UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RODRIGO DE MELLO

**Preparação de eletrodos de mistura de óxidos metálicos
produzidos a partir de líquidos iônicos e avaliação do seu
desempenho ante a eletrooxidação do Alaclor**

São Carlos
2018

RODRIGO DE MELLO

Preparação de eletrodos de mistura de óxidos metálicos produzidos a partir de líquidos iônicos e avaliação do seu desempenho ante a eletrooxidação do Alaclor

Versão Original

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos
2018

DEDICATÓRIA

DEDICO ESTE TRABALHO AOS MEUS PAIS, CÉLIA REGINA MARIN DE MELLO E CÉLIO VALENTIM DE MELLO, PELA CONFIANÇA, INCENTIVO E APOIO PARA A REALIZAÇÃO DO MESMO.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e demais familiares que nunca mediram esforços e trabalho dispensados a mim durante toda a minha vida. Hoje consigo conquistar mais uma vitória profissional por causa desse imenso apoio, amor e palavras sábias de instrução, esperança e incentivo.

Ao Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo por ter me guiado durante todo o desenvolvimento dessa pesquisa, pela confiança e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar-Banda, professor e pesquisador da Universidade Tiradentes de Aracajú-SE, e toda sua equipe do Grupo de Eletroquímica e Nanotecnologia pelo trabalho em colaboração e pela oportunidade de agregar conhecimentos por meio do estágio realizado em Julho/2016.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Bender Burtoloso e ao Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro pelo auxílio em determinadas etapas experimentais e pela abertura de seus laboratórios para realização de análises.

Às grandes amigas que levarei comigo para o resto da vida, Marília Evelyn Rodrigues Oliveira e Giuliana Thalina Franco pelos momentos de descontração, encontros gastronômicos e pela companhia.

Aos demais colegas do Grupo de Eletroquímica Interfacial (*Leqi*) pelos trabalhos em colaboração, discussão dos resultados e ideias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu grande amigo e conselheiro Prof. Dr. Jadiel Caparrós da Silva, professor da Universidade Federal do Tocantins, pelo apoio incondicional, incentivo, motivação e encorajamento para a realização deste trabalho, bem como pelos momentos de lazer e descontração.

A Central de Análises Química Instrumentais - CAQI do Instituto de Química de São Carlos pela realização de análises de MEV, EDS, DRX, FTIR e Cromatografia Líquida de Alta Resolução.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos funcionários e docentes do Instituto de Química de São Carlos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

“A CABEÇA QUE ENCONTRA A SOLUÇÃO, É A MESMA QUE ELABORA O PROBLEMA”

LEANDRO KARNAL

RESUMO

MELLO, Rodrigo de. **Preparação de eletrodos de mistura de óxidos metálicos produzidos a partir de líquidos iônicos e avaliação do seu desempenho ante a eletrooxidação do Alaclor**. 2018. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

O presente trabalho teve como objetivo a produção de ânodos de mistura de óxidos metálicos de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ utilizando um líquido iônico como solvente no preparo da solução precursora. A utilização deste tipo de solvente permite a síntese de materiais com morfologia e estrutura específicas, visto sua influência nas propriedades dos materiais. Neste trabalho foram utilizados líquidos iônicos baseados no imidazol, com o intuito de avaliar os efeitos do tamanho da cadeia carbônica ligada ao anel aromático heterocíclico, utilizando para comparação um eletrodo comercial (De Nora do Brasil). Por meio da caracterização física foi possível verificar que os eletrodos produzidos no laboratório apresentaram um filme mais compacto e com a formação de grânulos, o que indica um aumento na densidade de metais depositados. Além disso, o aumento na temperatura de calcinação favoreceu a deposição do óxido metálico catalítico (RuO_2) na superfície do eletrodo ao se utilizar o hidrogenossulfato de 1-butilimidazólio ($[\text{HBIm}]\text{HSO}_4$) como solvente na solução precursora. O eletrodo comercial apresentou uma área superficial superior aos eletrodos produzidos no laboratório, sendo a maior parte dessa área referente aos sítios internos desse eletrodo. O ânodo produzido utilizando $[\text{HBIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou 15% mais remoção do pesticida alaclor em meio de sulfato que o eletrodo comercial, além de um consumo energético 16% menor. No caso das eletrólises realizadas na presença de cloreto, houve uma menor remoção do pesticida, apesar da melhora na resposta eletroquímica dos eletrodos nesse meio. Esse desempenho negativo pode estar relacionado à geração de substâncias que apresentam aderência à superfície dos eletrodos durante o processo de oxidação, obstruindo parcialmente a superfície ativa.

Palavras-chave: Ânodos dimensionalmente estáveis. Líquido iônico. Poluentes organoclorados. Degradação eletroquímica. Eletroquímica.

ABSTRACT

MELLO, Rodrigo de. **Preparation of mixed metal oxide electrodes produced from ionic liquids and evaluation of their performance against the electrooxidation of Alachlor**. 2018. 88 f. Thesis (Master in Science) - São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos.

The present work aims to the production of mixed metal oxide anodes with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ using an ionic liquid as solvent in the preparation of the precursor solution. The use of this type of solvent allows the synthesis of materials with specific morphology and structure, since their influence on the properties of the materials. In this work, ionic liquids based on imidazole were used in order to evaluate the effects of the carbon chain size bonded to the heterocyclic aromatic ring, using a commercial electrode (De Nora do Brasil) for comparison. By means of the physical characterization, it was possible to verify that the laboratory made electrodes presented a more compact film with formation of granules, which indicates an increase in the deposited metal density. Moreover, the increase in the calcination temperature favored the deposition of the catalytic metal oxide (RuO_2) on the surface of the electrode by using 1-butylimidazolium hydrogen sulfate ($[\text{HBIm}]\text{HSO}_4$) as the solvent in the precursor solution. The commercial electrode presented a surface area superior to the laboratory made anodes, being the greater part of that area referring to the internal sites of this electrode. The anode produced using $[\text{HBIm}]\text{HSO}_4$ calcined at 550 °C showed 15% more alachlor removal in sulfate medium than the commercial electrode, in addition to a 16% lower energy consumption. In the case of the electrolysis carried out in the presence of chloride, there was less pesticide removal, despite the improvement in the electrochemical response of the electrodes in this medium. This negative performance may be related to the generation of substances that have adhesion to the surface of the electrodes during the oxidation process, partially obstructing the active surface.

Keywords: Dimensionally stable anodes. Ionic liquids. Organochlorine pollutants. Electrochemical degradation. Electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema dos processos de oxidação direta e indireta. "C" corresponde a um reagente, "R" a um composto orgânico e "O" aos produtos de oxidação. Fonte: Adaptado da Figura 8 da referência 35.	22
Figura 2 - Relação das espécies predominantes de cloro (HClO/ClO^-) com o pH da solução. Fonte: referência 38.	23
Figura 3 - Síntese do LI $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$. Fonte: Próprio autor.	29
Figura 4 - Etapas da síntese do LI $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ Fonte: Próprio autor.	29
Figura 5 - Sistema utilizado para produção do N-imidazol funcionalizado. Fonte: Próprio autor.	30
Figura 6 - Representação da placa de titânio utilizada para o preparo dos eletrodos e suas medidas correspondentes. Fonte: Próprio autor.	32
Figura 7 - Ataque químico da superfície do suporte de titânio. Fonte: Próprio autor.	32
Figura 8 - Eletrodos contendo a primeira camada da solução metálica precursora. Fonte: Próprio autor.	33
Figura 9 - Célula eletroquímica contendo 3 eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE). Fonte: Próprio autor.	35
Figura 10 - Análises de RMN dos líquidos iônicos: $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$: a) espectro ^1H (399.88 MHz) e b) espectro ^{13}C (100.56 MHz); $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$: c) espectro ^1H (499.85 MHz) e d) espectro ^{13}C (125.7 MHz); Solvente DMSO- d_6 e temperatura de 25 °C. Fonte: Próprio autor.	39
Figura 11 - Espectros de infravermelho dos líquidos iônicos: a) $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ e b) $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$. Fonte: Próprio autor.	40
Figura 12 - Curvas de TG (a) e DTA (b) dos líquidos iônicos (-----) $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ e (-----) $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$. Fonte: Próprio autor.	42
Figura 13 - Imagens obtidas por MEV da superfície dos eletrodos com composição nominal $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ obtidos a partir das soluções de $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c), de $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 °C (d), 550 (e) e 600 °C (f) e do eletrodo comercial (g). Magnitude: 5000x. Fonte: Próprio autor.	44
Figura 14 - Mapeamento da superfície dos eletrodos comercial (a), produzidos utilizando $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 (b), 550 (c) e 600 °C (d) e utilizando $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 (e), 550 (f) e 600 °C (g). Fonte: Próprio autor.	46

Figura 15 - Difrátogramas de raios X dos eletrodos comercial (a), produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (b), 550 (c) e 600 °C (d) e utilizando [HBIm]HSO₄ calcinados a 500 (e), 550 (f) e 600 °C (g). (□) Ti; (▼) TiO₂ - rutilo; (★) TiO₂ - anatase; (○) RuO₂. Fonte: Próprio autor.47

Figura 16 - Terceiro ciclo voltamétrico dos eletrodos (a e b) comercial (-----), (c e d) produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e (e e f) utilizando [HBIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) em Na₂SO₄ (a, c e e) e NaCl (b, d e f). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹. Fonte: Próprio autor.49

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para determinação dos potenciais de RDO e RDCI dos eletrodos (a e b) comercial (-----), (c e d) produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e (e e f) utilizando [HBIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) em Na₂SO₄ (a, c e e) e NaCl (b, d e f). Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹. Fonte: Próprio autor.52

Figura 18 - Variação da carga anódica com a velocidade de varredura do eletrodo (a) comercial (-----), (b) produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e (c) utilizando [HBIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----). Fonte: Próprio autor.54

Figura 19 - Análise da estabilidade eletroquímica dos eletrodos comercial (-----), produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e utilizando [HBIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----). Fonte: Próprio autor.57

Figura 20 - Espectro de UV-vis do herbicida alaclor. Fonte: Próprio autor.58

Figura 21 - Análise cinética para a oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄ a 30 mA cm⁻² considerando uma reação de pseudo primeira ordem. (a) eletrodo comercial, (b) eletrodos produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e (c) eletrodos produzidos utilizando [HBIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----). Inserido: Decaimento da concentração do alaclor em função do tempo de eletrólise. Fonte: Próprio autor.60

Figura 22 - Análise cinética para a oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl a 30 mA cm⁻² considerando uma reação de pseudo primeira ordem. (a) eletrodo comercial, (b) eletrodos produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---), 550 (---) e 600 °C (---) e (c) eletrodos produzidos utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---), 550 (---) e 600 °C (---). Inserido: Decaimento da concentração do alaclor em função do tempo de eletrólise. Fonte: Próprio autor.

.....64

Figura 23 - Análise cinética para a oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl a 30 mA cm⁻² considerando uma reação de pseudo primeira ordem. (---) eletrodo comercial, eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---) e eletrodo produzido utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---). Fonte: Próprio autor..

.....65

Figura 24 - Imagens de microscopia óptica obtidas para o eletrodo produzido com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 550 °C antes (a) e depois (b) do processo de oxidação eletroquímica do alaclor em meio 0,1 mol L⁻¹ NaCl e (c) depois de 12 horas em solução 0,033 Na₂SO₄, lavagem e secagem. Fonte: Próprio autor.

.....66

Figura 25 - Imagens de microscopia óptica obtidas para o eletrodo produzido com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 550 °C antes (a) e depois (b) do processo de oxidação eletroquímica do alaclor em meio 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. Fonte: Próprio autor.....

.....66

Figura 26 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,21 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.....

.....78

Figura 27 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinado a 550 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,21 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.....

.....78

Figura 28 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinado a 600 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,21 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.....

.....79

Figura 29 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,14 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.....

.....79

Figura 30 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinado a 550 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,14 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.....

.....80

Figura 31 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HBIIm]HSO ₄ calcinado a 600 °C. Eletrólito: 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . <i>i</i> _{cap} obtida em 1,14 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.....	80
Figura 32 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo comercial. Eletrólito: 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . <i>i</i> _{cap} obtida em 1,14 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.	81
Figura 33 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ utilizando o eletrodo preparado com [HMIIm]HSO ₄ calcinado a 500 °C. Fonte: Próprio autor.	82
Figura 34 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ utilizando o eletrodo preparado com [HMIIm]HSO ₄ calcinado a 550 °C. Fonte: Próprio autor.	82
Figura 35 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ utilizando o eletrodo preparado com [HMIIm]HSO ₄ calcinado a 600 °C. Fonte: Próprio autor.	83
Figura 36 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO ₄ calcinado a 500 °C. Fonte: Próprio autor.....	83
Figura 37 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO ₄ calcinado a 550 °C. Fonte: Próprio autor.....	84
Figura 38 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO ₄ calcinado a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....	84
Figura 39 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ utilizando o eletrodo comercial. Fonte: Próprio autor.....	85
Figura 40 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L ⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HMIIm]HSO ₄ calcinado a 500 °C. Fonte: Próprio autor.	85
Figura 41 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L ⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HMIIm]HSO ₄ calcinado a 550 °C. Fonte: Próprio autor.	86

- Figura 42** - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HMIIm]HSO₄ calcinado a 600 °C. Fonte: Próprio autor.86
- Figura 43** - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C. Fonte: Próprio autor.....87
- Figura 44** - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 550 °C. Fonte: Próprio autor.....87
- Figura 45** - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 600 °C. Fonte: Próprio autor.....88
- Figura 46** - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo comercial. Fonte: Próprio autor.....88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físico-químicas do herbicida alaclor	20
Tabela 2 - Principais bandas observadas no espectro de FTIR dos LI	40
Tabela 3 - Composições nominal e real (determinada por EDS) do eletrodo comercial e dos produzidos utilizando [HMIIm]HSO ₄ e [HBIm]HSO ₄	45
Tabela 4 - Valores referentes às cargas voltamétricas (Q) do 3º ciclo obtidas para os diferentes eletrodos a velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹	51
Tabela 5 - Valores de potencial (E) de RDO e RDCI para o eletrodo comercial e os produzidos utilizando [HMIIm]HSO ₄ e [HBIm]HSO ₄	51
Tabela 6 - Valores de capacitância diferencial total (C _{d,t}), capacitância diferencial externa (C _{d,e}), capacitância diferencial interna (C _{d,i}) e fator de morfologia (φ_m) dos eletrodos comercial e preparados pelo MLI.....	55
Tabela 7 - Valores de carga voltamétrica (Q) obtidos para o segundo e milésimo ciclos voltamétricos obtidos a 50 mV s ⁻¹ em meio 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄	56
Tabela 8 - Valores de remoção do alaclor, constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e consumo energético (CE _E) obtidos no processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ . $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$...	59
Tabela 9 - Valores de remoção do alaclor, constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e consumo energético (CE _E) obtidos no processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L ⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L ⁻¹ NaCl. $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[HBIm]HSO ₄	Hidrogenossulfato de 1-butilimidazólio
[HMIm]HSO ₄	Hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio
ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
BDD	Diamante Dopado com Boro
BHT	Hidroxitolueno Butilado
CAQI-IQSC-USP	Central de Análises Químicas Instrumentais
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
DDD	Diclorofenildicloroetano
DDE	Diclorofenildicloroetileno
DDT	Diclorofeniltricloroetano
DRX	Difração de Raios X
DSA [®]	<i>Dimensionally Stable Anodes</i>
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
HCB	Hexaclorobenzeno
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffractions Standards</i>
LI	Líquido Iônico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOM	Mistura de Óxidos Metálicos
Nalm	Imidazolato de Sódio
PCB	Pentaclorobenzeno
PIC	Procedimentos de Consentimento Prévio Informado

RDCI	Reação de Desprendimento de Cloro
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RMN - ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
RMN - ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
TG	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano

ÍNDICE

Capítulo 1: Introdução	17
1.1 CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS.....	18
1.2 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	21
1.3 ELETRODOS DE MISTURA DE ÓXIDOS METÁLICOS	24
Capítulo 2: Procedimentos experimentais	28
2.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	28
<u>2.1.1. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO [HMIM]HSO₄.....</u>	<u>29</u>
<u>2.1.2 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO [HBIM]HSO₄.....</u>	<u>29</u>
2.1.2.1 PRODUÇÃO DO IMIDAZOLATO DE SÓDIO (NAIM)	30
2.1.2.2 PRODUÇÃO DO N-IMIDAZOL FUNCIONALIZADO	30
2.1.2.3 REAÇÃO DO N-IMIDAZOL FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO SULFÚRICO	31
<u>2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....</u>	<u>31</u>
2.2 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS.....	32
2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS	33
<u>2.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</u>	<u>34</u>
<u>2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</u>	<u>34</u>
2.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	34
<u>2.4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....</u>	<u>34</u>
2.4.1.1 CAPACITÂNCIA DIFERENCIAL E FATOR DE MORFOLOGIA (Φ_M).....	35
2.4.1.2 VARIAÇÃO DA CARGA ANÓDICA	36
2.4.1.3 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA.....	36
2.5 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA	36
<u>2.5.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)</u>	<u>36</u>
Capítulo 3: Resultados e discussão	38
3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	38
3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS	42
3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS.....	48
3.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PESTICIDA ALACLOR	58

Capítulo 4: Conclusões.....	68
<i>4.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	<i>70</i>
Referências bibliográficas.....	71
ANEXO A - Obtenção dos valores de capacitâncias diferenciais	78
ANEXO B - Cromatogramas	82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A qualidade da água disponível no planeta para o consumo humano está ameaçada pela poluição química, como por exemplo, metais pesados, solventes, corantes e pesticidas. Estes poluentes são inseridos em ambientes aquáticos de diferentes maneiras, dentre as quais podem ser mencionadas: *i)* despejo direto de efluentes industriais ou de estações de tratamento de águas residuais e *ii)* pela utilização de produtos agrícolas, como pesticidas, herbicidas e fertilizantes. Devido à solubilidade de muitos desses poluentes, sua entrada no ciclo da água é facilitada, podendo ser transportado e distribuído mais facilmente¹. Além disso, por meio da infiltração no solo, os pesticidas podem atingir os lençóis freáticos utilizados no abastecimento de água para uso doméstico ou para suprir água à animais².

Os compostos organoclorados presentes em pesticidas e herbicidas apresentam persistência no ambiente, ou seja, são substâncias “projetadas” para serem quimicamente estáveis. A eficiência desses pode ser constatada pela ocupação no topo da lista de compostos utilizados em larga escala. A resistência à degradação química e biológica, combinada com a capacidade de adsorção nos tecidos orgânicos, favorece a entrada e, conseqüentemente, a contaminação ao longo da cadeia alimentar³. Inúmeros estudos têm sido realizados indicando o agravamento dos problemas de contaminação, seja pela sua intensificação ou pelas regiões contaminadas².

Diante disso, têm sido realizados, por diversos grupos de pesquisa, estudos para mitigar os impactos ambientais causados por estes poluentes, que não são removidos completamente por meio de processos convencionais, como o uso de carvão ativado, flotação, etc.⁴. Dentre estes estudos, os processos eletroquímicos têm ganhado bastante atenção devido às vantagens em relação aos métodos tradicionais, dentre elas por mostrarem-se compatíveis com o meio ambiente, uma vez que ao final do processo podem ser produzidas substâncias não danosas (CO₂, H₂O e íons inorgânicos) e por serem considerados tecnologias limpas⁵. Vale destacar que esses processos podem ser utilizados como pré-tratamento, ocupando uma área significativamente menor em comparação com outros processos de remediação, além de levar à completa degradação de compostos orgânicos, dependendo da montagem e condições de operação⁶.

1.1 CONTAMINANTES ORGANOCLORADOS

A utilização de agrotóxicos na agricultura tornou-se muito mais intensa após as grandes guerras mundiais, quando a indústria química encontrou nesse novo mercado a inserção de seus produtos, os quais eram antes utilizados como armas químicas⁷. A alta eficiência como inseticida apresentada pelo diclorodifeniltricloroetano (DDT) fez com que fosse o primeiro organoclorado a ser inserido nesse mercado, tendo tido rápida aceitação e disseminação global⁸. Este composto é um derivado clorado do difenil etano, tendo como seus metabólitos o diclorodifenildicloroetileno (DDE) e o diclorodifenildicloroetano (DDD). São também classificados como organoclorados o grupo dos benzenos policlorados, como o pentaclorobenzeno (PCB) e o hexaclorobenzeno (HCB), o grupo dos hexaclorocicloexanos e dos ciclodienos, além dos hidrocarbonetos clorados^{8,9}. Felizmente, o DDT e outros compostos organoclorados foram proibidos pelos órgãos de regulamentação, uma vez que causam diversos problemas à saúde pública e ao ambiente devido à resistência a degradação, característica de tais compostos, conforme mencionado anteriormente.

Devido a persistência desses compostos no ambiente, mesmo após a proibição da utilização de diversos pesticidas, estudos apontam a contaminação por compostos organoclorados em peixes⁹, tubarões¹⁰ e mexilhões¹¹. Na análise da presença de mais de 90 pesticidas em água e sedimentos do *habitat* natural de sapos,

além de seus tecidos, foi identificada a presença de diversos compostos organoclorados, como o DDT, DDE, DDD e metalocloro¹². A região de Kanpur, Índia, é conhecida por ser uma das maiores cidades industriais indianas. Foram analisadas amostras do ar atmosférico para identificar os níveis de bifenilos policlorados, o que resultou em uma faixa de concentração de 254-432 pg m⁻³, nível superior a outras regiões da Ásia, como Paquistão, China, Singapura, Japão e Coreia do Sul¹³. A análise de grãos de quinoa produzidos na região de Puno, Peru, revelou a presença de 3 pesticidas organoclorados em 5 amostras, sendo que dois deles são produtos da degradação do DDT¹⁴. Em relação à contaminação dos solos, a região de Lvdian, China, apresenta uma média de concentração de pesticidas organoclorados de 205 ng g⁻¹ ¹⁵. Ainda na China, pela análise do sangue do cordão umbilical de mulheres grávidas saudáveis foram identificados altos níveis dos pesticidas organoclorados DDT, aldrin, dieldrin e metoxicloro. Além disso, os resultados indicaram que o consumo de produtos contaminados, como a carne vermelha, peixe e grãos, contribui para o aumento da concentração de organoclorados no sangue¹⁶. O principal problema da ingestão desses contaminantes pelos seres humanos é que muitos deles são considerados carcinogênicos.

A entrada de organoclorados no meio ambiente pode se dar de duas formas distintas. A primeira é a entrada direta proporcionada principalmente por: *i*) derramamentos acidentais ou despejo de efluentes não tratados de processos industriais e *ii*) utilização na agricultura para o controle de pragas. A segunda via é como produtos de tratamentos de água, por exemplo, desinfecção com cloro ou cloroamina (formação de mono-, di-, e tricloraminas), ou ainda, por tratamento de efluentes contendo alta carga de cloro.

O alaclor (2-cloro-2',6'-dietil-N-metoximetilacetanilida) é um dos herbicidas do grupo da cloroacetanilida mais utilizados para controlar o crescimento de gramíneas e ervas daninhas nas plantações de milho, algodão, cana-de-açúcar, amendoim, café, milho e soja¹⁷. Na **Tabela 1**, é possível verificar a estrutura do pesticida e algumas de suas características. A movimentação internacional desse composto é controlada pelos Procedimentos de Consentimento Prévio Informado (PIC), uma vez que se encontra no Anexo III da Convenção de Roterdã, um acordo entre países que regula o comércio internacional de produtos químicos perigosos e de certos agrotóxicos. Sua ação é potencializada pela adição de atrazina, fórmula essa amplamente utilizada

Tabela 1 - Características físico-químicas do herbicida alaclor

Fórmula estrutural do Alaclor	Características do composto
<p>Grupo químico: cloroacetanilida</p> <p>Massa molar: 269,77 g mol⁻¹</p> <p>Solubilidade em água: 200 mg L⁻¹ (20 °C)</p> <p>Massa específica: 1,13 g mL⁻¹ (25 °C)</p> <p>Volatilização: insignificante</p>

Fonte: referência 18

atualmente nos produtos comerciais. Devido ao seu potencial carcinogênico, seu uso é controlado nos EUA¹⁹ e proibido desde 2006 na comunidade europeia²⁰. Além disso, devido sua ação mimetizadora do hormônio 17 β -estradiol, o alaclor foi classificado como interferente endócrino por Bretveld *et al.*²¹ e também pela sua capacidade de produção de tumores nos mamíferos²².

O alaclor pode ser removido por meio de processos biológicos tradicionais somente após algumas horas de tratamento²³, enquanto que os processos físico-químicos convencionais não apresentam uma eficiência satisfatória na remoção deste contaminante de efluentes²⁴. Levando em conta a importância da remoção do alaclor do meio ambiente, diversos estudos de degradação têm sido desenvolvidos utilizando, como por exemplo, fotólise²⁵, processo Fenton²⁶ e sonólise²⁷, bem como a combinação de processos²⁸. Apesar da alta eficiência de tais processos, alguns inconvenientes são encontrados quando se considera sua aplicação nas indústrias, como, por exemplo, o alto custo. Por sua vez, os processos eletroquímicos apresentam vantagens em relação aos demais métodos, dentre as quais se destacam a compatibilidade com o meio ambiente, uma vez que podem levar à completa mineralização (formando CO₂ e H₂O) das espécies orgânicas em solução e a ausência do uso de aditivos químicos, o que leva a serem considerados uma tecnologia limpa⁵. Cabe destacar que os processos eletroquímicos podem ser utilizados em associação com outros processos como pré ou pós-tratamento, além de ocuparem uma área física significativamente menor em comparação com outros processos de remediação convencionais⁶.

1.2 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA

As reações redox envolvem dois processos: a oxidação (perda de elétrons) por uma substância e a redução (ganho de elétrons) por outra. Neste âmbito, a produção de corrente elétrica pelas reações químicas ou as reações que são produzidas pela corrente elétrica fazem parte de processos de oxidação eletroquímica²⁹. Diversos estudos têm sido realizados utilizando a oxidação eletroquímica como técnica principal para a degradação de substâncias orgânicas tóxicas³⁰⁻³³.

De acordo com Comninellis³⁴, o processo de oxidação eletroquímica em ânodos de óxidos metálicos inicia-se com a descarga de água ou hidroxila em meio ácido ou alcalino sobre o ânodo originando radicais hidroxila adsorvidos, conforme a equação:

A hidroxila adsorvida na superfície do eletrodo pode interagir com o ânodo oxidado formando um óxido superior. Isso pode ocorrer pela transição do oxigênio da hidroxila para a estrutura do óxido, como:

Os eletrodos que podem formar óxidos superiores são chamados de eletrodos ativos²⁹, sendo os ânodos de RuO_2 e IrO_2 exemplos deste tipo de eletrodo. O gás oxigênio é produzido pelos átomos de oxigênio ativos adsorvidos física ou quimicamente, na ausência de substâncias orgânicas oxidáveis, pelas reações:

Os radicais hidroxila adsorvidos fisicamente ($\text{MO}_x\text{OH}^\bullet$) podem causar a combustão completa de compostos orgânicos oxidáveis, quando estes estão presentes (Eq. 5). Os oxigênios ativos adsorvidos quimicamente, ou seja, os óxidos superiores (MO_{x+1}), participam na formação de produtos de oxidação seletiva (Eq. 6).

Figura 1 - Esquema dos processos de oxidação direta e indireta. "C" corresponde a um reagente, "R" a um composto orgânico e "O" aos produtos de oxidação. Fonte: Adaptado da Figura 8 da referência 35.

Nesse contexto, os processos de degradação eletroquímica podem ocorrer por meio de dois mecanismos, direto ou indireto (**Figura 1**). A oxidação eletroquímica direta ocorre quando as substâncias orgânicas são degradadas na superfície do eletrodo por meio da troca de elétrons (como no caso da oxidação eletroquímica), enquanto que a indireta ocorre no seio da solução, quando espécies oxidantes geradas eletroquimicamente durante a eletrólise promovem a oxidação dessas substâncias.

Vale ressaltar que alguns eletrodos de mistura de óxidos metálicos (MOM), como por exemplo o $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, possuem uma boa atividade para o desprendimento de cloro. Por isso, é desejável, no uso desses eletrodos, que os processos de oxidação sejam realizados em meio de cloreto. Estes íons podem já estar presentes no efluente sob tratamento ou também, muitas vezes, se utiliza a adição de $NaCl$ ³⁶. Os íons cloreto em solução são oxidados na superfície do ânodo, originando o gás cloro (Eq. 7). O íon hipoclorito é produzido a partir da reação do gás com OH^- produzido pelo cátodo (Eq. 8). As espécies cloradas presentes na solução são poderosos agentes oxidantes e rapidamente oxidam as espécies orgânicas em solução (Eq. 9)³⁷.

Figura 2 - Relação das espécies predominantes de cloro (HClO/ClO⁻) com o pH da solução. Fonte: referência 38.

Como consequência, quando a degradação de substâncias orgânicas é realizada na presença de cloro, é possível que se formem compostos organoclorados de difícil remoção e que podem ser ainda mais poluentes que os compostos iniciais. No entanto, tais compostos podem ser degradados na presença de radiação UV^{39,40}.

A prevalência das espécies de cloro na solução depende do pH da solução, uma vez que o Cl₂ pode reagir com a água produzindo o ácido hipocloroso (Eq. 10), que entra em equilíbrio com o íon hipoclorito (Eq. 11). Na **Figura 2** podem ser verificadas as espécies predominantes em função do pH, sendo que valores de pH menores que 5 favorecem, exclusivamente, a formação de HClO, enquanto que para valores superiores a 10, o íon é a forma predominante.

Assim, o principal desafio é o desenvolvimento de materiais com grande área eletroquimicamente ativa, estabilidade física e tempo de vida adequados para aplicações industriais. Para isso, diversos materiais têm sido utilizados com êxito, em particular os ânodos constituídos de diamante dopado com boro (BDD) e os de MOM,

em particular os denominados ânodos dimensionalmente estáveis (do inglês, *Dimensionally Stable Anodes* (DSA®)¹). O primeiro é caracterizado pela predominância na geração de radicais hidroxila, favorecendo reações no seio da solução, enquanto que os ADE's geram espécies oxidantes a partir dos ânions presentes na solução eletrolítica, além de apresentarem processos de degradação eletroquímica ocorrendo na superfície dos anodos⁴¹.

1.3 ELETRODOS DE MISTURA DE ÓXIDOS METÁLICOS

O desenvolvimento dos eletrodos de MOM ganhou destaque na década de 60⁴² e o primeiro estudo apresentando suas propriedades fundamentais foi publicado em 1971⁴³. Apesar de serem conhecidos há algumas décadas, muitas das propriedades desses materiais não foram completamente elucidadas, como a natureza de suas propriedades eletrocatalíticas, a relação entre suas propriedades eletroquímicas com sua microestrutura e propriedades físico-químicas, bem como a influência dos métodos de síntese em tais propriedades⁴⁴.

O impacto econômico na produção de ADE fez com que ganhassem notoriedade na utilização industrial. Além disso, a utilização desses eletrodos tem se mostrado eficiente na oxidação de diversos compostos orgânicos, como resíduos têxteis^{37,45-47}, misturas de fenol-formaldeído⁴⁸, éster dimetil ftalato⁴⁹ e atrazina^{39,40}. As pesquisas continuam a explorar eletrodos de MOM, conservando a base metálica de baixo custo (Ti) sobre a qual são depositados óxidos metálicos condutores por diferentes técnicas, dentre as quais se destacam as baseadas na decomposição térmica, tais como:

- a) Pechini, cujas vantagens são a possibilidade de síntese a baixas temperaturas, o preparo de complexos com boa homogeneidade a nível molecular e o controle estequiométrico. É baseado na formação de uma resina polimérica obtida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos e um álcool polihidróxi. A exposição a temperaturas moderadas provoca as reações de interesse, produzindo a resina polimérica pela

¹O termo DSA® trata-se da marca registrada pela *Industre De Nora S.p.A.*, no decorrer do texto, ao se referir a este eletrodo, será utilizada a sigla simplificada em português, ADE, de ânodos dimensionalmente estáveis.

remoção do excesso de água. O aquecimento a temperaturas superiores a 300 °C leva a quebra do polímero e a expansão da resina, originando um polímero bastante homogêneo para a dispersão de íons metálicos. Um tratamento térmico adequado permite a obtenção da cristalinidade pretendida e a eliminação da parte orgânica⁵⁰;

- b) sol-gel: este processo baseia-se na hidrólise e condensação de precursores moleculares. Kakihana⁵¹ define três tipos diferentes de métodos sol-gel:
- sol-gel coloidal, que consiste na dispersão de partículas coloidais de 1 a 100 nm em um meio líquido, originando uma solução que, posteriormente, origina em um gel mantido pelas interações eletrostáticas entre as partículas dispersas. O tratamento térmico permite que se chegue ao produto desejado;
 - gel polimérico inorgânico, que se deriva de compostos organometálicos que, dissolvidos em solvente apropriado, prossegue por uma série de reações de hidrólise, condensação e polimerização, originando um gel com uma rede inorgânica contínua;
 - método dos precursores poliméricos leva a formação do óxido multicomponente após a pirólise de um gel polimérico orgânico contendo íons metálicos em sua estrutura.
- c) método utilizando um líquido iônico (LI): este método consiste na utilização de um LI como solvente, em alternativa aos solventes orgânicos polares comuns. Trata-se de um eletrólito composto apenas por íons em fase líquida, cuja principal diferença em relação aos sais fundidos é que seu ponto de fusão é relativamente baixo, comumente <100-150 °C. O estado líquido para estes materiais é alcançado a baixas temperaturas devido à menor densidade de interação iônica, uma vez que os cátions se tratam de compostos orgânicos e geralmente são maiores que os cátions metálicos. Esta característica possibilita a purificação dos líquidos iônicos pela destilação a pressão reduzida⁵². Neste sentido, a solubilidade dos LI em água depende tanto do ânion como do cátion que o compõe e, geralmente, decresce com o aumento do caráter orgânico do cátion⁵³. São relativamente viscosos e, devido à alta solubilidade de compostos orgânicos polares, permitem seu uso na síntese de MOM por meio da decomposição térmica de cloretos, uma vez que a decomposição destes ocorre por combustão a

temperaturas na ordem de 500 °C, o que provoca a liberação de calor que auxilia na deposição dos óxidos metálicos⁵⁴.

Os LIs apresentam diversas propriedades que o fizeram ser classificados como solventes compatíveis com o meio ambiente, como pressão de vapor negligenciável, alta estabilidade química, boa estabilidade térmica e não inflamabilidade⁵³. Tais características tornaram possíveis o desenvolvimento de diversas tecnologias, que antes eram inviáveis de serem realizadas em solventes convencionais. Como exemplo, pode-se tomar sua aplicação na eletroquímica, na qual os LI combinam as vantagens de soluções aquosas e de sais fundidos a altas temperaturas, apresentando, além das características citadas, ampla janela eletroquímica, excelente condutividade elétrica, ampla faixa de temperatura para a fase líquida e ausência da evolução de hidrogênio⁵⁵.

A utilização de LI na síntese de eletrodos de MOM tornou-se objeto de pesquisa apenas recentemente, no qual algumas das propriedades físicas desses compostos são aproveitadas^{6,56,57}. Dentre as vantagens na utilização do LI destacam-se a distribuição mais uniforme dos óxidos metálicos na superfície do eletrodo devido à alta viscosidade do solvente e a maior acidez, o que facilita a eliminação de óxidos de titânio presentes na superfície do substrato. Além disso, os líquidos iônicos apresentam menor volatilidade, permitindo a combustão do mesmo a temperaturas mais elevadas (próximo a 500 °C), favorecendo a ligação entre o metal e o substrato⁵⁶.

Em relação à composição, os filmes de óxidos nos MOM são racionalizados, no qual misturam-se óxidos com propriedades catalíticas, como RuO₂ ou IrO₂, e óxidos que fornecem estabilidade mecânica, como o TiO₂ ou Ta₂O₅. Além disso, pode-se adicionar outros óxidos metálicos para modular as propriedades elétricas do eletrodo. Essa flexibilidade permite que uma variedade de combinações de óxidos seja produzida⁵⁸⁻⁶³. Tanto a influência dos métodos de síntese como o desenvolvimento de eletrodos com novas composições vêm sendo investigados pela comunidade científica^{57,64}.

A introdução de dopantes na estrutura de eletrodos constituídos de MOM pode contribuir para o aumento de sua atividade eletrocatalítica. No entanto, a quantidade e o tipo de dopante determinam as propriedades físico-químicas destes eletrodos. Altas quantidades de antimônio (Sb) na estrutura de eletrodos de SnO₂, por exemplo, aumentam a resistividade, o que diminui a atividade eletrocatalítica. No

entanto, uma dopagem leve diminui a resistividade, tornando o eletrodo mais ativo⁶². Recentemente, Al-Hamdi *et al.*⁶⁵ indicaram que a dopagem com pequenas porcentagens de Sb aumenta a atividade fotocatalítica de nanopartículas de SnO₂ para a degradação do fenol.

Malpass *et al.*⁶⁶ compararam um eletrodo de MOM produzido no laboratório pelo método Pechini com um ADE. A principal diferença entre os dois eletrodos foi a área interna, sendo que o comercial apresentou uma área interna superior ao produzido em laboratório. O acesso aos sítios ativos do eletrodo pelas espécies em solução geralmente ocorre pelas trincas, fendas e poros, assim, uma maior área interna pode estar relacionada a uma maior área ativa. O preparo dos eletrodos em laboratório permite a adição ou substituição de metais, bem como a variação da proporção entre eles⁶⁷⁻⁶⁹.

Os efeitos do tamanho da cadeia carbônica ligada ao anel de imidazol nas propriedades dos eletrodos ainda são desconhecidos, devido à novidade da utilização de LI no preparo de eletrodos. Considerando o exposto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência do tamanho da cadeia carbônica ligada ao cátion do LI no preparo de eletrodos de MOM, sendo 70% TiO₂ e 30% RuO₂. Para isso, foram selecionados dois líquidos iônicos práticos baseados no imidazol, sendo o hidrogenossulfato de 1-metilimidazólio ([HMIIm]HSO₄) e o hidrogenossulfato de 1-butilimidazólio ([HBIIm]HSO₄). Para avaliar a eletroatividade resultante das preparações, foi utilizando o herbicida alaclor como substância alvo nas degradações eletroquímicas e ADE comercial, de composição nominal semelhante, para comparação de atividade.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O presente trabalho consistiu na realização de três etapas: *i)* Síntese e caracterização dos líquidos iônicos; *ii)* Síntese e caracterização dos eletrodos utilizando os líquidos iônicos como solvente na solução precursora e; *iii)* Aplicação dos eletrodos como ânodos na degradação eletroquímica do alaclor.

Nesta seção serão apresentados os reagentes, materiais e procedimentos utilizados no desenvolvimento desta pesquisa, bem como as condições experimentais das principais técnicas utilizadas.

2.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Na síntese do LI [HMI_m]HSO₄ foram utilizados ácido sulfúrico (Qhemis – 95-98% de pureza) e 1-metilimidazólio (Aldrich – 99% de pureza) como reagentes. Para sintetizar o LI [HBI_m]HSO₄, foram utilizados os seguintes reagentes: imidazol (Affymetrix – ultrapuro), hidróxido de sódio (Qhemis – 97% de pureza), 1-bromobutano (Sigma-Aldrich – 99% de pureza) e ácido sulfúrico (Qhemis – 95-98% de pureza). Os solventes utilizados são de alto grau de pureza. O método de síntese foi baseado na literatura⁷⁰⁻⁷².

Figura 3 - Síntese do LI [HmIm]HSO₄. Fonte: Próprio autor.

Figura 4 - Etapas da síntese do LI [HbIm]HSO₄ Fonte: Próprio autor.

2.1.1. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO [HmIm]HSO₄

A síntese do LI [HmIm]HSO₄ consiste na mistura em razão estequiométrica do ácido sulfúrico com o 1-metilimidazólio em um béquer (**Figura 3**). A adição do ácido foi realizada de forma lenta e a mistura constantemente homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro. Devido ao aquecimento do frasco, este foi mantido em um banho de gelo, uma vez que, em altas temperaturas, o produto formado pode sofrer degradação.

2.1.2 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO [HbIm]HSO₄

A síntese do LI [HbIm]HSO₄ foi realizada em três etapas (**Figura 4**), uma vez que o reagente de partida foi o imidazol: *i*) produção do imidazolato de sódio (Nalm); *ii*) produção do N-imidazol funcionalizado e; *iii*) reação do N-imidazol funcionalizado com o ácido sulfúrico. A seguir são detalhadas cada uma das etapas.

Figura 5 - Sistema utilizado para produção do N-imidazol funcionalizado. Fonte: Próprio autor.

2.1.2.1 PRODUÇÃO DO IMIDAZOLATO DE SÓDIO (NAlM)

A produção do Nalm foi feita pela mistura do imidazol com hidróxido de sódio, com um excesso de cerca de 5% da base. O frasco reacional foi mergulhado em um banho de óleo sob uma chapa de aquecimento a 110 °C e mantido sob agitação magnética. Após 4 horas, o produto foi espalhado em uma placa de Petri e colocado em uma estufa a vácuo ajustada em 110 °C, contendo um agente dessecante. Em seguida o produto foi coletado e armazenado em um frasco de vidro âmbar.

2.1.2.2 PRODUÇÃO DO N-IMIDAZOL FUNCIONALIZADO

Em um balão com fundo redondo foi adicionado Nalm e tetrahidrofurano (THF), este último estabilizado com 300 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT, do inglês butylated hydroxytoluene), na proporção 1g:5mL. Imediatamente foi adicionado o brometo de alquila (BrAlquil) correspondente a uma razão 1:0,9 (Nalm:BrAlquil). Em seguida, foi acoplado um condensador de refluxo e a mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente, conforme representado na **Figura 5**. Após 3 horas, o sistema foi aquecido até 65 °C e mantido sob agitação por 16 horas. Após este período, a mistura foi resfriada e filtrada. O sólido foi lavado com 50 mL de THF. As lavagens

combinadas foram reduzidas por evaporação rotativa. Ao material obtido foi adicionado acetato de etila, carvão ativado e sulfato de magnésio e a solução mantida sob agitação por 5 minutos e, posteriormente, filtrada. A filtração foi realizada, primeiramente, com o uso de um funil e papel filtro e, em seguida, em um sistema a vácuo utilizando uma seringa de vidro contendo uma camada de alumina porosa 0,1 μm . Após a filtração de toda a solução, o sistema foi lavado com 50 mL de acetato de etila. O material coletado foi levado a um sistema de evaporação rotativa e mantido sob auto vácuo durante a noite.

2.1.2.3 REAÇÃO DO N-IMIDAZOL FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO SULFÚRICO

Esta etapa é realizada de forma similar a descrita para a síntese do LI [HMIIm]HSO₄. Ela consiste na mistura do ácido sulfúrico com o N-imidazol funcionalizado correspondente em um béquer, com a adição do ácido ocorrendo de forma lenta e com homogeneização constante com o uso de um bastão de vidro. Devido ao aquecimento da mistura, esta foi mantida em banho de gelo para evitar a degradação dos produtos formados.

2.1.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

A caracterização dos líquidos iônicos foi feita utilizando Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN – ¹H) e de Carbono (RMN-¹³C) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de RMN-¹H e RMN-¹³C foram obtidos com um equipamento Agilent 500/54 Premium Shielded, por meio de 16 varreduras, pulso de 3,85 μs (45°), largura espectral de 8012 Hz (-2 a 14 ppm), tempo de aquisição de 4,089 s e de relaxação de 1 s. Os dados de FTIR foram obtidos utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity 1.

Adicionalmente, foram obtidas curvas termogravimétricas (TG) e, simultaneamente, realizadas as análises térmicas diferenciais (DTA) correspondentes utilizando um módulo TG-DTA SDT-Q600, controlado pelo programa *Thermal Advantage series* (v.2.5.0.256), ambos da *TA Instruments*. As curvas de TG foram

Figura 6 - Representação da placa de titânio utilizada para o preparo dos eletrodos e suas medidas correspondentes. Fonte: Próprio autor.

Figura 7 - Ataque químico da superfície do suporte de titânio. Fonte: Próprio autor.

obtidas com amostras de aproximadamente 10,0 mg ($\pm 0,1$ mg) inseridas em um porta amostra aberto de α -alumina, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entre a temperatura ambiente e $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob atmosférica dinâmica (50 mL min^{-1}) de ar seco.

2.2 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS

Os eletrodos foram preparados sobre uma superfície de titânio (**Figura 6**), portanto foi necessário que o substrato recebesse um pré-tratamento para melhor aderência da solução precursora, uma vez que o titânio metálico apresenta naturalmente uma camada de óxidos/hidróxidos de titânio, que o torna isolante. Esse pré-tratamento consistiu no polimento da superfície com lixas d'água 320 e 400 para extração da camada mais espessa de impurezas. Seguido pelo ataque químico em solução de ácido clorídrico por 15 min e em ácido oxálico por 10 min, ambos em ebulição, para remoção completa da camada de óxidos e aumento da rugosidade, promovendo assim o aumento na área disponível para deposição dos metais.

Figura 8 - Eletrodos contendo a primeira camada da solução metálica precursora. Fonte: Próprio autor.

Posteriormente, o suporte foi lavado com água. Na **Figura 7**, é possível observar tal processo de limpeza onde, após o término do tempo de ataque químico, a solução apresenta coloração arroxeada para o ácido clorídrico e amarelada para o ácido oxálico.

As soluções metálicas precursoras foram preparadas pela solubilização do cloreto de rutênio (III) e do butóxido de titânio em 1 mL do LI, mantendo a mistura sob agitação em um banho de ultrassom por 20 minutos a 50 °C. As soluções foram preparadas com [HMI_m]HSO₄ ou [HBIm]HSO₄ como solvente e aplicadas no substrato por pincelamento, seguido de tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado utilizando temperatura de 500, 550 ou 600 °C durante 10 minutos para cada amostra. Essa etapa de calcinação foi repetida até a obtenção de uma deposição aproximada de 1,2 mg cm⁻², sendo que, após a aplicação da última camada, o tratamento térmico foi realizado por 60 minutos. Na **Figura 8** estão representados os eletrodos produzidos utilizando o [HBIm]HSO₄ após a aplicação da solução precursora.

2.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS

Os eletrodos foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios X (DRX), técnicas disponíveis na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI-IQSC-USP).

2.3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV foram utilizadas para analisar as características microestruturais do filme obtido, tendo sido realizadas com um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) provido de detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 20 kV, corrente de 2,82 A e *I probe* de 200 pA.

2.3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro Bruker, modelo D8 Advance, equipado com uma fonte de Cu e detector sensível à posição. As medidas foram realizadas no intervalo de 2θ de 5 a 80° , com um passo de $0,025^\circ$ e tempo de irradiação de 0,5 segundo por passo.

2.4 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

A caracterização eletroquímica dos eletrodos foi feita por voltametria cíclica, cujos dados foram utilizados para determinação do fator de morfologia (ϕ_m), capacitâncias diferenciais, análise da carga anódica em função da velocidade de varredura e verificação da estabilidade eletroquímica do eletrodo.

2.4.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os perfis voltamétricos foram obtidos utilizando uma célula contendo 3 eletrodos (**Figura 9**): *i*) os eletrodos produzidos como eletrodo de trabalho; *ii*) uma placa de Pt como contra eletrodo e; *iii*) um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como eletrodo de referência. As análises foram realizadas em meio $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ou $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. As voltametrias foram realizadas utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT128N (Metrohm Autolab B.V., The Netherlands), controlado pelo software Nova 1.11.

Figura 9 - Célula eletroquímica contendo 3 eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE). Fonte: Próprio autor.

2.4.1.1 CAPACITÂNCIA DIFERENCIAL E FATOR DE MORFOLOGIA (φ_M)

Para a determinação dos valores de capacitância diferencial, foram realizados ensaios de voltametria cíclica em diversas velocidades de varredura de potencial (2,5 a 300 mV s^{-1}), abrangendo um intervalo de potencial capacitivo de 0,1 V. O valor da corrente capacitiva (i_c) foi então extraído do voltamograma, considerando que o potencial utilizado para leitura da i_c estivesse entre os 20% finais do intervalo de potencial recoberto. Os gráficos de i_c *versus* a velocidade de varredura (ANEXO A) obtidos para os eletrodos apresentam duas regiões lineares localizadas nos domínios de baixa e alta velocidade de varredura. O coeficiente angular de cada uma dessas retas representa, respectivamente, os valores de capacitância diferencial total (C_d) e capacitância diferencial externa ($C_{d,E}$). A diferença entre esses dois valores, refere-se ao valor de capacitância diferencial interna ($C_{d,i}$)⁵⁸.

O φ_m pode ser considerado como a medida da contribuição dos sítios internos do eletrodo para a capacitância diferencial total (Eq. 12)⁵⁸:

$$\varphi_m = \frac{C_{d,i}}{C_d} \quad (12)$$

O valor do φ_m está compreendido entre 0 e 1, onde um valor próximo a 0 indica que o eletrodo apresente uma pequena ou negligenciável influência sobre a capacitância diferencial total. Por outro lado, valores próximos a 1 indicam uma

significativa contribuição, ou seja, o eletrodo apresenta uma estrutura com grande área interna⁶⁶.

2.4.1.2 VARIAÇÃO DA CARGA ANÓDICA

Foram realizadas voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura ($2,5 - 300 \text{ mV s}^{-1}$) com o intuito de avaliar a variação da carga anódica em função da velocidade de varredura. Esses dados são utilizados para determinação das áreas relativas internas e externas dos eletrodos, o que permite uma melhor compreensão do seu comportamento.

2.4.1.3 ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA

A estabilidade eletroquímica dos eletrodos foi verificada por meio da realização de 1000 ciclos voltamétricos a 50 mV s^{-1} .

2.5 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA

As eletrólises foram realizadas no mesmo meio eletrólito que as voltametrias cíclicas, ou seja, em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ou $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. O volume utilizado foi de 100 mL, ao qual foi adicionado alaclor até a concentração de 100 mg L^{-1} , sendo o valor do pH ajustado em 3,0. Os experimentos foram realizados em batelada com uma célula eletroquímica, encamisada, para manutenção da temperatura constante, contendo 2 eletrodos: *i)* os eletrodos produzidos como eletrodo de trabalho (ânodo) e *ii)* uma placa de titânio como contra eletrodo (cátodo). A densidade de corrente aplicada foi de 30 mA cm^{-2} e as eletrólises tiveram duração de 2 horas. O processo de degradação foi acompanhado por medidas da diferença de potencial (para o cálculo da eficiência energética) e por cromatografia líquida para determinação da variação da concentração de alaclor (para o cálculo dos parâmetros cinéticos do processo).

2.5.1 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

As análises foram realizadas em um sistema de cromatografia líquida Shimadzu, modelo LC – 10AD com detector de arranjo de diodos, modelo SPD-M10A, e coluna C-18 de fase reversa. O eluente utilizado na fase móvel, em modo isocrático,

foi acetonitrila e água, na proporção 70:30 (em volume), operando-se com um fluxo de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$, com detecção em 196 nm.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados alcançados durante o desenvolvimento desta pesquisa, iniciando pela caracterização dos líquidos iônicos produzidos no laboratório. Em seguida, os dados de caracterização física dos eletrodos produzidos pelo método utilizando [HMIIm]HSO₄ e [HBIIm]HSO₄, e as caracterizações eletroquímicas. Por último, serão apresentados os resultados das eletrólises realizadas em meio de Na₂SO₄ e NaCl para estes eletrodos.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Na **Figura 10** estão representados os espectros de RMN – ¹H e RMN-¹³C obtidos para os líquidos iônicos produzidos no laboratório. É possível observar os deslocamentos químicos referentes ao anel de imidazol para ambos os LI, em 7.6 – 7.8 e 9.0 ppm nos espectros de ¹H e em 120 – 123 e ~136 ppm nos espectros de ¹³C. No caso do [HMIIm]HSO₄, o grupo metila pode ser identificado pelo deslocamento químico em 3.9 ppm no espectro de ¹H (**Figura 10a**) e em 36.2 ppm no espectro de ¹³C (**Figura 10b**). Os deslocamentos químicos observados em 0.9, 1.2, 1.8 e 4.2 ppm na **Figura 10c** (espectro de ¹H) e 13.2, 19.3, 32.0 e 48.5 ppm na **Figura 10d** (espectro de ¹³C) se referem à cadeia carbônica ligada ao anel de imidazol para o LI [HBIIm]HSO₄. Os deslocamentos localizados em 2.5 e 40.0 ppm nos espectros de ¹H

Figura 10 - Análises de RMN dos líquidos iônicos: $[\text{HmIm}]\text{HSO}_4$: a) espectro ^1H (399.88 MHz) e b) espectro ^{13}C (100.56 MHz); $[\text{HbIm}]\text{HSO}_4$: c) espectro ^1H (499.85 MHz) e d) espectro ^{13}C (125.7 MHz); Solvente DMSO- d_6 e temperatura de 25 °C. Fonte: Próprio autor.

e ^{13}C , respectivamente, para ambos os líquidos iônicos analisados, estão associados ao solvente, ou seja, ao dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6). A análise dos resultados permitiu constatar que não houve qualquer rearranjo da cadeia carbônica, como por exemplo, para terc-butil, no caso do $[\text{HbIm}]\text{HSO}_4$, ou qualquer outra ramificação. Dessa forma, é possível a avaliação da influência do tamanho dessa cadeia na morfologia e, conseqüentemente, na atividade dos eletrodos.

Os espectros de FTIR dos líquidos iônicos estão representados na **Figura 11** e as principais bandas identificadas estão listadas na **Tabela 2**. Tanto o espectro do $[\text{HmIm}]\text{HSO}_4$ como do $[\text{HbIm}]\text{HSO}_4$, apresentam uma banda correspondente ao estiramento do fragmento -OH da água na região entre 3.442-3.450 cm^{-1} , sendo um sinal de maior intensidade no caso do $[\text{HmIm}]\text{HSO}_4$. Além dessa banda, os espectros apresentam um sinal médio de deformação correspondente a este fragmento na região entre 1.632-1.640 cm^{-1} . As transmitâncias na zona de 2.970, 2.875 e 1.450 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico e deformação,

Figura 11 - Espectros de infravermelho dos líquidos iônicos: a) [HMIIm]HSO₄ e b) [HBIIm]HSO₄.
Fonte: Próprio autor.

Tabela 2 - Principais bandas observadas no espectro de FTIR dos LI

Fragmento	Comprimento de onda / cm ⁻¹	
-OH	3.442-3.450	Estiramento
	1.632-1.640	Deformação
-CH ₃	2.970	Estiramento assimétrico
	2.875	Estiramento simétrico
	1.450	Deformação
-C-CH ₃	1.395	Deformação simétrica
-SO ₃ -	1.120-1.230	Estiramento
-S-O(-OH)	810-870	Estiramento
-CH (Aromáticos)	3.150	

Fonte: Próprio autor.

respectivamente, da ligação entre hidrogênio e carbonos alifáticos. A ligação entre o carbono e o metil apresenta um sinal de deformação simétrica em 1.395 cm^{-1} . O íon hidrogenossulfato apresenta dois sinais de estiramento, o primeiro entre $1.120\text{-}1.230\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao fragmento SO_3^- , e o segundo entre $810\text{-}870\text{ cm}^{-1}$, correspondente ao fragmento S-O(-OH) . O sinal referente ao anel aromático heterocíclico é observado na região de 3.150 cm^{-1} , correspondente à ligação entre o hidrogênio e o carbono aromático. Tais resultados estão de acordo com Jara *et al.*⁵⁶ e Shaterian e Ghashang⁷³.

As curvas de TG e DTA dos líquidos iônicos utilizados no preparo dos eletrodos estão representadas na **Figura 12**. Em valores de temperatura abaixo de $100\text{ }^\circ\text{C}$, é possível verificar uma banda endotérmica na curva de DTA referente à eliminação de moléculas de água de hidratação absorvidas nos LI. Entre 350 e $400\text{ }^\circ\text{C}$, verifica-se um segundo pico endotérmico seguido de um pico exotérmico, mais evidente no caso do LI $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$. Tais picos estão associados a eliminação dos líquidos iônicos (endotérmico) e a reações de combustão e decomposição (exotérmico)⁶. Na curva de TG é possível verificar que em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ existe uma quantidade negligenciável de massa para ambos os líquidos iônicos. Estes resultados indicam que o tratamento térmico dos eletrodos pode ser realizado em temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ com total eliminação dos solventes utilizados.

Figura 12 - Curvas de TG (a) e DTA (b) dos líquidos iônicos (-----) [HMIm]HSO₄ e (---) [HBIm]HSO₄. Fonte: Próprio autor.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS ELETRODOS

A análise das imagens de MEV permitiu examinar a microestrutura dos filmes e avaliar a morfologia obtida para os filmes depositados por decomposição térmica utilizando LI na solução metálica precursora e do eletrodo comercial. É importante ressaltar que o método utilizado na preparação dos filmes promove morfologias características, que também dependem das propriedades físico-químicas dos óxidos e da natureza dos precursores metálicos⁷⁴.

As imagens obtidas por MEV dos eletrodos produzidos com os líquidos iônicos e do eletrodo comercial estão apresentadas na **Figura 13**. É possível observar na imagem correspondente ao material comercial (**Figura 13g**) a aparência de barro rachado. Tal aspecto é provocado por choque térmico e tensões mecânicas na camada interna de óxido durante o processo de decomposição térmica⁷⁴, sendo comum a outros filmes de óxidos metálicos obtidos por tal método^{6,67}. Os eletrodos produzidos utilizando soluções de LI apresentam uma aparência mais compacta, com

a formação de grãos na superfície e com as trincas pouco definidas, quando comparadas ao eletrodo comercial. Conforme observado em estudos anteriores⁷⁵, a utilização de LI no preparo de eletrodos tende a promover a obtenção de estruturas mais compactas com menor quantidade de trincas, o que pode ser atribuído ao efeito protetivo que os líquidos iônicos apresentam durante a dilatação e contração do depósito dos óxidos formados e do suporte metálico, uma vez que possuem alta estabilidade térmica⁵⁷.

As rachaduras presentes nos eletrodos calcinados a 600 °C (**Figuras 13c e 13f**) são maiores que aquelas nos eletrodos calcinados a temperaturas mais baixas para ambos os líquidos iônicos, aumentando a exposição do substrato. O tamanho dos grãos é similar em todos os filmes, mas, devido à diferença no tamanho das rachaduras, é esperado que a área interna varie, uma vez que menos filme é depositado. Como o acesso do eletrólito aos sítios ativos é realizado via rachaduras, poros e fendas formadas durante a calcinação, este fator influencia na atividade do eletrodo⁶⁶. Uma importante observação é que os eletrodos produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ apresentam melhor definição das trincas com o aumento da temperatura de calcinação dos filmes, se aproximando da morfologia de barro rachado.

Os eletrodos foram preparados utilizando uma solução contendo o LI como solvente e os sais metálicos precursores em uma concentração 0,30 mol L⁻¹ de Ru e 0,70 mol L⁻¹ de Ti. Dessa forma, a composição nominal dos eletrodos é igual à do eletrodo produzido comercialmente (ADE), ou seja, 30% de Ru e 70% de Ti. Vale salientar que o óxido de rutênio é o composto catalítico dos eletrodos⁶⁷, sendo assim, a quantidade desse óxido na superfície dos eletrodos influencia diretamente em sua atividade. Os dados de EDS foram utilizados para estimar a composição real dos eletrodos e os resultados obtidos estão descritos na **Tabela 3**. É possível verificar que, no caso dos eletrodos preparados utilizando [HMIIm]HSO₄, houve uma diminuição na deposição do óxido metálico catalítico na superfície do eletrodo na temperatura de calcinação mais elevada, o que pode estar relacionado ao aumento na espessura das trincas na superfície do filme, promovendo uma maior exposição do substrato. Enquanto que no caso dos eletrodos preparados com [HBIIm]HSO₄, o aumento da temperatura de calcinação melhora a deposição do catalisador.

Figura 13 - Imagens obtidas por MEV da superfície dos eletrodos com composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ obtidos a partir das soluções de $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 °C (a), 550 °C (b) e 600 °C (c), de $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 °C (d), 550 (e) e 600 °C (f) e do eletrodo comercial (g). Magnitude: 5000x. Fonte: Próprio autor.

Tabela 3 - Composições nominal e real (determinada por EDS) do eletrodo comercial e dos produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ e [HBIIm]HSO₄

		Composição nominal (% Ru)	Composição real (% Ru)
Comercial		30	24
[HMIIm]HSO₄	500 °C	30	47
	550 °C	30	47
	600 °C	30	40
[HBIIm]HSO₄	500 °C	30	32
	550 °C	30	40
	600 °C	30	44

Fonte: Próprio autor.

Para o exame da distribuição dos metais depositados na superfície de cada eletrodo, foram realizados mapeamento de amostras das superfícies, cujas imagens são apresentadas na **Figura 14**. É possível notar que os eletrodos produzidos utilizando líquidos iônicos apresentam uma distribuição mais uniforme de Ru em sua superfície, enquanto que no eletrodo comercial há uma predominância desse metal nas bordas das trincas. Conforme observado nas imagens de MEV (**Figura 13**), os eletrodos produzidos utilizando líquidos iônicos apresentam a formação de grânulos na superfície. Esta microestrutura contribui para o aumento da densidade de metais depositados²⁹, o que pode ser observado com mais clareza pelo mapeamento da **Figura 14**. Tais resultados podem impactar a eficiência dos eletrodos ao serem utilizados em eletrólises, uma vez que, estando o metal catalítico mais exposto, haverá uma maior interação na interface eletrodo/solução.

Os óxidos metálicos se formam durante o processo de calcinação das camadas da solução precursora. A temperatura de calcinação e a atmosfera em que este processo é realizado influenciam tanto na cristalinidade dos óxidos quanto nas fases formadas. Para verificar tais características, foram realizadas as análises de DRX. Os difratogramas obtidos estão representados na **Figura 15** sendo que a localização dos picos e intensidades correspondentes foram comparados aos padrões do *Joint Committee on Powder Diffractions Standards* (JCPDS). A fase anatase do TiO₂ (JCPDS – 78-2486), que se trata da fase cristalina que apresenta fotoatividade

Figura 14 - Mapeamento da superfície dos eletrodos comercial (a), produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (b), 550 (c) e 600 °C (d) e utilizando [HBIm]HSO₄ calcinados a 500 (e), 550 (f) e 600 °C (g). Fonte: Próprio autor.

Figura 15 - Difratomogramas de raios X dos eletrodos comercial (a), produzidos utilizando [HMI]HSO₄ calcinados a 500 (b), 550 (c) e 600 °C (d) e utilizando [HBI]HSO₄ calcinados a 500 (e), 550 (f) e 600 °C (g). (□) Ti; (▼) TiO₂ - rutilo; (★) TiO₂ - anatase; (○) RuO₂. Fonte: Próprio autor.

superior à fase rutilica, foi encontrada somente no eletrodo comercial. A fase rutilica apresenta maior estabilidade que a fase anatase⁷⁶, sendo assim, é mais facilmente obtida. É importante ressaltar que o tratamento térmico influencia na estrutura cristalina dos filmes⁷⁷, conforme descrito por Guillard *et al.*⁷⁸, cujo trabalho analisou o efeito da temperatura de calcinação na atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ obtidos pelo método sol-gel. Os autores observaram que, a temperaturas abaixo de 200 °C, somente ocorre a fase rutilica do óxido. Tais resultados concordam com aqueles encontrados por Lin *et al.*⁷⁹. Para os eletrodos produzidos no laboratório, somente a fase rutilica desse óxido foi obtida (JCPDS 21-1276), conforme observado na literatura⁸⁰, para eletrodos de composição Ti/TiO₂RuO₂ obtidos pelo método de precursores poliméricos, com temperatura de calcinação de 400 °C.

Em relação ao óxido de rutênio, a fase obtida nos eletrodos produzidos a partir de soluções de LI foi a rutilica (JCPDS 40-1290). A sobreposição de alguns dos picos

está relacionada à resposta obtida pela reflexão de planos similares. Outrossim, pode-se observar os picos correspondentes ao substrato de titânio (JCPDS 44-1294). Estes são mais intensos nos eletrodos produzidos no laboratório, o que indica que os filmes são mais finos em comparação ao eletrodo comercial, uma vez que há maior intensidade de raios X atingindo o substrato⁶.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DOS ELETRODOS

A caracterização voltamétrica dos eletrodos produzidos a partir de soluções de LI e do eletrodo comercial foi realizada na presença de sulfato e de cloreto, nos mesmos eletrólitos suporte utilizados na degradação eletroquímica, ou seja, em 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ NaCl. Tais concentrações dos eletrólitos foram definidas de forma a se manter constante a força iônica do meio em 0,1 mol L⁻¹. Os perfis voltamétricos dos eletrodos, correspondentes aos terceiros ciclos, estão representados na **Figura 16**. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos a velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, no intervalo de 0,2 a 1,2 V vs. ERH.

Pela análise dos voltamogramas, é possível verificar que, no caso dos eletrodos produzidos utilizando [HMI_m]HSO₄, ocorre aumento na carga voltamétrica com o aumento da temperatura de calcinação, quando o eletrólito suporte contém sulfato, o que indica um aumento na área ativa do eletrodo. Contrariamente, os eletrodos produzidos utilizando [HBI_m]HSO₄ apresentam diminuição na carga voltamétrica. Conforme reportado anteriormente por Ouattara *et al.*⁸¹, um aumento na temperatura de calcinação na produção de eletrodos que utilizam substrato de titânio provoca o crescimento de uma camada isolante entre o substrato e o filme depositado de TiO₂, reduzindo sua condutividade. Além disso, a redução dos sítios ativos provocados pelo aumento no tamanho dos grãos, aglomeração e aumento da cristalinidade, comum quando se utilizam altas temperaturas de calcinação, é outro fator que contribui para a diminuição da área voltamétrica⁸².

Figura 16 - Terceiro ciclo voltamétrico dos eletrodos (a e b) comercial (-----), (c e d) produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e (e e f) utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) em Na₂SO₄ (a, c e e) e NaCl (b, d e f). Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹. Fonte: Próprio autor.

Vale salientar que a morfologia verificada para os eletrodos produzidos no laboratório difere da mesma maneira com o aumento da temperatura. Ou seja, para os eletrodos produzidos utilizando [HMI]HSO₄, o aumento da temperatura de calcinação define melhor as trincas, aproximando-os da morfologia de barro rachado e aumentando a área voltamétrica. Enquanto que, no caso dos eletrodos obtidos utilizando [HBI]HSO₄, o aumento na temperatura do tratamento térmico provoca a sinterização do filme, o que provoca a diminuição da área voltamétrica. Uma vez que não há alteração no perfil voltamétrico dos eletrodos, o aumento nas cargas está relacionado apenas com o aumento da área ativa dos mesmos.

Em relação às diferenças observadas pelo uso de diferentes eletrólitos, é possível concluir que, de forma geral, a presença de cloreto provoca um aumento na área voltamétrica, com exceção dos eletrodos calcinados a 600 e 500 °C produzidos utilizando [HMI]HSO₄ e [HBI]HSO₄, respectivamente. Esse resultado pode estar relacionado com o aumento da espessura da dupla camada elétrica na presença de sulfato em relação à solução contendo íons cloreto. Uma vez que o raio iônico do íon sulfato (244 pm⁸³) é maior que do íon cloreto (167 pm⁸³) e o coeficiente de difusão da espécie é inversamente proporcional ao raio iônico. Além disso, as concentrações dos íons se diferem nas soluções, sendo que o cloreto apresenta concentração de 0,1 mol L⁻¹ e o sulfato 0,033 mol L⁻¹, o que faz com que a dupla camada diminua ainda mais no caso do cloreto⁸⁴.

Na **Tabela 4**, são apresentados os valores correspondentes às cargas voltamétricas determinadas por meio da integração das curvas, correspondentes ao 3º ciclo voltamétrico, obtidas a 50 mV s⁻¹.

É inevitável que a valores de potencial elevados, em que ocorre a oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos, ocorram reações paralelas como, por exemplo, a RDO. Tais reações provocam diminuição na eficiência da corrente para as reações de interesse, influenciando assim no consumo energético durante o processo⁸⁵. Assim, é interessante que o potencial de RDO seja elevado para provocar melhora no processo de interesse e diminuição no consumo energético. Pela análise da **Tabela 5** é possível verificar que o eletrodo comercial apresenta valor de potencial tanto para a RDO como para a RDCl menor que os eletrodos produzidos a partir de soluções de LI.

Tabela 4 - Valores referentes às cargas voltamétricas (Q) do 3º ciclo obtidas para os diferentes eletrodos a velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹

		Q (Na ₂ SO ₄) / mC cm ⁻²	Q (NaCl) / mC cm ⁻²
Comercial		12,27	14,83
[HMIIm]HSO₄	500 °C	3,82	5,17
	550 °C	5,91	6,39
	600 °C	7,03	5,57
[HBIIm]HSO₄	500 °C	9,09	7,95
	550 °C	4,82	5,59
	600 °C	2,03	3,80

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Valores de potencial (E) de RDO e RDCI para o eletrodo comercial e os produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ e [HBIIm]HSO₄

		E (RDO) / V	E (RDCI) / V
Comercial		1,32	1,27
[HMIIm]HSO₄	500 °C	1,34	1,32
	550 °C	1,32	1,31
	600 °C	1,34	1,32
[HBIIm]HSO₄	500 °C	1,35	1,32
	550 °C	1,33	1,32
	600 °C	1,33	1,32

Fonte: Próprio autor.

Na **Figura 17** estão representados os terceiros ciclos voltamétricos obtidos para os eletrodos com o intervalo de potencial estendido até 1,4 V. Tais curvas foram utilizadas para determinação do potencial inicial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO - **Figuras 17a, c e e**) e para a reação de desprendimento de cloro (RDCI - **Figuras 17b, d e f**).

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos para determinação dos potenciais de RDO e RDCI dos eletrodos (a e b) comercial (-----), (c e d) produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---), 550 (---) e 600 °C (---) e (e e f) utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---), 550 (---) e 600 °C (---) em Na₂SO₄ (a, c e e) e NaCl (b, d e f). Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹.
Fonte: Próprio autor.

Pela análise da variação da carga anódica com a velocidade de varredura (**Figura 18**), pode-se verificar que, para todos os eletrodos, a carga anódica diminui com o aumento da velocidade de varredura. Os valores de carga anódica tomados a baixas velocidades de varredura representam a resposta tanto dos sítios internos como dos sítios mais externos da superfície do eletrodo⁸⁶. O eletrodo comercial apresenta um comportamento diferente dos eletrodos produzidos no laboratório, tendo um alto valor de carga anódica em baixas velocidades de varredura e um decaimento acentuado conforme a velocidade aumenta. A razão entre o maior e o menor valor de carga anódica é de 2,9 para o eletrodo comercial, enquanto que para os demais eletrodos é de 1,3 e 1,4 quando se utiliza [HMIIm]HSO₄ e [HBIIm]HSO₄, respectivamente. Esse é um indício de que o eletrodo comercial possui uma área interna superior à área externa e também, em comparação aos eletrodos produzidos no laboratório. Além disso, tal resultado indica que há uma menor interação entre o eletrodo e a solução quando altas velocidades são utilizadas⁸⁶. Em altas velocidades de varredura, o eletrodo produzido utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C apresenta um valor de carga anódica (4,55 mC cm⁻²) semelhante ao eletrodo comercial (4,53 mC cm⁻²) na mesma velocidade (300 mV s⁻¹), o que indica que ambos possuem áreas eletroquimicamente ativas similares nessa velocidade de varredura.

Figura 18 - Variação da carga anódica com a velocidade de varredura do eletrodo (a) comercial (-----), (b) produzidos utilizando $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e (c) utilizando $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----).
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Valores de capacitância diferencial total ($C_{d,t}$), capacitância diferencial externa ($C_{d,e}$), capacitância diferencial interna ($C_{d,i}$) e fator de morfologia (φ_m) dos eletrodos comercial e preparados pelo MLI.

		$C_{d,t}$ (mF cm ⁻²)	$C_{d,e}$ (mF cm ⁻²)	$C_{d,i}$ (mF cm ⁻²)	φ_m
Comercial		9,09	0,54	8,55	0,94
[HMIIm]HSO₄	500 °C	1,55	0,83	0,72	0,46
	550 °C	2,01	0,91	1,10	0,55
	600 °C	1,81	0,93	0,88	0,49
[HBIm]HSO₄	500 °C	3,44	0,99	2,45	0,71
	550 °C	2,88	0,98	1,90	0,66
	600 °C	0,61	0,46	0,15	0,25

Fonte: Próprio autor.

Por meio do voltamograma tomado a 20 mV s⁻¹, foram determinados os intervalos de potencial a serem realizadas as voltametrias cíclicas num intervalo de 0,1 V, conforme descrito no Capítulo 2. Os intervalos foram de 1,12 a 1,22 V, para os eletrodos produzidos com o [HMIIm]HSO₄, e 1,05 a 1,15 V para os eletrodos comercial e produzidos com o [HBIm]HSO₄. Os valores de capacitância são utilizados para determinação do φ_m e este conjunto de dados, representados na **Tabela 6**, contribuem para avaliação das áreas interna e externa dos eletrodos. Como pode-se verificar, o eletrodo comercial possui o maior valor de $C_{d,t}$, o que significa que ele apresenta a maior área superficial total quando comparado aos demais eletrodos. Uma vez que este eletrodo possui um valor muito baixo de $C_{d,e}$, é possível concluir que a maior parte dos sítios ativos estão presentes na área interna, ou seja, no interior das trincas do eletrodo. Conforme previsto, a temperatura de calcinação dos eletrodos produzidos utilizando LI tem influência no valor de φ_m . No caso do uso de [HMIIm]HSO₄, o eletrodo produzido à menor temperatura de calcinação, possui a menor contribuição dos sítios internos do eletrodo para o valor de $C_{d,t}$. Enquanto que nos eletrodos produzidos com [HBIm]HSO₄, o aumento da temperatura de calcinação provoca a diminuição do valor de φ_m , indicando redução da área interna dos mesmos. Tais resultados podem ser relacionados com os valores de carga anódica, bem como com os perfis voltamétricos, que já previam que o eletrodo comercial apresenta área

Tabela 7 - Valores de carga voltamétrica (Q) obtidos para o segundo e milésimo ciclos voltamétricos obtidos a 50 mV s⁻¹ em meio 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄

		Q / mC cm ⁻²	
		Ciclo 2	Ciclo 1000
Comercial		12,04	11,3
[HMIm]HSO₄	500 °C	0,56	0,67
	550 °C	1,14	1,17
	600 °C	0,83	0,74
[HBIm]HSO₄	500 °C	2,36	2,62
	550 °C	1,19	1,59
	600 °C	0,74	0,79

Fonte: Próprio autor.

eletroquimicamente ativa superior aos eletrodos produzidos pelo método que utiliza líquidos iônicos.

A estabilidade dos eletrodos foi testada na presença de sulfato por meio da realização de 1000 ciclos voltamétricos a 50 mV s⁻¹. Os valores referentes à carga voltamétrica obtidos para cada eletrodo estão representados na **Tabela 7** e o segundo e o milésimo ciclos referentes a cada eletrodo estão representados na **Figura 19**. O eletrodo comercial apresenta uma diminuição de 6% na carga voltamétrica, bem como o eletrodo calcinado a 600 °C produzido utilizando [HMIm]HSO₄, que apresentou uma diminuição de cerca de 10%. Tal resultado indica a perda de área eletroquimicamente ativa. Os demais eletrodos analisados apresentam pequeno aumento na carga voltamétrica, indicando que se tornam mais ativos após a realização de 1.000 ciclos.

Figura 19 - Análise da estabilidade eletroquímica dos eletrodos comercial (-----), produzidos utilizando $[HMIIm]HSO_4$ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----) e utilizando $[HBIm]HSO_4$ calcinados a 500 (-----), 550 (-----) e 600 °C (-----). Fonte: Próprio autor.

Figura 20 - Espectro de UV-vis do herbicida alaclor. Fonte: Próprio autor.

3.4 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO PESTICIDA ALACLOR

Os eletrodos comercial e produzidos utilizando soluções de LI tiveram suas atividades avaliadas frente a eletrooxidação do herbicida alaclor. As eletrólises foram realizadas em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ ou $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, na presença de 100 mg L^{-1} do pesticida, sendo que as soluções tiveram o pH ajustado em 3,0. O decaimento na concentração do alaclor foi determinado pela quantificação da banda referente à substância, verificada no cromatograma, detectado a 196 nm, uma vez que nesse comprimento de onda o herbicida apresenta maior absorbância, conforme observado na **Figura 20** (os cromatogramas obtidos para cada amostra estão representados no **ANEXO B**). Para o método cromatográfico utilizado, o alaclor apresenta tempo de retenção de 4,3 minutos. De acordo com Pipi *et al.*²⁴, o comportamento cinético da eletro oxidação do alaclor é de pseudo primeira ordem, uma vez que a quantidade de agentes oxidantes presentes em solução é superior a quantidade do contaminante. Dessa forma, os valores da constante de velocidade do processo podem ser obtidos pelo coeficiente angular da reta, de acordo com a equação:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right) = kt \quad (13)$$

onde c_0 e c_t são as concentrações inicial e final, respectivamente, k é a constante de velocidade e t o tempo de reação.

Tabela 8 - Valores de remoção do alaclor, constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e consumo energético (CE_E) obtidos no processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$

		% Remoção	$k / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$CE_E / \text{kW h m}^{-3}$
Comercial		53,8	6,4	3,55
[HMIm]HSO₄	500 °C	60,8	8,1	2,96
	550 °C	55,4	6,9	2,80
	600 °C	46,5	5,2	2,75
[HBIm]HSO₄	500 °C	67,4	9,6	3,14
	550 °C	69,6	10,0	2,99
	600 °C	65,8	8,3	3,26

Fonte: Próprio autor.

Na **Tabela 8** estão representados os valores obtidos para a constante de velocidade (considerando o comportamento de pseudo primeira ordem) dos eletrodos produzidos em líquidos iônicos, bem como do eletrodo comercial, para os processos de oxidação eletroquímica realizados em solução contendo $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. Além disso, são apresentados os valores referentes à remoção do herbicida e o consumo energético (CE_E) em cada processo, calculado utilizando a equação:

$$CE_E = \frac{Q.E}{V} = \frac{I.Et}{V} \quad (14)$$

onde Q é o valor da carga, E o potencial da célula durante o processo de oxidação eletroquímica, I a densidade de corrente aplicada, t o tempo de eletrólise e V o volume de solução tratado.

Pela análise da **Tabela 8** e da **Figura 21**, onde estão representados os dados obtidos para a oxidação eletroquímica do alaclor, é possível verificar que os eletrodos produzidos no laboratório apresentaram uma eficiência superior ao eletrodo comercial, uma vez que apresentaram uma remoção de pesticida até cerca de 16% maior, com exceção do eletrodo produzido utilizando [HMIm]HSO₄ calcinado a 600 °C. Ademais,

Figura 21 - Análise cinética para a oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄ a 30 mA cm⁻² considerando uma reação de pseudo primeira ordem. (a) eletrodo comercial, (b) eletrodos produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (----), 550 (----) e 600 °C (----) e (c) eletrodos produzidos utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinados a 500 (----), 550 (----) e 600 °C (----). Inserido: Decaimento da concentração do alaclor em função do tempo de eletrólise. Fonte: Próprio autor.

esses eletrodos obtiveram CE_E inferior ao eletrodo comercial, indicando que ocorrem menos reações paralelas na superfície do eletrodo, como a RDO, o que favorece maior economia de energia. Essa atividade mais elevada dos eletrodos produzidos no laboratório se deve às características provocadas pela utilização dos LI na solução precursora, ou seja, o favorecimento da deposição do óxido catalítico (RuO_2), uma distribuição mais homogênea desses óxidos na superfície e o aumento no *onset* do potencial de RDO (em relação ao eletrodo comercial).

Jara *et al.*⁵⁶ avaliaram eletrodos de MOM obtidos por diferentes métodos (rota alcoólica, Pechini e solução de LI) ante a degradação do fármaco Ranitidina e concluíram que os eletrodos produzidos utilizando LI apresentaram melhor desempenho. Segundo os autores, a utilização de LI na produção dos eletrodos leva a materiais com área superficial relativamente superior, comparados aos demais métodos avaliados. A caracterização eletroquímica dos eletrodos apresentados nesse trabalho indica que o eletrodo comercial apresenta uma área superficial superior aos eletrodos produzidos no laboratório. No entanto, a maior eficiência desses últimos pode estar associada a uma melhor distribuição dos sítios ativos na sua superfície, o que pôde ser verificado pelo mapeamento (**Figura 14**), que mostra que o metal catalítico está distribuído de forma mais homogênea que no eletrodo comercial.

Santos *et al.*⁶ mostraram que a deposição de RuO_2 em substrato de titânio depende do método de decomposição térmica utilizado, sendo que, a utilização de $[HMI]HSO_4$ foi mais eficiente. Estes resultados foram associados a maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do eletrodo. Vale salientar que o alaclor é uma molécula relativamente grande, o que pode impedir seu contato com a área interna do eletrodo comercial, uma vez que esse acesso é realizado via trincas. A produção de gases na superfície do eletrodo é outro fator que pode impedir o acesso do contaminante devido à formação de bolhas.

Para os eletrodos produzidos utilizando $[HMI]HSO_4$, a remoção do pesticida foi menor em relação aos eletrodos produzidos com $[HBI]HSO_4$. Ainda, o aumento da temperatura de calcinação no preparo dos eletrodos provocou diminuição na eficiência dos mesmos para o caso da utilização de $[HMI]HSO_4$, enquanto que, praticamente, não há influência para o eletrodo preparado com $[HBI]HSO_4$.

Pipi *et al.*²⁴ estudaram a remoção do alaclor utilizando um ânodo de DDB e várias combinações de processos oxidativos avançados. Combinando os processos

fotocatalítico, eletroquímico e de Fenton, os autores alcançaram a completa mineralização do herbicida após 360 min de tratamento. Neste estudo, a constante de velocidade de pseudo primeira ordem obtida no processo de eletro oxidação assistida por H_2O_2 foi $1,38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (equivalente a $8,28 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Os valores de constante de velocidade apresentados pelos eletrodos produzidos utilizando líquidos iônicos mostraram-se mais exitosos no processo, uma vez que, nesse caso, foi aplicado apenas o processo eletroquímico.

No caso do processo de oxidação eletroquímica do alaclor realizado em meio $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$, com as demais condições iguais ao processo em meio de sulfato, é possível observar dois comportamentos cinéticos para a maioria dos eletrodos analisados. No primeiro, há um decaimento significativo da concentração do herbicida no início do processo, no entanto, a partir do segundo ponto, o decaimento é mais lento. Desconsiderando o ponto inicial, o comportamento é semelhante ao observado em meio de sulfato, no entanto, com um percentual de remoção significativamente menor para todos os eletrodos, como é possível verificar na **Tabela 9** e na **Figura 22**. Além disso, os eletrodos produzidos utilizando LI e calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram comportamento similar ao eletrodo comercial, como é possível observar na **Figura 23**. Pela análise da figura, verifica-se que, após aproximadamente 80 minutos de eletrólise, um patamar é atingido, onde a remoção do alaclor torna-se insignificante (entre 1,1 e 2,5%). O eletrodo produzido utilizando $[\text{HBIm}]\text{HSO}_4$ apresentou melhor remoção do pesticida, com constante de velocidade de $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Enquanto que o eletrodo produzido com o $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ apresentou desempenho inferior ao eletrodo comercial, com metade da velocidade em relação ao eletrodo preparado com o outro LI.

Tabela 9 - Valores de remoção do alaclor, constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e consumo energético (CE_E) obtidos no processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$. $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$

		% Remoção	$k / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$CE_E / \text{kW h m}^{-3}$
Comercial		41,0	4,2	4,28
[HMIm]HSO₄	500 °C	36,6	2,4	2,47
	550 °C	30,7	0,7	2,57
	600 °C	28,7	1,0	2,66
HBIm]HSO₄	500 °C	45,0	5,5	2,63
	550 °C	25,8	0,7	2,48
	600 °C	29,9	1,2	2,63

Fonte: Próprio autor.

Figura 22 - Análise cinética para a oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl a 30 mA cm⁻² considerando uma reação de pseudo primeira ordem. (a) eletrodo comercial, (b) eletrodos produzidos utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---), 550 (---) e 600 °C (---) e (c) eletrodos produzidos utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinados a 500 (---), 550 (---) e 600 °C (---). Inserido: Decaimento da concentração do alaclor em função do tempo de eletrólise. Fonte: Próprio autor.

Figura 23 - Análise cinética para a oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl a 30 mA cm⁻² considerando uma reação de pseudo primeira ordem. (-----) eletrodo comercial, eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----) e eletrodo produzido utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinados a 500 (-----). Fonte: Próprio autor.

A menor remoção do herbicida em meio de cloreto pode ocorrer devido ao estabelecimento de um equilíbrio, que impede a remoção do contaminante, uma vez que há uma grande quantidade de cloro presente na solução produzido no início da eletrólise. Outro fator que pode ter contribuído para tal desempenho é que as trincas do filme foram obstruídas por produtos de degradação do alaclor. Tal fato pode ser observado pela análise da **Figura 24a**, na qual é apresentada a imagem da superfície do eletrodo antes do processo de oxidação eletroquímica do herbicida. A **Figura 24b** apresenta a superfície do filme obstruída, cuja imagem foi obtida após o processo de oxidação, e a **Figura 24c**, corresponde ao eletrodo após ter permanecido mergulhado em solução de Na₂SO₄ por 12 horas, lavado e seco, onde o filme não apresenta mais tal obstrução. No caso de o processo ser realizado em meio de sulfato, não ocorre tal obstrução, como pode ser verificado na **Figura 25**. A análise de tais resultados indica que a presença de diferentes íons em solução, ocasionam diferentes rotas de degradação, o que é reforçado pelas diferenças observadas nos cromatogramas (**ANEXO B**).

Figura 24 - Imagens de microscopia óptica obtidas para o eletrodo produzido com $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ antes (a) e depois (b) do processo de oxidação eletroquímica do alaclor em meio $0,1\text{ mol L}^{-1}\text{ NaCl}$ e (c) depois de 12 horas em solução $0,033\text{ Na}_2\text{SO}_4$, lavagem e secagem. Fonte: Próprio autor.

Figura 25 - Imagens de microscopia óptica obtidas para o eletrodo produzido com $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ antes (a) e depois (b) do processo de oxidação eletroquímica do alaclor em meio $0,033\text{ mol L}^{-1}\text{ Na}_2\text{SO}_4$. Fonte: Próprio autor.

O processo de mineralização total do alaclor ocorre, de acordo com Maldonado *et al.*⁸⁷, conforme a equação:

Dentre os compostos intermediários, ocorre a produção de cátions de amônio, provocando o aumento do valor do pH da solução. Tal fato foi observado no processo de eletrólise na presença de cloreto, cujos valores de pH aumentaram de 3,0 para cerca de 7,8, enquanto que no processo realizado em meio de sulfato, não foi observada variação no valor do pH.

Outros processos já foram estudados para a degradação do alaclor, por exemplo, a associação entre o processo fotocatalítico heterogêneo por TiO_2 assistido por Fenton⁸⁷, processo sonoquímico⁸⁸, combinação entre oxidação eletroquímica e fotoeletroquímica⁸⁹ e processo sonoquímico assistido por Fenton¹⁷. É evidente que o acoplamento de processos resulta em uma alta eficiência na remoção do herbicida, onde a remoção completa pode ser atingida em com 120 minutos ou até menos. Nesse trabalho foi alcançada a remoção de cerca de 70% do contaminante utilizando somente eletrólise com um eletrodo de MOM. Este é um resultado considerável, uma vez que os custos operacionais para um processo eletroquímico simples são mais baixos que para o acoplamento de processos.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a preparação de eletrodos do tipo MOM utilizando diferentes LI na preparação da solução precursora, para analisar a influência do comprimento da cadeia carbônica desses últimos nas propriedades catalíticas dos eletrodos. Para avaliar sua eficiência, o desempenho desses eletrodos ante a oxidação eletroquímica do alaclor foi comparado a de um eletrodo comercial.

Os LI utilizados foram preparados no próprio laboratório e as caracterizações evidenciaram que foram obtidos com pureza satisfatória, uma vez que a única impureza observada foi a água, que não interfere na produção dos eletrodos já que é evaporada logo no início do processo de calcinação.

O preparo dos eletrodos pela utilização de um substrato de baixo custo, como o titânio, e de um solvente que pode ser preparado partindo de reagentes de menor valor, é uma alternativa economicamente viável, visto que, além das características citadas, apresenta menor tempo de produção que outros métodos de degradação térmica, como Pechini e sol-gel. Ademais, devido as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos, a morfologia e distribuição dos metais na superfície dos eletrodos apresentam homogeneidade com certa dependência com as temperaturas de calcinação. Tais características fazem com que os materiais, aplicados como ânodo,

apresentem atividade melhor no processo de oxidação eletroquímica, uma vez que a quantidade de sítios ativos para produção de espécies oxidantes aumenta.

Pela caracterização eletroquímica dos eletrodos, foi possível concluir que o eletrodo comercial apresenta uma área superficial superior aos eletrodos produzidos utilizando líquidos iônicos. Vale salientar que, pelo valor do ϕ_m , a área interna desse eletrodo é predominante. O processo eletroquímico é realizado em altos valores de potenciais, provocando a produção de diversas bolhas, que dificultam o acesso das espécies em solução aos sítios ativos mais internos.

Quando comparado ao eletrodo comercial, os eletrodos produzidos utilizando [HBIm]HSO₄ apresentaram um melhor desempenho (15% mais remoção e 16% menos consumo energético, considerando o eletrodo calcinado a 550 °C) frente à remoção do herbicida alaclor em meio de sulfato. No caso dos eletrodos produzidos utilizando [HMIm]HSO₄, houve menor remoção do herbicida em relação aos eletrodos preparados com o LI contendo a cadeia carbônica maior. Quando comparados ao eletrodo comercial, apenas o eletrodo calcinado a 500 °C apresentou remoção superior ao eletrodo comercial, enquanto que o eletrodo calcinado à 550 °C teve uma eficiência próxima ao ADE. No entanto, na presença de 0,1 mol L⁻¹ de íons cloreto, a eficiência de todos os eletrodos estudados na degradação do herbicida diminui, mesmo apresentando uma melhora na resposta eletroquímica, observada por meio da caracterização. Tal desempenho está associado à obstrução da superfície dos eletrodos por substâncias geradas durante o processo e também, devido à grande quantidade de cloro produzido no começo da eletrólise, o que pode levar ao deslocamento do equilíbrio, favorecendo a permanência do herbicida na estrutura original.

Diante dos resultados apresentados, a utilização de líquidos iônicos no preparo de eletrodos de MOM com composição nominal Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O₂, promove propriedades que aumentam a atividade catalítica frente à degradação do herbicida alaclor. Além disso, devido aos custos dos materiais e o tempo de preparação, este método pode ser considerado economicamente mais viável, comparado aos métodos adotados atualmente em escala industrial. Nesse trabalho, a utilização de [HBIm]HSO₄ favoreceu ainda mais a remoção do herbicida em meio 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄, sendo que a obtenção a temperaturas mais baixas (500 ou 550 °C) mostrou-se mais favorável.

4.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que a utilização de líquidos iônicos no preparo de MOM é bastante recente, ainda há muito o que ser explorado, como por exemplo:

- a) análise da influência de LI contendo outros cátions, como piridíneo, pirazol ou piperidíneo, ou outros ânions, como hexafluorofosfato ou tetracloroaluminato;
- b) utilização de diferentes composições de misturas de óxidos metálicos;
- c) avaliação da eficiência dos eletrodos na remoção de outras substâncias tóxicas;
- d) avaliação das condições de oxidação eletroquímica do alaclor, como densidade de corrente aplicada, valor de pH do meio, eletrólito suporte e concentração inicial do herbicida;
- e) avaliação da atividade fotocatalítica dos eletrodos, uma vez que o TiO_2 é um semicondutor;
- f) produção dos eletrodos em maior escala, visando sua aplicação em protótipos de reatores em escala laboratorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141-4166, 2011.
2. FLORES, A. V.; RIBEIRO, J. N.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, E. L. R. Organoclorados: um problema de saúde pública. **Ambiente & Sociedade**, v. 7, n. 2, p. 111-124, 2004.
3. COLABUONO, F. I.; POL, S. S. V.; HUNCIK, K. M.; TANIGUCHI, S.; PETRY, M. V.; KUCKLICK, J. R.; MONTONE, R. C. Persistent organic pollutants in blood samples of Southern Giant Petrels (*Macronectes giganteus*) from the South Shetland Islands, Antarctica. **Environmental Pollution**, v. 216, p. 38-45, 2016.
4. D'AVILA, A. C. D. S. **Degradação do pesticida amicarbazona em meio aquoso pelo progresso TiO₂/UV irradiado por luz solar**. 2012. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
5. JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2575-2594, 2000.
6. SANTOS, T. E. S.; SILVA, R. S.; JARA, C. C.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. The influence of the synthesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 1-2, p. 39-47, 2014.
7. LONDRES, F. **Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida**. Rio de Janeiro: Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa, 2011. 190p.
8. MATOLCSY, G. Anti-insect agents. In: MATOLCSY, G.; NÁDASY, M.; ANDRISKA, V. (Ed.). **Pesticide chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1988. p. 21-239.
9. MENONE, M. L.; de MORENO, J. E. A.; MORENO, V. J.; LANFRANCHI, A. L.; METCALFE, T. L.; METCALFE, C. D. PCBs and organochlorines in tissues of silverside (*Odontesthes bonariensis*) from a coastal lagoon in Argentina. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 38, n. 2, p. 202-208, 2000.
10. SILVA, C. E. A.; AZEREDO, A.; DIAS, A. C. L.; COSTA, P.; LAILSON-BRITO, J.; MALM, O.; GUIMARÃES, J. R. D.; TORRES, J. P. M. Organochlorine compounds in sharks from the Brazilian coast. **Marine Pollution Bulletin**, v. 58, n. 2, p. 294-298, 2009.
11. ULUSOY, S.; ÖZDEN, Ö.; PÄPKE, O. Distribution of OCPs and PCBs in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the marmara sea coastal sites. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 97, n. 2, p. 191-197, 2016.
12. BATTAGLIN, W. A.; SMALLING, K. L.; ANDERSON, C.; CALHOUN, D.; CHESTNUT, T.; MUTHS, E. Potential interactions among disease, pesticides, water quality and adjacent land cover in amphibian habitats in the United States. **Science of the Total Environment**, v. 566 - 567, p. 320-332, 2016.

13. GOEL, A.; UPADHYAY, K.; CHAKRABORTY, M. Investigation of levels in ambient air near sources of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Kanpur, India, and risk assessment due to inhalation. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 5, 2016.
14. BARRIGA, R. E. O.; CUBA, W. A. Z.; TORNISIELO, V. L.; VILCA, F. Z. Determination of organochlorine pesticides in organic quinoa grains (*Chenopodium quinoa* Willd.) by GC- μ ECD, using the QuEChERS method. **Revista Investigaciones Altoandinas - Journal of High Andean Research**, v. 18, n. 1, p. 19-26, 2016.
15. WANG, B.; WU, C.; LIU, W.; TENG, Y.; LUO, Y.; CHRISTIE, P.; GUO, D. Levels and patterns of organochlorine pesticides in agricultural soils in an area of extensive historical cotton cultivation in Henan province, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 7, p. 6680-6689, 2016.
16. LUO, D.; PU, Y.; TIAN, H.; CHENG, J.; ZHOU, T.; TAO, Y.; YUAN, J.; SUN, X.; MEI, S. Concentrations of organochlorine pesticides in umbilical cord blood and related lifestyle and dietary intake factors among pregnant women of the Huaihe River Basin in China. **Environment International**, v. 92-93, p. 276-283, 2016.
17. WANG, C.; LIU, C. Decontamination of alachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 6, p. 1332-1339, 2014.
18. RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 6ª ed. Londrina: Independente, 2011. p. 49-53.
19. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Human Health - water ingestion only Fact Sheet for Alachlor**: (Human Health Carcinogen - water ingestion only), New York State Department of Environmental Conservation. 1998. Disponível em: <<https://www.epa.gov/glicclearinghouse/human-health-water-ingestion-only-fact-sheet-alachlor-human-health-carcinogen-water>>. Acesso em: 28 abr. 2017.
20. PESTICIDES ACTION NETWORK EUROPE. **What substances are banned and authorised in the EU market?** 2006. Disponível em: < <http://www.pan-europe.info/old/Archive/About%20pesticides/Banned%20and%20authorised.htm> >. Acesso em: 15 maio 2017.
21. BRETVELD, R. W.; THOMAS, C. M. G.; SCHEEPERS, P. T. J.; ZIELHUIS, G. A.; ROELEVELD, N. Pesticide exposure: the hormonal function of the female reproductive system disrupted? **Reproductive Biology and Endocrinology: RB&E**, v. 4, 2017.
22. CRAWFORD, G.; HURRELL, P.; PAROSCHY, K.; PEREIRA, C. **Pharmaceuticals and other endocrine disrupting compounds in natural water systems**. Bracebridge: Muskoka Watershed Council, 2017. 29 p.
23. SZEWCZYK, R.; SOBON, A.; SLABA, M.; DLUGONSKI, J. Mechanism study of alachlor biodegradation by *Paecilomyces marquandii* with proteomic and metabolomic methods. **Journal of Hazardous Materials**, v. 291, p. 52-64, 2015.
24. PIPI, A. R. F.; ANDRADE, A. R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. Total removal of alachlor from water by electrochemical processes. **Separation and Purification Technology**, v. 132, p. 674-683, 2014.

25. DE LUNA, M. D. G.; RIVERA, K. K. P.; SUWANNARUANG, T.; WANTALA, K. Alachlor photocatalytic degradation over uncalcined Fe-TiO₂ loaded on granular activated carbon under UV and visible light irradiation. **Journal Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 15, p. 6712-6722, 2016.
26. BOLOBAJEV, J.; TRAPIDO, M.; GOI, A. Improvement in iron activation ability of alachlor Fenton-like oxidation by ascorbic acid. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 566-574, 2015.
27. KIDAK, R.; DOGAN, S. Degradation of trace concentrations of alachlor by medium frequency ultrasound. **Chemical Engineering and Processing**, v. 89, p. 19-27, 2015.
28. WANG, C. K.; LIU, Z. H. Degradation of alachlor using an enhanced sono-Fenton process with efficient Fenton's reagent dosages. **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, n. 50, n. 7, p. 504-513, 2015.
29. SANTOS, T. É. S. **Estudo da eficiência de ânodos dimensionalmente estáveis de Ti/RuO₂ preparados por diferentes métodos para a degradação eletroquímica do pesticida carbaril**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tiradentes, Aracajú, 2011.
30. GARBELLINI, G. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; AVACA, L. A. Effects of ultrasound on the degradation of pentachlorophenol by boron-doped diamond electrodes. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 28, n. 6, p. 405-415, 2010.
31. OLIVEIRA, R. T. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; SANTOS, M. C.; CALEGARO, M. L.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A., Electrochemical oxidation of benzene on boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 66, n. 11, p. 2152-2158, 2007.
32. ZHOU, M. H.; LIU, L.; JIAO, Y. L.; WANG, Q.; TAN, Q. Q. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 201-206, 2011.
33. YU, H.; LI, Y.; ZHAO, M.; DONG, H.; YU, H. B.; ZHAN, S. H.; ZHANG, L. Energy-saving removal of methyl orange in high salinity wastewater by electrochemical oxidation via a novel Ti/SnO₂-Sb anode-Air diffusion cathode system. **Catalysis Today**, v. 258, p. 156-161, 2015.
34. COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste-water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.
35. GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
36. CHEN, G. H. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11-41, 2004.
37. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. **Water Research**, v. 41, n. 13, p. 2969-2977, 2007.
38. FENG, Y.; SMITH, D. W.; BOLTON, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl⁻) with 254 nm ultraviolet light. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, n. 7 p. 277-284, 2007.

39. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; GOMES, L.; AZEVEDO, E. B.; VILELA, W. F. D.; FUKUNAGA, M. T.; GUIMARAES, J. R.; BERTAZZOLI, R.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of the commercial herbicide atrazine. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 12, p. 2729-2736, 2010.
40. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; SANTOS, R. L.; VIEIRA, E. M.; MOTHEO, A. J. Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, n. 2, p. 177-182, 2012.
41. MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362-13407, 2015.
42. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.
43. TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide - new interesting electrode material - solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 29, v. 2, p. A1-A5, 1971.
44. ALVES, V. A.; SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C. X ray diffraction analysis of IrO₂/TiO₂/CeO₂ ceramic oxide films. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 608-613, 2000.
45. MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 170-177, 2008.
46. ALVES, P. A.; MALPASS, G. R.; JOHANSEN, H. D.; AZEVEDO, E. B.; GOMES, L. M.; VILELA, W. F.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of real textile wastewater. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 491-498, 2010.
47. RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 2, p. 203-212, 2006.
48. FORNAZARI, A. L. T.; MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MOTHEO, A. J. Application of electrochemical degradation of wastewater composed of mixtures of phenol-formaldehyde. **Water Air and Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 4895-4904, 2012.
49. SOUZA, F. L.; AQUINO, J. M.; MIWA, D. W.; RODRIGO, M. A.; MOTHEO, A. J., Electrochemical degradation of dimethyl phthalate ester on a DSA® electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 492-501, 2014.
50. COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2-3, p. 14-19, 2007.
51. KAKIHANA, M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
52. EARLE, M. J.; ESPERANCA, J.; GILEA, M. A.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N.; MAGEE, J. W.; SEDDON, K. R.; WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids. **Nature**, v. 439, p. 831-834, 2006.

53. WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. (Ed.). **Ionic liquids in synthesis**. 2nd ed. Germany: Wiley-VCH, 2008. 721 p.
54. SALAZAR-BANDA, G. R.; SANTOS, T. E. S.; JARA, C. J. C.; EQUILUZ, K. I. B. **Processo de obtenção de ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) com auxílio de líquidos iônicos e sais de metais sobre um suporte**. BR n. 1020120104636, 03 maio 2012.
55. XU, C.; HUA, Y. Electrochemical Preparation of Titanium and its Alloy in Ionic Liquid. In: HANDY, S. (Ed.). **Ionic liquids**: current state of the art. London: Intech, 2015. p. 481-503.
56. JARA, C. C.; SALAZAR-BANDA, G. R.; ARRATIA, R. S.; CAMPINO, J. S.; AGUILERA, M. I. Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1253-1262, 2011.
57. SANTOS, T. E. S.; SILVA, R. S.; EQUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Development of $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{(0.8)}(\text{MO}_2)_{(0.2)}$ ($\text{M}=\text{Ce}$, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. **Materials Letters**, v. 146, p. 4-8, 2015.
58. DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5)$ electrodes, prepared using controlled cooling rate, for ozone production. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 22-23, p. 3977-3988, 2004.
59. XU, L. K.; XIN, Y. L.; WANG, J. T. A comparative study on $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coated titanium electrodes prepared with different methods. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 6, p. 1820-1825, 2009.
60. PEREZ G. R.; GONZALEZ, M. I.; OROPEZA, G. M. T. Electrochemical evaluation of electrocatalytic materials for water oxidation. **ECS Transactions**, v. 20, n. 1, p. 227-235, 2009.
61. ADAMS, B.; TIAN, M.; CHEN, A. Design and electrochemical study of SnO_2 -based mixed oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1491-1498, 2009.
62. KONG, J.-T.; SHI, S.-Y.; ZHU, X.-P.; NI, J.-R. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of $\text{Ti}/\text{Sb-SnO}_2$ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1380-1386, 2007.
63. SCIALDONE, O.; RANDAZZO, S.; GALIA, A.; FILARDO, G. Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (DSA- O_2) anode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 4, p. 1210-1217, 2009.
64. SHESTAKOVA, M.; BONETE, P.; GOMEZ, R.; SILLANPAA, M.; TANG, W. Z. Novel $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ electrodes for water electrolysis and electrocatalytic oxidation of organics. **Electrochimica Acta**, v. 120, p. 302-307, 2014.
65. AL-HAMDI, A. M.; SILLANPAA, M.; BORA, T.; DUTTA, J. Efficient photocatalytic degradation of phenol in aqueous solution by $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 229-236, 2016.
66. MALPASS, G. R. P.; NEVES, R. S.; MOTHEO, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made $\text{Ti}/\text{Ru}_{(0.3)}\text{Ti}_{(0.7)}\text{O}_2$ DSA[®] electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 3, p. 936-944, 2006.

67. FORTI, J. C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A. R. Characterisation of DSA®-type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{((0.7-x))}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 6, p. 913-920, 2001.
68. MIWA, D. W.; MALPASS, G. R. P.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Electrochemical degradation of carbaryl on oxide electrodes. **Water Research**, v. 40, n. 17, p. 3281-3289, 2006.
69. COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 616-627, 2008.
70. ELSHEIKH, Y. A.; MAN, Z.; BUSTAM, M. A.; YUSUP, S.; WILFRED, C. D. Bronsted imidazolium ionic liquids: Synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 804-809, 2011.
71. BARA, J. E. Versatile and Scalable Method for Producing N-Functionalized Imidazoles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 24, p.13614-13619, 2011.
72. ULLAH, Z.; BUSTAM, M. A.; MUHAMMAD, N.; MAN, Z.; KHAN, A. S. Synthesis and thermophysical properties of hydrogensulfate based acidic ionic liquids. **Journal of Solution Chemistry**, v. 44, n. 3-4, p. 875-889, 2015.
73. SHATERIAN, H. R.; GHASHANG, M. Ferric hydrogensulfate catalyzed synthesis of aryl 14H-dibenzo[a,j] xanthene derivatives under thermal and solvent-free conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 5, p. 1053-1058, 2008.
74. LASSALI, T. A. F.; BULHÕES, L. O. S.; ABEID, L. M. C.; BOODTS, J. F. C. Surface characterization of thermally prepared, Ti-supported, Ir-based electrocatalysts containing Ti and Sn. **Journal of The Electrochemical Society**, v.144, n. 10, p. 3348-3354, 1997.
75. MEINDERSMA, G. W.; MAASE, M.; DE HAAN, A. B. Ionic liquids. In: ELVERS B (ed) **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7 ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2011. 29456 p.
76. DAI, S.; WU, Y.; SAKAI, T.; DU, Z.; SAKAI, H.; ABE, M. Preparation of highly crystalline TiO_2 nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, n. 11, p. 1829-1835, 2010.
77. VARGHESE, O. K.; GONG, D.; PAULOSE, M.; GRIMES, C. A.; DICKEY, E. C. Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 156-165, 2003.
78. GUILLARD, C.; BEAUGIRAUD, B.; DUTRIEZ C, HERRMANN, J-M.; JAFFREZIC, H.; JAFFREZIC-RENAULT, N.; LACROIX, M. Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO_2 -films prepared by sol-gel methods. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, n. 4, p. 331-342, 2002.
79. LIN, C. P.; CHEN, H.; NAKARUK, A.; KOSHY, P.; SORRELL, C. C. Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of TiO_2 thin films. **Energy Procedia**, v. 34, p. 627-636, 2013.

80. GONZALEZ, I. L.; MOREIRA, J. A. B.; ANDRADE, A. R.; RIBEIRO, J. Estudo da reação de desprendimento de oxigênio em eletrodos do tipo Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1347-1365, 2016.
81. OUATTARA L.; DIACO T.; DUO I.; PANIZZA M.; FOTI G.; COMNINELLIS C. Dimensionally stable anode-type anode based on conductive p-silicon substrate. **Journal of Electrochemical Society**, v. 150, n. 2, p. D41–D45, 2003.
82. TEREZO, A. J.; PEREIRA, E. C. Preparation and characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained by polymeric precursor method. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 25, p. 4507-4513, 1999.
83. HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4^a ed., Harper Collins College Publishers: New York, 1993. p. 114-118.
84. AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. The supporting electrolyte and its multiple functions on electrode processes. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
85. WU, W. Y.; HUANG, Z. H.; LIM, T. T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 58-78, 2014.
86. KODINTSEV, I. M.; TRASATTI, S.; RUBEL, M.; WIECKOWSKI, A.; KAUFHER, N. X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical surface characterization of iridium(IV) oxide + ruthenium(IV) oxide electrodes. **Langmuir**, v. 8, p. 283-290, 1992.
87. MALDONADO, M. I.; PASSARINHO, P. C.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; FERNÁNDEZ, P.; BLANCO, J.; MALATO, S. Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between TiO₂ and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 2, p. 354-363, 2007.
88. TORRES, R. A.; MOSTEO, R.; PÉTRIER, C.; PULGARIN, C. Experimental design approach to the optimization of ultrasonic degradation of alachlor and enhancement of treated water biodegradability. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, n. 3, p. 425-430, 2009.
89. XIN, Y.; LIU, H.; HAN, L.; ZHOU, Y. Comparative study of photocatalytic and photoelectrocatalytic properties of alachlor using different morphology TiO₂/Ti photoelectrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1812-1818, 2011.

ANEXO A - OBTENÇÃO DOS VALORES DE CAPACITÂNCIAS DIFERENCIAIS

Figura 26 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,21 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinado a 550 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,21 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.

Figura 28 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HMIIm]HSO₄ calcinado a 600 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,21 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.

Figura 29 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HBIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,14 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.

Figura 30 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HBIm]HSO₄ calcinado a 550 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,14 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.

Figura 31 - Dependência da corrente voltamétrica capacitiva com a velocidade de varredura do eletrodo produzido utilizando [HBIm]HSO₄ calcinado a 600 °C. Eletrólito: 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄. i_{cap} obtida em 1,14 V vs. ERH. Fonte: Próprio autor.

Figura 32 - Dependência da corrente voltamétrica capacitativa com a velocidade de varredura do eletrodo comercial. Eletrólito: $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$. i_{cap} obtida em $1,14 \text{ V vs. ERH}$. Fonte: Próprio autor.

ANEXO B - CROMATOGRAMAS

Figura 33 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ utilizando o eletrodo preparado com $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a 500°C . Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ utilizando o eletrodo preparado com $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a 550°C . Fonte: Próprio autor.

Figura 35 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ utilizando o eletrodo preparado com $[\text{HMIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Fonte: Próprio autor.

Figura 36 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ utilizando o eletrodo preparado com $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Fonte: Próprio autor.

Figura 37 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ utilizando o eletrodo preparado com $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a 550°C . Fonte: Próprio autor.

Figura 38 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L^{-1} de alaclor em $0,033 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ utilizando o eletrodo preparado com $[\text{HBIIm}]\text{HSO}_4$ calcinado a 600°C . Fonte: Próprio autor.

Figura 39 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,033 mol L⁻¹ Na₂SO₄ utilizando o eletrodo comercial. Fonte: Próprio autor.

Figura 40 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HMIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C. Fonte: Próprio autor.

Figura 41 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HMI]HSO₄ calcinado a 550 °C. Fonte: Próprio autor.

Figura 42 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HMI]HSO₄ calcinado a 600 °C. Fonte: Próprio autor.

Figura 43 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 500 °C. Fonte: Próprio autor.

Figura 44 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 550 °C. Fonte: Próprio autor.

Figura 45 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo preparado com [HBIIm]HSO₄ calcinado a 600 °C. Fonte: Próprio autor.

Figura 46 - Cromatogramas obtidos para o processo de oxidação eletroquímica de 100 mg L⁻¹ de alaclor em 0,1 mol L⁻¹ NaCl utilizando o eletrodo comercial. Fonte: Próprio autor.