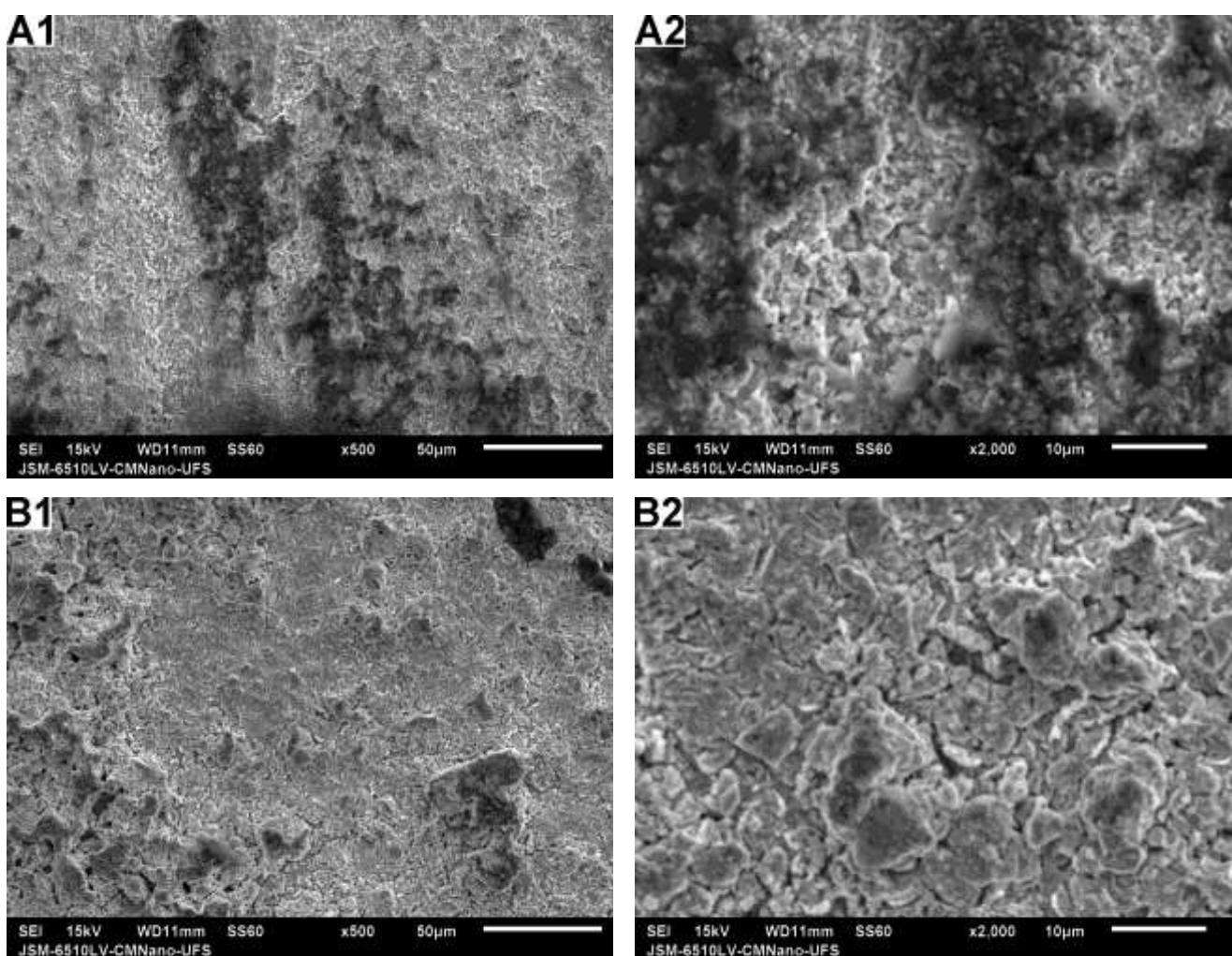


Figura 35 - Micrografias dos eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ sintetizados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 500 °C (A) e 600 °C (B) com ampliação de $500 \times$ (1) e $2000 \times$ (2).

Analogamente as micrografias anteriores, é possível observar um aumento acentuado no volume e no tamanho dos grãos, ou cristais, formados a partir da calcinação do suporte metálico revestido com o filme sob temperaturas mais elevadas (HU *et al.*, 2011). Também se pode concluir através de comparações com as Figuras 33 e 34 que o filme que contém óxido de antimônio em sua composição apresenta rachaduras e sulcos mais acentuados que os outros filmes sintetizados neste trabalho. Estas fissuras são resultado da diferença do coeficiente de expansão térmica do suporte de titânio em relação ao filme (COMNINELLIS *et al.*, 1993).

5.4 Análises de degradação do naftaleno e benzeno

Foi utilizado como método de degradação a eletrólise, onde 40 mL de solução NaCl 0,1 M contendo 30 ppm de naftaleno e 30 ppm de benzeno, separadamente, foram submetidos ao tratamento eletroquímico por 120 min, aplicando um potencial constante de 2.4 V. Durante o processo foram retiradas alíquotas para estudo cinético da reação de degradação dos poluentes orgânicos em relação ao tempo para as diferentes composições e temperaturas de calcinação. Após a eletrólise, as alíquotas foram utilizadas para se obter os resultados de DQO e CG-MS, com o objeto de construir as curvas de degradação dos compostos orgânicos.

5.4.1 Demanda química de oxigênio (DQO)

Foram realizados testes de DQO nos efluentes tratados a partir de eletrólise utilizando os eletrodos de Ti/ $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$, Ti/ $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ e Ti/ $(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, sintetizados pelo método do líquido iônico e calcinados a 500, 550 e 600 °C.

As Figuras 36, 37 e 38 ilustram o decaimento da DQO presente nos efluentes tratados pelos eletrodos sintetizados neste trabalho calcinados a 500, 550 e 600 °C, respectivamente.

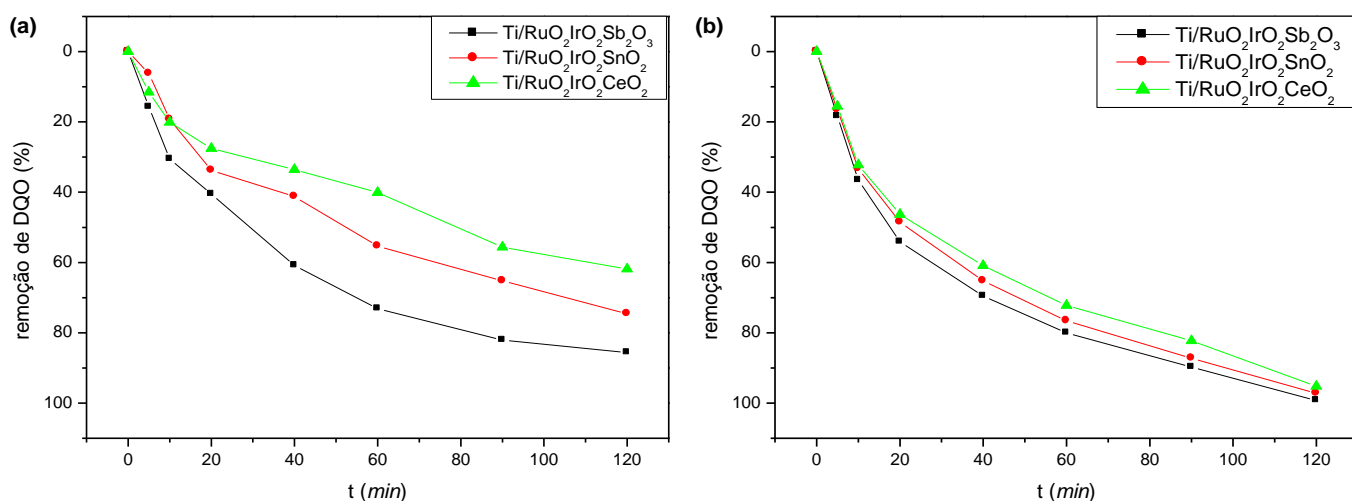


Figura 36 - Decaimento DQO em função do tempo de eletrólise para o naftaleno (a) e benzeno (b) nos eletrodos calcinados a 500 °C.

Os efeitos da eletrólise sobre a degradação de compostos orgânicos foram examinados por medições de demanda química de oxigênio (DQO), como mostrado na Figura 36 para o naftaleno (a) e benzeno (b). As equações para encontrar os valores de DQO foram obtidas de acordo com a literatura (BASHA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2007). A cinética da reação de degradação de naftaleno exibiu um comportamento diferente da de benzeno entre 20 e 60 minutos de eletrólise. Isto pode ser explicado pela formação de subprodutos gerados através da quebra da molécula de naftaleno (PRAMAURO *et al.*, 1998).

Nos primeiros 10 min de eletrólise do naftaleno os eletrodos contendo CeO_2 e SnO_2 atingem valores semelhantes de remoção de DQO, cerca de 20%, no entanto, com o decorrer do tempo as propriedades catalíticas do óxido de estanho se mostram mais seletivas, fazendo com que o eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{SnO}_2)_{0,2}$ seja mais eficiente do que o eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,2}$, atingindo valores de 74% e 62%, respectivamente. Ao contrário dos dois anteriores, o eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ manteve uma ritmo de degradação constante e removeu 85% da DQO. Este último foi favorecido pela presença do óxido de antimônio, que aumenta a atividade catalítica do eletrodo (CHEN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2007).

Para a reação de degradação de benzeno a cinética é semelhante e quase constante para todos os eletrodos utilizados. Isto pode ser explicado pela não formação de subprodutos devido a molécula do composto ser formada apenas por um anel benzênico, atingindo valores de remoção de DQO para os eletrodos contendo CeO_2 , SnO_2 e Sb_2O_3 de aproximadamente 95%, 97% e 99% respectivamente.

A Tabela 26 mostra os valores finais de remoção de DQO após 120 min de eletrólise para cada eletrodo sintetizado a 500 °C. A Figura 35 mostra a curva de remoção de DQO para os eletrodos calcinados a 550 °C na degradação de naftaleno (a) e benzeno (b).

Tabela 26 - Percentuais de remoção de DQO para naftaleno e benzeno para os eletrodos calcinados a 500 °C

Composição / Composto orgânico	Naftaleno	Benzeno
Ti / (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	61,8%	95,3%
Ti/ (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	74,6%	97,2%
Ti/ (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	85,6%	99,2%

É possível observar na Figura 37 que existe um comportamento similar entre ambas as curvas, entretanto houve uma redução nos valores de remoção de DQO em relação aos eletrodos de 500 °C, principalmente em relação à degradação do naftaleno. Isso está relacionado à formação do filme fino na superfície do eletrodo. A partir do aumento da temperatura de calcinação, há um aumento no tamanho dos aglomerados cristalinos na superfície do eletrodo (ver seção 5.3.1), reduzindo a área de superfície eletroativa, que pôde ser comprovado pela redução da carga voltamétrica, previamente estudada. É possível observar ainda pela curva referente ao eletrodo contendo óxido de antimônio (Figura 37 (a)) que, a partir de 20 min há uma formação de subprodutos mais acentuada que na curva referente ao eletrodo de mesma composição calcinado a 500 °C (Figura 36 (a)). Isto acontece, pois a redução de carga do eletrodo, devido ao aumento da temperatura de calcinação, implica na redução da capacidade catalítica do eletrodo, permitindo assim a formação dos subprodutos.

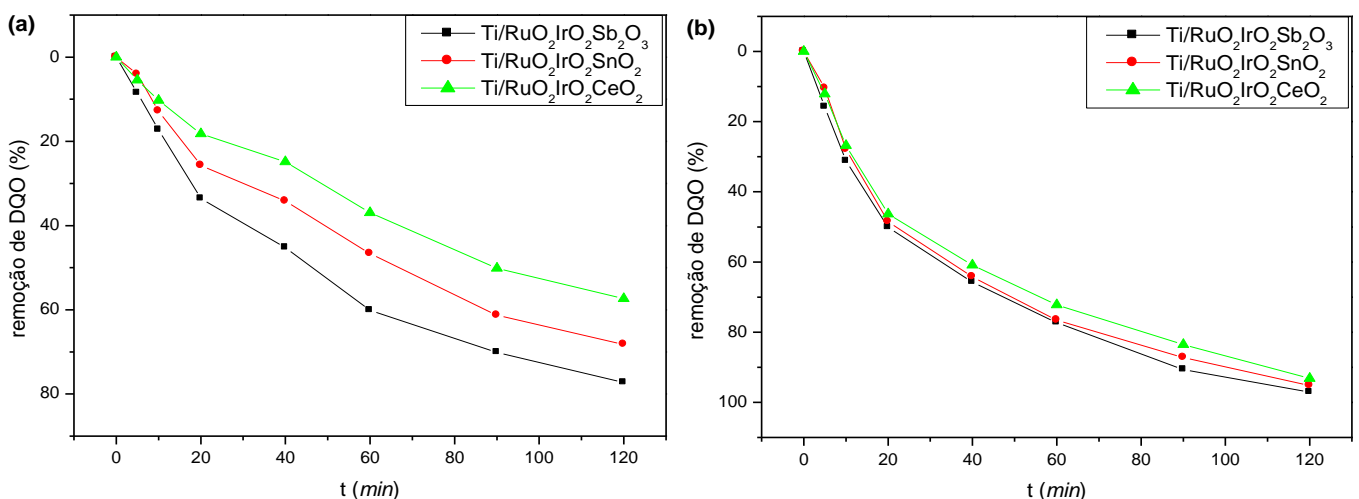


Figura 37 - Decaimento DQO em função do tempo de eletrólise para o naftaleno (a) e benzeno (b) nos eletrodos calcinados a 550°C.

Por se tratar de uma molécula mais simples, o benzeno não gera subprodutos que interfiram na reação de degradação, implicando numa variação mínima nos valores de remoção de DQO.

Os valores percentuais de remoção de DQO para os eletrodos sintetizados a 550 °C são exibidos na Tabela 27 abaixo.

Tabela 27 - Percentuais de remoção de DQO para naftaleno e benzeno para os eletrodos calcinados a 550 °C.

Composição / Composto orgânico	Naftaleno	Benzeno
Ti / (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	57,3%	93,2%
Ti / (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	68,2%	95,2%
Ti / (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	77,3%	97,1%

A Figura 38 mostra as curvas de remoção de DQO para os eletrodos calcinados a 600 °C. Nota-se uma redução esperada nos valores de remoção devido ao aumento na temperatura durante o tratamento térmico. Novamente os valores de remoção de DQO para o naftaleno (Figura 38 (a)) são proporcionais à quantidade de subprodutos resultantes do processo de eletrólise. Uma gama de subprodutos de reação de degradação do naftaleno foi obtida em PRAMAURO *et al.*, 1998. Por sua vez os valores de remoção de demanda química de oxigênio referentes ao benzeno sofrem uma redução mínima devido, apenas, pela diferença de carga geradas pelas diferentes propriedades catalíticas de cada óxido metálico (Sb₂O₃ > SnO₂ > CeO₂) .(WANG *et al.*, 2007; ZENG *et al.*, 2012; DE FARIA *et al.*, 1997).

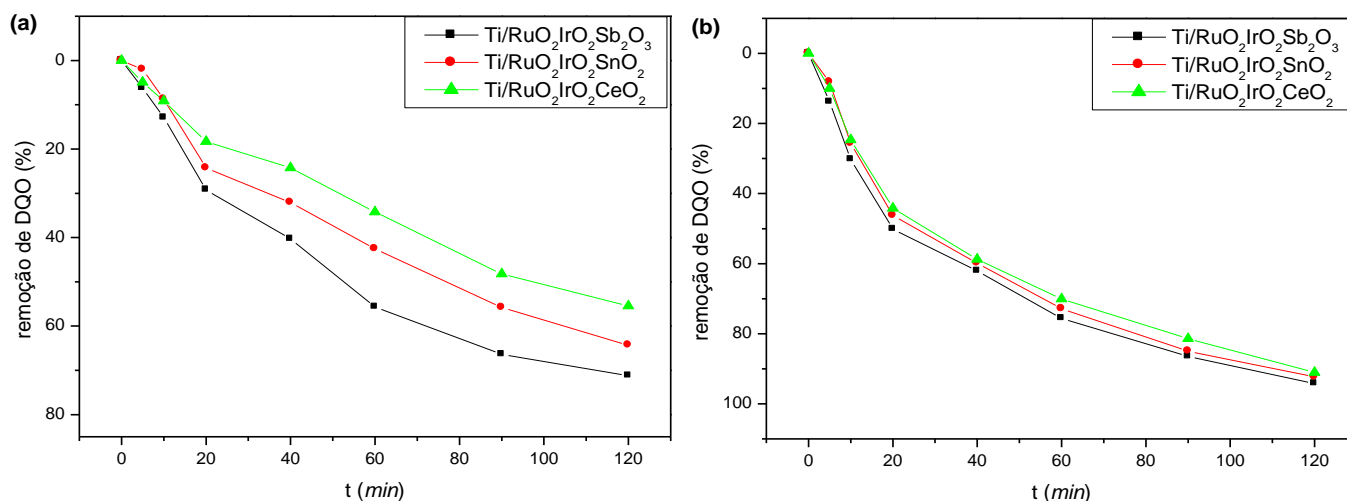


Figura 38 - Decaimento DQO em função do tempo de eletrólise para o naftaleno (a) e benzeno (b) nos eletrodos calcinados a 600 °C.

A Tabela 28 descreve os valores dos percentuais de remoção de DQO referente aos eletrodos calcinados a 600 °C.

Tabela 28 - Percentuais de remoção de DQO para naftaleno e benzeno para os eletrodos calcinados a 600 °C.

Composição / Composto orgânico	Naftaleno	Benzeno
Ti / (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	55,4%	91,0%
Ti / (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	64,3%	92,3%
Ti / (RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	71,2%	94,2%

Analogamente ao resultado das curvas de remoção de DQO dos eletrodos calcinados a 550 °C houve uma redução mais acentuada nos valores de remoção relativos ao naftaleno. Nota-se também que o eletrodo composto por Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(CeO₂)_{0,2} sofre uma redução de aproximadamente 13% enquanto os eletrodos contendo SnO₂ e Sb₂O₃ sofrem uma redução de 19% e 23%, respectivamente. Isto está associado ao ganho em estabilidade térmica devido à presença do óxido de

Cério (CeO_2). A adição de CeO_2 ao Ti melhora a estabilidade térmica da estrutura mesoporosa ordenada na superfície do eletrodo (GHASEMIA *et al.*, 2012).

5.4.2 Cromatografia Gasosa (CG-MS)

A cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) foi realizada com o objetivo de observar os picos dos compostos orgânicos nos seus tempos de retenção específicos, além de observar os compostos formados durante a eletrólise.

A cromatografia gasosa foi utilizada com o objetivo de quantificar os resultados de degradação dos compostos orgânicos após 120 minutos de eletrólise. Os resultados mostram as intensidades dos picos antes e após a eletrólise e os valores finais são dados em porcentagem. Uma curva de calibração foi gerada para que pudessem ser construídas as curvas de degradação referentes a cada composição, em cada temperatura de calcinação.

A Figura 39 mostra os padrões cromatográficos antes e após o tratamento eletroquímico do naftaleno (a) e benzeno (b). Pode ser observada, após duas horas de eletrólise, que o eletrodo contendo óxido de antimônio (Sb_2O_3) se mostra mais eficiente na remoção de naftaleno e benzeno isto devido a que o Sb_2O_3 em conjunto com óxidos de rutênio e irídio, tem uma atividade catalítica mais elevada em comparação com outros óxidos de metais utilizados (CHEN *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2011).

É possível notar na Figura 39 uma redução considerável nas concentrações de naftaleno (a) e benzeno (b) após 2 horas de eletrólise para os eletrodos calcinados a 500 °C. Como era esperado o eletrodo contendo óxido de antimônio (Sb_2O_3) obteve os melhores desempenhos no tocante a degradação dos compostos estudados, atingindo porcentagens de degradação de 93,4% e 99,8% para naftaleno e benzeno, respectivamente. As alíquotas retiradas durante a eletrólise foram utilizadas também para construir uma curva de degradação relacionando a concentração do composto orgânico e o tempo de eletrólise.

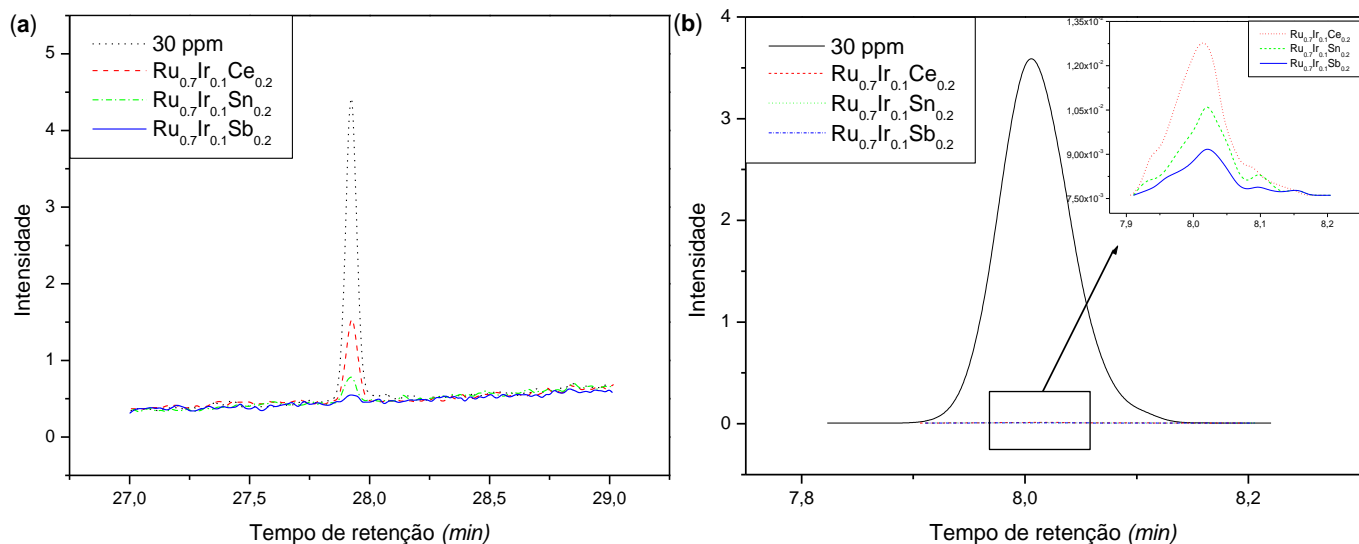


Figura 39 - Padrões cromatográficos representando os picos de naftaleno (a) e benzeno (b), antes e após 120 minutos de eletrólise, para cada eletrodo sintetizado a 500 °C.

A Figura 40 mostra as curvas de degradação do naftaleno (a) e benzeno (b) tratados com os eletrodos calcinados a 500 °C.

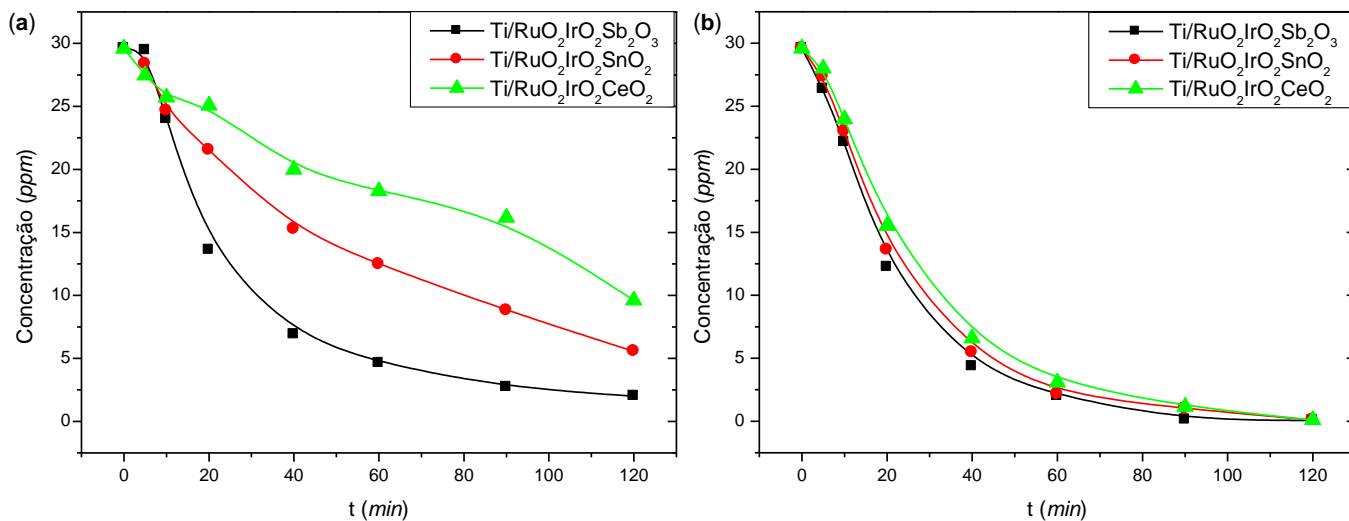


Figura 40 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de naftaleno (a) e benzeno (b) durante a eletrólise com eletrodos preparados a 500 °C pelo método do LI para cada composição.

Observa-se pela Figura 40 que há uma diferença considerável entre os resultados de degradação do naftaleno (a). A Tabela 29 mostra os valores, em porcentagem, da degradação dos poluentes orgânicos.

Tabela 29 - Resultados de degradação de naftaleno e benzeno por eletrolise durante 120 minutos a 2,4V para os eletrodos sintetizados a 500 °C.

Composição / Composto orgânico	500 °C	
	Benzeno	Naftaleno
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (CeO ₂) _{0,2}	99.6%	68.0%
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (SnO ₂) _{0,2}	99.7%	83.6%
Ti/(RuO ₂) _{0,7} (IrO ₂) _{0,1} (Sb ₂ O ₃) _{0,2}	99.8%	93.4%

O percentual de degradação de 93,4% foi obtido para o eletrodo composto por Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(Sb₂O₃)_{0,2}, em relação ao naftaleno enquanto que o eletrodo composto por Ti/(RuO₂)_{0,7}(IrO₂)_{0,1}(CeO₂)_{0,2} obteve 68,0% de degradação para o mesmo composto orgânico. Isto está relacionado com a atividade catalítica dos metais selecionados, o óxido de antimônio (Sb₂O₃) quando aplicado sob substrato de Ti tende a migrar para a superfície mais externa do filme proporcionando um aumento significativo na atividade eletrocatalítica do eletrodo (GHASEMI *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2007). A diferença entre os perfis de degradação também está relacionada com a formação dos intermediários gerados a partir da quebra dos anéis aromáticos do naftaleno (PRAMAURO *et al.*, 1998).

Na degradação do benzeno não há formação de complexos intermediários que interfiram na eletrólise, o que favorece a cinética de degradação. Pode ser visto que os valores de porcentagens de degradação foram superiores a 99% para todos os eletrodos, devido à baixa dificuldade para mineralizar os subprodutos da eletrólise (RAMALHO *et al.*, 2010; SANGKHUN *et al.*, 2012).

A Figura 41 mostra os padrões cromatográficos antes e após o tratamento eletroquímico do naftaleno (a) e benzeno (b) para os eletrodos calcinados a 550 °C. Analogamente ao resultado anterior, quando se aumenta a temperatura de calcinação diminui-se potencial catalítico dos eletrodos sintetizados mantendo-se as características catalíticas de cada óxido escolhido.

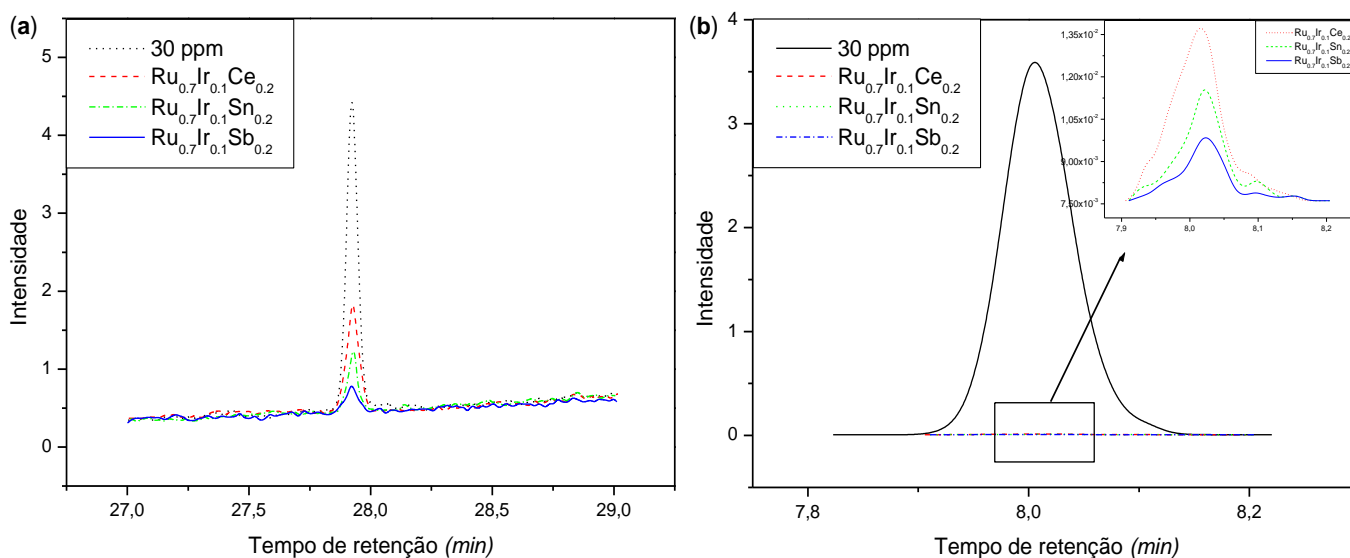


Figura 41 - Padrões cromatográficos representando os picos de naftaleno (a) e benzeno (b), antes e após 120 minutos de eletrólise, para cada eletrodo sintetizado a 550 °C.

Nota-se um aumento nas intensidades dos picos em ambos os padrões cromatográficos devido ao aumento na temperatura de calcinação. Este aumento é mais acentuado no padrão do naftaleno (a) por gerar subprodutos que interferem na degradação do poluente. Por outro lado o cromatograma relacionado ao benzeno quase não sofre alteração. Este evento se torna mais acentuado quando observamos as curvas de degradação dos compostos pelos eletrodos calcinados a 550 °C. A Figura 42 exibe as curvas de degradação do naftaleno (a) e benzeno (b), tratados com eletrodos sintetizados a 550 °C.

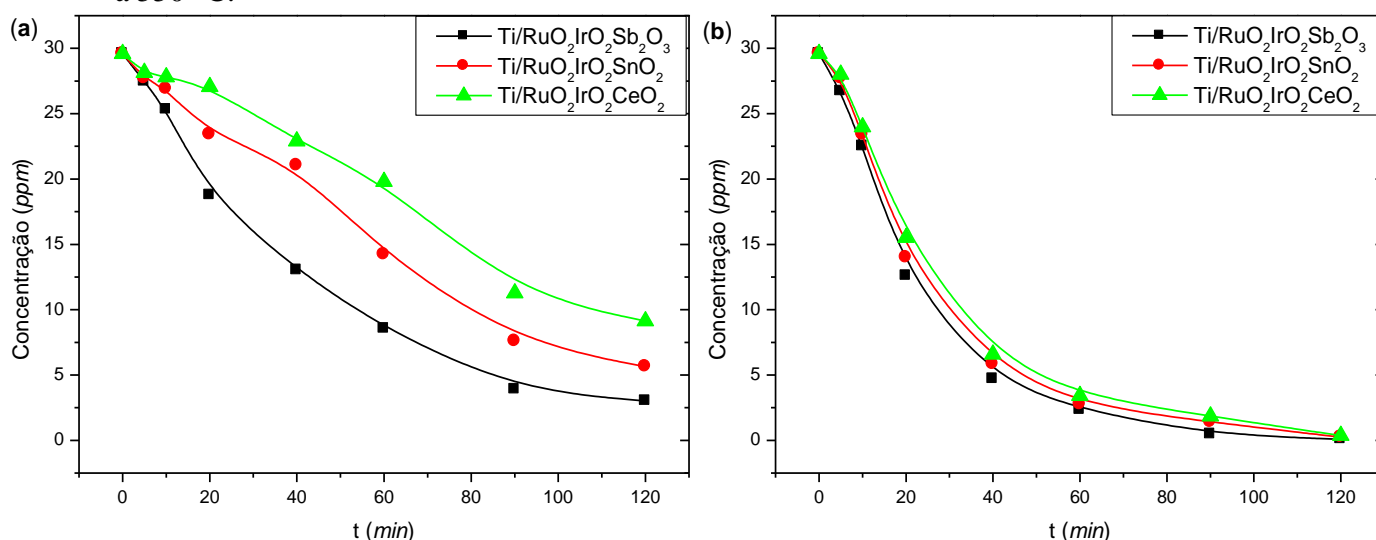


Figura 42 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de naftaleno (a) e benzeno (b) durante a eletrólise com eletrodos preparados a 550 °C pelo método do LI para cada composição.

Observa-se pela Figura 42 que há concordância entre estes resultados e os resultados apresentados pelos eletrodos calcinados a 500 °C no tocante a degradação dos compostos. É possível perceber uma mudança nas curvas referentes ao naftaleno, ou seja, um aumento na concentração de intermediários até os primeiros 60 minutos de eletrólise provoca uma maior disputa entre estes subprodutos e o naftaleno que ainda não foi completamente degradado. A Tabela 30 mostra os valores, em porcentagem, de degradação dos poluentes orgânicos.

Tabela 30 - Resultados de degradação de naftaleno e benzeno por eletrolise durante 120 minutos a 2,4V para os eletrodos sintetizados a 550°C.

Composição / Composto orgânico	550 °C	
	Benzeno	Naftaleno
Ti/(RuO ₂) _{0.7} (IrO ₂) _{0.1} (CeO ₂) _{0.2}	97,5%	60,1%
Ti/(RuO ₂) _{0.7} (IrO ₂) _{0.1} (SnO ₂) _{0.2}	98,0%	74,6%
Ti/(RuO ₂) _{0.7} (IrO ₂) _{0.1} (Sb ₂ O ₃) _{0.2}	98,7%	86,8%

Os resultados obtidos são coerentes e seguem de acordo com o previsto desde a caracterização eletroquímica, onde a composição que apresentou a maior carga anódica foi aquela contendo óxido de antimônio. Observa-se também que a temperatura de calcinação dos eletrodos é um fator determinante no processo de degradação eletroquímica. Os padrões cromatográficos da reação de degradação dos compostos orgânicos tratados a partir de eletrólise com eletrodos calcinados a 600 °C são mostrados na Figura 43.

Analisando e comparando os padrões cromatográficos das eletrólises realizadas utilizando os eletrodos calcinados nas temperaturas propostas (500, 550 e 600 °C) reafirma-se a relevância deste critério. Quando se aumentou a temperatura de calcinação, as áreas voltamétricas e, por consequência, as cargas dos eletrodos sofreram uma redução significativa (seção 5.2). Os resultados de DRX (seção 5.3) também foram confirmados a partir dos resultados de degradação, ou seja, os eletrodos calcinados em temperaturas mais altas possuem cristais maiores, o que diminui a área eletroativa do eletrodo. A análise de produtos alifáticos formados a partir da abertura do anel no naftaleno e no benzeno através de reações de oxidação, de descarboxilação e de

hidrólise não foi analisada neste trabalho, sendo relatada em detalhe na literatura (HASHIMOTO *et al.*, 1984; PRAMAURO *et al.*, 1998).

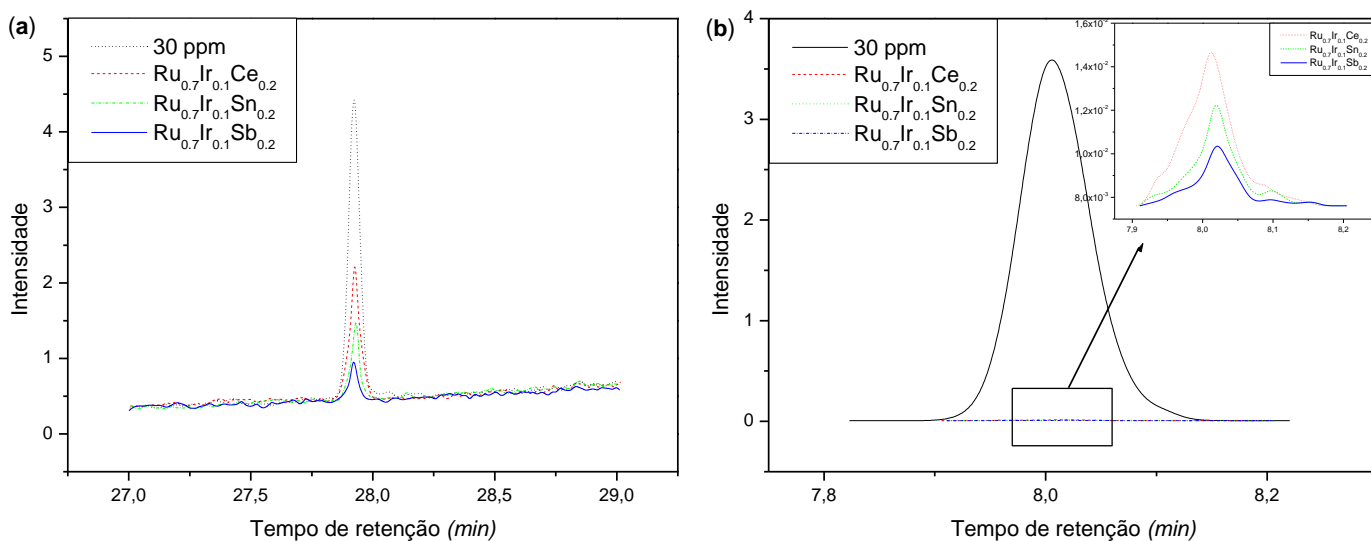


Figura 43 - Padrões cromatográficos representando os picos de naftaleno (a) e benzeno (b), antes e após 120 minutos de eletrólise, para cada eletrodo sintetizado a 600°C.

Pode ser visto nas Tabelas 29, 30 e 31 que as porcentagens de degradação variam consideravelmente em relação aos poluentes orgânicos degradados. Isto acontece devido à estrutura molecular dos compostos. Estes compostos, que têm em comum a presença de um anel de benzênico, são estruturas que derivam, provavelmente, uma sequência complexa de passos de reação após o ataque de um dos anéis condensados (PRAMAURO *et al.*, 1998). A Figura 44 exhibe as curvas de degradação do naftaleno (a) e benzeno (b), tratados com eletrodos sintetizados a 600 °C.

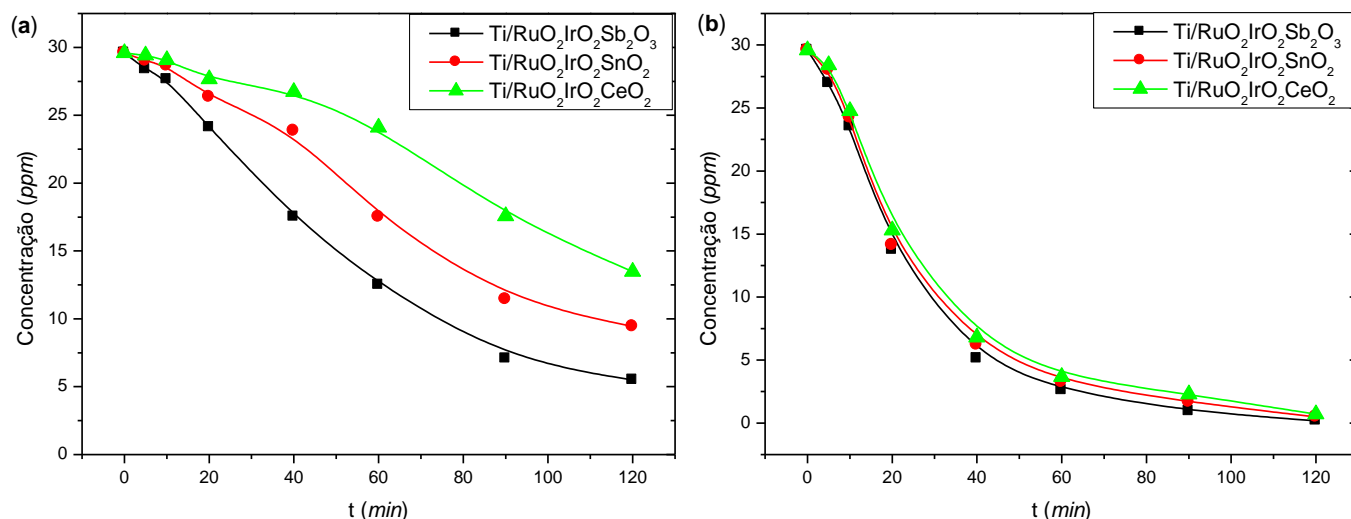


Figura 44 - Estudo comparativo de eficiência de degradação de naftaleno (a) e benzeno (b) durante a eletrólise com elétrodos preparados a 600 °C.

A seguir a Tabela 31 mostra os valores, em porcentagem, de degradação do naftaleno e benzeno, calcinados a 600 °C.

Tabela 31 - Resultados de degradação de naftaleno e benzeno por eletrolise durante 120 minutos a 2,4V para os eletrodos sintetizados a 600 °C.

Composição / Composto orgânico	600 °C	
	Benzeno	Naftaleno
Ti/(RuO ₂) _{0.7} (IrO ₂) _{0.1} (CeO ₂) _{0.2}	95,6%	52,5%
Ti/(RuO ₂) _{0.7} (IrO ₂) _{0.1} (SnO ₂) _{0.2}	96,1%	68,3%
Ti/(RuO ₂) _{0.7} (IrO ₂) _{0.1} (Sb ₂ O ₃) _{0.2}	97,0%	75,8%

A análise por GC-MS mostrou a formação de um número abundante de intermediários aromáticos durante a eletrólise de naftaleno (Tabela 32). Isto pode ser explicado tendo em conta o ataque preliminar das espécies dos radicais gerados a partir do substrato aromático, seguido por uma série de reações que envolvem estes derivados (oxidações, reduções, descarboxilações, isomerizações, desidratações, etc.). Na maioria dos casos, a presença de várias reações que operam simultaneamente deve ser invocada

para explicar a formação das moléculas transitórias detectadas (PRAMAURO et al., 1998). O benzeno gera um número significativamente menor de compostos intermediários, favorecendo a cinética da reação.

Tabela 32 - Compostos gerados após as eletrolises do naftaleno para todos os eletrodos sintetizados.

Composto	Abundância (0 – 100%)
1-hydroxynaphthalene	Alta (55 - 58%)
1,7-dihydroxynaphthalene	Baixa (2 - 5%)
1,2-dihydronaphthalene- 1,2-diol	Média (22 - 25%)
1,4-naphthalenedione	Média (19 - 23%)
1,2-benzenedicarboxaldehyde	Baixa (1 - 3%)
2-methylbenzo furan	Baixa (1 - 3%)

Dentre os compostos presentes na Tabela 32, aqueles que se apresentam em alta e média abundância foram resultantes do processo de eletrolise realizado por eletrodos calcinados a temperaturas mais elevadas, sendo elas 550 °C e 600 °C. Todavia os compostos que apresentaram baixa concentração estiveram presentes em todas as amostras. Outros compostos foram formados durante o processo de eletrodegradação, no entanto devido a uma série de reações paralelas os mesmos foram decompostos.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através das análises de voltametria cíclica mostraram que os eletrodos que continham óxido de antimônio (Sb_2O_3) apresentaram as cargas mais elevadas. Quanto menor a temperatura de calcinação, maior a área eletroativa. Para o eletrodo $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$, a carga passou de 129,0 mC para 31,8 mC quando se incrementa a temperatura de calcinação de 500°C para 600°C. Esta diferença na área eletroativa está relacionada a processos de sinterização do filme devido à alta temperatura, para a qual os grãos se tornam maiores e mais volumosos o que diminui a área eletroativa na superfície do eletrodo, diminuindo a carga voltamétrica.

A interação entre o eletrodo e o naftaleno foi estudada por voltametrias cíclicas. A adsorção de naftaleno foi observada para todos os eletrodos sintetizados, em maior proporção para aqueles contendo óxido de antimônio Sb_2O_3 .

O aumento da temperatura de calcinação resultou em um aumento da cristalinidade dos óxidos formados na superfície dos eletrodos analisados. Todas as fases cristalinas desejadas foram encontradas por DRX, sendo elas RuO_2 , IrO_2 , CeO_2 , SnO_2 e Sb_2O_3 .

A eficiência na degradação dos compostos orgânicos foi estudada através de medidas de DQO e CG-MS. O eletrodo que contém óxido de antimônio (Sb_2O_3) calcinado a 500°C apresentou a maior remoção de DQO, resultado provavelmente relacionado à maior área eletroativa observada nas medidas de voltametria cíclica. Com este eletrodo atingiu-se valores de 85,6% e 99,2% na remoção de DQO para o naftaleno e benzeno, respectivamente. Observou-se também o efeito da temperatura de calcinação dos eletrodos em relação à remoção de DQO e conclui-se que os efeitos de sinterização influenciam negativamente no processo.

Os resultados de CG-MS confirmaram quantitativamente a remoção dos contaminantes, atingindo valores de degradação de 93,4% e 99,8% para naftaleno e benzeno, respectivamente, sobre o eletrodo de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,7}(\text{IrO}_2)_{0,1}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,2}$ calcinado

a 500°C. A adição de Sb_2O_3 à mistura $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ resultou em eletrodos mais eficientes do que aqueles obtidos pela a adição de CeO_2 e SnO_2 . Por outro lado, apesar dos eletrodos contendo CeO_2 apresentarem cargas anódicas superiores aos de SnO_2 , os eletrodos contendo óxido de estanho possuem valores de DQO e de degradação dos compostos orgânicos superiores aos eletrodos que contêm óxido de cério. A adição de CeO_2 à composição do eletrodo melhora a estabilidade térmica, além de um acréscimo a carga anódica do eletrodo. Entretanto o arranjo cristalino de cassiterita no SnO_2 permite uma maior afinidade eletroquímica entre o filme fino e os compostos orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, V. A., SILVA, L. A. e BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios X de filmes de óxido cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂, *Química nova*, vol. 23, n. 5, pag. 608–613, 2000.

ANBIA, M., MORADI, S. E. Removal of naphthalene from petrochemical wastewater streams using carbon nanoporous adsorbent. *Applied Surface Science*, vol. 255, pag. 5041-5047, 2009.

ANGELINETTA, C.; TRASATTI, S.; ATANOSOSKA, L. D.; ATANASOSKI, R. T. Surface properties of RuO₂+IrO₂ mixed oxide electrodes, *Journal of electroanalytical chemistry*, vol. 214, pag. 535–546, 1986.

BALKO, E. N., NGUYEN, P. H. Iridium-tin mixed oxide anode coatings. *Journal of Applied Electrochemisrty*, vol. 21, pag. 678–682, 1991.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2^a ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.

BASHA, C. A.; CHITHRA, E.; SRIPRIYALAKSHMI, N.K. Electrodegradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants, *Chemical Engineering Journal*, vol. 149, pag. 25–34, 2009.

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, vol. 90, pag. 379.

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

BRILLAS, E., SAULEDA, R. CASADO, J.; Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton, and peroxi-coagulation processes; *Journal of The Electrochemical Society.*, vol. 145, nº. 3, pag. 759–765, 1998.

CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; SOUZA, D. B.; MARQUES, M. R. C. Tratamento Eletrolítico da Água de Produção da Indústria de Petróleo: Sustentabilidade Ambiental e Pensamento Complexo. *Revista Virtual de Química*, vol. 6, nº2, pag. 235–243, 2014.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, vol. 38, pag. 11–41, 2004.

CHEN, X. M., CHEN, G. H., YUE, P. L. Stable Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ Anode for O₂ evolution with low Ir content. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pag. 4623–4628, 2001.

CHEN, Y.; SHI, W.; XUE, H.; HAN, W.; SUN, X.; LI, J.; WANG, L. Enhanced electrochemical degradation of dinitrotoluene wastewater by Sn - Sb - Ag-modified ceramic particulates, *Electrochimica Acta*, vol. 58, pag. 383–388, 2011.

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

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução N° 357 de 17 de Março de 2005, Art.430, 2011. Publicada no DOU nº 92, de 16 de Maio de 2011, pag. 89.

CORNELL, A., HAKANSSON, B., LINDBERGH, G. Ruthenium based DSA in chlorate electrolysis – critical anode potencial and reaction kinetics. *Electrochimica Acta*, vol. 48, pag. 473 – 481, 2003.

COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 153, pag. 616–627, 2008.

DA SILVA, S. R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo. Departamento de

Química, Universidade Federal de Alagoas, Campus A.C. Simões, Tabuleiro do Martins, Maceió- AL, 57072-970, clp@qui.ufal.br.

DE FARIA, L.A., BOODTS, J.F.C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of Ru + Ti + Ce mixed oxide electrodes for the Cl₂ evolution reaction, *Electrochimica Acta*, vol. 42, pag. 3525–3530, 1997

DING, H.; FENG Y.; LIU, J. Preparation and properties of Ti/SnO₂–Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition. *Materials Letters*, vol. 61, pag. 4920–4923, 2007.

DUBAL, D. P.; GUND, G. S.; HOLZE, R.; JADHAV, H. S.; LOKHANDE, C. D.; PARK, C-J. Solution-based binder-free synthetic approach of RuO₂ thin films for all solid state supercapacitors. *Electrochimica Acta*, vol. 103, pag. 103– 109, 2013.

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, pag. 405–415, 2010.

GHASEMIA, S.; SETAYESHA, S.R.; HABIBI-YANGJEHB, A.; HORMOZI-NEZHADA, M.R.; GHOLAMIA M.R. Assembly of CeO₂–TiO₂ nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 199–200, pag.170–178, 2012.

GOMES, E. A. 2009. Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo Fenton. Programa de Pós-graduação em engenharia de processos, PEP. Universidade Tiradentes.

HASHIMOTO, K.; KAWAI, T.; SAKATA, T.; Photocatalytic reactions of hydrocarbons and fossil fuels with water. Hydrogen production and oxidation, *Journal of Physical Chemistry*, vol, 88, pag. 4083–4088, 1984.

HU, F.; DONG, Z.;CUI, X.; CHEN, W. Improved SnO₂-Sb₂O₄ based anode modified with Cr₃C₂ and CNT for phenol oxidation, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pag. 1576–1580, 2011.

HU, J-M.; SUN, X-J.; HOU, Y-Y.; ZHANG, J-Q.; CAO, C-N. Degradation characteristics of IrO₂-type DSA[®] in methanol aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, vol. 53, pag 3127–3138, 2008.

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*, vol. 171, pag. 1253–1262, 2011.

JAYAKUMAR M., VENKATESAN K. A., SRINIVASAN T.G., VASUDEVA R. P.R.; Electrochemical behavior of ruthenium (III), rhodium (III) and palladium (II) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid, *Electrochimica Acta*, vol. 54, pag. 6747–6755, 2009.

JONES, T., What's happening in Metal Finishing. *Metal Finishing*, vol. 99 (6), pag. 119 – 123, 2001.

JONES, T., (Ed.), Electrodeposition & Electroless Deposition of the Precious Metals: Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium, Rhenium, Finishing Publications Limited, 2003.

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

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

MAMACAA, N.; MAYOUSSEB, E.; ARRIL-CLACENSA, S.; NAPPORNA, T.W.; SERVATA, K.; GUILLET, N.; KOKOHA, K.B. Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 111–112, pag. 376– 380, 2012.

MERCK, disponível em: http://www.merck-chemicals.com.br/pharmaceutical-ingredients/properties/c_t9Sb.s1Oya8AAAEZZEMDpX8, consultado em 13/01/2014.

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, pag. 3281–3289, 2006.

MORAVIA, G. W.; LANGE, C. L.; AMARAL, S. C. M.; Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Química Nova*. vol. 34, pag. 1370–1377, 2011.

MURAKAMI, Y., ITO, M., KAJI, H., TAKASU, Y.; Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes. *Applied Surface Science*, vol. 121/122, pag. 314–318, 1997.

NEFTALÍ, L.V. C., LEITE E. R., SANTOS L. P. S., LISBOA-FILHO, P. N., LONGO, E.; Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. *Química Nova*, vol.25, São Paulo, 2002.

NRC- National Resource Council, 2003. Oil in the sea – inputs, fates and effects. National Academy Press, Washington, 2^a. Ed., pag. 265.

RENE, E. R., MOHAMMAD, B. T., VEIGA, M. C., KENNES, C. Biodegradation of BTEX in a fungal biofilter: Influence of operational parameters, effect of shock-loads and substrate stratification. *Bioresource Technology*, vol. 116, pag. 204–213, 2012.

OWE, L. E., TSYPKIN, M., WALLWORK, K. S., HAVERKAMP R. G., SUNDE S. Iridium–ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta*, vol.70, p. 158–164, 2012.

PATAKE, V.D.; LOKHANDE, C.D.; JOO, O.S. Electrodeposited ruthenium oxide thin films for supercapacitor: effect of surface treatments, *Applied Surface Science*, vol. 255, pag. 4192, 2009.

PRAMAURO, E.; PREVOT, A. B.; VINCENTI, M.; GAMBERINI, R. Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: Effect of nonionic surfactants. *Chemosphere*, vol. 36, pag. 1523–1542, 1998.

RAMALHO, A.M.Z.; MARTÍNEZ-HUTTLE, C.A.; SILVA, D.R. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates, *Fuel*, vol. 89, pag. 531–534, 2010.

RAZ, O., COHN, G., FREYLAND, W., MANN O., EIN-ELI, Y. Ruthenium electrodeposition on silicon from a room-temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, vol. 54, pag. 6042–6045, 2009.

READMAN, J. W., FILLMANN, G., TOLOSA, I., BARTOCCI, J., VILLENEUVE, J-P., CATINNI, C. & MEE, L.D. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, vol.44, nº 1, pag. 48–62, 2002.

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. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, vol. 439, pag.831–834, 2006.

RIBEIRO, J. Estudo da substituição de TiO_2 por Ta_2O_5 em eletrodos binários de óxido de rutênio: preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade São Paulo, 2002.

SANGKHUN, W.; LAOKIAT, L.; TANBOONCHUY, V.; KHAMDAHSAG, P.; GRISDANURAK, N. Photocatalytic degradation of BTEX using W-doped TiO_2 immobilized on fiberglass cloth under visible light, *Superlattices and Microstructures*, vol. 52, pag. 632–642, 2012.

SANTOS, I. D.; DEZOTTI, M.; DUTRA, A. J. B. Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO_2 anode, *Chemical Engineering Journal*, vol. 226, pag. 293-299, 2013.

SANTOS, T. E. S. Estudo da eficiência de ânodos dimensionalmente estáveis de Ti/RuO_2 preparados por diferentes métodos para a degradação eletroquímica do pesticida Carbaril. Programa de Pós-graduação, Universidade Tiradentes, 2011.

SILVA, C. R. R.; Água produzida na extração de petróleo. Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria. Escola Politécnica, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN T. A. Princípios de análise Instrumental. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, vol. 26, p. 81, 2003.

SPENGLER, J.; ANDERLE, F.; BOSCH, E.; GRASSELLI, R. K.; PILLEP, B.; BEHRENS, P.; LAPINA, O. B.; SHIBIN, A. A.; EBERLE, H.-J.; KNÖZINGER, H. Antimony Oxide-Modified Vanadia-Based Catalysts - Physical Characterization and Catalytic Properties. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 44, pag. 10772–10783, 2001.

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, pag. 363–417, 1994.

TELLEZ, G.T., NIRMALAKHANDAN, N., GARDEA-TORRESDEY, J. L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advances in Environmental Research*. vol. 6, pag. 455–470, 2002.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2004.

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

WANG, B.; KONG, W.; MA, H. Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, pag. 295–301, 2007.

WANG, S., XU, H., YAO, P., CHEN, X. Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ anodes for Cl₂ evolution from seawater. *Electrochemistry, The Electrochemical Society of Japan*, vol. 80, pag. 507–511, 2012.

YI, Z.; KANGNING, C.; WANG, W. J.; LEE, S. Effect of IrO₂ loading on RuO₂-IrO₂-TiO₂ anodes: A study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction, *Ceramics International*. vol. 33, pag. 1087, 2007.

YOUSEFPOUR, M.; SHOKUHY, A. Electrodeposition of TiO₂-RuO₂-IrO₂ coating on titanium substrate, *Superlattices and Microstructures*, vol. 51, pag. 842–853, 2012.

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.

ZENG, X.; MIN, Z.; WANG, X.; CHEN, X.; SU, X.; TANG, W. Effects of Sn content on Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂ anodes used in the generation of electrolyzed oxidizing water, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 677–680, pag. 133–138, 2012.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F.; Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. *Química Nova*; vol. 21, n.º. 3, pag. 319–325, 1998.

ZOSKI, C. G.; *Handbook of Electrochemistry*. 1^a Ed. Netherlands: Elsevier, 2006.