Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Eletro-oxidação do ácido maleico, utilizando diferentes composições de ânodos dimensionalmente estáveis

Talita da Silva Barcellos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, como parte das exigências para obtenção do **Título de Mestre em Ciências, área: Química.**

**Ribeirão Preto - SP
2009**

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Eletro-oxidação do ácido maleico, utilizando diferentes composições de ânodos dimensionalmente estáveis

Talita da Silva Barcellos

Orientadora: Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade

**Ribeirão Preto – SP
2009**

Ficha Catalográfica

Barcellos, Talita da Silva

A investigação da eletro-oxidação do ácido maleico, utilizando diferentes composições de ADEs. Ribeirão Preto, 2009.

92p. :Il.; 30 cm

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

Orientadora: De Andrade, Adalgisa Rodrigues

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

“A vida está cheia de desafios que, se aproveitados de forma criativa, transformam-se em oportunidades e vitórias.”
Maxuell Malts

"Esta dissertação foi revisada de acordo com a Ortografia da Língua Portuguesa (1990), em vigor a partir de 1º de janeiro de 2009"

Dedicatória

Dedico esta dissertação ao meu pai Marcos Elias, a minha mãe Maria Salete e ao meu irmão Matheus pelo apoio e compreensão.

Aos meus avôs e meus tios e tias, pelos momentos de descontração.

E a toda a minha família.

Agradecimentos

Em especial à minha orientadora ***Adalgisa Rodrigues de Andrade***, pela orientação, oportunidade concedida e, principalmente, pela paciência.

Aos Professores Herenilton Oliveira e Paulo Olivi, pelas contribuições para o meu trabalho.

Ao companheiro de discussão Helder.

A Luísa, pela amizade.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

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

Sumário

Dedicatória	i
Agradecimentos	ii
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract	x
Capítulo I	11
Introdução	11
1.1 - Aspectos gerais do ácido maleico	11
1.2 - Tecnologias de tratamento	15
1.3 - Eletrodos de óxidos	21
1.4 - Métodos de preparação de ADEs	23
1.5 - Processos de oxidação eletroquímica utilizando ADEs na degradação de compostos orgânicos	24
Capítulo II	26
Objetivos	26
Capítulo III	27
Experimental	27
3.1 - Preparação dos ânodos	27
3.1.1 - Preparação dos ânodos pelo Método Tradicional (MT)	28
3.1.2 - Preparação dos ânodos pelo Método dos Precursores Poliméricos (MPP)	28
3.1.3 - Pré-tratamento dos suportes metálicos	30
3.1.4 - Cálculo para a deposição dos recobrimentos de óxidos e configuração final dos ânodos	31
3.2 - Célula eletroquímica	34
3.3 - Caracterização <i>ex situ</i> dos ânodos	35
3.4 - Caracterização <i>in situ</i> dos ânodos	36
3.5 - Eletrólises	37
3.6 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE	39
3.7 - Carbono Orgânico Total – COT	41

Sumário

3.8 - Demanda Química de Oxigênio – DQO	42
3.9 - Eficiência de corrente – ECI.....	43
3.10 - Análise de organoclorado – AOX.....	44
Capítulo IV	445
Resultados e Discussão	445
4 - Caracterização	46
4.1 - Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva de raios X (EDX)	46
4.2 - Caracterização eletroquímica.....	49
4.2.1 Condicionamento eletroquímico	50
4.2.2 - Efeito da composição eletródica	51
4.2.3 - Área eletroquimicamente ativa.....	555
4.2.4 - Caracterização <i>in situ</i> na presença de AM	577
4.3 - Perfil de degradação do AM em função da composição eletródica	588
4.4 - Efeito da densidade de corrente	66
4.5 - Efeito do eletrólito de suporte.....	69
4.6 - Efeito da concentração inicial do AM	75
4.7 - Proposta mecanística.....	80
Capítulo V	83
Conclusões	83
Capítulo VI	85
Referências	885

Índice de Figuras

Figura 1: Estruturas clorofenólicas ¹	12
Figura 2: Mecanismo de reação de oxidação do 4-clorofenol.....	13
Figura 3: Ilustração da placa de titânio empregada nos estudos de caracterização.	30
Figura 4: Configuração final do eletrodo de trabalho em suporte de titânio....	34
Figura 5: Célula de vidro de cinco compartimentos (vista lateral) e posição dos eletrodos (vista superficial).....	34
Figura 6: Célula de vidro para realizar eletrólise com separação do ânodo e dos cátodos.	38
Figura 7: Micrografias dos filmes de óxidos para os eletrodos de (A) Ti/Ru _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ , (B) Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ e (C) Ti/(0,8)RuO ₂ (0,2)Ta ₂ O ₅	46
Figura 8: EDX de varredura em linha para as diferentes composições eletródicas (A) Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , (B) Ti/Ru _{0,29} Sn _{0,71} O ₂ e (C) Ti/(0,7)RuO ₂ (0,3)Ta ₂ O ₅	48
Figura 9: Voltamograma cíclico dos eletrodos de óxidos de rutênio: (A)Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ , (B)Ti/(0,7)RuO ₂ (0,3)Ta ₂ O ₅ e (C)Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ (—) antes e (—) após condicionamento em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e v = 50 mVs ⁻¹	49
Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (—)Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ , (—)Ti/(0,7)RuO ₂ (0,3)Ta ₂ O ₅ e (—)Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ em eletrólito suporte (Na ₂ SO ₄ – pH = 3; μ = 0,5) e v = 50 mVs ⁻¹	52
Figura 11: Valores de j/q _a para os ânodos investigados. E = 1,0 V; Na ₂ SO ₄ , pH = 3.	54
Figura 12: Voltamogramas cíclicos registrados na presença de AM (1 mmol L ⁻¹) para os eletrodos de DSA [®] de diferentes composições. Em meio Na ₂ SO ₄ , pH 3, v= 50 mV s ⁻¹ e μ = 0,5.	57
Figura 13A: Cromatogramas representativos da eletro-oxidação do AM e seus respectivos produtos formados, utilizando os ânodos de trabalho: (A) Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , (B) Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ sob uma i = 100 mA cm ⁻² (A = 2cm ⁻² , Φ = 2mm, T _{calc.} = 400°C, [AM] = 1 mmol L ⁻¹ , em solução Na ₂ SO ₄ pH = 3, CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, T _{forno} = 5°C, fase móvel – 3,33 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , fluxo 0,6 mL min ⁻¹ e detector UV- λ = 210 nm).....	59

Figura 13B: Cromatogramas representativos da eletro-oxidação do AM e seus respectivos produtos formados, utilizando os ânodos de trabalho (C) Ti/(0,7)RuO ₂ (0,3)Ta ₂ O ₅ , sob uma $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ ($A = 2 \text{ cm}^2$, $\Phi = 2 \text{ mm}$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, $[\text{AM}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, em solução Na ₂ SO ₄ pH = 3, CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 5^\circ\text{C}$, fase móvel – 3,33 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , fluxo 0,6 mL min ⁻¹ e detector UV- $\lambda = 210 \text{ nm}$).	60
Figura 14: Variação da concentração do AM em função do tempo de eletrólise para os diferentes ânodos de RuO ₂ . (Solução de Na ₂ SO ₄ pH = 3, $[\text{AM}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$. CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 35^\circ\text{C}$, fase móvel – 3,33 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , fluxo 0,6 mL min ⁻¹ e detector UV- $\lambda = 210 \text{ nm}$).	62
Figura 15: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada de etanol em função do tempo de eletrólise para os diferentes materiais investigados, na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2}	64
Figura 16: Variação da concentração do AM em função do tempo de eletrólise para as diferentes densidades de correntes: (—) 25 mA cm^{-2} , (—) 50 mA cm^{-2} , (—) 75 mA cm^{-2} e (—) 100 mA cm^{-2} . (Solução de Na ₂ SO ₄ pH = 3, $[\text{AM}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ . CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 35^\circ\text{C}$, fase móvel – 3,33 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , fluxo 0,6 mL min ⁻¹ e detector UV- $\lambda = 210 \text{ nm}$).	66
Figura 17: Voltamograma cíclico do ânodo de Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ em vários eletrólitos de suporte: (0,075M) Na ₂ SO ₄ + (0,425M) NaCl(---), (0,25M) H ₂ SO ₄ (—) e (0,001M) Na ₂ SO ₄ + (0,499M) H ₂ SO ₄ (-·-·-) $A = 2 \text{ cm}^2$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	70
Figura 18: Concentração do AM em função do tempo de eletrólise para os diferentes eletrólitos de suporte (-■-) NaCl, (-●-) Na ₂ SO ₄ e (-▲-) H ₂ SO ₄ (Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , $A = 2 \text{ cm}^2$, $\Phi = 2 \text{ mm}$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, $[\text{AM}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 75 \text{ mA cm}^{-2}$).	73
Figura 19: Decaimento do logaritmo da concentração do AM em função do eletrólito de suporte (-■-) NaCl, (-●-) Na ₂ SO ₄ e (-▲-) H ₂ SO ₄ (Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , $[\text{AM}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 75 \text{ mA cm}^{-2}$).	74
Figura 20: Cromatograma obtido para a identificação do produto para uma amostra coletada após 5h de eletrólise. (Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , $A = 2 \text{ cm}^2$, $\Phi = 2 \text{ mm}$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, $i = 75 \text{ mA cm}^{-2}$, em solução Na ₂ SO ₄ e pH = 3, CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 35^\circ\text{C}$, fase móvel - 3,33 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ , fluxo 0,6 mL min ⁻¹ e detector UV - $\lambda = 210 \text{ nm}$).	76

Índice de Figuras

Figura 21: Concentração de AM (-■-) e Ácido Succínico (-■-) em função do tempo de eletrólise para todas as composições iniciais em meio de Na_2SO_4 pH = 3 sob o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$: (A) 100 mmol L⁻¹, (B) 0 mmol L⁻¹ e (C) 25 mmol L⁻¹ 79

Figura 22: Proposta do mecanismo de degradação de compostos fenólicos em eletrodos de óxidos de RuO_2 , TiO_2 e SnO_2 proposta por Coteiro⁶ 81

Figura 23: Proposta mecanística para a degradação eletroquímica do ácido maleico em meio ácido sobre eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ 81

Índice de Tabelas

Tabela 1: Composições nominais dos eletrodos preparados e valores de massa a serem depositados.....	33
Tabela 2: Padrões empregados na identificação e na quantificação do CO ₂ e dos compostos orgânicos formados.....	40
Tabela 3: Porcentagens atômicas nominais e experimentais de Ru, Ti, Sn e Ta obtidas por EDX com ampliação de 500x	47
Tabela 4: Carga anódica obtida para eletrodos de óxido em meio de Na ₂ SO ₄ – pH 3 $\mu = 0,5$	56
Tabela 5: Composto identificado no decorrer da degradação eletroquímica do AM de acordo com o tempo de retenção (coluna Aminex HPX-87H, T _{forno} 65°C, fase móvel H ₂ SO ₄ 3,33 mmol L ⁻¹ , fluxo = 0,6 mL min ⁻¹ , detector UV – λ 210 nm e RID)	61
Tabela 6: Constantes cinéticas da eletro-oxidação do AM em diferentes composições de eletrodos em meio de Na ₂ SO ₄ pH = 3, $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ [AM] = 1 mmol L ⁻¹ , e valores da análise de COT.	65
Tabela 7: Valores de k e de k _{AM} para a degradação de AM (Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , A = 2 cm ² , [AM] = 5 mmol L ⁻¹ , solução de Na ₂ SO ₄ pH = 3 e V _{cela} = 40 mL).....	67
Tabela 8: Carga anódica (q*) em diversos eletrólitos de suporte para o ânodo de Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂	70
Tabela 9: Distribuição dos produtos determinados por CLAE durante a eletro-oxidação de 5 mmol L ⁻¹ de ácido maleico a 75 mA cm ⁻² com ânodo de Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ V = 15 mL	71
Tabela 10: Constante cinética da eletro-oxidação do AM em diferentes eletrólitos (Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , $i = 75 \text{ mA cm}^{-2}$, [AM] = 5 mmol L ⁻¹ e V _{cela} = 15 mL) ...	74
Tabela 11: Relação das porcentagens de degradação da concentração inicial do AM e formação dos principais produtos em Na ₂ SO ₄ pH = 3, com eletrodo Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂ , $i = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ por 5h	76
Tabela 12: Compostos identificados no decorrer da degradação eletroquímica do AM de acordo com o tempo de retenção (t _R) (CLAE: coluna Aminex HPX-87H, T _{forno} 65°C, fase móvel H ₂ SO ₄ 3,33 mmol L ⁻¹ , fluxo = 0,6 mL min ⁻¹ , detector UV – λ 210 nm e RID)	77

Resumo

Este projeto propôs a utilização de eletrodos de óxidos metálicos contendo RuO_2 para realizar a eletro-oxidação do ácido maleico, visando a sua degradação total ou formação de produtos com menor grau de toxicidade. A oxidação de compostos fenólicos, clorados ou não, resultam em alguns produtos que interferem na mineralização completa das estruturas clorofenólicas, o ácido maleico, que é um dos principais intermediários obtidos depois da abertura do anel aromático. Os recobrimentos óxidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise Dispersiva de Raios X. A caracterização eletroquímica por voltametria cíclica foi utilizada para determinação de potenciais de oxidação do ácido maleico, em função do eletrólito de suporte. As eletrólises foram realizadas, a corrente controlada, visando à melhor relação entre eficiência de corrente/degradação e melhoria no entendimento do mecanismo de oxidação. As análises quantitativas dos produtos da eletrólise foram feitas por meio de CLAE, e a taxa de mineralização foi determinada pela quantidade de COT. Além destes dois métodos, também foram realizados testes de DQO e AOX. Os resultados mostraram que os métodos de preparação utilizados são apropriados, pois apresentaram estabilidade química, mecânica, eficiência na oxidação do ácido maleico e redução do carbono orgânico total.

Abstract

This project proposed the use of metallic oxide electrodes containing RuO₂ to perform the total degradation or formation of products with less toxicity. The oxidation of phenolic compounds, chlorinated or not, result in some products that interfere with complete mineralization of chlorophenol structures, the maleic acid, which is a important intermediate obtained after opening the aromatic ring. The coatings were characterized by scanning electron microscopy and X-ray dispersive analysis. The electrochemical characterization by cyclic voltammetry was used to determine the potential for the oxidation of maleic acid as a function of electrolyte support. The electrolyses were carried out at controlled current to the best ratio of efficiency of current/degration and improving the understanding of the mechanism of oxidation. The quantitative analysis of the electrolysis products were made by HPLC and the rate of mineralization was determined by the amount of TOC. Besides these two methods were also investigated COD and AOX. The results showed that the electrode preparation methods used are appropriate, showing chemical stability, mechanical efficiency in the oxidation of maleic acid and reduction of total organic carbon.

Capítulo I

Introdução

1.1 - Aspectos gerais do ácido maleico

O acúmulo de matérias-primas e insumos que envolvem sérios riscos de contaminação por transportes e dispositivos inadequados e ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica a geração de resíduos, são os principais responsáveis da atividade industrial pelo fenômeno de contaminação ambientalⁱ.

Por muito tempo, os compostos orgânicos e entre eles os organoclorados têm sido considerados como grandes responsáveis pelos problemas de contaminação ambiental, principalmente, porque estes compostos são, em geral, altamente tóxicos, de difícil degradação natural e tendem a se bioacumular no meio ambienteⁱ. A indústria de papel e celulose representa uma das atividades que empregam grandes volumes de água e libera uma descarga altamente tóxicaⁱⁱ.

Diariamente, estima-se que são liberados mais de 62 milhões de metros cúbicos de efluentes produzidos na polpação e branqueamento da celulose por estas indústrias distribuídas ao redor do planetaⁱⁱⁱ.

Para a produção do papel, é necessário separar a lignina da celulose na polpa da madeira. O processo mais empregado para separar a lignina da celulose é o processo Kraft que remove aproximadamente 90% dessa

Introdução

macromolécula até a formação da polpa escura. Os 10% restantes a ser oxidada para a produção do papel são feitos por processos de branqueamento realizados com cloro, hidróxidos de sódio e peróxido de hidrogênioⁱⁱⁱ. Quando a sua eliminação é feita por cloração, é comum a presença de diversas estruturas clorofenólicas nos efluentes derivados dos estágios de branqueamento da celulose. Os compostos poluentes encontrados nos efluentes são: fenóis, clorofenóis e cloroligninas, apresentados na **Figura 1**. Estas estruturas apresentam elevada toxicidade e mutagenicidade, sendo os mais resistentes à oxidação nos processos de tratamentos biológicos convencionaisⁱⁱⁱ.

Figura 1: Estruturas clorofenólicasⁱ

Cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de maneira isolada. Isto é, os processos desenvolvidos devem ser direcionados a um tipo particular de efluente, já que não existem procedimentos padronizados aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função deste fato, muitas alternativas têm sido estudadas. De maneira geral,

Introdução

procura-se uma alternativa que permita, não somente a remoção das substâncias contaminantes mas sim a sua completa mineralizaçãoⁱ.

Visto que o tratamento de efluentes por processos biológicos não elimina eficientemente os compostos organoclorados, novas alternativas e tecnologias de tratamento de efluentes e águas residuais são, cada vez mais, alvo de estudo no Brasil e no mundo.

A oxidação de compostos fenólicos, clorados ou não, resulta em alguns subprodutos que interferem na mineralização completa das estruturas clorofenólicas, o ácido maleico (HOOC-CH=CH-COOH) é um dos principais intermediários obtidos depois da abertura do anel aromático^{iv,v}. Na **Figura 2**, é apresentado o mecanismo de degradação proposto recentemente por Coteiro^{vi}.

Figura 2: Mecanismo de reação de oxidação do 4-clorofenol^{vi}.

Introdução

De acordo com os diversos mecanismos propostos para a degradação de organoclorados, é interessante verificar o mecanismo de degradação do ácido maleico por ser um intermediário importante das várias rotas mecanísticas^{vii,viii,ix}. O ácido maleico é o subproduto principal da oxidação da benzoquinona^{vii}. O seu comportamento eletroquímico na oxidação é um dos mais interessantes, pois esta molécula é intermediária entre uma estrutura cíclica e linear.

Estudos voltamétricos realizados com eletrodo de diamante dopado com boro de superfície pequena mostraram que a oxidação do AM ocorre em potencial muito próximo ao da reação de oxidação da água. E que, sob condições potencioestáticas e em concentrações maiores que 0,001 M, a adsorção do AM bloqueia sua própria oxidaçãoⁱⁱⁱ.

O ácido maleico é incolor, apresenta um odor acidulante fraco e um gosto adstringente. É usado para fazer poliésteres, revestimentos de superfície, aditivos de lubrificante, produtos químicos agrícolas e pintura de veículos. É usado em síntese orgânica (ácidos málico, succínico, aspártico, tartárico, propiônico, láctico, malônico e acrílico) e também é usado em tingimento e revestimento do algodão, lã e seda, em conservantes para óleos e gorduras e na manufatura de resinas artificiais e copolímeros.

O ácido maleico e seu anidrido são preparados industrialmente pela oxidação catalítica do benzeno. A poeira do ácido maleico é irritante aos olhos, ao nariz e à garganta. A população em geral é exposta ao ácido

maleico em áreas com trânsito intenso^{x,xⁱ}. Esta molécula contém dois grupos carboxílicos e uma ligação dupla na posição α - β ^{xⁱ}.

1.2 - Tecnologias de tratamento

O tratamento e/ou degradação de moléculas orgânicas persistentes no meio ambiente tem sido realizado por meio de muitos processos já conhecidos, cada um deles com suas vantagens e desvantagens.

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente, transformando compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos.

O tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de micro-organismosⁱ. A principal aplicação deste tipo de processo está orientada na remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT)^{xⁱⁱ}.

Jacobsen *et al.*^{xⁱⁱⁱ}, por exemplo, demonstraram que aproximadamente 50% do pentaclorofenol pode ser retido por adsorção nos lodos ativados, quando o período de tratamento é menor que três dias. Com maiores tempos de tratamento, a biodegradação acontece diminuindo a quantidade de material adsorvido.

Introdução

Susarla e col.^{xiv} registraram a degradação de pentacloroanilina, hexaclorobenzeno e pentaclorofenol, por meio de um processo anaeróbio que utilizava um consórcio de bactérias presentes em sedimentos de rio.

Entretanto, esses métodos apresentam alguns inconvenientes como:

Grande área territorial é necessária para sua implementação, principalmente para os métodos aeróbios;

Dificuldade no controle da população de micro-organismos, o que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes.

Necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões exigidos.

Além de que, discretas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, são bastante significativas para o bom funcionamento de um sistema biológico. Devido a isto, um consórcio de micro-organismos pode não reconhecer certa substância e não degradá-la, ou ainda, pode levá-la a produtos mais tóxicos.

Dentre as novas alternativas físicas e químicas para o tratamento de efluentes estão os processos eletroquímicos e fotoquímicos que são aplicados, principalmente, pela sua alta capacidade de degradação e também pelo seu procedimento que requer um custo relativamente baixo.

A eletroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. A tecnologia eletrolítica é

Introdução

capaz de oxidar ou reduzir íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos^{xv}.

A utilização de processos eletroquímicos para a degradação de poluentes orgânicos apresenta várias vantagens frente aos métodos convencionais, das quais destacamos:

- Utilização do elétron no processo de oxidação;
- Uso de catalisadores como revestimento dos eletrodos de óxidos, o que evita problemas de separação dos catalisadores do meio reacional;
- Formação de várias espécies reativas na superfície do eletrodo (O_3 , $\bullet OH$, H_2O_2 , O_2 etc.).
- Facilidade de operação e automação;
- Emprego de eletrodos de óxidos de metais nobres produzidos atualmente em escala industrial.

Os semicondutores imobilizados em eletrodos são utilizados para diminuir a competição da reação de oxidação do oxigênio e a degradação dos compostos orgânicos que ocorrem na eletro-oxidação direta dos poluentes, em potenciais elevados^{xv}. Vários semicondutores, entre eles SnO_2 , têm apresentado excelente eficácia eletroquímica, quando empregados como elemento modificador de eletrodos, por apresentarem alta condutividade e estabilidade em soluções aquosas ácida, neutra ou básica^{xv}. Pesquisas recentes têm verificado que ânodos de Ti modificado com PbO_2 favorecem a produção de altas concentrações de ozônio^{xv}. Já materiais com menor

Introdução

sobrevoltagem para RDO, tais como RuO_2 , IrO_2 , PtO_x privilegiam a oxidação parcial^{xvi}.

Por essas características, eletrodos de óxidos têm despertado grande interesse no tratamento de poluentes orgânicos^{xvii,xviii}.

De acordo com Comninellis *et al.*^{iv}, eles investigaram o mecanismo de eletro-oxidação do ácido maleico, utilizando eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) na ausência e na presença de seus principais subprodutos, ácido oxálico e ácido fórmico.

Os resultados mostram que o ácido maleico foi quase totalmente mineralizado, 93%. Eletrólises as soluções contendo misturas de ácido maleico e ácido oxálico mostrou que a taxa de ácido oxálico oxidado foi a mesma do ácido maleico, enquanto o comportamento da oxidação do ácido maleico na presença de ácido fórmico ocorre primeiro a oxidação total do ácido maleico e posteriormente do ácido fórmico. Estes resultados sugerem que a oxidação do ácido oxálico ocorre pelo transporte de massa junto com a transferência direta de elétrons com o ânodo. Em condições galvanostáticas, ácido maleico e o ácido fórmico são provavelmente oxidados via radicais $\text{OH}^\bullet$ gerado pela "descarga" da água.

Os processos oxidativos avançados (POAs), que utilizam espécies reativas (O_3 , $\text{OH}^\bullet$, H_2O_2 , O_2 etc.), podem ser utilizados no pré-tratamento, no tratamento direto ou no pós-tratamento destes compostos orgânicos. Dentre eles destacamos a fotocatalise e a oxidação fotoeletroquímica.

Introdução

O processo fotocatalítico ou fotocatalise utiliza a passagem de uma fonte luminosa sobre um catalisador para a geração de radicais $\text{OH}^{\bullet}$, o catalisador mais utilizado é o TiO_2 que é estável quimicamente, não é tóxico. Podem-se usar ainda oxidantes auxiliares como o O_2 e H_2O_2 para potencializar o processo e aumentar a taxa de degradação dos compostos orgânicos.

Araña *et al*⁸ investigaram a degradação fotocatalítica qualitativa do ácido maleico sem quantificar os produtos formados, usando o catalisador de TiO_2 dopado com íons Fe, em proporções variadas (0,15 até 5% em massa de íons Fe). Os autores observaram um desempenho melhor frente aos catalisadores de TiO_2 não dopados com íons Fe. A molécula de ácido maleico interage com a superfície do catalisador que contém menor quantidade de íons Fe e, como consequência, os átomos de Fe são extraídos da superfície do catalisador como complexo ácido maleio- Fe^{3+} fotoativo.

Quando o complexo é degradado, resulta em íons Fe^{2+} que reagem com vacâncias (h^+) do TiO_2 , e o íon Fe retorna à superfície do catalisador como Fe_2O_3 . A degradação deste complexo pode ocorrer da seguinte forma^x:

Introdução

Os íons Fe^{2+} que voltam para a superfície do catalisador interagem com as vacâncias e voltam ao estado de oxidação Fe^{3+} .

Este processo é rápido e eficiente para catalisadores contendo baixas quantidades de ferro, causando uma degradação do ácido maleico muito mais rápida do que as obtidas com catalisadores não dopados, a concentração do ácido maleico não interfere no processo de degradação. Ao contrário, com catalisadores contendo maior quantidade de ferro, este mecanismo é mais lento devido à predominância de complexos menos fotoativos^x.

O processo eletroquímico fotoassistido, conhecido como fotoeletroquímico, surge com grande eficiência para o tratamento de compostos orgânicos como os fenóis e outros. Neste processo temos a incidência de radiação UV na solução a ser tratada por meio de um reator que contém um ânodo revestido com óxido metálico (ADE)ⁱⁱⁱ. O dióxido de titânio é o semicondutor mais utilizado em processos fotocatalíticos, principalmente devido às várias características favoráveis, dentre as quais se destacam: possibilidade de ativação por luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo e ausência de toxicidade. Por estas razões, o TiO_2 tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos^{xix,xx}.

Essa combinação de processos tem mostrado que as taxas de degradação são maiores quando comparadas com as taxas de degradação dos processos unitários^{xx}.

1.3 - Eletrodos de óxidos

Os eletrodos dimensionalmente estáveis (ADEs), descobertos por Beer (1966), consistem de uma base metálica revestida por óxidos de metais nobres, tais como RuO_2 , SnO_2 , Co_3O_4 , $\text{IrO}_2^{\text{xxi}}$.

Esses óxidos apresentam alto poder catalítico e têm sido utilizados na indústria de clorossoda, na eletro-oxidação e/ou eletrossíntese de compostos orgânicos e também na degradação de resíduos industriais^{xxi}.

Sua preparação normalmente é feita por decomposição térmica de seus precursores dissolvidos em solvente apropriado, que posteriormente são depositados em um suporte de material inerte, frequentemente titânio. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma camada de TiO_2 durante a calcinação da mistura precursora^{xx,xxi}.

Os eletrodos industriais são formados por RuO_2 e TiO_2 em que o rutênio é o agente catalítico, e o titânio fornece a estabilidade mecânica necessária para uma boa aderência da mistura. Diferentes composições eletródicas são apresentadas na literatura^{xxii}. Em destaque, observa-se que o óxido de rutênio^{xxii-25}, dentre as várias composições de óxidos, é um catalisador mais ativo para oxidação de substrato orgânico, isto devido aos vários estados de oxidação encontrados para o rutênio^{xxiii}:

Como existe uma ampla faixa de potenciais de oxidação, vários compostos orgânicos podem ser investigados.

Já o óxido de tântalo apresenta elevada estabilidade mecânica, o que aumenta o tempo de vida do eletrodo durante a eletrocatalise^{xxiv}. A proporção $\text{Ru}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}$, aliado ao método de preparação via MPP (método dos precursores poliméricos), fornece a esse material longo tempo de vida útil, além de maior eficiência eletrocatalítica para o processo eletroquímico^{xxv}.

O óxido de estanho é utilizado como modulador, apresentando excelente eficiência eletroquímica, alta condutividade, estabilidade em soluções aquosas ácidas e básicas e maior resistência à corrosão^{xxi}. Além disso, o SnO_2 é um semicondutor fotoativo que proporciona formação de várias espécies reativas na superfície do eletrodo, aumentando significativamente o poder de degradação nos processos fotoquímico e eletroquímico combinados^{xxv}.

O uso da metodologia tradicional de preparação com temperatura de calcinação de 400°C , utilizando o isopropanol como solvente, prolonga o tempo de vida deste eletrodo^{xxv}. Forti *et al.*^{xxvi} também observaram que a introdução de SnO_2 proporciona uma grande área superficial, melhor atividade catalítica e maior tempo de vida útil para os eletrodos RuO_2 .

O TiO_2 é um semicondutor que apresenta uma superfície fotoativa. A proporção usual de RuO_2 (catalisador eletroquímico) e o TiO_2 (catalisador

fotoquímico) na composição de ADEs mostra-se bastante eficiente no poder de degradação de poluentes orgânicos^{xx}.

1.4 - Métodos de preparação de ADEs

A preparação dos ADEs pode ser feita por diferentes métodos. O método mais utilizado, conhecido como método tradicional, consiste na decomposição térmica de precursores inorgânicos, normalmente na forma de cloretos, adotada desde 1969^{xxii}. Esta metodologia consiste na deposição de camadas finas da solução do cloreto precursor e em sucessivas calcinações em temperaturas elevadas ($T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) e fluxo de O_2 adequado, e a facilidade de preparação, disponibilidade e baixo custo são as grandes vantagens observadas.

Várias modificações introduzidas posteriormente, tanto na forma de aplicação do precursor (método spray-pirólise, deposição de vapor) quanto mudanças dos precursores (Método Pechini, Sol-gel), visam a produzir materiais que respondam às características desejadas.

Um segundo método, utilizado mais recentemente, é a metodologia da decomposição térmica dos precursores poliméricos (MPP), baseada na metodologia apresentada por Pechini^{xxvii}, que tem se mostrado um método alternativo, mas, não tão prático. Neste método, forma-se um polímero antes do processo de calcinação, no qual o átomo do metal é incorporado à matriz

polimérica, dificultando a evaporação e consequente perda de materiais voláteis.

Estas características fazem deste, um método promissor para a obtenção de revestimentos cerâmicos com um elevado tempo de vida útil^{xxvii}.

1.5 - Processos de oxidação eletroquímica utilizando ADEs na degradação de compostos orgânicos

O mecanismo proposto para a eletrodegradação de compostos orgânicos em soluções aquosas, sob eletrodos óxidos tipo ADEs, apresenta a primeira etapa, a descarga da água na qual radicais hidroxilas são adsorvidos na superfície do eletrodo^{xxviii}:

Em uma parte da primeira etapa, espécies como óxidos superiores (MO_{x+1}) são formados pelos radicais hidroxilas nos sítios ativos dos recobrimentos MO_x , de acordo com a equação:

Assim, essas espécies adsorvidas oxidam a molécula orgânica (R) de acordo com a equação:

Introdução

Na segunda etapa da reação, é possível a mineralização de compostos orgânicos como a seguir:

Portanto, tanto a primeira etapa quanto a segunda ocorrem, provavelmente, de forma simultânea.

Outra alternativa para a eletrodegradação de compostos orgânicos é na presença de NaCl. De acordo com Trasatti²⁹, a vantagem deste processo é a formação de espécies fortemente oxidantes como ácido hipocloroso (HClO) e íon hipoclorito (ClO^-) durante a eletrólise. Estas espécies oxidantes são responsáveis por promover a degradação rápida de compostos orgânicos.

Os eletrodos do tipo ADEs são muito ativos para a evolução de Cl_2 . Por outro lado, a principal desvantagem é a formação de compostos organoclorados durante a eletrólise^{xxix}. O mecanismo de desprendimento de cloro (RDCI) está demonstrado a seguir^{xxx}:

A reação subsequente ao $\text{Cl}_{2(\text{sol})}$ em solução resulta na formação de algumas espécies reativas tais com HClO e ClO^- , como a seguir:

Capítulo II

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi o emprego de eletrodos de óxido metálico contendo óxido de rutênio como material eletrocatalítico para a eletro-oxidação de ácido maleico. Este estudo visa a determinar o mecanismo de eletro-oxidação do ácido maleico, priorizando as rotas de degradação total ou formação de subprodutos com menor grau de toxicidade. Finalmente, pretende-se estabelecer a relação entre os diferentes materiais eletrocatalíticos estudados e a atividade de degradação apresentada.

Capítulo III

Experimental

Neste trabalho, os estudos voltamétricos foram feitos à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$), e as soluções foram preparadas com água deionizada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com. Ltda- $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$).

É importante mencionar que foram preparados quatro eletrodos de cada composição, sendo um eletrodo de cada composição utilizado na caracterização *ex situ*, EDX e MEV, e os outros três eletrodos para calcular o valor médio dos demais resultados.

3.1 - Preparação dos ânodos

Foram preparados três composições anódicas $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_5$. Sendo duas composições, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, preparadas via decomposição térmica pelo método tradicional em que os precursores inorgânicos foram dissolvidos em isopropanol (MT/ISO) e uma composição, $\text{Ti/Ru}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_5$, pelo método de decomposição dos precursores poliméricos (MPP).

Maiores detalhes quanto à caracterização físico-química e eletroquímica desses eletrodos estão descritos na literatura^{vi,xxxi,xxxii}.

3.1.1 - Preparação dos ânodos pelo Método Tradicional (MT)

Os eletrodos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ foram preparados pela metodologia MT/ISO^{vi,xxv}.

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

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

3.1.2 - Preparação dos ânodos pelo Método dos Precursores Poliméricos (MPP)

A resina precursora de tântalo foi preparada pela dissolução de ácido cítrico (Merck, p.a.) em etilenoglicol (Merck, p.a.) em quantidades 1:1 em massa a 65°C . Após a dissolução completa do ácido, a temperatura foi elevada até $85\text{-}90^\circ\text{C}$ e se adicionou o sal pentaetóxido de tântalo (ACROS, 99,99%). Neste caso foi mantida a proporção 1:5:25 em mol de $\text{Ta}[\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_5]$:ácido cítrico:etilenoglicol, respectivamente. A solução

Experimental

permaneceu em aquecimento e agitação por cerca de 3 horas até dissolução completa do tântalo.

Enquanto o procedimento para a preparação da resina de rutênio foi inicialmente feito à dissolução do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em HCl (Merck) 1:1(v/v). Em seguida, após a completa dissolução do ácido cítrico em etilenoglicol a 65° C, a solução foi aquecida até 90-95° C, e foi então adicionada a solução de rutênio em HCl 1:1 na proporção em mol 1:3:10 (rutênio:ácido cítrico:etilenoglicol). Em seguida, a mistura precursora foi mantida a 85-90° C por cerca de 3 horas para a “cura” da resina.

A padronização das resinas precursoras foi feita, em triplicata, por gravimetria, no qual 1 g de resina foi pesado precisamente em um cadinho e submetido à calcinação por 3 horas, 450 °C sob fluxo de O_2 ($5 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$). Em seguida, o cadinho contendo o produto calcinado foi mantido no dessecador até atingir a temperatura ambiente. E atingida esta temperatura, ele foi pesado até obtenção da massa constante.

Após isso, todas as resinas foram estocadas em frasco de vidro revestido com papel alumínio para evitar decomposição na presença de luz.

3.1.3 - Pré-tratamento dos suportes metálicos

Placas de titânio metálico de 1cm² de área, adquiridas da Realum Ind. Com. Ltda. e previamente jateadas, foram utilizadas como suportes para os recobrimentos de óxidos (**Figura 3**).

O processo de jateamento foi executado manualmente em um equipamento comercial, empregando-se gralha (microesferas) de aço e diferentes ângulos de incidência. Este tratamento tem a finalidade de aumentar a rugosidade dos suportes, possibilitando assim melhor aderência dos recobrimentos de óxidos.

Figura 3: Ilustração da placa de titânio empregada nos estudos de caracterização

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

- enxágue com água deionizada;
- estocagem em isopropanol (Merck, p.a.), por pelo menos dois dias, para eliminação de gordura;
- fervura em solução de HCl (Merck) 20% (v/v), por 5 min, para remoção de ferro e outros metais provenientes do jateamento;

- fervura em ácido oxálico (Synth) 10% (m/v), durante 20 min, para remoção da película de TiO_2 que se forma sobre o titânio metálico e,
- Enxágue com bastante água deionizada;

Finalmente, esses suportes foram secos com corrente de ar quente e pesados a fim de, imediatamente, dar início à aplicação das misturas precursoras e à deposição dos recobrimentos de óxidos.

3.1.4 - Cálculo para a deposição dos recobrimentos de óxidos e configuração final dos ânodos

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

$$m \text{ (g)} = A \cdot \Phi \times [\chi_{\text{RuO}_2} \cdot \rho_{\text{RuO}_2} + \chi_{\text{TiO}_2} \cdot \rho_{\text{TiO}_2} + \chi_{\text{SnO}_2} \cdot \rho_{\text{SnO}_2} + \chi_{\text{Ta}_2\text{O}_5} \cdot \rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5}]$$

Diante da área da placa de titânio de 1cm^2 , o volume total ($A \cdot \Phi$) do óxido depositado é de $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$, considerando-se que foram revestidos ambos os lados do suporte. Além disso, foram utilizados os seguintes valores de densidade dos óxidos:

$$\rho_{\text{RuO}_2} = 6,97 \text{ g cm}^{-3}, \rho_{\text{TiO}_2} = 4,17 \text{ g cm}^{-3}, \rho_{\text{SnO}_2} = 6,446 \text{ g cm}^{-3}, \rho_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 8,2 \text{ g cm}^{-3}$$

Experimental

A deposição dos recobrimentos de óxidos tanto no MT quanto no MPP foi feita de acordo com as seguintes etapas:

- aplicação das misturas precursoras por pincelamento em ambos os lados dos suportes de titânio previamente tratados;
- evaporação do solvente utilizando um jato de ar quente (80 °C) e,
- Calcinação das misturas precursoras em mufla a 400 °C por 5 min e fluxo de O₂ de 5 dm³ min⁻¹ (White-Martins S.A.).
- Porém, uma etapa adicional na metodologia MPP foi necessária, para promover a polimerização da mistura precursora que consistiu em aquecer os recobrimentos em 130 °C por 5 min, antes da etapa de calcinação.

Etapas sucessivas de pincelamento e calcinação foram realizadas até que se atingisse a massa teórica (**Tabela 1**). Foram necessárias, em média, de 20 a 25 aplicações por eletrodo. Alcançada a massa, os recobrimentos foram finalmente calcinados a 400 °C por 1 h sob fluxo de O₂ de 5 dm³ min⁻¹, para garantir a total formação dos óxidos metálicos.

Experimental

Tabela 1: Composições nominais dos eletrodos preparados e valores de massa a serem depositados

Composição nominal (%)				Massa teórica (mg)	Massa experimental (mg)
RuO ₂	TiO ₂	SnO ₂	TaO ₂		
30	70	0	0	0,37956	0,37967
30	70	0	0	0,37350	0,37462
30	70	0	0	0,38178	0,38180
30	0	70	0	0,36935	0,36949
30	0	70	0	0,37810	0,37823
30	0	70	0	0,36945	0,36967
70	0	0	20	0,36742	0,36740
70				0,36865	0,36867
0	0	20			
70	0	0	20	0,36585	0,36585

Finalizada a deposição da camada de óxidos ativos nos eletrodos, procedeu-se ao início da montagem dos mesmos. Lixou-se a haste de Ti para remover o TiO₂ que se forma durante o tratamento térmico e enrolou-se, ao redor desta haste, um fio de cobre que foi devidamente soldado, com solda de ponta, para a obtenção do contato elétrico. Este conjunto foi inserido num tubo de vidro, e suas extremidades foram fechadas com cola de silicone. Deixou-se, então, secar a cola durante 48 horas, obtendo-se finalmente o eletrodo de trabalho, conforme mostra a **Figura 4**.

Figura 4: Configuração final do eletrodo de trabalho em suporte de titânio

3.2 - Célula eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada para os estudos de caracterização eletroquímica por voltametria cíclica (VC) está representada na **Figura 5**. As análises eletroquímicas foram feitas em sistema fechado em uma célula eletroquímica de cinco compartimentos que consiste em: (i) uma entrada central para o eletrodo de trabalho com capacidade para 50 mL, (ii) duas laterais que são para os cátodos de platina em espiral platinizado, (iii) uma para o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) R-682C da Analion (solução de KCl 3,0 mol L⁻¹). Finalmente, há uma última entrada para o desaerador que tem a finalidade de borbulhar gás nitrogênio (White-Martins S. A.) nas soluções de trabalho.

Figura 5: Cella de vidro de cinco compartimentos (vista lateral) e posição dos eletrodos (vista superficial).

Experimental

As duas faces do eletrodo de trabalho (2 cm^2), situada na entrada central da cela, foram mantidas expostas a dois eletrodos auxiliares de platina em espiral platinizada (15 cm). A platinização foi feita, galvanostaticamente, aplicando-se uma corrente de 30 mA por 10 minutos sobre os eletrodos de platina imersos em solução de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , Merck). O eletrodo de calomelano saturado (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência.

Os estudos de caracterização eletroquímica, na presença do poluente orgânico, foram realizados a partir de uma solução de ácido maleico (JT Baker) 5 mmol L^{-1} , recém-preparada pela dissolução do composto sólido em eletrólito de suporte apropriado.

3.3 - Caracterização *ex situ* dos ânodos

A composição e a morfologia da camada de óxidos dos eletrodos foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando microscópio da Zeiss modelo EVO 50.

E foi feita espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da ZEISS modelo: EVO 50 acoplado a um microanalisador de raios X (IXRF Systems Modelo: 500 Digital Processing) com método de correção das interferências da matriz (número atômico, absorbância, fluorescência) ZAF 4FLF Link Analytical.

3.4 - Caracterização *in situ* dos ânodos

Os estudos de caracterização eletroquímica foram realizados por voltametria cíclica em um potenciostato/galvanostato 273A da EG&G Princeton Applied Research Corporation (PARC), acoplado a um microcomputador e controlado pelo programa M270 da PARC.

Primeiramente, foi analisada a estabilidade dos eletrodos durante a voltametria cíclica ao submetê-los a 50 ciclos voltamétricos com uma velocidade de varredura, v , igual a 50 mV s^{-1} , em solução Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3 e $\mu = 0,5$ no intervalo de potencial de 0,2 a 1,1 V vs ECS.

A caracterização voltamétrica foi realizada na ausência e na presença do ácido maleico, no intervalo de potencial entre 0,2 e 1,1 V vs ECS.

E por fim, foram estimadas a carga voltamétrica e a atividade eletrocatalítica para a RDO.

Sendo a primeira determinada pela integração da carga anódica (q_a) na região de dupla camada elétrica no intervalo de potencial de 0,2 a 1,1 V vs ECS. Este estudo representa o número de sítios ativos presente no eletrodo, ou seja, indica a área eletroquimicamente ativa do material^{vi,xxxvi}.

E a segunda determinada por meio de VC tomando-se o valor fixo da densidade de corrente no potencial de 1,0 V vs ECS. A relevância deste estudo permite avaliar a atividade eletrocatalítica intrínseca e do fator morfológico do eletrodo de óxido binário^{vi}.

3.5 - Eletrólises

As eletrólises galvanostáticas foram realizadas em um potenciostato PAR 273 AEG&G Princeton Applied Research. A solução contendo o poluente foi mantida em uma cela eletroquímica de vidro que está representada na **Figura 6**. Esta cela possui quatro compartimentos separados por vidros sinterizados sendo (i) um central, onde se situa o eletrodo de trabalho com capacidade para 15 mL, (ii) dois laterais que são os eletrodos auxiliares de platina em espiral platinizado e o (iii) quarto compartimento é para o eletrodo de calomelano saturado (ECS) R-682C da Analion (solução de KCl 3,0 mol L⁻¹) que foi utilizado como eletrodo de referência. Um quinto compartimento foi usado para conectar uma mangueira com o intuito de borbulhar gás nitrogênio (White-Martins S. A.) nas soluções de trabalho.

Figura 6: Célula de vidro para realizar eletrólise com separação do ânodo e dos cátodos

Inicialmente as eletrólises foram feitas utilizando-se a amostra-padrão em meio de Na_2SO_4 , pH 3 e $\mu = 0,5$, e a concentração do poluente foi mantida em 1 mmol L^{-1} do AM. Nesta primeira etapa, avaliou-se o efeito do material eletródico cujas composições nominais são $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_5$. É importante esclarecer que as caracterizações voltamétricas feitas para essas composições anódicas na presença do substrato orgânico foram realizadas nas mesmas condições citadas anteriormente.

Na tentativa de encontrar um meio mais eficiente para a remoção do AM, em concentração fixa de 240 mg L^{-1} , foram feitos os estudos do efeito

Experimental

da variação da densidade de corrente aplicada: 100mA cm^{-2} , 75mA cm^{-2} , 50mA cm^{-2} e 25mA cm^{-2} . O efeito do eletrólito de suporte cujas composições foram: $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$, pH 3 e $\mu=0,5$, $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$, pH 3 e $\mu = 1,5$ e H_2SO_4 $0,25\text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 e $\mu= 0,5$. Foi avaliado também o efeito da variação da concentração inicial do AM: 25, 50 e 100 mmol L^{-1} .

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

3.6 - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE

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

As alíquotas de $50\text{ }\mu\text{L}$ foram coletadas da solução em intervalos de 1h para a identificação e quantificação dos subprodutos. O CO_2 produzido foi quantificado após o término da eletrólise (5h).

As análises por CLAE foram realizadas em um equipamento da Shimadzu, composto por uma central controladora SCL – 10AVP, uma bomba, LC – 10AT VP, acoplada a uma válvula controladora de fluxo, um

Experimental

forno de coluna CTO-10AS VP e dois detectores dispostos em série, detector UV-visível (210 nm) e detector por índice de refração RID-10A. Foram utilizadas como fase móvel uma solução de H_2SO_4 3,33 mmol L^{-1} com um fluxo de 0,6 mL min^{-1} e uma coluna de exclusão iônica da HPX-87H da Bio Rad (*Aminex*) para análise de subprodutos. Os cromatogramas foram registrados e integrados pelo programa CLASS-VP da Shimadzu.

Após o final da eletrólise, foi borbulhado N_2 na solução durante 30 minutos. O CO_2 formado foi coletado em um frasco adaptado à cela eletroquímica contendo uma solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} (Acros Organics). A atribuição do pico de carbonato formado foi realizada por comparação com uma solução-padrão do carbonato de sódio anidro (Merck).

Com base nos mecanismos de degradação de fenóis e do AM proposto na literatura, foram adquiridos padrões para a identificação dos intermediários e subprodutos formados neste trabalho, como mostra a **Tabela 2**.

Tabela 2: Padrões empregados na identificação e na quantificação do CO_2 e dos compostos orgânicos formados

Produtos	Procedência*
Ácido maleico	Baker
Ácido málico	Fluka
Ácido malônico	Acros
Ácido oxálico	Merck
Ácido fórmico	Merck
Ácido acético	Merck
Ácido succínico	Aldrich
Carbonato de sódio	Acros

* Todos os produtos são de pureza analítica.

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

3.7 - Carbono Orgânico Total – COT

A análise para quantificar carbono mineralizado foi por COT por meio de um equipamento TOC-V_{CPN} da Shimadzu, acoplado a um microcomputador, utilizando o programa TOC-Control V da Shimadzu e a técnica de CONP (carbono orgânico não purgável). De acordo com esta técnica, a amostra (3 mL) foi acidificada com solução de HCl 2,0 mol L⁻¹ e borbulhada com O₂ ultrapuro (tipo 6.0 White Martins Praxair Inc), para remover possível carbono inorgânico presente na amostra. Esta por sua vez é então aspirada por uma seringa e levada até a câmara de combustão (680^o) que contém um catalisador de platina onde ocorre a total mineralização dos compostos orgânicos em CO₂ e H₂O. A seguir, o CO₂ passa por um desumificador chegando ao detector de infravermelho não dispersivo que faz a determinação do carbono presente na amostra.

A quantificação do COT foi feita tomando-se por base uma curva de calibração e empregando-se uma solução-padrão de biftalato de potássio

(Merck) 1000 mg L⁻¹. Este padrão (marca Shimadzu) foi previamente seco em estufa a 110 °C por 1h.

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

3.8 - Demanda Química de Oxigênio – DQO

A medida da DQO foi realizada com a metodologia-padrão que consiste em digestão da amostra sob refluxo fechado e posterior detecção espectrofotométrica. Utilizou-se uma solução de AM, com DQO de 64 mg L⁻¹, proveniente do final da eletrólise (5h) e diluída 5X para a leitura da absorção ser na faixa de 400 nm.

Inicialmente Transferiram-se 2 mL da solução para os tubos de vidro apropriados. A seguir, foram adicionados 1,0 mL de solução de dicromato de potássio 1,0% (m/v) e sulfato de mercúrio em ácido sulfúrico concentrado. Por último, adicionaram-se 2,5 mL de solução de digestão de sulfato de prata 1,0% (m/v) em ácido sulfúrico concentrado. Os tubos foram fechados com tampas de PTFE, e a mistura foi agitada invertendo-se algumas vezes o tubo. A solução não pode ser misturada antes do tubo ser fechado para prevenir a evaporação de espécies orgânicas voláteis^{xxxiii}.

Após completa homogeneização, a digestão da amostra foi executada aquecendo a amostra à temperatura de aproximadamente 150° C, durante um intervalo de tempo de 2h. Findo o período de digestão e após

Experimental

resfriamento à temperatura ambiente, foram efetuadas as leituras de absorvância a 400 nm.

O procedimento descrito acima foi aplicado para o branco e para as soluções de AM em duplicata.

3.9 - Eficiência de corrente instantânea – ECI

O efeito da densidade de corrente foi avaliado determinando-se a eficiência de corrente instantânea (ECI), durante a oxidação eletroquímica. Considerando que durante a incineração eletroquímica duas reações paralelas (oxidação do composto orgânico e RDO) ocorrem, a ECI foi determinada considerando os valores de demanda química de oxigênio (DQO) das soluções antes e após as eletrólises, utilizando-se a seguinte relação⁴⁵:

$$ECI = \frac{FV}{8I} \frac{DQO_t - DQO_{t-\Delta t}}{\Delta t} \quad (8)$$

Onde F é a constante de Faraday ($C \text{ mol}^{-1}$), V é o volume de eletrólito (m^3), I é a corrente aplicada (A), $(DQO)_t$ e $(DQO)_{t-\Delta t}$ correspondem às demandas químicas de oxigênio ($gO_2 \text{ m}^{-3}$) no tempo t e t + Δt (s) respectivamente.

3.10 - Análise de organoclorado – AOX

As análises de AOX foram realizadas utilizando-se o analisador multi X 2000 (Analytika Jena, Germany) e o método da agitação. Esse analisador permite a determinação direta de organoclorados adsorvidos em carvão ativado em solução aquosa com conteúdo superior a $10 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a amostra a ser analisada deve satisfazer algumas condições, tais como; COT deve ser menor que 10 mg L^{-1} , a quantidade de cloreto inorgânico deve ser menor do que 1 g L^{-1} , os resíduos de espécies oxidantes (ClO_3^- , Cl etc) foram removidos pela adição de sulfito de sódio (Backer) antes das análises.

Num frasco Erlenmeyer, são adicionados 100 mL de amostra, 5 mL de solução de nitrato de sódio (Backer) 17 g L^{-1} , 1 mL de $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ (Merck) e 50 mg de carvão ativado. Esta mistura permanece em agitação (80 rpm) durante 1 h. Esse carvão ativado “carregado” com composto organoclorado é então lavado com uma porção de pelo menos 25 mL de nitrato d sódio $0,85 \text{ g L}^{-1}$ (para eliminar possíveis resíduos de cloreto inorgânico adsorvidos no carvão ativado). A seguir, esse carvão é filtrado diretamente no tubo de amostragem para ser analisado.

Todos os experimentos foram realizados a $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ em duplicata, sendo que os resultados a serem apresentados são resultados médios das medidas realizadas.

Capítulo IV

Resultados e Discussão

Em estudos de degradação eletroquímica de compostos orgânicos são empregados eletrodos óxidos que foram caracterizados com a finalidade de conhecer suas propriedades físicas e químicas, para que possa estabelecer uma correlação entre as características do recobrimento e sua atividade eletrocatalítica para a reação de interesse.

Dessa maneira, o trabalho se divide em duas partes. Na primeira parte, os eletrodos foram preparados, de acordo com sua composição e método selecionado, e caracterizado quanto a sua composição, morfologia e seu comportamento eletroquímico. Na segunda parte, foi investigada a atividade eletrocatalítica para a degradação do composto orgânico de interesse, o ácido maleico.

4 – Caracterização

4.1 - Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) e Análise de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A seleção das composições dos eletrodos utilizados neste trabalho foi baseada em estudos anteriores da atividade catalítica e tempo de vida útil dos eletrodos de óxidos de Ru, Sn, Ti e Ta^{xxiv,xxv,xxxi}.

A **Figura 7** apresenta as micrografias representativas, obtidas para os recobrimentos das composições em estudo: $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/(0,8)\text{RuO}_2(0,2)\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Figura 7: Micrografias dos filmes de óxidos para os eletrodos de (A) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (B) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e (C) $\text{Ti}/(0,8)\text{RuO}_2(0,2)\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Resultados e Discussões

Tabela 3: Porcentagens atômicas nominais e experimentais de Ru, Ti, Sn e Ta obtidas por EDX com ampliação de 500x

COMPOSIÇÃO	%	%	%	%
	NOMINAL	EXPERIMENTAL	NOMINAL	EXPERIMENTAL
	M	M	X	X
$\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	30	36	70	64
$\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	30	29	70	71
$(0,8)\text{RuO}_2(0,2)\text{Ta}_2\text{O}_5$	80	69	20	31

M = Ru; X = Ti, Sn, Ta

As análises globais realizadas em regiões aleatórias sobre o filme (média de três análises) mostraram uma boa relação entre os valores experimentais e nominais para as composições preparadas pelo método de decomposição térmica de sais precursores dissolvidos em isopropanol ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$). Comprovando que este método mostra-se apropriado para o preparo dos filmes de óxidos binários^{xxxiv}, além de ser eficiente em manter a relação entre os diferentes metais, em controlar a estequiometria dos filmes contendo estanho e promover a formação de recobrimentos bastante compactos, o que indica que o suporte metálico foi completamente recoberto por uma camada espessa de óxidos^{xxxiv}.

A análise do filme, preparado por decomposição térmica de precursores poliméricos ($\text{Ti}/(0,8)\text{RuO}_2(0,2)\text{Ta}_2\text{O}_5$), apresentou uma discrepância entre os valores experimentais e nominais. Embora trabalhos prévios^{xxv,xxxii} indiquem boa concordância entre valores nominais e experimentais, a variação apresentada pode ser atribuída a problemas

Resultados e Discussões

experimentais na homogeneização das resinas devido à alta viscosidade das mesmas.

Portanto, a partir de agora, toda a descrição das composições eletródicas se baseará nos valores experimentais.

A **Figura 8** mostra a micrografia com análise elemental em linha por EDX na posição horizontal do eletrodo.

Figura 8: EDX de varredura em linha para as diferentes composições eletródicas (A) $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$, (B) $\text{Ti/Ru}_{0,29}\text{Sn}_{0,71}\text{O}_2$ e (C) $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Os resultados da microanálise elementar em linha mostraram que os recobrimentos apresentaram uma distribuição homogênea dos elementos Ru, Ti, Sn, Ta e O. Este resultado indica que a formação dos respectivos óxidos ocorre em toda a extensão^{xxxii}.

4.2 - Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica dos eletrodos recém-preparados foi realizada com o intuito de observar o comportamento deles após o condicionamento drástico e determinar a área eletroquimicamente ativa das composições experimentais binárias $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$, $\text{Ti/Ru}_{0,29}\text{Sn}_{0,71}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$ em meio ácido.

4.2.1 Condicionamento eletroquímico

Figura 9: Voltamograma cíclico dos eletrodos: (A) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, (B) $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$ e (C) $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ (—) antes e (—) após condicionamento em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Durante o condicionamento eletroquímico nota-se que:

1. Ocorre uma intensa liberação de oxigênio proporcionada pela alta densidade de corrente aplicada. Este procedimento promove tanto a deformação da superfície do eletrodo, aumento dos defeitos intersticiais, levando a um aumento na rugosidade^{xxxv}, quanto a hidratação dos sítios ativos internos na camada de óxido^{xxii}, e,

consequentemente, a um aumento significativo da área eletroquimicamente ativa dos ânodos.

2. Antes do condicionamento eletroquímico, não se observa uma definição dos processos redox. Após o condicionamento, ocorre um aumento da carga, e os processos redox se tornam ligeiramente definidos.
3. O deslocamento da RDO para todas as composições de óxido de rutênio recém-preparados é de aproximadamente 20 mV para potenciais menos positivos após o condicionamento. Este pouco ganho de sobrepotencial contrasta com o aumento de carga na RDO (i_{O_2}). Esta ativação da RDO é consequência do aumento dos sítios ativos do material eletródico. E, por fim, todos os materiais investigados apresentam início da RDO em aproximadamente 1,0 V vs. ECS.

4.2.2 - Efeito da composição eletródica

Após o condicionamento eletroquímico, foi realizada a caracterização voltamétrica dos ânodos de trabalho. A **Figura 10** apresenta o perfil dos voltamogramas cíclicos representativos das diferentes composições eletródicas na ausência do AM em meio de Na_2SO_4 , pH 3.

Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos (—)Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂, (—)Ti/(0,7)RuO₂(0,3)Ta₂O₅ e (—)Ti/Ru_{0,4}Ti_{0,6}O₂ em eletrólito suporte (Na₂SO₄ – pH = 3; $\mu = 0,5$) e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

De acordo com os limites estabelecidos pelo intervalo de potencial, observa-se que, para as composições eletródicas Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ e Ti/Ru_{0,4}Ti_{0,6}O₂, os voltamogramas exibem regiões de transições redox pouco definidas entre 0,2 – 0,7 V vs. ECS. A pouca definição das transições redox pode ser atribuída ao meio investigado que é pouco ácido (Na₂SO₄ – pH = 3).

Tal região é atribuída às transições redox do material eletródico Ru (III)/Ru (IV)^{xxxvi}.

Porém, para a composição Ti/(0,7)RuO₂(0,3)Ta₂O₅, a transição relativa ao par redox Ru (III)/Ru (IV) é mais definida, apresentando um pico alargado

entre potenciais 0,4 e 0,9 V vs. ECS. Estudos prévios na literatura^{xxxiii} afirmam que a melhor definição da transição redox está associada à maior porcentagem de rutênio ($\geq 30\%$) na mistura de óxido^{xxiv}.

Já a transição Ru (IV)/Ru (VI) ocorre na mesma região de potencial que a RDO, e por isso, não pode ser identificada.

II – Região de desprendimento do oxigênio $> 1,0$ V vs. ECS e Ru (IV)/Ru (VI)

Uma comparação dos voltamogramas dos diferentes materiais permite afirmar que mudanças nas composições dos óxidos promovem um ligeiro deslocamento do potencial de transição redox do estado sólido e do início da RDO.

Observa-se que a composição $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$ é a mais ativa para o desprendimento do oxigênio e apresenta o deslocamento do par redox Ru (III)/Ru (IV) observado em 200 mV para potenciais mais positivos em relação às demais composições. Enquanto a composição $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ desloca a RDO para valores mais positivos, cerca de 40 mV.

Em termos de atividade catalítica global (incluindo efeitos morfológicos e catalíticos intrínsecos do material), podemos escrever a seguinte ordem de reação:

A atividade eletrocatalítica global, na região de desprendimento do oxigênio, está relacionada com a área eletroquimicamente ativa do eletrodo, pois a atividade eletrocatalítica global inclui a atividade eletrocatalítica intrínseca (efeito catalítico) e o fator morfológico (efeito de área). Deste modo, a eficiência da atividade eletrocatalítica global deve ser normalizada pela área superficial ativa (q_a) para permitir a comparação entre os diferentes ânodos. Esta normalização é feita pela razão j/q_a , onde j é a densidade de corrente para o potencial 1,0 V vs. ECS^{xxxvii}.

A **Figura 11** mostra o valor de j/q_a para cada ânodo investigado.

Figura 11: Valores de j/q_a para os ânodos investigados. $E = 1,0$ V; Na_2SO_4 , pH = 3.

A partir da **Figura 11**, tem-se a seguinte ordem de reação de atividade catalítica intrínseca para a RDO:

Nota-se que a ordem para atividade eletrocatalítica, quando os efeitos morfológicos são eliminados, é inversa para as composições $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$ daquelas apresentadas para a ordem de atividade catalítica global. Essa inversão demonstra que a introdução de SnO_2 exerce um efeito positivo no desempenho do óxido de rutênio, isto é, ocorre uma melhora na atividade catalítica intrínseca com a introdução do agente cocatalisador. Este fato já foi reconhecido anteriormente e relatado em trabalhos na literatura^{41,xxxviii}.

4.2.3 - Área eletroquimicamente ativa

A carga voltamétrica foi estimada levando em consideração tanto as transições redox superficiais do estado sólido como o carregamento da região de dupla camada elétrica a qual é responsável por uma contribuição da corrente total dos ânodos.

As integrações das curvas voltamétricas fornecem uma medida relativa da quantidade de prótons que os sítios ativos trocam com a solução de acordo com a seguinte reação^{xxxvii}.

A integração dos voltamogramas cíclicos fornece uma medida representativa do número de sítios ativos do agente catalisador (Ru) presente

Resultados e Discussões

na solução. Assim a carga por sua vez é proporcional à área superficial eletroquimicamente ativa desses ânodos^{xxxvii}.

A área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de trabalho foi estimada integrando a carga anódica (q_a) no intervalo de potencial de 0,2 e 0,90 V vs. ECS. A carga obtida é apresentada na **Tabela 4**.

Tabela 4: Carga anódica obtida para eletrodos de óxido em meio de Na_2SO_4 – pH 3
 $\mu = 0,5$

Composição do eletrodo	q_a (mC cm ⁻²)
Ti/(0,7)RuO ₂ (0,3)Ta ₂ O ₅	70
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	24
Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂	12

Observa-se um aumento da carga anódica (q_a) com a introdução de quantidades maiores de RuO₂ na camada ativa do ânodo. De acordo com Ribeiro e Andrade^{xxxii}, o aumento da carga é diretamente proporcional ao conteúdo de rutênio na composição do eletrodo. Estudo prévio deste material na literatura feito por difração de raio X revelou que menores tamanhos dos cristalitos (RuO₂-Ta₂O₅) explicam o aumento de carga para esta composição.

No entanto, os resultados da **Tabela 4** mostram que a introdução de SnO₂, mesmo para uma menor quantidade de Ru, promove um aumento na área eletroquimicamente ativa. Tal fato é explicado devido a uma melhor distribuição dos cristalitos (RuO₂-SnO₂) na superfície do material eletródico^{xxxvi}.

4.2.4 - Caracterização *in situ* na presença de AM

A **Figura 12** apresenta os voltamogramas cíclicos para todas as composições eletródicas na ausência e na presença de AM ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 , pH 3 e janela de potencial de 0,2 – 1,2 V vs. ECS.

Figura 12: Voltamogramas cíclicos registrados na presença de AM (1 mmol L^{-1}) para os eletrodos de DSA[®] de diferentes composições. Em meio Na_2SO_4 , pH 3, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ e $\mu = 0,5$.

Pode-se observar, na **Figura 12**, que nenhuma composição anódica permite caracterizar um pico referente à oxidação do AM no intervalo de potencial estudado. Portanto, afirmar-se que a oxidação do AM para todos os ânodos investigados ocorre na região de potencial da reação de desprendimento de oxigênio. Contudo, a eficiência do procedimento eletroquímico utilizado no processo de degradação de orgânicos é significativamente diminuída.

Outra observação a ser analisada nessa figura é a alta ativação que a composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ possui na região da RDO. Evidenciando que o

ânodo que contém óxidos de estanho seria o melhor eletrocatalisador para a oxidação do AM, pois há um maior desempenho desta composição, frente às demais, na região da RDO. Isto está de acordo com o resultado anterior em termos de eficiência catalítica intrínseca do material, isto é, nas condições de voltametria cíclica, o SnO_2 melhora a eficiência do óxido de rutênio para a oxidação de compostos orgânicos. Fato semelhante foi observado para oxidação de 4-clorofenol⁶ e fenol³⁵.

A partir desse resultado, pode-se supor a seguinte ordem de reatividade global para a oxidação do AM:

4.3 - Perfil de degradação do AM em função da composição eletródica

Testes preliminares da eletro-oxidação do AM foram realizados, utilizando-se as diferentes composições anódicas sob condições drásticas de densidade de corrente, 100 mA cm^{-2} por 5 h em meio ácido (Na_2SO_4 pH = 3). As **Figuras 13A e 13B** mostram os cromatogramas representativos da variação no consumo do AM, monitorado pela técnica de CLAE. Deve-se ressaltar que a altura do pico cromatográfico é proporcional à concentração dos compostos, uma vez que depende do coeficiente de absortividade de cada composto envolvido. Mas o acompanhamento do pico em função do

Resultados e Discussões

tempo nos permite obter informações sobre a eficiência do processo de degradação.

Figura 13A: Cromatogramas representativos da eletro-oxidação do AM e seus respectivos produtos formados, utilizando os ânodos de trabalho: (A) Ti/Ru_{0,4}Ti_{0,6}O₂, (B) Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O₂ sob uma $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ ($A = 2 \text{ cm}^2$, $\Phi = 2 \text{ mm}$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, $[\text{AM}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, em solução Na₂SO₄ pH = 3, CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 5^\circ\text{C}$, fase móvel – $3,33 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV- $\lambda = 210 \text{ nm}$).

Figura 13B: Cromatogramas representativos da eletro-oxidação do AM e seus respectivos produtos formados, utilizando os ânodos de trabalho (C) $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$, sob uma $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ ($A = 2 \text{ cm}^2$, $\Phi = 2 \text{ mm}$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, $[\text{AM}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, em solução Na_2SO_4 pH = 3, CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 5^\circ\text{C}$, fase móvel – $3,33 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV- $\lambda = 210 \text{ nm}$).

A análise das **Figuras 13A e 13B** demonstra que, nas condições analisadas, um único produto foi identificado e este independe da composição anódica. A atribuição do pico ao respectivo produto formado foi realizada comparando-se os tempos de retenção (t_R) com compostos-padrões.

Observa-se, também, que a concentração deste produto é relativamente baixa, quando se considera a concentração inicial do poluente de partida (1 mmol L^{-1}).

A **Tabela 5** apresenta o tempo de retenção (t_R) atribuído ao material de partida e seus produtos formados, durante a eletro-oxidação do AM.

Resultados e Discussões

Tabela 5: Composto identificado no decorrer da degradação eletroquímica do AM, de acordo com o tempo de retenção (coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 65^{\circ}\text{C}$, fase móvel H_2SO_4 3,33 mmol L^{-1} , fluxo = 0,6 mL min^{-1} , detector UV – λ 210 nm e RID)

Produtos	t_R (minutos)
Ácido Maleico (B)	8,4
Ácido Succínico (C)	12,9

Conforme a **Figura 14**, obtida pela análise de CLAE, pode-se observar que, para todas as composições anódicas, a diminuição do AM é pronunciada até a terceira hora; a partir deste momento, a redução do AM é menos pronunciada para os ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ e de $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$. Para o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, observa-se um consumo um pouco mais acentuado do poluente de partida no final da eletrólise, ou seja, todos os eletrodos apresentam uma boa eficiência para o consumo do AM após as 5h de eletrólise, variando de 62% a 49%.

Figura 14: Variação da concentração do AM em função do tempo de eletrólise para os diferentes ânodos de RuO₂. (Solução de Na₂SO₄ pH = 3, [AM] = 1 mmol L⁻¹ e $i = 100 \text{ mA cm}^{-2}$. CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 35^{\circ}\text{C}$, fase móvel – 3,33 mmol L⁻¹ H₂SO₄, fluxo 0,6 mL min⁻¹ e detector UV- $\lambda = 210 \text{ nm}$).

A eficiência para o consumo de AM está associada à área eletroquimicamente ativa dos ânodos investigados e à sua atividade eletrocatalítica para a RDO. Deve-se ressaltar que é difícil estabelecer uma relação direta entre estes parâmetros em virtude das complicações cinéticas provenientes de reações paralelas que ocorrem na alta densidade de corrente aplicada na degradação. Mas, é possível afirmar por meio das **Figuras 13 e 14** que o consumo do AM, em função do tempo de eletrólise, depende do material anódico.

Estudos cinéticos foram realizados, por meio da equação (10) e do gráfico de $\ln([AM]_t/[AM]_0)$ vs. tempo de eletrólise (**Figura 15**), para avaliar

quantitativamente a velocidade de consumo do AM, nas primeiras três horas de eletrólise.

Assumindo-se que a reação de oxidação de compostos orgânicos apresenta uma cinética de pseudoprimeira ordem^{xxxix}, a velocidade de degradação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (10)$$

logo:

$$C(t) = C(0) e^{-kt} \quad (11)$$

em que $C(0)$ equivale à concentração inicial do AM e k é a constante de velocidade para a reação de oxidação do AM, que corresponde a:

$$k = k_{AM} A V^{-1} \quad (12)$$

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

Desse modo, de acordo com a equação (11), um gráfico de $\ln([AM]_t/[AM]_0)$ vs. tempo de eletrólise pode ser construído para cada material anódico, fornecendo assim os devidos valores de k , como mostra a **Figura 15**.

Figura 15: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada de ácido maleico em função do tempo de eletrólise para os diferentes materiais investigados, na densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} .

A linearidade bastante apropriada dos dados comprova que a oxidação eletroquímica do AM segue uma cinética de pseudoprimeira ordem.

Tomando-se os valores de k (obtido por meio do coeficiente de cada reta) na **Figura 15** e a equação (12), obtêm-se então os valores de k_{AM} para as diferentes composições anódicas investigadas. Para a obtenção de um quadro amplo que descreva a degradação eletroquímica do AM, foi realizada, também, para todos os materiais anódicos, análise de COT, após o término da eletrólise, conforme a **Tabela 6**.

Resultados e Discussões

Tabela 6: Constantes cinéticas da eletro-oxidação do AM em diferentes composições de eletrodos em meio de Na_2SO_4 pH = 3, a 100 mA cm^{-2} $[\text{AM}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, e valores da análise de COT.

Eletrodos	$k \cdot 10^{-2}/$	$k_{\text{AM}} \cdot 10^{-3}/$	Redução de COT
	$\text{m s}^{-1} (\text{R}^*)$	m s^{-1}	(%)
Ti/(0,7)RuO ₂ (0,3)Ta ₂ O ₅	16,8 (0,996)	33,6	47
Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂	12,9 (0,965)	25,8	52
Ti/Ru _{0,4} Ti _{0,6} O ₂	12,4 (0,984)	24,8	47

De acordo com a tabela acima, é possível afirmar que a velocidade de consumo do poluente, nas primeiras horas de eletrólise, apresenta pouca influência em função da alteração do óxido modulador. Uma correlação mais assertiva deveria comparar quantidades iguais do óxido catalítico (RuO₂). No entanto, quando levamos em consideração o conteúdo de rutênio presente, pode-se afirmar que a introdução de óxido de titânio é a menos ativa para a oxidação de AM comparada com os óxidos de tântalo e estanho.

Aparentemente o ânodo de Ti/(0,7)RuO₂(0,3)Ta₂O₅ tem uma velocidade de consumo do poluente orgânico ligeiramente superior às demais composições.

Resultado semelhante ao do K_{AM} foi obtido por Alves *et al.*^{xxxi} para fenóis em meio neutro para ânodos RuO₂, TiO₂ e SnO₂ preparados por MT.

A redução de COT acompanha os dados cinéticos e mostra que todos os materiais degradam eficientemente o AM. Os resultados mostram que a carga orgânica das soluções é reduzida, de forma significativa, aproximadamente 50%. Desse modo, estes resultados mostram que a

mineralização completa do AM, dentro do prazo estipulado para a eletrólise, não pode ser atingida, ainda que em densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} .

A aparente baixa eficiência da oxidação ocorre por causa da competição da oxidação da água que é uma reação parasita para a aplicação desses ânodos.

4.4 - Efeito da densidade de corrente

A **Figura 16** apresenta o perfil do comportamento da degradação do AM, monitorado pela técnica de CLAE, para as diferentes densidades de corrente aplicadas, no decorrer das 5 h de eletrólise.

Figura 16: Variação da concentração do AM em função do tempo de eletrólise para as diferentes densidades de correntes: (—) 25 mA cm^{-2} , (—) 50 mA cm^{-2} , (—) 75 mA cm^{-2} e (—) 100 mA cm^{-2} . (Solução de Na_2SO_4 pH = 3, $[\text{AM}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$. CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 35^\circ\text{C}$, fase móvel – $3,33 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e detector UV- $\lambda = 210 \text{ nm}$).

Resultados e Discussões

O consumo de AM para as densidades de correntes 25 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} foi em torno de 16% na primeira hora e 32% para a densidade mais eficiente, 75 mA cm^{-2} . Enquanto, para as demais horas, não houve um consumo tão pronunciado, cerca de 10%. Esse comportamento pode ser entendido devido à competição da molécula orgânica e água presente. À medida que a concentração do substrato cai, diminui a eficiência da reação eletroquímica.

Estudos cinéticos foram realizados, por meio da equação (2) e de gráficos de $\ln([AM]_t/[AM]_0)$ vs. tempo de eletrólise (item 4.3), para avaliar quantitativamente a velocidade de consumo do AM no decorrer das duas primeiras horas de eletrólise, conforme a **Tabela 7**.

Tabela 7: Valores de k e de k_{AM} para a degradação de AM ($\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$, $A = 2 \text{ cm}^2$, $[AM] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, solução de Na_2SO_4 pH = 3 e $V_{\text{cela}} = 40 \text{ mL}$)

i	$k \cdot 10^{-1}/$	$k_{AM} \cdot 10^{-2}/$	Redução	Remoção	EC
mA cm^{-2}	$\text{m s}^{-1}(\text{R}^*)$	m s^{-1}	de COT	por CLAE	(%)
			(%)	(%)	
25	1,0 (0,866)	2,0	1,3	35	3,2
50	1,5 (0,981)	3,0	18	40	22
75	2,0 (0,866)	4,0	30	56	26
100	1,5 (0,981)	3,0	36	37	23

Os valores de k e k_{AM} variam em função da densidade de corrente, fato que permite observar que, para valores de 50 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} , a velocidade de degradação de AM é a mesma, o que indica que o desempenho da reação é o mesmo para as duas densidades de corrente. Enquanto para a densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} , é possível constatar uma maior velocidade de oxidação do AM.

Nesses casos, as porcentagens de redução do COT aumentam em função da densidade de corrente aplicada. Os resultados mostram que a carga orgânica das soluções é reduzida, de forma significativa, em altos valores de densidade de corrente. Entretanto, a porcentagem máxima de COT removida, 100 mA cm^{-2} , corresponde a 36%. No entanto, quando se analisam os resultados obtidos por CLAE e COT, verifica-se que a mineralização de AM só é completa quando a densidade de corrente aplicada é de 100 mA cm^{-2} , em correntes inferiores, observa-se que grande parte da carga orgânica permanece em solução na forma de subprodutos menos oxidados.

Desse modo, esses resultados mostram que a mineralização completa de AM não pode ser atingida, ainda que em densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} , a qual é capaz de remover 56% do poluente de partida. Isso ocorre por causa da formação de diversos subprodutos, conforme descrito na

Tabela 9.

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

$$EC = \frac{(COT_i - COT_f)}{Q} \times 1000 \quad (13)$$

A eficiência de corrente para a remoção de COT aumenta em função da densidade de corrente aplicada na degradação do AM, sobretudo para $i > 50 \text{ mA cm}^{-2}$. No entanto, os valores de EC encontram-se bem abaixo de 100% por causa de complicações cinéticas proporcionadas pela formação de subprodutos de difícil degradação e da RDO que compete com a oxidação do poluente investigado nas condições empregadas.

Dessa forma, a variação de EC comprova e complementa os resultados anteriores, pois mostra que a densidade de corrente de 75 mA cm^{-2} é a mais apropriada para os estudos de degradação de AM, em virtude da maior eficiência de corrente para a remoção de COT que proporciona (26%). Portanto, este será o valor aplicado nos estudos que visam a avaliar o efeito do eletrólito de suporte e da concentração inicial de AM na degradação eletroquímica do AM.

4.5 - Efeito do eletrólito de suporte

Na tentativa de alcançar maiores taxas de degradação do AM, o efeito do eletrólito de suporte na oxidação do poluente foi avaliado. Nesta etapa foi feito um estudo voltamétrico em diferentes eletrólitos de suporte. E eletrólises utilizando o ânodo de composição experimental $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ sob uma

Resultados e Discussões

densidade de corrente de 75mA cm^{-2} durante 5 h para uma concentração fixa do AM de 5 mmol L^{-1} .

A **Figura 17** mostra os voltamogramas obtidos nos diferentes meios.

Figura 17: Voltamograma cíclico do ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$ em vários eletrólitos de suporte: (—) Na_2SO_4 ($0,075\text{M}$) + NaCl ($0,425\text{M}$), (—) H_2SO_4 ($0,25\text{M}$) e (—) Na_2SO_4 ($0,001\text{M}$) + H_2SO_4 ($0,499\text{M}$) $A = 2\text{ cm}^2$ e $v = 50\text{ mV s}^{-1}$.

Observam-se valores de carga anódica maiores no eletrólito de sulfato de sódio.

A **Tabela 8** mostra os valores de carga anódica (q^*).

Tabela 8: Carga anódica (q^*) em diversos eletrólitos de suporte para o ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$, $\Delta E = 1,0\text{ V vs. ECS}$

Eletrólito de Suporte	q^* (mC)
H_2SO_4	32
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	41
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	59

Resultados e Discussões

Apesar de a carga anódica ser maior para o meio de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, não é possível observar uma maior taxa de remoção de AM neste meio. A **Tabela 9** mostra o perfil de degradação do material de partida, obtida pela análise de CLAE, para todos os eletrólitos após 5 h de eletrólise. Com o aumento da concentração inicial de AM para 5 mmol L^{-1} , foi possível detectar outros subprodutos além do ácido succínico visto na eletrólise em baixas concentrações.

Tabela 9: Distribuição dos produtos determinados por CLAE durante a eletro-oxidação de 5 mmol L^{-1} de ácido maleico a 75 mA cm^{-2} com ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$
 $V = 15\text{ mL}$

Eletrólito de suporte	Ácido maleico consumido (mM)	Ácido Fórmico (mM)	Ácido Acético (mM)	Ácido Succínico (mM)	CO_2 formado (mM)	Balanco de massa (%)
H_2SO_4	1,85	0,2	0,27	0,07	0,48	55
Na_2SO_4 + NaCl	4,5	0,05	0,07	traços	2,3	54
Na_2SO_4 + H_2SO_4	2,2	0,01	0	0,13	0,48	28

Observa-se que a maior taxa de degradação foi em meio de cloreto, cerca de 90% do AM foi consumido. Isso se deve à eficiência dos ADEs para produção de cloro, e conseqüentemente, para gerar espécies oxidantes.

Resultados e Discussões

De acordo com a literatura^{xxx}, as espécies, denominadas de cloro ativo: ácido hipocloroso (HClO), íon hipoclorito (ClO⁻) são responsáveis pela rápida degradação de compostos orgânicos.

Eletrodos óxidos como os ânodos ADE[®] são muito ativos para formação Cl₂. O mecanismo de reação de desprendimento de cloro (RDCI) é descrito a seguir:

A reação subsequente do Cl₂ em solução resulta na formação de algumas espécies reativas como HClO e ClO⁻, a seguir:

A maior desvantagem do uso de NaCl como eletrólito de suporte é a possível formação dos compostos organoclorados (R-Cl), durante a eletrólise^{xxx}. A quantidade de composto organoclorado encontrado, após as 5h de eletrólise, foi 0,13 mg L⁻¹. Nota-se que a quantidade de AOX está bem abaixo do limite permitido pelo CONAMA^{xl}, 1 mg L⁻¹. Porém, é necessário avaliar esta desvantagem antes de propor um tratamento eletroquímico, pois, ao oxidarmos um poluente orgânico, podemos gerar também um produto mais contaminante.

Para investigar a influência do eletrólito de suporte na velocidade de degradação do AM, foi feito o gráfico da variação da concentração do AM, no decorrer das 5 h de eletrólise, **Figura 18**.

Figura 18: Concentração do AM em função do tempo de eletrólise para os diferentes eletrólitos de suporte (-■-) NaCl, (-●-) Na_2SO_4 e (-▲-) H_2SO_4 ($\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$, $A = 2\text{cm}^2$, $\Phi = 2\text{mm}$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, $[\text{AM}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $i = 75\text{mA cm}^{-2}$).

No entanto, é possível observar um consumo linear do AM até a segunda hora de eletrólise. Sendo assim, ao realizarmos estudos cinéticos para as duas primeiras horas, **Figura 19**, linearizando o decaimento logarítmico do consumo do AM, pode-se constatar um comportamento cinético de pseudoprimeira ordem.

Figura 19: Decaimento do logaritmo da concentração do AM em função do eletrólito de suporte (-■-) NaCl, (-●-) Na₂SO₄ e (-▲-) H₂SO₄ (Ti/Ru_{0,4}Ti_{0,6}O₂, [AM] = 5 mmol L⁻¹ e i = 75mA cm⁻²).

A **Tabela 10** apresenta os valores das constantes cinéticas de reação global e da oxidação do AM para cada eletrólito de suporte e seus respectivos resultados de COT e DQO, obtidos após o término da degradação eletroquímica.

Tabela 10: Constante cinética da eletro-oxidação do AM em diferentes eletrólitos (Ti/Ru_{0,4}Ti_{0,6}O₂, i = 75mA cm⁻², [AM] = 5mmol L⁻¹ e V_{cela}= 15mL)

Eletrólito de Suporte	k/ m s ⁻¹ (R*)	k _{AM} 10 ⁻² / m s ⁻¹	Redução de COT (%)	Remoção de DQO (%)	ECI (%)
Na ₂ SO ₄	0,14 (0,994)	1,05	26	63	0,5
NaCl	1,40 (0,992)	10,5	37	64	0,5
H ₂ SO ₄	0,12 (0,972)	0,90	18	65	0,5

Os valores da **Tabela 10** confirmam uma maior velocidade de degradação do AM em meio de eletrólito de suporte contendo cloreto, cerca de 10 vezes mais em relação aos demais eletrólitos.

Em relação à remoção de DQO, os valores são aproximados para todos os meios e no que tange à análise de COT é possível observar uma boa relação dos resultados obtidos por esta técnica e a captação de CO₂ apresentado na **Tabela 9**; porém, uma taxa de mineralização bastante baixa; sendo o meio mais eficiente, NaCl, apresentando a remoção de COT apenas 37%. Os dados de ECI para estas condições consequentemente são bastante baixos também, 0,5% para todos os eletrólitos.

4.6 - Efeito da concentração inicial do AM

A influência da concentração inicial do composto orgânico em meio de Na₂SO₄, $i = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ por 5h permitiu observar, de acordo com a **Tabela 11**, que, em concentrações iniciais menores, a degradação do AM é maior. Esse comportamento deve-se à competição que existe entre o composto orgânico e os produtos formados pelos sítios ativos do eletrodo, durante a eletrólise.

Resultados e Discussões

Tabela 11: Relação das porcentagens de degradação da concentração inicial do AM e formação dos principais produtos em Na_2SO_4 pH = 3, com eletrodo $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$, $i = 75\text{mA cm}^{-2}$ por 5h

Concentração AM (mmol L^{-1})	Remoção por CLAE (%)	Ácido Succínico (%)	Ácido Fórmico (%)
5 mmol L^{-1}	56	20	0,45
25 mmol L^{-1}	34	59	0,30
50 mmol L^{-1}	42	90	0,30
100 mmol L^{-1}	45	95	0,40

Uma vez identificado, o produto formado foi monitorado no decorrer da eletrólise, concomitantemente ao consumo de AM pela técnica de CLAE, como mostra a **Figura 20**.

Figura 20: Cromatograma obtido para a identificação do produto para uma amostra coletada após 5h de eletrólise. ($\text{Ti}/\text{Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$, $A = 2\text{cm}^{-2}$, $\Phi = 2\text{mm}$, $T_{\text{calc.}} = 400^\circ\text{C}$, $i = 75\text{mA cm}^{-2}$, em solução Na_2SO_4 e pH = 3, CLAE: Coluna Aminex HPX-87H, $T_{\text{forno}} = 35^\circ\text{C}$, fase móvel - $3,33\text{ mmol L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$, fluxo $0,6\text{ mL min}^{-1}$ e detector UV - $\lambda = 210\text{ nm}$).

A **Tabela 12** apresenta os compostos atribuídos aos picos cromatográficos e seus respectivos valores de tempo de retenção (t_R).

Tabela 12: Compostos identificados no decorrer da degradação eletroquímica do AM, de acordo com o tempo de retenção (t_R) (CLAE: coluna Aminex HPX-87H, T_{forno} 65°C, fase móvel H_2SO_4 3,33 mmol L^{-1} , fluxo = 0,6 mL min^{-1} , detector UV – λ 210 nm e RID)

Produtos	t_R (minutos)
Pico de injeção (A)	6,0
Ácido Maleico (B)	8,4
Ácido Succínico (C)	12,9

Independente da concentração inicial do AM, a sua eletro-oxidação promove a formação de um produto que foi identificado por CLAE: ácido succínico.

Independente da concentração inicial do poluente partida, a concentração do ácido succínico em solução, durante a eletrólise, é consideravelmente alta, o que indica que CO_2 (detectado pela análise de COT) e ácido succínico são os principais produtos da oxidação eletroquímica de AM. A **Figura 21** mostra o perfil de concentração de AM e AS em função do tempo de eletrólise.

Figura 21: Concentração de AM (-■-) e Ácido Succínico (-■-) em função do tempo de eletrólise para todas as composições iniciais em meio de Na_2SO_4 pH = 3 sob o ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_2$: (A) 100 mmol L^{-1} , (B) 50 mmol L^{-1} e (C) 25 mmol L^{-1} .

O mesmo produto foi obtido, durante a eletrólise, em todas as concentrações de AM. O pico A corresponde ao pico de injeção, ou seja, à solução de eletrólito de suporte, e o pico B, ao ácido maleico. O último pico refere-se ao ácido succínico que foi identificado por comparação de seu valor de t_R com aqueles obtidos para o devido padrão. O ácido fórmico não foi detectado para concentrações de AM acima de 25 mmol L^{-1} . Mas, para concentrações menores, este produto é favorecido de acordo com os resultados que estão apresentados na **Tabela 9**.

Em todas as concentrações iniciais de AM, a formação de ácido succínico aumenta significativamente no início da eletrólise, a partir de 2h, tende a formar menor quantidade de ácido succínico ou até diminuir como é o caso da concentração de 100 mmol L^{-1} . Este comportamento indica que o

produto posteriormente é degradado durante a eletro-oxidação do AM. Assim, a dificuldade para a oxidação completa deste produto deve dificultar a mineralização completa do AM.

4.7 - Proposta mecanística

Com base nos produtos identificados neste trabalho e nos mecanismos de degradação de compostos fenólicos relatados na literatura^{vi,vii}, é possível postular o mecanismo de degradação do ácido maleico. O presente trabalho propõe uma rota alternativa frente aos trabalhos propostos anteriormente. Coteiro e Andrade^{vi} propôs a seguinte rota de degradação de compostos fenólicos. De acordo com a **Figura 22**, uma vez formado o ácido maleico este gera como principal subproduto o ácido oxálico. Nos estudos realizados para a elaboração desta dissertação, em nenhum momento, foi identificada a presença de ácido oxálico. Tal observação nos permitiu esclarecer o mecanismo proposto anteriormente por Coteiro^{vi} e Johnson^{vii} identificando que a formação de ácido oxálico é uma etapa anterior e distinta da formação de ácido maleico.

Baseado nos produtos identificados na oxidação de AM, é possível propor o seguinte mecanismo para a eletro-oxidação deste em ânodos de óxido de rutênio.

Resultados e Discussões

observaram-se quantidades consideráveis deste após o término das eletrólises.

A posterior oxidação deste ácido pode ocorrer por três rotas distintas. Na rota 1, ocorre a quebra das ligações carboxílicas levando à formação da mineralização completa dos compostos carbonílicos. Na outra alternativa proposta, rota 2, onde, dependendo das condições experimentais, se favorece uma oxidação mais branda levando à identificação de intermediários menos oxidados, tais como o ácido fórmico, este por sua vez é facilmente oxidado gerando CO_2 . A formação de ácido acético, subproduto identificado nas eletrólises realizadas em baixas concentrações, está prevista na rota 3.

De acordo com vários estudos realizados em nosso laboratório, este ácido não sofre oxidação em ânodos contendo óxidos de metais nobres $(\text{RuO}_2, \text{IrO}_2)^{\text{xxiv}}$.

Capítulo V

Conclusões

As análises de MEV mostraram que os eletrodos preparados pelos métodos de decomposição térmica de sais precursores dissolvidos em isopropanol e de decomposição dos precursores poliméricos possuem recobrimentos compactos, completamente recobertos por óxidos e bastante homogêneos. As análises de EDX indicaram que a composição nominal está de acordo com a composição real do eletrodo, o que prova o controle estequiométrico do método.

Os voltamogramas cíclicos na ausência de ácido maleico apresentaram transição redox do RuO_2 e a RDO em sobrepotenciais menores. O eletrodo de $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$ apresentou o maior deslocamento para a RDO, enquanto os demais obtiveram um desempenho semelhante.

Para a eficiência da atividade eletrocatalítica global e a área eletroquimicamente ativa, os eletrodos $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ e o $\text{Ti}/(0,7)\text{RuO}_2(0,3)\text{Ta}_2\text{O}_5$ apresentaram o melhor desempenho respectivamente.

Na presença de ácido maleico, a reatividade de oxidação foi a seguinte:

Todos os eletrodos utilizados neste trabalho apresentaram uma boa eficiência para a oxidação do ácido maleico, para a mineralização e para a eficiência de corrente.

Conclusões

A variação de densidade de corrente mostrou que, em 75 mA cm^{-2} , a oxidação do AM teve o melhor desempenho frente às demais correntes aplicadas. O eletrólito de suporte de NaCl apresentou a melhor eficiência para a degradação do AM, e o H_2SO_4 favorece a formação de subprodutos menos oxidáveis, enquanto o Na_2SO_4 tem um desempenho intermediário entre os eletrólitos utilizados.

Concentrações maiores de ácido maleico favorecem a formação de subprodutos menos oxidáveis, sendo que o principal produto obtido pela eletrólise é o ácido succínico.

Capítulo VI

Referências

ⁱ R. S. Freire; R. Pelegrine; L. T. Kubuta, N. DURÁN – Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. Química Nova 23 (2000) 504.

ⁱⁱ K.P. Suominen, C. Wittmann, M. Liukkonen, M.A. Kähkönen and M. S. Salkinoja-Salonen – Ecotoxicological assessment of a recipient lake sediment of bleached-kraft pulping discharges. Environ.Tox. Chem. 18 (1999) 2262.

ⁱⁱⁱ R. Bertazzoli, R. Pelegrini, – Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em solução aquosa através do processo fotoeletroquímico. Química Nova 25 (2002) 477.

^{iv} E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall e C. Comminellis – A kinect study of the electrochemical oxidation of maleic acid on boron doped diamond. J. Appied. Electrochem. 37 (2007) 41.

^v C.K. Scheck, F.H. Frimmel - Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen. Water Res. 29 (1999) 2346..

^{vi} R. D. Coteiro, A. R. Andrade - Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru0.3M0.7O2 (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency. J. Applied Electrochem. 37 (6) (2007) 691.

^{vii} S. K. Johnson, L. L. Houk, J. Feng, R.S. Houk, D. C. Johnson - Electrochemical Incineration of 4-Chlorophenol and the Identification of Products and Intermediates by Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol. 33 (1999) 2638.

^{viii} B. Boye, M. M. Dieng, E. Brillas - Degradation of Herbicide 4-Chlorophenoxyacetic Acid by Advanced Electrochemical Oxidation Methods. Environ. Sci. Technol. 32 (2002) 3030.

^{ix} L. L. Houk, S. K. Johnson, J. Feng, R. S. Houk, D. C. Johnson - Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. J. Applied. Electrochem. 28 (1999) 1167.

^x J. Aranã, O. Díaz, S. González, M. Miranda, J. M. Doñas Rodrigues, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña - Maleic acid photocatalytic degradation using Fe-TiO2 catalysts

Referências

dependence of the degradation mechanism on the Fe catalysts content. *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 113.

^{xi} J. Rivas, S. T. Kolaczowski, F. J. Beltran, D. B. McLurgh - Degradation of maleic acid in a wet air oxidation environment in the presence and absence of a platinum catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 22 (1999) 279.

^{xii} E. M. Moraes, A. P. S. Paim, M. Zaiat, M. A. P. Reali, Determinação de DQO em águas com baixas concentrações de matéria orgânica. *Eng. Sanitária e Ambiental* 8 (2003) 182.

^{xiii} B. N. Jacobsen, E. Arvin, M. Reinders – Factors Affecting sorption of Pentachlorophenol to suspended microbial biomass. *Wat. Res.* 30 (1996) 13.

^{xiv} S. Susarla, S. Masunaga, Y. Yonezawa – Hazard Assessment and control of environmental contaminants in water. *Wat. Sci. Tech.* 34 (1996) 489.

^{xv} L. Lipp, D. Pletcher – The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. *Electrochim. Acta*. 1997, 42, 1091.

^{xvi} Ch. Comninellis, A. De BATTIST – Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim. Phys.* 93 (4) (1996). 673

^{xvii} R. Kotz, S. Stucki – Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. *Electrochim. Acta*, 31(1986) 1311

^{xviii} Ch. COMNINELLIS, A. NERINI – Anodic oxidation of phenol in presence of NaCl for wastewater treatment. *J. Applied Electrochem.* 25 (1) (1995) 23.

^{xix} G. Al-Sayyed, J-C. D'Oliveira e P. Pichat – Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1991**, 58, 99.

^{xx} R. T. Pelegrini, R. S. Freire, N. Duran e R. Bertazzoli - Photoassisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide Electrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and Its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent *Environmental Science & Technology* 35 (13)(2001) 2849.

^{xxi} S. Trasatti - Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2377

Referências

- ^{xxii} S. Trasatti, G. Lodi - Electrode of Conductive Metallic Oxides, part A and B. Elsevier, Amsterdam, ed. S. Trasatti (1981) 521-626.
- ^{xxiii} L. D. Burke, D. P. Whelan - Behavior of Ruthenium Anodes in Base. J. Electroanal. Chem. 103 (2) (1979) 179.
- ^{xxiv} J. Ribeiro - Estudo da atividade do sistema binário $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ preparado por dois métodos de decomposição térmica na oxidação do Etanol, in FFCLRP Departamento de química 2006, Universidade de São Paulo: Ribeirão Preto. p. 129.
- ^{xxv} R. D. Coteiro, F. S. Teruel, J. Ribeiro, A. R. De Andrade, Effect of Solvent on the Preparation and Characterization of DSAR-Type Anodes Containing $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$. J. Braz. Chem. Soc. 17 (4) (2006) 771.
- ^{xxvi} J. C. Forti, P. Olivi, A. R. De Andrade - Electrochemical behavior of ethanol oxidation on a $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{SnO}_2$ electrode – The role of experimental parameters in the selectivity of the products, Journal of the Electrochemical Society. 150(4), p. E222-E226, 2003
- ^{xxvii} M. Pechini - Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coated method using the same to form a capacitor. US Patent 3,330, 697, p.1-6. 1967.
- ^{xxviii} G. Fóti, D. Gandini, C. Comninellis - Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes. Current Topics in Electrochemistry. v. 5. p.71-91, 1997
- ^{xxix} S. Trasatti - Progress in the understanding of the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes. Electrochim. Acta 32 (1987) 369.
- ^{xxx} Ch. Comninellis, A. Nerini - Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, J. Appl. Electrochem. 25 (1995) 23.
- ^{xxxi} Alves, P.D.P., Spagnol, M., Tremiliosi-Filho, G., De Andrade, R.A. Investigation of the Influence of the Anode Composition of DAS-type Electrodes on the Electrocatalytic Oxidation of Phenol in Neutral Medium, J. Braz. Chem. Soc. 15 (5) (2004) 626.
- ^{xxxii} J. Ribeiro, A. R. De Andrade - Characterization of $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Coated Titanium Electrode Microstructure, Morphology, and Electrochemical Investigation, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (10) (2004) D 106.
- ^{xxxiii} A. Cuesta; J. L. Todoli; A. Canals. - Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based on microwave digestion and chromium speciation in flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta B*. 51 (1996) 1791.

Referências

^{xxxiv} F. S. Teruel – “Investigação da degradação do EDTA e do complexo Cu-EDTA em eletrodos óxidos de Ru, Sn e/ou Ti”. in FFCLRP Departamento de química 2004, Universidade de São Paulo: Ribeirão Preto

^{xxxv} R. Boggio, A. Carugati, S. Trasatti - Electrochemical surface properties of Co_3O_4 electrodes, Journal of Applied Electrochemistry, 17 (1987) 828.

^{xxxvi} J. C. Forti, P. Olivi, A. R. De Andrade – Characterisation of DSA[®]-type coating with nominal composition $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor, Electrochim. Acta 47 (2001) 913.

^{xxxvii} S. Trasatti – Physical electrochemistry of ceramic oxides. Electrochim. Acta, 36 (1991) 225.

^{xxxviii} C. L. P. S. Zanta, M. Pierre-Alan, C. Comninellis, A. R. De Andrade e J. F.C. Boodts - Electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol on $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ based anodes for wastewater treatment, J. App. Electrochem. 33(2003) 1211.

^{xxxix} R. L. Pelegrino, R. A. Di Iglia, C. G. Sanches, L. A. Avaca, R. Bertazzoli – Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organic in aqueous solutions, J. Braz. Chem. Soc. 13 (2002) 60.

^{xl} Brasil. Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.