

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

**DESENVOLVIMENTO DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE
ESTÁVEIS APLICADOS NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
HERBICIDAS TRIAZÍNICOS**

Autor: Tarciso Éder Santana Santos

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

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

ARACAJU, SE -BRASIL
MARÇO DE 2015

**DESENVOLVIMENTO DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS
APLICADOS NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HERBICIDAS
TRIAZÍNICOS**

Tarciso Éder Santana Santos

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

Aprovada por:

Prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti, Ph.D.

Prof. Joel Alonso Palomino Romero, Ph.D.

Prof. Renan Tavares Figueiredo, Ph.D.

Prof. Ronaldo Santos Silva, Ph.D.

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

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Dedicatória

Aos Meus queridos filhos, Tarciso Gabriel Mesquita Bispo Santana Santos e Ana Livia Mesquita Bispo Santana Santos, que sempre me incentivaram para a realização deste trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela conclusão deste trabalho em mais uma etapa vencida em minha vida.

Aos professores orientadores Giancarlo Richard Salazar Banda e Katlin Ivon Barrios Eguiluz, agradeço pela compreensão e a minha eterna gratidão.

A todos os professores das disciplinas de doutorado e aqueles que contribuíram grandiosamente para a minha formação e ao Programa de Pós-graduação de Engenharia de Processos – PEP.

Ao Dr. Álvaro Silva Lima pela disponibilidade em nos atender, pelo apoio e empenho em manter a infra-estrutura do programa de mestrado e doutorado em engenharia de processos da Universidade Tiradentes.

Ao professor Dr. Ronaldo Santos Silva e ao Departamento de Física da UFS, por todo apoio prestado.

Aos professores participantes da banca por contribuírem para o aprofundamento do trabalho.

Agradeço a prof.^a Dr^a Eliane Bezerra Cavalcanti por ter sido sempre acessível, disponibilizando seu laboratório e equipamentos sempre que necessário.

Ao professor Dr. Renan Tavares Figueiredo por ter sido sempre acessível, disponibilizando seu laboratório e equipamentos sempre que necessário.

Aos colegas da pós-graduação pelas contribuições recebidas para a conclusão deste trabalho.

À Universidade Tiradentes e a todos os colegas do LEN pelo apoio recebido durante a realização do meu trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro dado para conclusão deste projeto.

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

DESENVOLVIMENTO DE ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS APLICADOS NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE HERBICIDAS

Tarciso Éder Santana Santos

A proposta deste trabalho foi à síntese, caracterização e estudo de eletrodos tipo ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) preparados pelos métodos Pechini e decomposição térmica de cloretos usando um líquido iônico (hidrogenossulfato de metilimidazólio) como solvente (método do líquido iônico), utilizados em sistemas eletroquímicos na oxidação de herbicidas triazínicos. Para tanto, foram sintetizados eletrodos de misturas binárias de RuO_2 e/ou IrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , e Sb_2O_5 depositados sobre Ti, desta forma foram caracterizados física e eletroquimicamente os ADEs preparados usando diversas temperaturas, composições e métodos de preparo procurando as condições adequadas para a produção de eletrodos homogêneos, rugosos e com alta área superficial, necessária para a degradação eletroquímica. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostram que os filmes de óxidos apresentam um bom recobrimento com uma morfologia aparentemente compacta e bastante homogênea, com micro-rachaduras e formação de grãos que é uma característica de regiões de maior densidade de metais. Ao analisar a diminuição da concentração dos herbicidas estudados e analisar os produtos formados durante as eletrólises galvanostáticas os resultados mostraram que os eletrodos são eficientes para remover a atrazina e a simazina e os intermediários oriundos do processo de degradação e que as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}$ - $(\text{IrO}_2)_{0,2}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$ são as mais adequadas para este processo.

Palavras-chave: Oxidação eletroquímica, ADEs, Atrazina.

Summary of the thesis submitted to the Graduate Program in the University Tiradentes Process Engineering as part of the requirements for the degree of Doctor of Process Engineering.

DEVELOPMENT OF DIMENSIONALLY STABLE ANODES IN THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF APPLIED HERBICIDES

Tarciso Éder Santana Santos

The aim of this work was the synthesis, characterization and study of dimensionally stable anodes (DSA) prepared by Pechini method and thermal decomposition of chlorides using ionic liquid (methyylimidazolium hydrogensulfate) as solvent (ionic liquid method). These DSA were used on electrochemical systems degrading triazine herbicides. Thus, binary DSAs containing RuO_2 and/or IrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , and Sb_2O_5 deposited over Ti were synthesized using several temperatures, compositions and preparation methods, seeking adequate conditions for the production of homogeneous, rough and with high superficial area electrodes, needed for electrochemical degradation. These electrodes were further characterized physical and electrochemically. Scanning electron microscopy measurements show that oxide films present a good coverage with an apparently compact and homogeneous surface, presenting micro cracking and formation of grains, which are a characteristic of higher metal density areas. Analyzing the reduction of herbicide concentration and the products formed during galvanostatic electrolysis, the results showed that the electrodes are efficient for atrazine and simazine removal and their intermediaries formed during degradation process. The composition with best outcomes for application in this process was $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ and $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$.

Key-words: electrochemical oxidation, DSA and atrazine.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 HERBICIDAS.....	4
3.1.1 <i>Herbicidas triazínicos</i>	5
3.1.2 <i>Atrazina</i>	6
3.1.3 <i>Simazina</i>	7
3.2 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ATRAZINA.....	8
3.2.1 <i>Oxidação química convencional</i>	8
3.2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	8
3.2.3 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (PEOA).....	9
3.3 MECANISMO DE ELETROOXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	10
3.4 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADEs).....	11
3.4.1 <i>Método de preparo de ADEs</i>	12
3.4.1.1 <i>Método Pechini</i>	13
3.4.1.2 <i>Método do líquido iônico</i>	15
3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DE ADES.....	16
3.5.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	16
3.5.2 <i>Difratometria de raios x (DRX)</i>	16
3.6 VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	17
3.7 FATORES DE INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE OXIDAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA.....	19
3.8 ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS.....	20
3.9 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	23
4.1 TRATAMENTO QUÍMICO DO SUPORTE DE TITÂNIO.....	23
4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS.....	24
4.2.1 <i>Método do Líquido Iônico</i>	26
4.2.2 <i>Método Pechini</i>	26
4.3 PREPARO DOS ELETRODOS BINÁRIOS.....	26
4.3.1 <i>Método do Líquido Iônico e Método Pechini</i>	26
4.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS DOS ELETRODOS OBTIDOS.....	26
4.4.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura com EDS</i>	28
4.4.2 <i>Difratometria de Raio X</i>	28
4.4.3 <i>Microscopia de força atômica</i>	28
4.5 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS DOS ELETRODOS OBTIDOS.....	29
4.5.1 <i>Voltametria cíclica</i>	30
4.6 ELETRÓLISES.....	30
4.7 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	31
4.7.1 <i>Análise por UV-Vis</i>	31
4.7.2 <i>Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)</i>	31
4.7.3 <i>Carbono Orgânico Total (TOC)</i>	32

4.7.4	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1	TRATAMENTO QUÍMICO DO SUPORTE DE TITÂNIO.....	34
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	40
5.3	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	50
5.4	MICROSCOPIAS DE FORÇA ATÔMICA.....	55
5.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	58
5.6	ANÁLISES POR UV-VIS.....	67
5.7	DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO.....	75
5.8	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE).....	79
5.9	CARBONO ORGÂNICO TOTAL (TOC).....	82
5.10	PROBLEMAS COMUNS OCORRIDOS NA SÍNTESE DOS ELETRODOS.....	84
6.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	86
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1:	FÓRMULA ESTRUTURAL DO HERBICIDA ATRAZINA.....	6
FIGURA 2:	FÓRMULA ESTRUTURAL DO HERBICIDA SIMAZINA.....	7
FIGURA 3:	FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DA RESINA PELO MÉTODO PECHINI.....	14
FIGURA 4:	FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DA RESINA PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	15
FIGURA 5:	TÍPICA EXCITAÇÃO DO SINAL PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA, POTENCIAL NA FORMA DE ONDA TRIANGULAR.....	18
FIGURA 6:	REPRESENTAÇÃO DE EXCITAÇÃO DO SINAL PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	18
FIGURA 7:	ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UM SISTEMA DE HPLC.....	21
FIGURA 8:	ILUSTRAÇÃO DA PLACA DE TITÂNIO UTILIZADA NO PREPARO DOS ELETRODOS E SUAS RESPECTIVAS MEDIDAS.....	25
FIGURA 9:	ILUSTRAÇÃO DO ATAQUE QUÍMICO EM SOLUÇÃO DE 20% DE HCl (A) E EM SOLUÇÃO DE 10% DE ÁCIDO OXÁLICO (B).....	25
FIGURA 10:	DIFRATÔMETRO RIGAKU RINT 2000/PC LOCALIZADO NO DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA UFS-SE.....	28
FIGURA 11:	POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO AUTOLAB PGSTAT DO LABORATÓRIO DE ELETROQUÍMICA E NANOTECNOLOGIA/ITP-UNIT.....	29
FIGURA 12:	ESQUEMA DE MONTAGEM DO SISTEMA ELETROQUÍMICO COM SEUS ELETRODOS E SUAS RESPECTIVAS MEDIDAS. ELETRODO DE TRABALHO (A), ELETRODO DE REFERÊNCIA (B), CONTRA ELETRODO (C), CELA ELETROQUÍMICA (D) E TAMPA DA CELA ELETROQUÍMICA COM ORIFÍCIOS PARA ENTRADA DOS ELETRODOS (E).....	30
FIGURA 13:	CROMATÓGRAFO LÍQUIDO DO LPA/ITP ONDE FORAM REALIZADAS AS ANÁLISES DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA.....	32
FIGURA 14:	TOC-L SHIMADZU, MODELO CPN DO LABORATÓRIO TRATAMENTO RESÍDUOS E EFLUENTES – LTRE/ITP/UNIT.....	33
FIGURA 15:	IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO SUBSTRATO DE TITÂNIO UTILIZADO NO PREPARO DOS ELETRODOS COM AMPLIAÇÃO DE 200× (A1 E A2), 1000× (B1 E B2) E 5000× (C1 E C2). A1, B1 E C1 CORRESPONDEM ÀS MICROSCOPIAS ANTES DO TRATAMENTO QUÍMICO E A2, B2 E C2 APÓS O TRATAMENTO QUÍMICO.....	35
FIGURA 16:	IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROS DE ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS) DO SUBSTRATO DE TITÂNIO UTILIZADO NO PREPARO DOS ELETRODOS COM AMPLIAÇÃO DE 1000×. A ANÁLISE DE EDS DO PONTO A CORRESPONDE AO SUBSTRATO ANTES DO TRATAMENTO QUÍMICO E O PONTO B APÓS O TRATAMENTO QUÍMICO.....	36
FIGURA 17:	COMPARATIVO DO RENDIMENTO NO GANHO DE MASSA EM mg cm ⁻² DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(Sb_2O_5)_{0.5}$ (1), $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(IrO_2)_{0.5}$ (2), $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(CeO_2)_{0.5}$ (3) E $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(SnO_2)_{0.5}$ (4), APÓS TODO O PROCESSO DE CALCINAÇÃO COM A MESMA QUANTIDADE DE CAMADAS DE RECOBRIMENTO	

E PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	37
FIGURA 18: COMPARATIVO DO RENDIMENTO NO GANHO DE MASSA EM mg cm^{-2} DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (1), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (2), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (3) E $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (4), APÓS TODO O PROCESSO DE CALCINAÇÃO COM A MESMA QUANTIDADE DE CAMADAS DE RECOBRIMENTO E PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	38
FIGURA 19: COMPARATIVO DO RENDIMENTO NO GANHO DE MASSA EM mg cm^{-2} DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (1), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (2), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (3)E $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (4), APÓS TODO O PROCESSO DE CALCINAÇÃO COM A MESMA QUANTIDADE DE CAMADAS DE RECOBRIMENTO E PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	39
FIGURA 20: COMPARATIVO DO RENDIMENTO NO GANHO DE MASSA EM mg cm^{-2} DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (1), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (2), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (3)E $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (4), APÓS TODO O PROCESSO DE CALCINAÇÃO COM A MESMA QUANTIDADE DE CAMADAS DE RECOBRIMENTO E PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	39
FIGURA 21: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (C) E $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) COM AUMENTO DE 500× PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO COM TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE 600 °C.....	40
FIGURA 22: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (C) E $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) COM AUMENTO DE 2000× PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO COM TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE 600 °C.....	41
FIGURA 23: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROS DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (C) E $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) COM AUMENTO DE 2000× PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO COM TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE 600 °C.....	42
FIGURA 24: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (C) $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (D) COM AUMENTO DE 2000× PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI COM TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE 400 °C.....	44
FIGURA 25: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROS DE ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE ELETRODOS COM COMPOSIÇÃO, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (C) $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (D) COM AUMENTO DE 2000× PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI COM TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE 400 °C.....	45
FIGURA 26: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (C) $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (D) COM AUMENTO DE 1000× PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI COM TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DE 400 °C.....	46
FIGURA 27: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$	

	(IrO ₂) _{0.2} (C) E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} (D) PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	64
FIGURA 40:	VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A 50 mVs ⁻¹ EM SOLUÇÃO DE 0,1 mol L ⁻¹ NaCl DOS ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO, Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} (A) E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} (B), PREPARADO PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO, Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} (C) E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} (D) PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	66
FIGURA 41:	ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm ⁻² COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.5} (CeO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(SnO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} (CeO ₂) _{0.2} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(SnO ₂) _{0.2} PREPARADOS PELO MÉTODO LI.....	68.
FIGURA 42:	ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm ⁻² COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.5} (CeO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(SnO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} (CeO ₂) _{0.2} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(SnO ₂) _{0.2} PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	68
FIGURA 43:	ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm ⁻² COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	69
FIGURA 44:	ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm ⁻² COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	69
FIGURA 45:	ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA SIMAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm ⁻² COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	71
FIGURA 46:	ANÁLISE DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA SIMAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm ⁻² COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	71
FIGURA 47:	EFEITO DA CORRENTE NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/Vis. CORRENTE APLICADA 10 mA cm ⁻² (A) e 20mA cm ⁻² (B) COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5} , Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5} , Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} e Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2} PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	74
FIGURA 48:	DECAIMENTO DA DQO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA UMA DENSIDADE DE CORRENTE DE 3,5 mA cm ⁻² , UTILIZOU-SE 40 mL DE NaCl 01M COM 10mg/L DE ATRAZINA. ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2} (A) E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(S ₂ O ₅) _{0.2} (B).....	76
FIGURA 49:	DECAIMENTO DA DQO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA UMA DENSIDADE DE CORRENTE DE 3,5 mA cm ⁻² , UTILIZOU-SE 40 mL DE NaCl 01M COM 10mg/L DE ATRAZINA. ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(CeO ₂) _{0.2} (A) E Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(SnO ₂) _{0.2} (B).....	77
FIGURA 50:	ESTUDO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA ATRAZINA POR CLAE UTILIZANDO ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0.8} -	

	(IrO ₂) _{0,2} PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	80
FIGURA 51:	ESTUDO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA ATRAZINA POR CLAE UTILIZANDO ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0,8} -(IrO ₂) _{0,2} , PREPARADOS PELO MÉTODO DO PECHINI.....	80
FIGURA 52:	ESTUDO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA ATRAZINA POR CLAE UTILIZANDO ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(Sb ₂ O ₅) _{0,5} , PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO.....	81
FIGURA 53:	ESTUDO DO PROCESSO DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA ATRAZINA POR CLAE UTILIZANDO ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(Sb ₂ O ₅) _{0,5} , PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI.....	81
FIGURA 54:	VALORES DETERMINADOS DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL DURANTE AS ELETRÓLISES REALIZADAS UTILIZANDO 20 mA DE CORRENTE COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0,8} -(IrO ₂) _{0,2} (A) PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO E COMPOSIÇÃO Ti/(RuO ₂) _{0,8} -(IrO ₂) _{0,2} (B) PREPARADO PELO MÉTODO PECHINI.....	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PROCEDÊNCIA E PUREZA DOS REAGENTES UTILIZADOS NESTA TESE.....	23
TABELA 2: COMPARAÇÃO DA ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA OBTIDA POR EDS DOS COMPOSTOS PRESENTES NO SUPORTE DE TITÂNIO ANTES DO TRATAMENTO QUÍMICO E APÓS O TRATAMENTO QUÍMICO.....	36
TABELA 3: COMPARAÇÃO DA ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA OBTIDA POR EDS DOS COMPOSTOS PRESENTES NOS ELETRODOS PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO COM SUAS RESPECTIVAS COMPOSIÇÕES ATÔMICAS.....	43
TABELA 4: COMPARAÇÃO DA ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA OBTIDA POR EDS DOS COMPOSTOS PRESENTES NOS ELETRODOS PREPARADOS PELO MÉTODO PECHINI COM SUAS RESPECTIVAS COMPOSIÇÕES ATÔMICAS.....	46
TABELA 5: VALORES DAS CARGAS VOLTAMÉRICAS DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(CeO_2)_{0.2}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(SnO_2)_{0.2}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(IrO_2)_{0.2}$ E $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(Sb_2O_5)_{0.2}$, PREPARADOS PELO MÉTODO LI E PELO MÉTODO PECHINI NA COMPOSIÇÃO MOLAR 50 : 50.....	62
TABELA 6: VALORES DAS CARGAS VOLTAMÉRICAS REFERENTE À ESTABILIDADE ELETROQUÍMICA DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(IrO_2)_{0.2}$ E $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(Sb_2O_5)_{0.2}$, PREPARADOS PELO MÉTODO LI E PELO MÉTODO PECHINI NA COMPOSIÇÃO MOLAR 80 : 20.....	66
TABELA 7: PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm^{-2} COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(IrO_2)_{0.5}$, $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(Sb_2O_5)_{0.5}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(IrO_2)_{0.2}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(Sb_2O_5)_{0.2}$ $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(CeO_2)_{0.5}$, $Ti/(RuO_2)_{0.5}-(SnO_2)_{0.5}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(CeO_2)_{0.2}$ E $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(SnO_2)_{0.2}$ PREPARADOS PELO MÉTODO DO LÍQUIDO IÔNICO E PELO MÉTODO PECHINI.....	70
TABELA 8: PERCENTUAL DE DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA SIMAZINA POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS. CORRENTE APLICADA 20 mA cm^{-2} . ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(CeO_2)_{0.2}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(SnO_2)_{0.2}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(IrO_2)_{0.2}$ E $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(Sb_2O_5)_{0.2}$	72
TABELA 9: PERCENTUAL DE REMOÇÃO DA DQO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ELETRÓLISE PARA UMA DENSIDADE DE CORRENTE DE $3,5\text{ mA cm}^{-2}$, UTILIZOU-SE 40 ml DE NaCl 01M COM 10mg/L DE ATRAZINA. ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(CeO_2)_{0.2}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(SnO_2)_{0.2}$, $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(IrO_2)_{0.2}$ E $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(Sb_2O_5)_{0.2}$	78

LISTA DE SIGLAS

- ACN:** Acetonitrila.
- AC:** Ácido cítrico.
- AFM:** Microscopia de Força Atômica.
- ATZ:** Atrazina.
- DRX:** Difractometria de Raios X.
- DQO:** Demanda química de oxigênio
- EDS:** Espectroscopia de energia dispersiva.
- EG:** Etileno glicol.
- E_0 :** Potencial inicial.
- E_f :** Potencial final.
- EHMS:** Eletrodo de hidrogênio na mesma solução.
- E.T.:** Eletrodo de trabalho.
- LI:** Líquido iônico.
- MEV:** Microscopia eletrônica de varredura.
- μL :** Microlitros.
- mA:** Miliampére.
- PPM:** Parte por milhão.
- T:** Temperatura.
- TOC:** Carbono orgânico Total.
- V.C:** Voltametria cíclica.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

A utilização de uma classe especial de agrotóxicos (herbicidas) tem atingido níveis extraordinariamente altos. Esses produtos movimentam bilhões de dólares todos os anos em todo o mundo. Só no Brasil os gastos foram de cerca de aproximadamente 100 milhões de dólares em 2002. (TROVÓ *et al.*, 2005).

O Brasil ocupa posição de destaque no cenário mundial na venda de herbicidas, segundo levantamento do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente) as empresas brasileiras aumentaram o volume de vendas de pesticidas em 12,1% para 622.327,6 toneladas em 2012, de acordo com o IBAMA. Esse valor inclui 477.792,4 toneladas de produtos formulados e 144.535,5 toneladas de produto técnico. O levantamento abrangeu 127 empresas com registro de agrotóxicos. O Instituto emitiu os levantamentos nacionais de produção e vendas de 2011 e 2012. Dentro desse cenário, a atrazina [2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-*s*-triazina] é um herbicida bastante utilizado, principalmente, no controle de ervas daninhas associados ao cultivo do milho. No mundo, o consumo de atrazina é estimado em 70.000 ton ano⁻¹ (BINETIN e DEVILLERS, 1996). No Brasil, a atrazina é registrada para diversas culturas anuais e perenes, tais como: milho, cana-de-açúcar, sorgo, café, cacau, banana, chá e abacaxi (Rodrigues & Almeida, 1995). Além disso, a atrazina possui um peso molecular igual a 215,69 g/mol, é solúvel em alguns solventes orgânicos como acetona, éter, benzeno, clorofórmio, etanol e acetonitrila. É classificado como um herbicida sistemático, seletivo e utilizado no controle pré e pós-emergente de ervas de folhas largas. A atrazina é um composto polar fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (ESSER *et al.*, 1985).

Visando atender às imposições cada vez mais rigorosas da legislação ambiental, a partir da década de 1990, várias técnicas alternativas para tratamento de águas residuais foram desenvolvidos, chamados processos oxidativos avançados (POAs).

Os POAs têm sido extensivamente estudados, devido ao seu potencial e como alternativas, ou complementos, aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias. (MELO *et al.*, 2009). Dentre os POAs, destacam-se os processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA), em que

eletrodos tipo ADEs (ânodos dimensionalmente estáveis) são comumente utilizados em sistemas eletroquímicos.

A pesquisa de materiais eletroquímicos é focada atualmente em revestimentos relativamente finos e que tenham como característica, uma superfície catalítica eficiente, alta resistência mecânica e seletividade. Entre os vários tipos de eletrodos, os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de Dimensionally Stable Anodes, DSA[®]), têm apresentado resultados promissores, pois, é constituído de um suporte metálico barato, frequentemente titânio, sobre o qual é depositado, por decomposição térmica, misturas de óxidos (TRASATTI, 2000). As propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas contribuíram para uma adoção imediata pela indústria de cloro-álcali. Estes eletrodos existem desde a década de 70. No entanto, suas propriedades eletroquímicas bem como suas propriedades electrocatalíticas, não estão completamente desvendadas e há muito que se explicar.

O método tradicional de preparação de eletrodos tipo ADEs consiste na decomposição térmica de precursores inorgânicos (cloretos) dissolvidos em solução ácida (HCl 1:1 v/v). Desta forma, são realizadas etapas sucessivas de aplicação da solução precursora e de calcinação em temperaturas elevadas ($T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$) sob fluxo de O_2 adequado (TRASATTI, 1990). O método dos precursores poliméricos (método Pechini) tem recebido grande atenção por permitir a síntese de materiais em temperaturas relativamente baixas e com características controladas (estequiometria, homogeneidade e tamanho de partículas) (PECHINI, 1967).

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

Preparar ânodos dimensionalmente estáveis contendo misturas binárias de RuO_2 e/ou IrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , e Sb_2O_5 , depositados sobre substratos de titânio metálico usando os métodos Pechini e de decomposição térmica de cloretos usando o líquido iônico hidrogenossulfato de metilimidazólio surge como uma alternativa promissora na utilização destes ânodos para o tratamento de efluentes líquidos.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desta forma, a presente pesquisa tem como objetivo geral preparar ânodos dimensionalmente estáveis contendo misturas binárias de RuO_2 e/ou IrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , TiO_2 e Sb_2O_5 , depositados sobre substratos de titânio metálico utilizando os métodos Pechini e decomposição térmica de cloretos utilizando o líquido iônico hidrogenossulfato de 1-H-methyl metilimidazólio como solvente para a degradação eletroquímica de herbicidas triazínicos.

2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Estudar o efeito da temperatura de calcinação na morfologia e homogeneidade dos ânodos contendo misturas binárias de RuO_2 e um segundo componente: IrO_2 , SnO_2 , CeO_2 , ou Sb_2O_5 ;
- ✓ Determinar a influencia da temperatura e do método de preparação na estabilidade eletroquímica dos ADEs preparados;
- ✓ Caracterizar física e eletroquimicamente os ADEs preparados usando as diversas, composições e métodos de preparo procurando as condições de preparo de eletrodos homogêneos, rugosos e com alta área superficial, necessária para a degradação eletroquímica;
- ✓ Estudar a degradação eletroquímica de herbicidas triazínicos, e a influência da corrente aplicada, na eficiência dos eletrodos na combustão eletroquímica dos herbicidas triazinicos estudados;
- ✓ Analisar a diminuição da concentração dos herbicidas estudados durante as eletrólises galvanostáticas realizadas usando os ADEs preparados no estudo.

Capítulo 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Herbicidas

Segundo PRIMEL *et al.*(2005) o Brasil, desde a década de 70, destaca-se como um dos maiores consumidores mundiais de agrotóxicos, principalmente de herbicidas. A eliminação de resíduos contendo pesticida é problema de preocupação mundial em todos os estágios do uso de agrotóxicos que envolvem a formação de resíduos (FELSOT *et al.*,2003).No Brasil o consumo de herbicidas é bastante elevado em especial nas regiões sul, sudeste e centro-oeste com destaque para as culturas de soja, milho, cana-de-açúcar e arroz. Essas regiões por sua vez, classificadas como as mais desenvolvidas no que diz respeito à produção agrícola em território nacional, além de parte da Argentina, Paraguai e Uruguai, são abrangidas pelo maior reservatório de água doce do mundo, o aquífero Guarani. Sendo assim, as possibilidades de contaminação de águas subterrâneas são amplas, dependendo das características do solo e dos herbicidas utilizados.

O comércio mundial de herbicidas cresce a cada ano. Embora muitas mudanças e inovações surjam conforme as necessidades do mercado, com ela também cresce a pesquisa direcionada as consequências que o uso indiscriminado possa trazer para o meio ambiente.

O Brasil é um dos países que mais utilizam pesticidas, ocupando atualmente um dos primeiros lugares no mercado mundial, com destaque para o estado de São Paulo que é responsável pelo uso de 25% deste total comercializado (GARSELLINI *et al.*, 2007).

O uso de defensivos agrícolas aumentou drasticamente durante as últimas décadas e teve como consequência a crescente preocupação com o meio ambiente e com o destino destas substâncias. Seu uso tem levado a problemas ecológicos gravíssimos devido a sua toxicidade, poluição da água, solo e ar. A investigação para compreender o comportamento ecológico se faz necessário, pois são importantes antes de sua aplicação. Os resíduos de muitos pesticidas e produtos de sua degradação estão presentes em todos os compartimentos ambientais, devido à taxa de decomposição relativamente lenta (BORIO *et al.*, 1998).

Para RIBEIRO *et al.*, (2007) ao longo das últimas décadas, com o aumento de área cultivada e do uso de agrotóxicos, intensificou-se a preocupação com o destino destes no ambiente. Os mananciais hídricos, tanto superficiais quanto subterrâneos, estão expostos aos agrotóxicos aplicados em áreas agrícolas e não agrícolas. Nos cultivos de monoculturas,

como, normalmente, ocorre com a cultura do arroz, a contaminação das águas subterrâneas por agrotóxicos ocorre de forma difusa, o que a torna mais difícil de ser identificada e controlada.

A legislação brasileira CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357 de 2005 regulamenta os níveis máximos de pesticidas em corpos de água, baseados em sua periculosidade, assim como estabelece as condições e padrões de efluentes para o lançamento em corpos hídricos.

3.1.1 Herbicidas triazínicos

As propriedades das triazinas ou herbicidas triazínicos foram descobertas em 1952, com estudos realizados no crescimento seletivo de plantas (JAVARONI *et al.*, 1998). Esses compostos foram introduzidos e classificados como herbicidas em 1954, sendo que o primeiro produto estudado foi a clorazina, utilizado na destruição da vegetação que crescia em cultivos de algodão, tomate, cebola e batata.

Dos pesticidas utilizados na agricultura, aproximadamente 50% do total se referem ao uso de herbicidas, sendo esta a classe dos agrotóxicos de maior utilização em nível mundial (ABHILASH *et al.*, 2009).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA—do inglês: *Environmental Protection Agency*), um pesticida é qualquer substância ou mistura de substâncias com capacidade de prevenir, destruir, repelir ou atenuar qualquer peste. Os pesticidas podem ser classificados de acordo com o tipo de peste – algicidas, fungicidas, herbicidas, inseticidas, acaricidas, moluscidas, nematocidas, ovicidas, entre outros. Além disso, podem ser incluídas substâncias desfolhantes, dessecantes ou reguladoras do crescimento de insetos e plantas.

As triazinas são muito utilizadas como herbicidas no controle pré e pós-emergente de ervas daninhas nas mais variadas culturas, tais como, milho, cana-de-açúcar, sorgo, abacaxi, banana, café, uvas, entre outras (COUTINHO *et al.*, 2005). Segundo PACÁKOVÁ *et al.*(1996) as s-triazinas possuem um anel heterocíclico de seis membros onde os átomos de carbono e nitrogênio são simetricamente localizados e os substituintes das posições 2, 4 e 6, constituem-se no diferencial entre as várias formulações disponíveis comercialmente.

3.1.2 Atrazina

A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) ainda é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente, embora sua utilização já tenha sido proibida em alguns países. A atrazina possui um peso molecular de 215,69 g/mol e sua solubilidade em água é de 33 mg/L. A Figura 1 mostra esquematicamente a estrutura do herbicida atrazina.

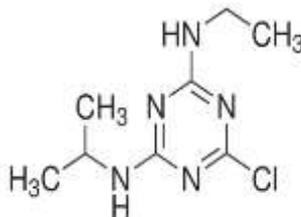


Figura 1: Fórmula estrutural do herbicida atrazina.

Esse herbicida seletivo é indicado para o controle de plantas invasoras anuais dicotiledôneas e algumas monocotiledôneas nas culturas de milho (*Zeamays*), cana-de-açúcar (*Saccharumofficinarum*) e sorgo (*Sorghumbicolor*) (ARIAS-ESTÉVEZ *et al.*, 1996).

A atrazina é absorvida pelas plantas através das raízes e se transloca via xilema até as folhas, onde age inibindo a fotossíntese, cujos sintomas se manifestam através da clorose, necrose e morte das plantas. Quando o produto é aplicado na pós-emergência das invasoras, é absorvido através das folhas, onde penetra rapidamente. Neste caso atua por contato e praticamente não sofre nenhuma movimentação RODRIGUES e ALMEIDA (1995). O herbicida atrazina 6-cloro-*N*-etil-*N'* - isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina (IUPAC) é um dos herbicidas mais utilizados no mundo principalmente nos países produtores de grãos, como Argentina, Estados Unidos e Brasil. Seu mecanismo de ação se dá pela inibição da reação de Hill, na fotossíntese RODRIGUES e ALMEIDA (2007).

Segundo ESSER *et al.* (1995) a atrazina é um composto polar, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico.

Sua biodisponibilidade em solos é governada essencialmente pelo equilíbrio dinâmico existente entre a solubilidade na fase aquosa e a capacidade adsortiva do composto no sistema coloidal do solo. Vários fatores direcionam a eficácia e reatividade da atrazina, entretanto, pouco é conhecido sobre as interações e modificações decorrentes. Acredita-se que estes processos sejam governados pela solvatação, adsorção e degradação do herbicida no solo, agindo sobre a seletividade específica do herbicida HATZIOS e PANNER (1988).

Os herbicidas ametrina, atrazina, simazina, alacloro, metolacoloro e diuron são classificados pelo Ministério da Saúde como medianamente tóxicos (classificação III), ao passo que o 2,4-D, é classificado como extremamente tóxico (classificação I) aos organismos vivos, e estão entre os herbicidas mais comercializados no Brasil (INOVE *et al.*, 2003).

A atrazina pode se degradar no meio ambiente e os compostos provenientes dessa degradação podem ser até mesmo mais tóxicos do que o próprio pesticida atrazina. Alguns desses compostos, de acordo com GRAYMORE *et al.* (2001) são: didealquilatrazina, hidroxiatrazina, dietilhidroxiatrazina, desisopropilhidroxiatrazina, didealquilhidroxiatrazina, sendo que os principais produtos de degradação, segundo BARREIRO (2005), são desetilatrazina (DEA) e desisopropilatrazina (DIA).

A Portaria do Ministério da Saúde nº 2.914/2011 regulamenta os valores máximos de pesticidas na água que não representam risco a saúde. Segundo a portaria, que impõe níveis máximos permitidos a apenas 22 princípios ativos de pesticidas no Brasil, os níveis máximos de atrazina que podem ser encontrados nas águas são de $2\mu\text{g L}^{-1}$. Segundo CONAMA 357, a concentração máxima na água potável é de $2\mu\text{g L}^{-1}$ para a atrazina.

3.1.3 Simazina

A simazina pertence ao grupo das triazinas e é empregada faz 45 anos, da mesma maneira da atrazina. Controla gramíneas e latifoliadas nas plantações de milho, alfafa, cana-de-açúcar, alcachofra, chá, macieiras, pereiras, cítricos, videiras, nogueirais, pinheirais e eucalyptus, entre outros. É de ação sistêmica e residual. É absorvida pelas raízes. Segundo a União Europeia (EU—do inglês: *European Union*) e a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA—do inglês: *US Environmental Protection Agency*), este composto está na lista de poluentes prioritários devido a sua persistência ambiental e toxicidade (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

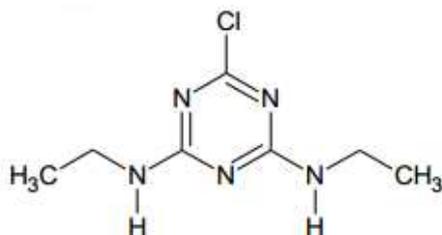


Figura 2: Fórmula estrutural do herbicida simazina.

A simazina possui uma baixa pressão de vapor e moderada solubilidade em água. Segundo DORES e DE-LAMONICA-FREIRE (2001) e SILVA e AZEVEDO (2008) em um sistema água-solo esses herbicidas apresentaram uma moderada adsorção à matéria orgânica e argila, elevada persistência em solos, hidrólise lenta e um alto potencial de escoamento superficial. Devido a este comportamento, seus resíduos podem contaminar o solo, águas subterrâneas e pequenos córregos podendo ser detectados em água de abastecimento público. Além disso, a simazina possui uma solubilidade em água de $6,2 \text{ mg L}^{-1}$ (GARCINUÑO *et al.*, 2003 e BARANOWSKA *et al.*, 2008).

3.2 Técnicas de Remoção de Herbicidas Triazinicos

3.2.1 Oxidação química convencional

Do ponto de vista químico uma reação de oxidação/redução é uma reação que envolve a transferência de elétrons entre os reagentes, em que um determinado elemento perde elétrons, ou seja, se oxida e o outro simultaneamente ganha elétrons, ou seja, se reduz, porém se analisamos a aplicação da oxidação, temos o tratamento de efluentes e degradação de orgânicos, a oxidação química é uma forma de transformar moléculas teoricamente indesejáveis em outras moléculas consideradas menos tóxicas, sob uma ótica ambiental (HU *et al.*, 2014 e ZAVISKA *et al.*, 2011).

3.2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Segundo MORAVIA *et al.* (2011) os POAs envolvem a geração de radicais hidroxilas (OH^\bullet), altamente reativos, que têm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas.

Entre algumas das desvantagens dos POAs está a formação de subprodutos de reação no processo de degradação, que em alguns casos podem ser mais tóxicos que os próprios compostos de origem, sendo necessário um monitoramento da toxicidade para uma melhor avaliação.

PELEGRINI e PELEGRINI (2006) têm estudado uma opção de tratamento terciário para estes efluentes baseada em POAs. Nesse estudo, visando a purificação e reutilização da água nos processos industriais, foi empregado o processo eletroquímico após o efluente ter sido submetido ao processo de tratamento de coagulação floculação e também biológico. Através do método empregado, foi possível observar uma alta eficiência na redução da cor, da ordem de 97% após 60 min de tratamento. Segundo os autores, em 30 min o efluente já apresentava transparência similar à da água produzida pela estação de tratamento de água da indústria. O tratamento apresentou-se muito eficiente e o custo calculado para aplicação deste na indústria foi considerado viável, entretanto não foi testada a reutilização.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido extensivamente estudados, principalmente devido à sua capacidade de degradar um grande número de substâncias recalcitrantes através de procedimentos de custo relativamente baixo e de simples operação.

Segundo DOMÈNECH *et al.* (2001) os POAs são especialmente úteis como pré-tratamento, antes de um tratamento biológico para contaminantes resistentes a biodegradação, e como processo de pós tratamento para um polimento das águas antes do descarte nos corpos receptores.

ARÁNTGUI *et al.* (2003) em seu trabalho sobre a degradação de atrazina por radiação ultravioleta mostrou que os produtos formados são igualmente tóxicos. Assim, a busca de um método eficaz para a degradação da atrazina a produtos inofensivos ao meio ambiente, os chamados “Processos Oxidativos Avançados” (POA), vêm atraindo grande interesse da comunidade científica.

3.2.3 Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOA)

O processo eletroquímico oxidativos avançados para tratamento de efluentes líquidos, ao contrário de outros processos químicos de oxidação, necessita de energia elétrica para degradar os compostos orgânicos. A adição de sal é necessária, caso a condutividade do efluente em questão não esteja adequada para o processo. A aplicação da tecnologia eletroquímica em processos de remediação aos problemas ambientais oferece um promissor impacto a esta causa, principalmente por colaborar com os tratamentos de poluentes aquosos (OLIVEIRA, 2009).

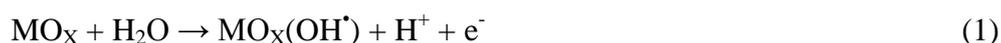
SANTANA *et al.* (2003) apresentaram as evidências do comportamento fotoeletroquímico do filme de óxido de titânio em diferentes eletrólitos, na presença ou na

ausência de atrazina, as quais comprovam a adsorção do herbicida. São apresentados os efeitos de alguns parâmetros estudados sobre a degradação e a mineralização da atrazina.

ZHANG e RUSLING (1995) demonstraram a eficiência do método para remoção de cloro em compostos bifenílicos policlorados e para diminuir a toxicidade de um determinado efluente. (POLCARO *et al.* 1999) também obtiveram uma boa eficiência na remoção de 2-clorofenol de efluentes industriais.

3.3 Mecanismos de Eletrooxidação de Compostos Orgânicos

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



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

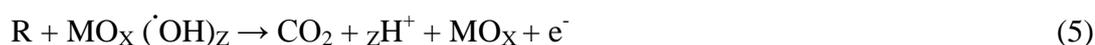


Na ausência de orgânicos oxidáveis, os oxigênios ativos adsorvidos quimicamente, ou fisicamente produzem a geração de gás oxigênio (equações 3 e 4).



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

Combustão completa:



Oxidação seletiva:



Onde “R” é um composto orgânico.

3.4 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs)

A utilização de anodos dimensionalmente estáveis (DSA® - do inglês *dimensionally stable anodes*) para degradação de poluentes orgânicos tem sido amplamente estudado. Inventado por Henry Beer em 1964, os DSA® são eletrodos de óxidos de metais nobres suportados em substrato, frequentemente titânio. Os ânodos de Beer consistiam de uma camada de RuO₂ e TiO₂ depositadas sobre um substrato metálico de titânio. Este ânodo foi aperfeiçoado por Vittorio de Nora e patenteado mundialmente pela Diamond Shamrock Technologies S.A com nome comercial de DSA®. Os óxidos de rutênio e irídio são muito utilizados, mas as combinações dos óxidos TiO₂, IrO₂, RuO₂ e Ta₂O₅ também são comuns (TRASATTI, 2000). Quando os óxidos de metais nobres são misturados com óxidos de não condutores ou semicondutores como TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, Co₃O₄, estes contribuem na estabilização e no aumento das propriedades catalíticas do material (PANIC *et al.*, 2005).

Segundo (TRASATTI, 1984) os principais sistemas empregados como eletrodos óxidos dividem-se, quanto à estrutura cristalográfica, na seguinte forma:

- ✓ óxido do tipo rutilo: sistema tetragonal; ex.: RuO₂; TiO₂, IrO₂;
- ✓ óxidos do tipo espinélio: estrutura cúbica de face centrada (cfc), com interstícios tetraédricos e octaédricos; ex.: Co₃O₄; Fe₃O₄; MCo₂O₄, onde M = Ni, Mn, Cr;

- ✓ óxidos tipo perovskitas: predominante cúbico de corpo centrado (ccc); ex. NiMO_3 , onde $M=\text{La, Pr, Nd}$;
- ✓ outros NiOx ; PdO ; Rh_xWO_3 ; $\text{Li}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_4$; SrPd_3O_4

RUFINO *et al.* (2011) realizaram um estudo comparativo das propriedades superficiais e eletroquímicas de eletrodos do tipo ADE de composição nominal $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_2$ preparados por decomposição térmica em diferentes temperaturas, onde foram empregados os processos de resfriamento rápido (choque térmico) e lento. O estudo de caracterização empregando-se técnicas *ex-situ* e *in-situ* revelou que a morfologia dos ADE de composição nominal $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7})\text{O}_2$ é dependente do tipo de resfriamento adotado no processo de calcinação (choque térmico ou lento), sendo a concentração superficial das rachaduras/fissuras minimizada mediante o uso do processo de resfriamento lento. Foi também verificado o aumento de um fator de morfologia dos filmes com a temperatura de calcinação.

Resultados referentes à produção e caracterização de eletrodos de Ti-SnO_2 , dopados com antimônio, produzidos pela decomposição térmica de diferentes sais precursores: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e SbCl_3 , ou SnSO_4 e $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ são relatados por ANDRADE *et al.* (2004).

ZAVISKA *et al.* (2011) realizaram um estudo de degradação do herbicida atrazina utilizando eletrodos de Ti/IrO_2 Ti/SnO_2 como ânodos, foi feito um planejamento fatorial para analisar o desempenho de parâmetros como intensidade de corrente e o tempo de tratamento que influencia diretamente na degradação da atrazina. Foi observado que o eletrodo de composição Ti/IrO_2 obteve o melhor desempenho na degradação do herbicida, chegando a uma remoção na ordem de 95% aplicando uma densidade corrente de 20mA em 40 min de tratamento.

Na literatura são apresentadas várias composições eletródicas (TRASATTI *et al.*, 1981). Entre elas podem-se destacar os óxidos de irídios que comprovadamente apresentam tempo de vida útil em condições drásticas de eletrólises (LASALLI *et al.*, 2000). E o óxido de rutênio que é um excelente catalizador ativo para oxidação de substratos orgânicos devidos a vários estados de oxidação encontrados para o rutênio.

3.4.1 Métodos de preparo de ADEs

A escolha da metodologia adequada para o preparo de ADEs é um fator de fundamental importância, pois características e propriedades não totalmente desvendadas

destes materiais estão diretamente associadas ao método de preparo. As técnicas utilizadas na preparação dos eletrodos visam principalmente á obtenção de filmes com grande atividade catalítica e uma elevada resistência mecânica.

Existem diversos métodos de preparação de anodos do tipo ADEs, tais como, processo sol-gel (GRIMM *et al.*, 1998 e SEO *et al.*, 2007) eletrodeposição (COMNINELLIS 1994, FENG *et al.*, 2008 e DING, *et al.*, 2007), decomposição térmica (ANDRADE *et al.*, 2004, FENG *et al.*, 2003 e FORTI *et al.*, 2001) e solução precursora, conhecido como método dos precursores poliméricos ou método Pechini (BERNARDI *et al.*, 2002), (PROFETI *et al.*, 2006) e (PECHINI, 1967).

3.4.1.1 Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos é um método bastante conhecido na comunidade científica, foi patenteado por Magio Pechini em julho de 1967. Em sua patente, Pechini demonstra a preparação de titanatos e niobatos por meio de uma resina polimérica obtida através de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. O método Pechini consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etilenoglicol), visando uma distribuição melhor dos cátions (aleatoriedade) a nível atômico, na estrutura polimérica (NEFLALÍ *et al.*, 2002). A reação de condensação (ácido carboxílico + poliálcool) ocorre em temperaturas moderadas ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), em recipiente aberto, sob agitação. Durante o aquecimento ocorre a reação de poliesterificação, resultando uma “resina” polimérica viscosa, solúvel em água. Após esse estágio, o poliéster é calcinado à temperatura de aproximadamente $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para pirólise do polímero e consequente eliminação do material orgânico na forma de CO_2 e água. O material obtido é desagregado e calcinado novamente para eliminação do material orgânico residual. Assim, o material já está pronto para os tratamentos térmicos com o intuito de se obter a fase e a cristalinidade desejada. A Figura 3, apresenta um esquema simplificado da metodologia de preparo do eletrodo pelo método Pechini.

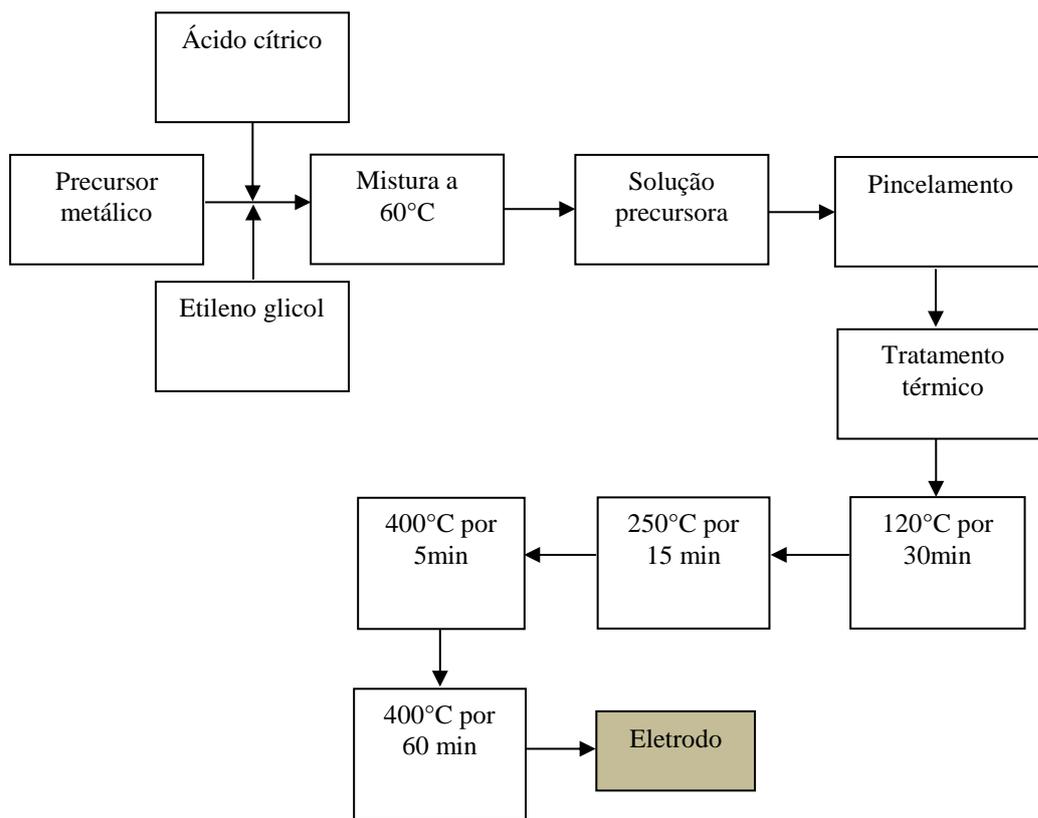


Figura 3: Fluxograma das etapas de preparação da resina pelo método Pechini.

COSTA *et al.* (2006) realizaram um estudo que teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanopós de TiO_2 obtidos por este método, visando à preparação de membranas cerâmicas de ultrafiltração e concluíram que o método Pechini foi eficiente para a obtenção de nanopós de TiO_2 cristalinos, puros e nanométricos. Os resultados de análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e análise de infravermelho mostraram a degradação do polímero e a formação da fase anatásio do TiO_2 cristalino. A análise de difração de raios X mostrou a formação da fase anatásio e pelo alargamento de pico comprovou-se a característica nanométrica das partículas do pó TiO_2 com tamanho de cristalito de 15 nm.

ROSARIO e PEREIRA (2002) realizaram um estudo comparativo do comportamento eletroquímico dos eletrodos de $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ produzidos pelo método Pechini e chegaram a conclusão que o método Pechini é uma alternativa promissora para o preparo de filmes de óxidos mistos de composição $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ e $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$, foi observado que a troca do TiO_2 por SnO_2 em filmes de óxidos de misturas binárias utilizando CeO_2 melhora as propriedades eletroquímicas do eletrodo.

3.4.1.2 Método do líquido iônico

O método do líquido iônico ou decomposição térmica de cloretos utilizando um líquido iônico como solvente surge como uma alternativa promissora no desenvolvimento de ânodos dimensionalmente estáveis utilizados na eletro-degradação de compostos orgânicos. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica (BLOMGREN e JONES, 1990). No entanto o uso destes materiais esteve restrito devido às suas altas temperaturas de fusão. No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de fusão (HURLEY *et al.*, 1951). Quando pensamos em sal, imaginamos logo cristais como os de NaCl. No entanto, os sais podem ser líquidos e, então, são chamados de líquidos iônicos ou sais fundidos, como também são conhecidos.

Por outro lado os líquidos iônicos são eletrólitos que em fase líquida são compostos apenas por íons, mas se distinguem dos sais fundidos por terem baixo ponto de fusão (GALINSKI *et al.*, 2006). São relativamente viscosos e podem ser utilizados no lugar dos solventes orgânicos polares convencionais.

Neste sentido, a elevada solubilidade de compostos polares, tais como os cloretos metálicos, favorece o seu possível uso como solventes na síntese de ADEs pelo método da decomposição térmica de cloretos, pois estes se decompõem (por combustão) a temperaturas na ordem de 500 °C, liberando calor que poderá auxiliar a deposição dos óxidos metálicos. Neste sentido, o uso de líquido iônico no desenvolvimento de materiais eletródicos é uma nova área de pesquisa com somente um reporte que aproveita algumas das propriedades destes líquidos (JARA *et al.*, 2011). A Figura 4 apresenta um esquema simplificado da metodologia de preparo do eletrodo pelo método do líquido iônico.

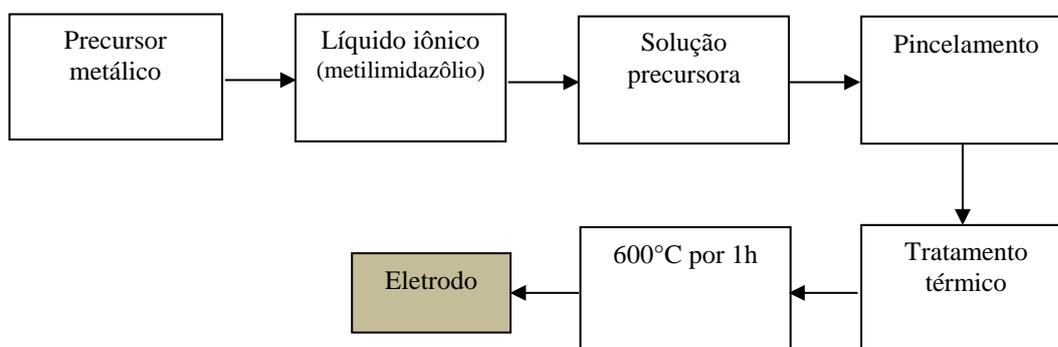


Figura 4: Fluxograma das etapas de preparação da resina pelo método do líquido iônico.

3.5 Caracterização Física e Eletroquímica de ADEs

São várias as técnicas de caracterização física e eletroquímica de eletrodos tipo ADEs, dentre as técnicas mais comuns de caracterização física temos a microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X e a difratometria de raios-X que analisa de forma geral a natureza do recobrimento do eletrodo e a voltametria cíclica que através da interface do eletrodo e o meio eletrolítico procura estabelecerem condições que caracterizem o eletrodo em estudo.

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

SANTOS *et al.* (2006) caracterizaram por microscopia eletrônica de varredura eletrodos tipo ADEs de composição $\text{Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ utilizados em sistemas eletroquímicos para reabilitar efluentes oleosos, e verificou-se que a superfície do eletrodo ficou com aspecto de lama rachada que é típico destes ânodos.

3.5.2 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica difratometria de raios X consiste basicamente na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estão arranados no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. O resultado é difrações construtivas pela estrutura cristalina que gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos,

correspondentes as diferentes estruturas cristalinas presentes nas amostras. Com estas informações, torna-se possível determinar a estrutura cristalina do material estudado, através de comparação com tabelas de padrões que relacionam distância interatômica e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do óxido desejado.

ARIKAWA *et al.* (1998) estudaram por difração de raios X a estrutura das camadas de óxidos de um sistema de eletrodos de composição RuO₂-IrO₂/Ti e os processos de decomposição térmica, e demonstrou que o óxido binário que forma o sistema RuO₂-IrO₂/Ti forma uma solução sólida. WANG *et al.* (2007) caracterizaram por difração de raios X ânodos de composição Ti/CO/SnO₂-Sb₂O₅ utilizadas no tratamento eletroquímico de água residuais de fábrica de papeis.

3.6. Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que fornece informações qualitativas e quantitativas sobre os processos eletroquímicos envolvendo a termodinâmica de processos redox, a transferência de elétrons, reações químicas integradas a processos adsorptivos e a cinética de reações heterogêneas (BARD *et al.*, 2001). Na voltametria cíclica um potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho então temos um potencial inicial (E₀) até um determinado potencial (E_i) onde ocorre a mudança no sentido da varredura. As correntes referentes aos processos anódicos e catódicos são plotadas em função do potencial aplicado (MABBOTT, 1983).

A Figura 5 mostra o padrão típico da excitação do sinal para a técnica de voltametria cíclica. A faixa de variação do potencial aplicado deve ser aquela onde a espécie em análise é eletroativa e o solvente é estável.

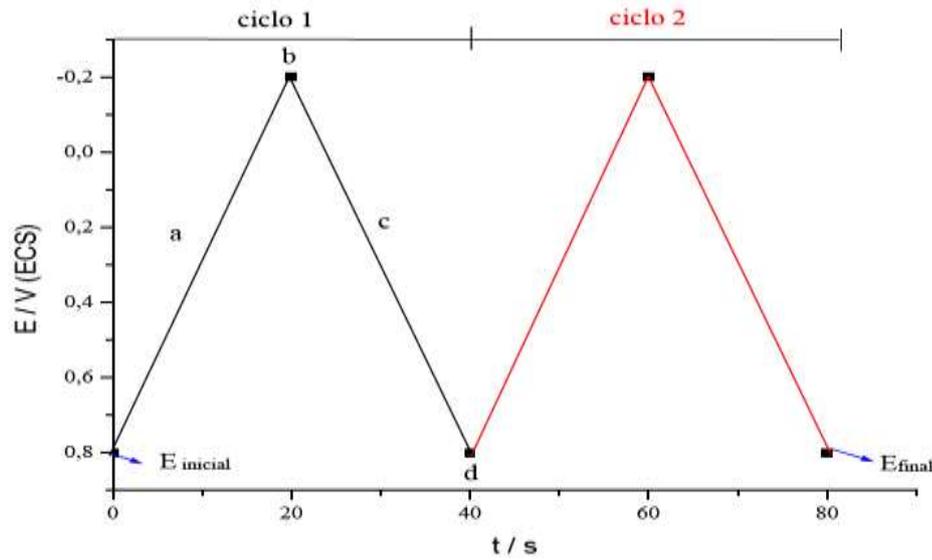


Figura 5: Típica excitação do sinal para voltametria cíclica, potencial na forma de onda triangular.

Um voltamograma cíclico Figura 6 é obtido pela medida de corrente sobre o eletrodo de trabalho (E.T.) durante a variação de potencial (gráfico de corrente em função do potencial). A corrente pode ser considerada como o sinal resultante pelo sinal de excitação do potencial.

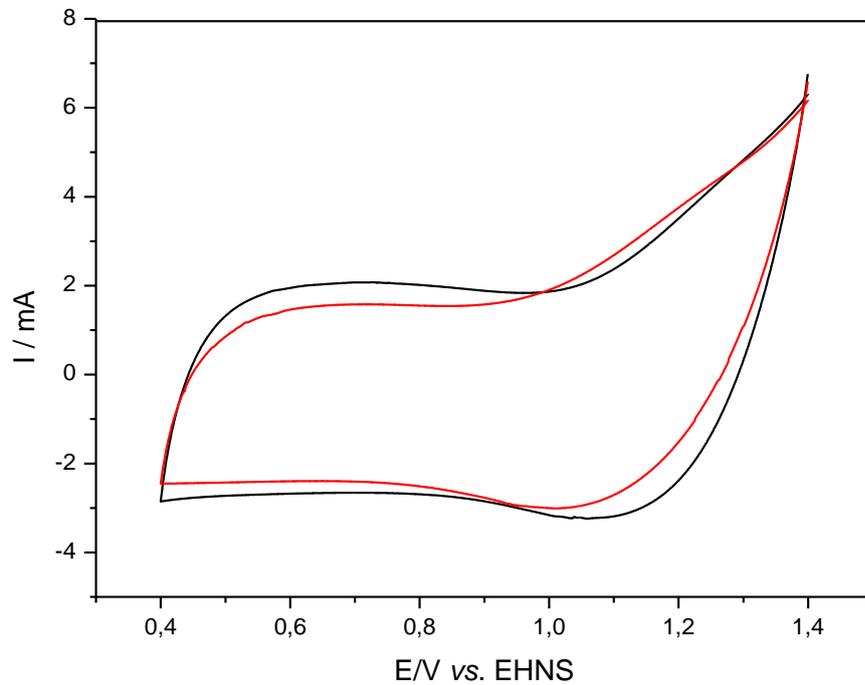


Figura 6: Representação de excitação do sinal para voltametria cíclica.

Segundo BRETT e BRETT (1996) usando a voltametria cíclica, pode-se verificar a reversibilidade de um sistema com relação aos seus parâmetros, como, por exemplo, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, que deve se manter constante com o aumento da velocidade de varredura de potencial. Isso ocorre para processos idealmente reversíveis, pois sabe-se que, como a reversibilidade é uma propriedade mensurável e está sujeita a perturbações no sistema, em altas velocidades de varredura de potencial ele pode se comportar irreversivelmente, ou seja, a transição de um comportamento para outro ocorre a uma velocidade característica, a qual é dependente, principalmente, da constante de velocidade de transferência de carga. Na faixa de velocidade de varredura em que o sistema se apresenta como reversível, os valores de potencial de pico se mantêm constantes.

GARCIA e ROLLEMBERG, (2007) Realizaram um trabalho em que descreveu uma alternativa nova para a determinação de glifosato baseada na voltametria com eletrodo de Cu e sem necessitar de reações prévias. As condições analíticas foram otimizadas visando conseguir uma sensibilidade adequada e os resultados experimentais demonstraram que o método proposto pode ser utilizado na análise de amostras ambientais aliando rapidez, sensibilidade, simplicidade, baixo custo e obedecendo ao conceito de “método limpo”.

3.7 Fatores de Influência no Processo de Oxidação Eletroquímica do Herbicida

Vários fatores tem influência no processo de oxidação dos herbicidas atrazina e simazina, um deles é a densidade de corrente que corresponde à razão entre a corrente aplicada e a superfície do eletrodo de trabalho. Portanto, é possível alterar a densidade de corrente mudando a corrente e/ou a área do eletrodo de trabalho, sendo possível aumentara taxa de produção de radicais hidroxilas responsável pela degradação do orgânico. Portanto, quanto maior a corrente, maior a tendência de se aumentar a taxa de degradação, o que é naturalmente esperado num processo eletroquímico. Um outro fator de extrema importância no processo de oxidação eletroquímica é o efeito do meio, pois é fato que deve-se considerar a influência dos eletrólitos na solução (DUTTA *et al.*, 2001).

3.8 Análises por Espectroscopia de UV-Vis

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer que que é a base matemática para medidas de absorção de radiação para amostras no estado líquido nas regiões ultravioleta visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de

radiação em determinado comprimento de onda, tem-se: $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$, onde **A** é a absorvância, **I₀** é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e **I** é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvância molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo **c** é a concentração da espécie absorvente e **b**, à distância percorrida pelo feixe através da amostra (PERKAMPUS, 1992).

Esta técnica é reconhecida pelas vantagens relacionadas ao seu uso, sendo utilizada principalmente no controle de qualidade na indústria farmacêutica, que exige rapidez e confiabilidade nos resultados (SOARES *et al.*, 2008).

Além disso, possui baixo custo operacional, sendo de fácil utilização e produz resultados de interpretação bastante simples (GALO e COLOMBO, 2009).

TEIXEIRA e CANELA (2007) realizaram uma pesquisa em que foram monitorado os processos de degradação do picloram, foram realizadas análises de carbono orgânico total (COT) e análises por espectrofotometria de absorção no UV-Vis nas soluções antes e durante o experimento. As determinações de COT foram feitas utilizando um aparelho TOC-5000 Shimadzu. A degradação do corante e o do picloram foi monitorada por um espectrofotômetro de UV-visível da Shimadzu (Modelo UV 1601 PC).

3.9 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC - do inglês: *high performance liquid chromatography*) é um tipo de cromatografia que emprega uma fase móvel líquida e uma fase estacionária finamente dividida e que, para ter um fluxo razoável, opera a pressões elevadas, é bastante utilizada para análise de degradação de compostos orgânicos. É uma técnica que se distingue por usar a fase móvel a alta pressão; o uso de pressões elevadas permite uma redução no diâmetro das partículas na fase estacionária, localizada no interior da coluna cromatográfica. Em cromatografia líquida de alta eficiência trabalha-se na faixa dos microlitros (μL).

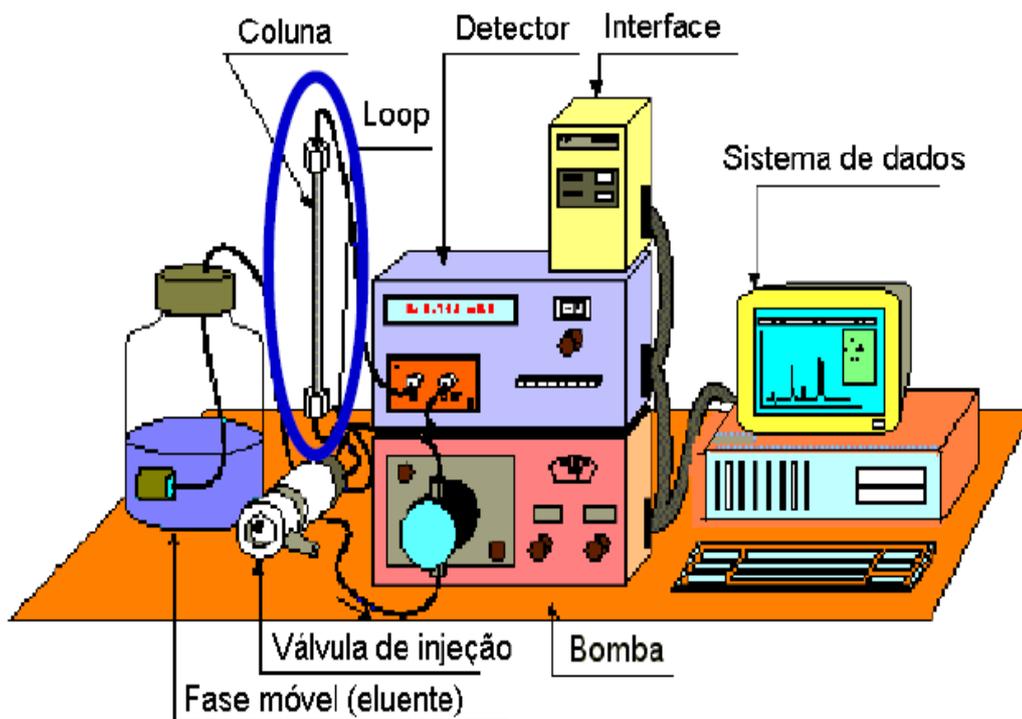


Figura 7: Esquema do funcionamento de um sistema de HPLC.

TROVÓ *et al.* (2005) utilizaram reações foto-fenton (um tipo de POA) para promover a degradação dos herbicidas diuron e tebutiuron realizando experimentos com diferentes fontes de ferro (nitrato férrico e ferrioxalato de potássio) e diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio para avaliar a influência destas variáveis no processo de degradação. Para determinar a oxidação dos compostos orgânicos utilizou-se a técnica de HPLC, utilizando equipamento Varian Pro Star 230 com detector UV-Vis ProStar 310, coluna Phenomenex 5 μ m C-18 (0,25 x 0,0046 m) e para avaliar a mineralização utilizou-se analisador de carbono (TOC-5000A-Shimadzu). Chegou-se a conclusão de que a concentração de peróxido não tem influência significativa no processo, ao contrário da outra variável, que é de fundamental importância, pois houve 100% de degradação dos herbicidas individualmente e em mistura.

ARCHIVIO *et al.* (2007) desenvolveram um procedimento baseado em extração de fase sólida seguida de cromatografia líquida de alta eficiência para extrair e analisar 16 pesticidas amplamente encontrados em águas subterrâneas (aldicarb, atrazina, deisopropilatraxina, carbofuran, dicloran, fenitrothion, iprodiona, linuron, metalaxil, fenmedifan, simazina, vinclozolina e 2,4-D). No sistema cromatográfico utilizou-se uma precoluna SecurityGuard C18 (Phenomenex) de dimensões 4,0mm x 3,0mm, uma coluna Gemine C18 (Phenomenex) de dimensões 250mm x 4,6mm com partículas de tamanho de

5 μ m, detector de conjunto de diodos modelo 996 Photodio de (Waters). O software utilizado foi o Millennium, também da Waters. Utilizou-se como fase móvel uma mistura de acetonitrila com água acidificada com H₃PO₄ (0,1%) (50:50, v:v), fluxo 1mL min⁻¹ e comprimento de onda entre 210 e 400 nm.

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. A síntese dos eletrodos e as medidas eletroquímicas foram realizadas no laboratório de eletroquímica e nanotecnologia (LEN) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes. As análises de difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura com EDS foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

Materiais

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

Tabela 1: Procedência e pureza dos reagentes utilizados nesta tese.

Reagentes	Procedência	Pureza
Cloreto de rutênio (III)	Merck®	99,5%
Cloreto de irídio	Aldrich	99,0%
Cloreto de antimônio	Aldrich	99,0%
Cloreto de cério	Aldrich	98,0%
Cloreto de estanho	Synth	98,0%
Etilenoglicol	Vetec	99,5%
Ácido cítrico	Synth	99,5%
Ácido clorídrico	Synth	38,0%
Ácido oxálico	Vetec	99,5%
Acetonitrila	Vetec	99,5%
Cloreto de sódio	Vetec	99,5%
Ácido acético glacial	Merck®	P.A. 99,8 %
Ácido sulfúrico	Merck®	Suprapuro 96,0 %
Álcool isopropílico	Vetec	P.A. 99,5 %
Atrazina	Aldrich	99,9%
Simasina	Aldrich	99,9%

Toda a água utilizada nos experimentos e lavagens foi água ultrapura, purificada por um sistema Milli-Q.

Adicionalmente foram utilizados:

Forno elétrico JUNG modelo 0912 com controlador N1200, forno elétrico EDG 3P-S 3000; forno elétrico EDG 3P-S 1800 com controle de temperatura, tempo e velocidade de aquecimento, com facilidades de entrada e saída de gases utilizados no processo de calcinação no preparo dos eletrodos e potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT para a realização dos experimentos eletroquímicos (voltametria cíclica e eletrólises).

Metodologia

4.1 Tratamento Químico do Suporte de Titânio

O pré-tratamento ou tratamento químico do suporte de titânio é parte fundamental no processo de preparo dos eletrodos binários tipo ADEs, pois a solução precursora que vai recobrir o substrato de titânio necessita de uma superfície que facilite a aderência da camada sem contar que o titânio metálico apresenta, superficialmente, uma camada de óxidos/hidróxidos de titânio que é isolante e, portanto deve ser removida. Assim, o suporte de titânio foi tratado da seguinte maneira:

- 1) A placa de titânio, Figura 8 foi lixada com lixa 360 e em seguida com lixa 400, pois foram as que melhor se adequaram ao preparo do eletrodo.
- 2) Foi lavada com água ultrapura.
- 3) Foi desengordurada com isopropanol, seguido de lavagem com água ultrapura.
- 4) Foi realizado um ataque químico em solução de HCl a 20% em ebulição por 15 minutos conforme ilustração da Figura 8A, seguido de lavagem com abundante água ultrapura.
- 5) Foi realizado um ataque químico em solução de ácido oxálico a 10% em ebulição por 20 minutos conforme ilustração da Figura 8B, seguido de lavagem com água ultrapura.
- 6) Deixou-se o suporte de titânio ficar secando, finalizando assim toda a etapa de tratamento químico.

A Figura 8 apresenta uma ilustração do formato e medidas do suporte de titânio utilizado no preparo dos eletrodos binários tipo ADEs, observe-se que o suporte tem área aproximada de 4cm^2 (frente e verso), entretanto só a área de aproximadamente 2cm^2 é utilizada no sistema eletroquímico.

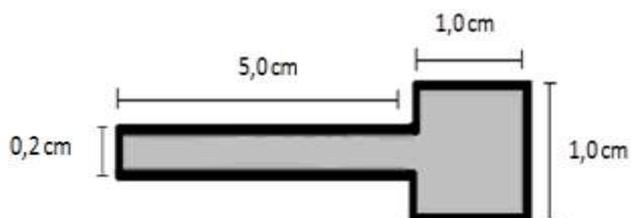


Figura 8: Ilustração da placa de titânio utilizada no preparo de eletrodos e suas respectivas medidas



Figura9: Ilustração do ataque químico em solução de 20% de HCl (A) e em solução de 10% de ácido oxálico (B).

4.2 Preparo das Soluções Precursoras

4.2.1 Método do líquido iônico

A solução precursora para o método do líquido iônico foi preparada pela dissolução dos sais precursores ($\text{RuCl}_3\text{-IrCl}_3$), ($\text{RuCl}_3\text{-SnCl}_2$), ($\text{RuCl}_3\text{-CeCl}_3$), ($\text{RuCl}_3\text{-Ti}_4(\text{OCH}_3)_{16}$) e ($\text{RuCl}_3\text{-Sb}_2\text{Cl}_5$) no líquido iônico hidrogenossulfato de metilimidazólio em concentração $0,1\text{ mol L}^{-1}$. A preparação da solução precursora é muito mais simples e rápida do que a preparada pelo método Pechini, pois apenas os precursores metálicos são dissolvidos no líquido iônico numa temperatura fixa. Isto reflete diretamente no tempo de preparo dos eletrodos.

4.2.2 Método Pechini

A solução precursora para o método Pechini foi preparada usando a combinação do ($\text{RuCl}_3\text{-IrCl}_3$), ($\text{RuCl}_3\text{-SnCl}_2$), ($\text{RuCl}_3\text{-CeCl}_3$), ($\text{RuCl}_3\text{-Ti}_4(\text{OCH}_3)_{16}$) e ($\text{RuCl}_3\text{-Sb}_2\text{Cl}_5$), da seguinte forma: RuCl_3 + demais precursores + etilenoglicol (EG) e ácido cítrico (AC). A relação molar (RuCl_3 + demais precursores):AC:EG foi 1:3:10. O etileno glicol foi aquecido a $60\text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente foi adicionado o ácido cítrico no etileno glicol a $60\text{ }^\circ\text{C}$ no ultrassom até dissolução e depois a mistura foi aquecida até $90\text{ }^\circ\text{C}$ para adicionar o RuCl_3 combinado com IrCl_3 , SnCl_2 , CeCl_3 ou Sb_2O_5 até a dissolução, este procedimento leva aproximadamente 50 minutos

4.3 Preparo dos Eletrodos Binários

Todos os eletrodos foram preparados no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia do Instituto de Tecnologia e Pesquisas da Universidade Tiradentes – Sergipe.

4.3.1 Método do líquido iônico e Método Pechini

Método do líquido iônico

O suporte de titânio foi pesado para a determinação da sua massa inicial e a seguir foi aplicada a solução do precursor por pincelamento. O eletrodo então foi transferido para o forno e tratado a uma temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos com rampa de aquecimento de

5°C por minuto, este procedimento foi repetido aproximadamente cinco vezes ou até alcançar a massa de 1,20 mg cm⁻², aproximadamente. Os materiais foram calcinados em atmosfera de ar.

É importante ressaltar que a diferença dos métodos Pechini e do método do líquido iônico é que nesta última é utilizada diretamente a temperatura final de calcinação, evitando assim o uso de diferentes temperaturas intermediárias usadas nos outros métodos (130 °C por 30 minutos, 250 °C por 10 minutos e 450 °C por 5 min) otimizando assim o processo de preparo do eletrodo. Adicionalmente, eletrodos com diversas etapas de recobrimento foram preparados com os diversos métodos estudados com a finalidade de estudar a influência do número de camadas depositadas na eficiência na degradação de herbicidas triazínicos.

Método Pechini

O suporte de titânio foi pesado para a determinação da sua massa inicial e a seguir foi aplicada a solução do precursor por pincelamento. O eletrodo então foi transferido para o forno e tratado inicialmente a uma temperatura de 130°C por 30 minutos, posteriormente a 250°C por 10 minutos (aderência da camada). Finalmente calcinamos a 450°C por 5 minutos para a eliminação de todos os materiais orgânicos e formação do óxido metálico. Este procedimento foi repetido aproximadamente cinco vezes até que a massa de 1,20mgcm⁻² aproximadamente fosse alcançada. Uma calcinação final de uma hora a 400°C com rampa de aquecimento de 5°C por minuto completou o processo. Todos os materiais foram calcinados em atmosfera de ar.

4.4 Caracterização Física dos Eletrodos

Para a caracterização física dos eletrodos obtidos foi realizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe onde foram utilizadas as técnicas microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva e difratometria de raios X, onde investigamos a morfologia e a estrutura cristalográfica do recobrimento do eletrodo, bem como quantificamos elementos presentes nos eletrodos obtidos.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com EDS

As análises de MEV e EDS foram realizadas em um MEVJEOL/ JSM-6510LV com aumento de 200×, 2000× e 5000× no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

4.4.2 Difratomia de Raios X

As análises de DRX foram realizadas usando um difratômetro RIGAKU RINT 2000/PC (Figura 10). As análises foram realizadas com intervalo de varredura de 2θ entre 20° e 80° . A análise teve como objetivo a identificação dos tipos de óxidos formados na superfície dos eletrodos binários preparados pelos dois métodos propostos.



Figura 10: Difrátômetro RIGAKU RINT 2000/PC localizado no Departamento de Física da UFS-SE.

4.5 Caracterizações Eletroquímicas dos Eletrodos

A caracterização eletroquímica dos eletrodos obtidos bem como as eletrólises realizadas foi executada no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia do Instituto de Tecnologia e Pesquisas da Universidade Tiradentes; a Figura 11 mostra um Potenciostato Autolab PGSTAT equipamento utilizado nas caracterizações e nas eletrólises. Para os estudos foi montado um sistema eletroquímico composto de um eletrodo de referência de hidrogênio na mesma solução (EHMS), um contra eletrodo de platina com área de $1,2 \text{ cm}^2$ e um eletrodo de trabalho tipo ADEs todos inseridos em uma cela eletroquímica no meio eletrolítico NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ conforme Figura 12.



Figura 11: Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT do Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia/ITP-UNIT

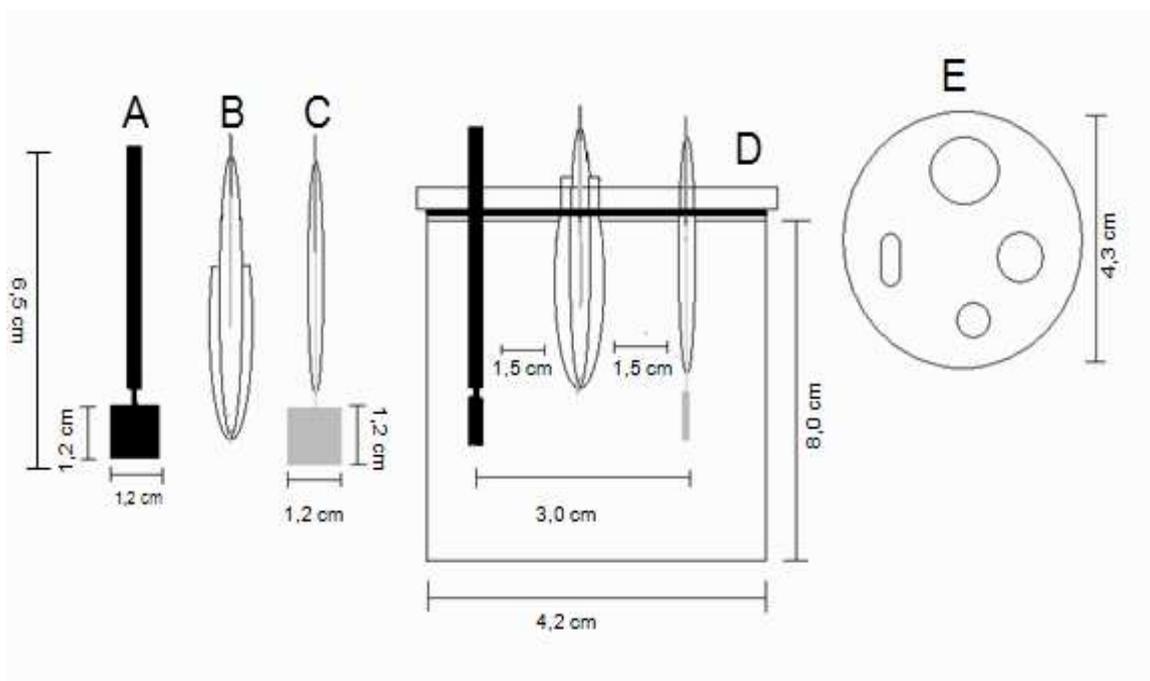


Figura 12:Esquema de montagem do sistema eletroquímico com seus eletrodos e suas respectivas medidas. Eletrodo de trabalho (A), eletrodo de referência (B), contra eletrodo (C), cela eletroquímica (D) e tampa da cela eletroquímica com orifícios para entrada dos eletrodos (E).

4.5.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi utilizada para determinar o comportamento eletroquímico dos eletrodos na ausência e na presença do pesticida, determinar os potenciais de oxidação desta espécie, bem como analisar a estabilidade eletroquímica do eletrodo e sua área eletroativa. Foram aplicados os potenciais inicial e final de 0,4 a 1,4 V e uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . O ciclo levado em consideração para análise da medida eletroquímica foi o ciclo de número 2.

4.6 Eletrólises

Durante as eletrólises foram eletrolisados 40 ml de solução e cada eletrólise teve uma duração de 120 minutos. O meio eletrolítico utilizado foi o $\text{NaCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e a solução eletrolítica mantida sob agitação constante. Para os estudos de degradação da atrazina e simasina foram utilizadas uma concentração inicial de pesticida de 10ppm, dissolvidas no eletrólito suporte. As eletrólises foram realizadas usando diferentes densidades de corrente anódica ($10, 20$ e 35 mA cm^{-2}), que dependeram dos potenciais de oxidação observados previamente nas voltametrias cíclicas, com o objetivo de analisar a degradação do pesticida

com as diferentes densidades de correntes e também de comparar a eficiência dos ânodos dimensionalmente estáveis preparados pelos diferentes métodos.

4.7 Técnicas para Análise de Degradação de Compostos Orgânicos

4.7.1 Análise por UV-Vis

A análise de degradação do pesticida atrazina foi realizada utilizando análise por espectroscopia de UV-Vis e demanda química de oxigênio (DQO) num espectrofotômetro DR-500 Hach localizado na Universidade Tiradentes. A degradação do pesticida atrazina foi observada em função da concentração do mesmo após as eletrólises realizadas, estabelecendo uma relação de proporcionalidade entre a concentração do atrazina e a absorbância medida por UV-Vis.

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

4.7.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises foram realizadas por um cromatógrafo CLAE da VARIAN ProStar modelo 210 com detector DAD modelo 335. Foi utilizado como fase estacionária a coluna C18 (marca Phenomenex) com diâmetro da partícula igual a 5µm e dimensões iguais a 250 × 4,6 mm. Acetonitrila (Vetec) e água ultrapura (Milli-Q) foram utilizadas como fases móveis.



Figura 13: Cromatógrafo líquido do LPA/ITP onde foram realizadas as análises de degradação do herbicida atrazina.

4.7.3 Análises de carbono orgânico total - TOC

Com objetivo de determinar a remoção de carbono orgânico das amostras após as eletrólises realizadas, foram realizadas análises de TOC no Laboratório Tratamento Resíduos e Efluentes – LTRE/ITP/UNIT, num equipamento TOC-L SHIMADZU, modelo CPN.

Foram analisadas amostras dos herbicidas atrazina e simasina, numa concentração da atrazina inicial de 100ppm onde foram coletadas 3 amostras durante cada eletrolise realizada.



Figura 14: TOC-L SHIMADZU, modelo CPN do Laboratório Tratamento Resíduos e Efluentes – LTRE/ITP/UNIT

4.7.4 Análises de DQO

A medida de DQO foi realizada com a metodologia- padrão que consiste em digestão da amostra sob refluxo fechado e posterior detecção espectrofométrica. Utilizou-se solução de atrazina proveniente do final de eletrólise de 2h. Inicialmente foram transferidos 2mL de solução para tubos de vidro, a seguir foi adicionado 1,0 mL de solução de dicromato de potássio 1,0 % (m/v) e sulfato de mercúrio em ácido sulfúrico concentrado.

Após completa homogeneização, a digestão da amostra foi executada aquecendo a amostra a 150° C, durante um intervalo de tempo de 2h. Findo o período de digestão e após resfriamento à temperatura ambiente, foram efetuadas as leituras de absorbância a 221 nm.

Os experimentos descritos acima foram efetuados para o branco e para as soluções de atrazina em duplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Tratamento Químico do Suporte de Titânio

A Figura 15 apresenta micrografias de MEV da superfície do suporte de titânio (substrato) utilizado no preparo dos ADEs binários com ampliação de 200× (A1 e A2), 1000× (B1 e B2) e 5000× (C1 e C2). Foi observado que antes do tratamento químico a superfície do titânio se mostra pouco rugosa e bastante heterogênea conforme Figura A1, B1 e C1, por outro lado, logo após o tratamento químico Figura A2, B2 e C2 foram constatada que a estrutura superficial do suporte de titânio ficou bem mais rugosa e porosa fato este que foi comprovado também nas análises de AFM (Figura 27B), facilitando assim a aderência da camada do filme que será depositado, e conseqüentemente, aumentando a área superficial do eletrodo e favorecendo no processo de deposição do filme maior área eletroativa do eletrodo, conforme apresentado posteriormente nas técnicas de caracterização eletroquímicas. O tratamento do suporte de titânio é parte fundamental no processo de preparo dos ânodos dimensionalmente estáveis, já que o substrato de titânio inicialmente se apresenta em condições inadequadas para a deposição dos óxidos de interesse.

Por outro lado a Figura 16A mostram análises de MEV com EDS, do substrato de titânio antes e após o tratamento químico, e confirmam que antes do tratamento químico do substrato de titânio, vários componentes se apresentam na superfície e muitos deles em quantidades significativas, conforme Tabela 2. Os espectros de EDS relativos ao ponto A do substrato de titânio revelam alguns destes componentes segundo Figura 16A. A Figura 16B mostra o espectro referente ao ponto B e referente ao substrato de titânio após o tratamento químico, nela pode ser observado que boa partes dos componentes foram removidos ficando basicamente o titânio em sua maior parte 99,66% conforme Tabela 2, fato este de extrema importância já que impurezas no substrato de titânio pode influenciar de forma negativa no processo de preparo dos eletrodos.

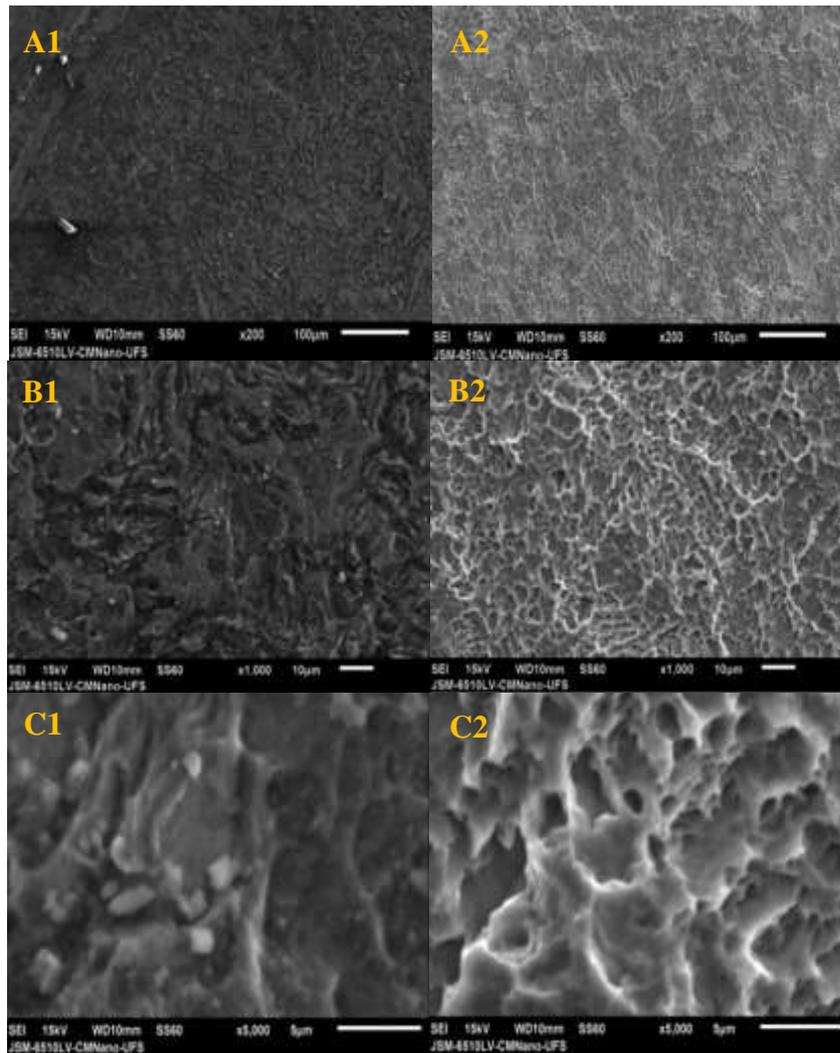


Figura 15: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do substrato de titânio utilizado no preparo dos eletrodos com ampliação de 200× (A1 e A2), 1000× (B1 e B2) e 5000× (C1 e C2). A1, B1 e C1 correspondem às microscopias antes do tratamento químico e A2, B2 e C2 após o tratamento químico.

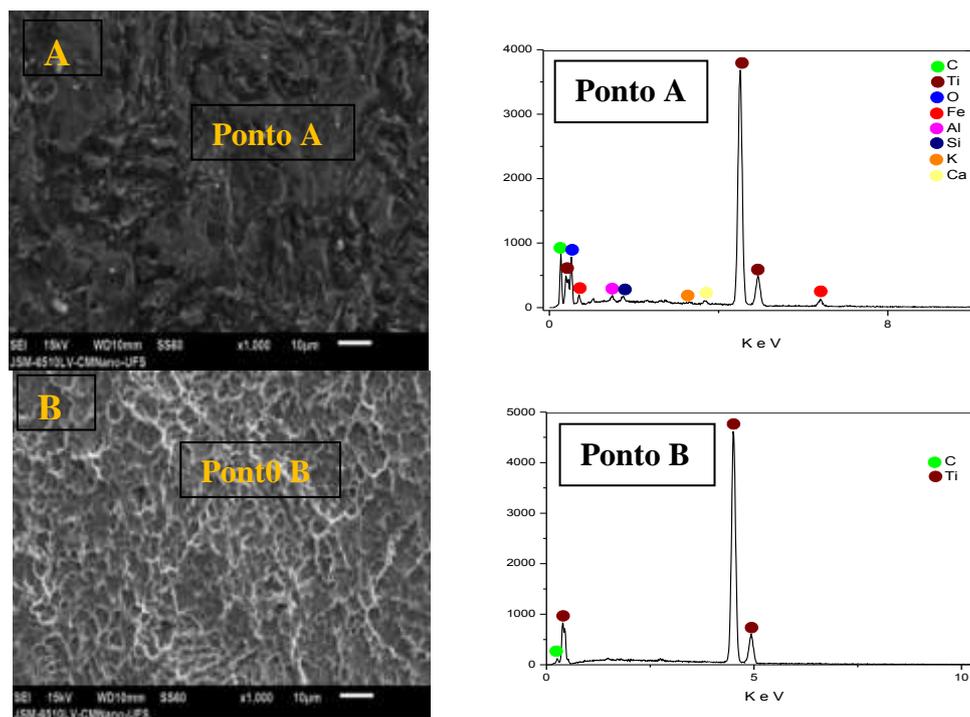


Figura 16: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com espectros de análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do substrato de titânio utilizado no preparo dos eletrodos com ampliação de 1000×. A análise de EDS do Ponto **A** corresponde ao substrato antes do tratamento químico e o ponto **B** após o tratamento químico.

Tabela 2: Comparação da análise semiquantitativa obtida por EDS dos compostos presentes no suporte de titânio antes do tratamento químico e após o tratamento químico.

ELEMENTOS	ANTES DO TRATAMENTO (%)	APÓS O TRATAMENTO (%)
C	5,11	0,34
Ti	72,85	99,66
O	16,10	0
Al	0,58	0
Si	0,56	0
K	0,18	0
Ca	0,44	0
Fe	2,44	0

Estudo do ganho de massa dos eletrodos preparados pelos métodos Líquido iônico e Pechini na composição 50:50 fixado na sexta camada e 80:20 fixado na quarta camada.

As Figuras 17,18, 19 e 20 mostram o comparativo, em percentual, do ganho das massas dos eletrodos de composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)\text{-(Sb}_2\text{O}_5)$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)\text{-(IrO}_2)$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)\text{-(CeO}_2)$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)\text{-(SnO}_2)$ com composição molar 50:50 (Figuras 17 e 18) e 80:20 (Figuras 19 e 20) preparados pelos métodos LI e Pechini respectivamente. Nota-se que para os eletrodos de composição molar 50:50, as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ para os métodos LI e Pechini respectivamente foram as que apresentaram maior ganho de massa conforme Figuras 17 e 18, considerando uma medida realizada na sexta camada de recobrimento. Foi observado na Figura 17 e 18 maior formação de depósitos no substrato de titânio para as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$, se comparado com as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ fato este que implica num maior recobrimento do substrato e apresenta inicialmente as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ como promissoras e adequadas à metodologia de preparo dos ânodos dimensionalmente estáveis. A boa capacidade de dissolução dos precursores metálicos está associada às metodologias de preparo dos eletrodos e o bom desempenho das combinações binárias de alguns precursores metálicos.

Da mesma forma procedente para os eletrodos de composição molar 50:50 as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$, também obtiveram melhores resultados em termos de ganho de massa, do que as demais composições, contribuindo assim para um bom recobrimento do eletrodo e influenciando diretamente na eficiência do mesmo, a maior proporção de óxido de rutênio na mistura binária agregou maior ganho de massa, devido a boa aderência do filme que é consequência da boa dissolução do cloreto de rutênio no preparo da solução precursora, independente da metodologia utilizada nesta pesquisa. A proporção 80:20 para as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ preparadas por ambos os métodos foram as que apresentaram melhores resultados de degradação do orgânico, conforme comprovado nas análises de UV-vis visto posteriormente.

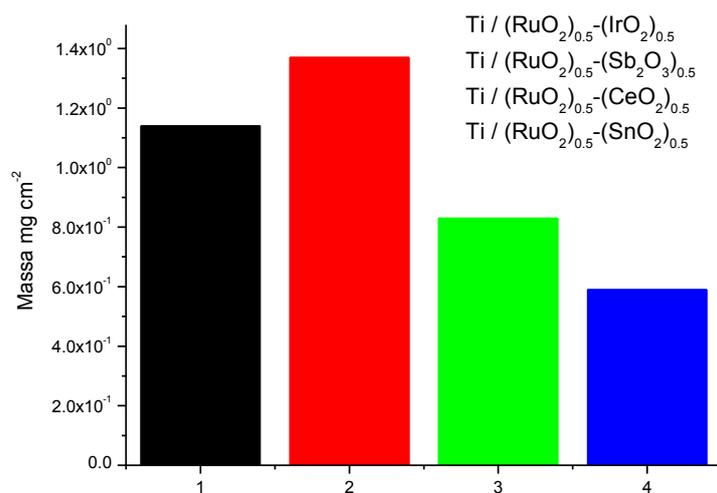


Figura 17: Comparativo do rendimento no ganho de massa em mg cm⁻² de eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.5}-(Sb₂O₅)_{0.5} (1), Ti/(RuO₂)_{0.5}-(IrO₂)_{0.5} (2), Ti/(RuO₂)_{0.5}-(CeO₂)_{0.5} (3) e Ti/(RuO₂)_{0.5}-(SnO₂)_{0.5} (4), após todo o processo de calcinação com a mesma quantidade de camadas de recobrimento e preparados pelo método do líquido iônico.

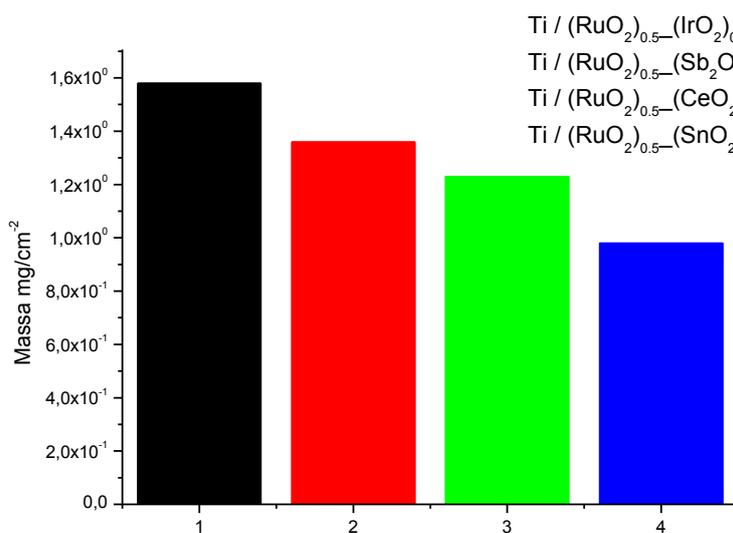


Figura 18: Comparativo do rendimento no ganho de massa em mg cm⁻² de eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.5}-(Sb₂O₅)_{0.5} (1), Ti/(RuO₂)_{0.5}-(IrO₂)_{0.5} (2), Ti/(RuO₂)_{0.5}-(CeO₂)_{0.5} (3) e Ti/(RuO₂)_{0.5}-(SnO₂)_{0.5} (4), após todo o processo de calcinação com a mesma quantidade de camadas de recobrimento e preparados pelo método Pechini.

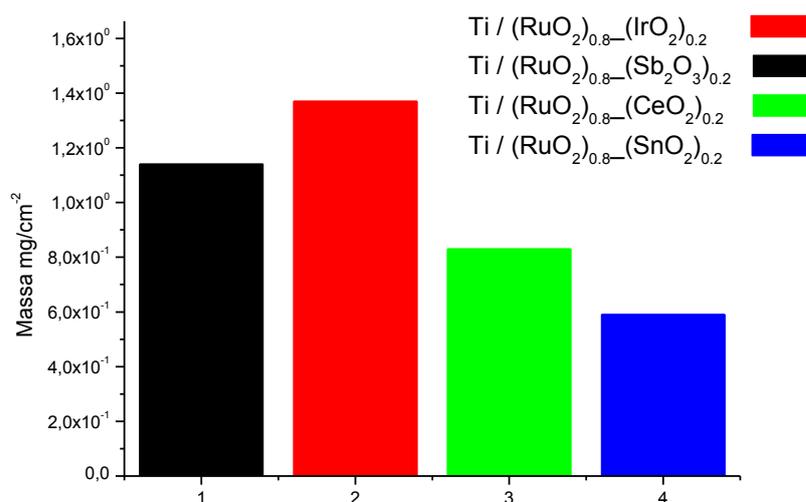


Figura 19: Comparativo do rendimento no ganho de massa em mg cm⁻² de eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2} (1), Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2} (2), Ti/(RuO₂)_{0.8}-(CeO₂)_{0.2} (3) e Ti/(RuO₂)_{0.8}-(SnO₂)_{0.2} (4), após todo o processo de calcinação com a mesma quantidade de camadas de recobrimento e preparados pelo método do líquido iônico.

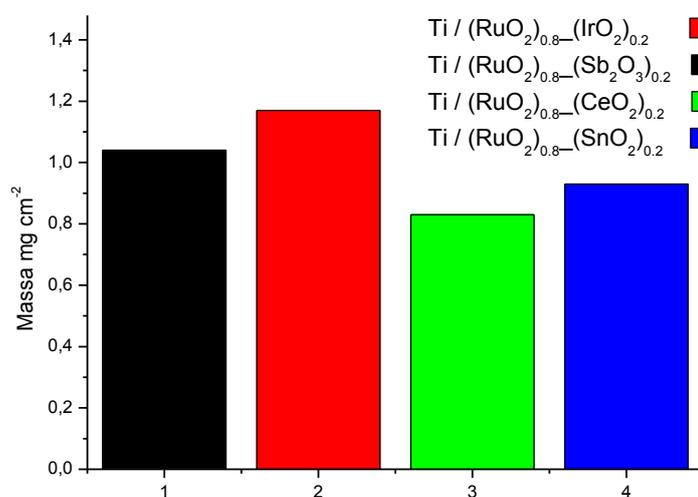


Figura 20: Comparativo do rendimento no ganho de massa em mg cm⁻² de eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2} (1), Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2} (2), Ti/(RuO₂)_{0.8}-(CeO₂)_{0.2} (3) e Ti/(RuO₂)_{0.8}-(SnO₂)_{0.2} (4), após todo o processo de calcinação com a mesma quantidade de camadas de recobrimento e preparados pelo método Pechini.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Método do líquido iônico composição 50:50

Na Figura 21 e 22, se observam as micrografias dos eletrodos preparados pelo método do líquido iônico de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) com uma temperatura de calcinação de 600 °C e com 6 camadas de recobrimento. A ampliação utilizada foi de 500× e 2000×, Figura 21 e Figura 22, respectivamente. Foi observado nestas micrografias que os filmes de óxidos apresentam uma morfologia aparentemente compacta e homogênea, com micro rachaduras discretas e inúmeros grãos.

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

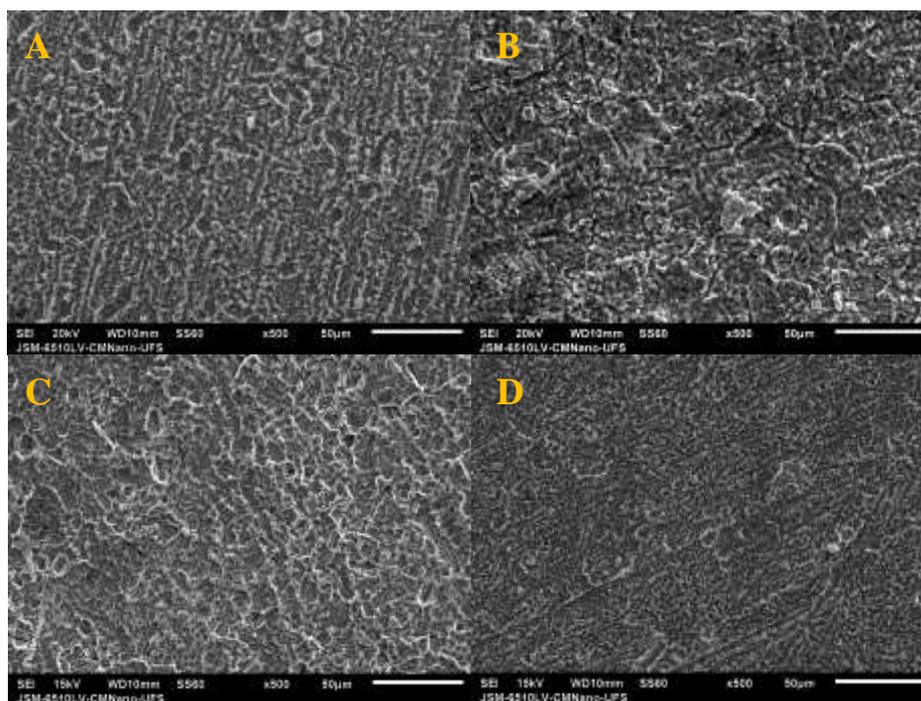


Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) com aumento de 500× preparados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 600 °C e com 6 camadas de recobrimento.

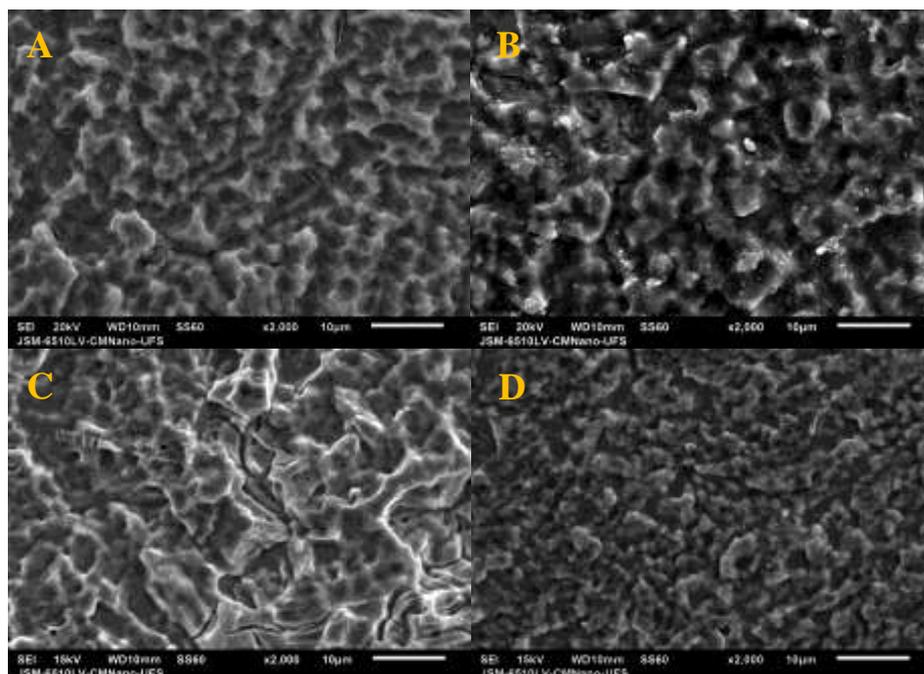


Figura 22: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) com aumento de $2000\times$ preparados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

As análises de EDS foram feitas para determinar semi-quantitativamente a composição química dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) preparados pelos métodos do líquido iônico (Figura 23).

Os resultados de EDS mostram que os elementos químicos esperados em cada composição para este método de preparo se encontram presentes nos eletrodos (Tabela 4).

Nos eletrodos obtidos pelo método do líquido iônico (Figura 23) a morfologia do eletrodo se mostra com muitas rachaduras, porém, distribuídas de maneira homogênea isso sugere que a distribuição dos óxidos binários no filme é relativamente à mesma independente da região do eletrodo.

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

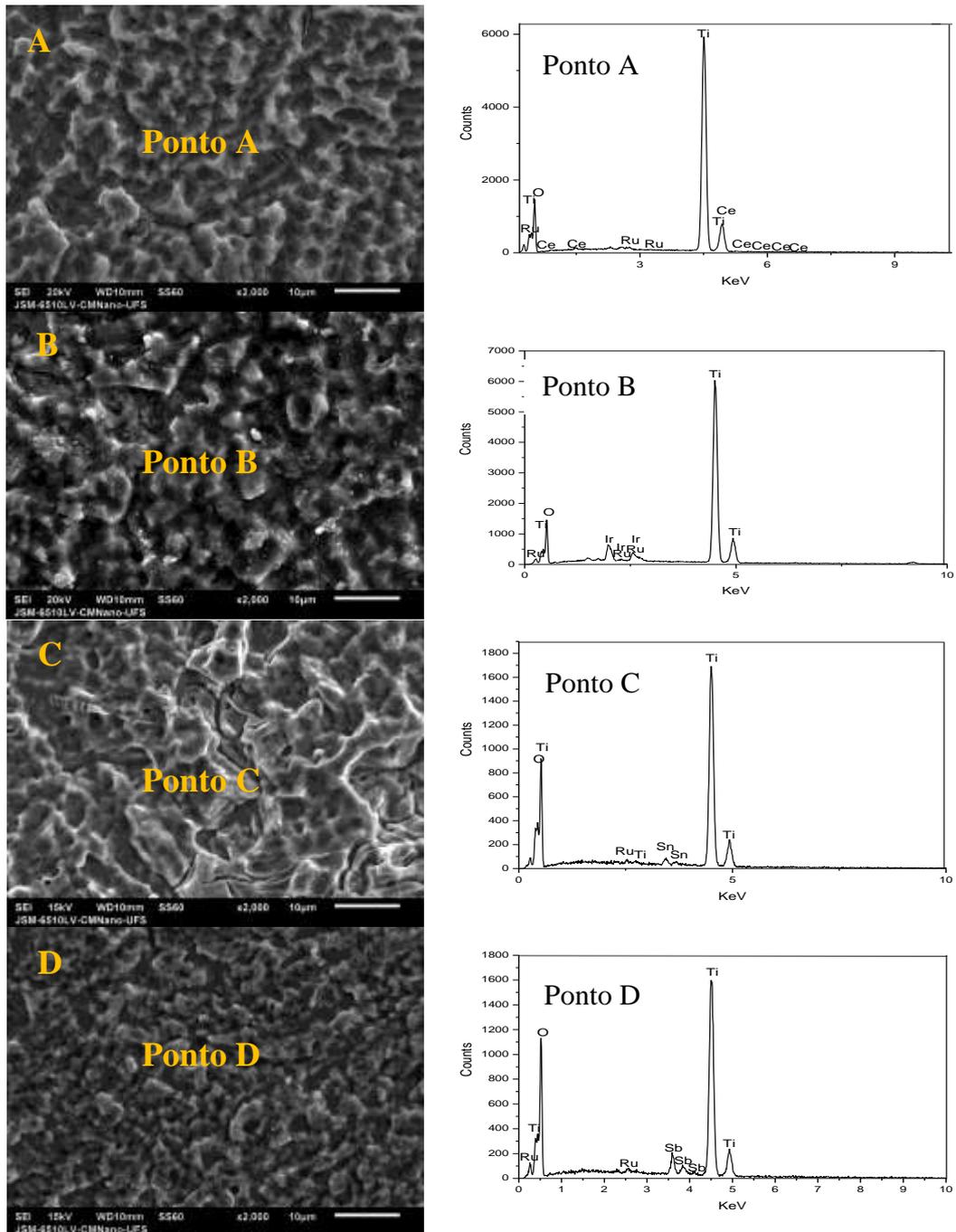


Figura 23: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com espectros de espectroscopia de energia dispersiva de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (D) com aumento de 2000 \times preparados pelo método do líquido iônico com temperatura de calcinação de 600 °C.

Tabela 3: Comparação da análise semiquantitativa obtida por EDS dos compostos presentes nos eletrodos preparados pelo método do líquido iônico com suas respectivas composições atômicas.

ELEMENTOS	COMPOSIÇÃO DO ELETRODO (%)			
	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(CeO ₂) _{0,5}	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(IrO ₂) _{0,5}	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(SnO ₂) _{0,5}	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(Sb ₂ O ₅) _{0,5}
Ti	63,94	59,30	62,95	55,31
O	34,66	30,70	33,54	34,22
Ru	0,68	3,77	0,63	0,93
Ir		6,32		
Sb				9,54
Sn			2,87	
Ce	0,49			

Foi observado na Tabela 3 que os eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0,5}-(CeO₂)_{0,5} e Ti/(RuO₂)_{0,5}-(SnO₂)_{0,5} preparados pelo método do líquido iônico tiveram o maior percentual de titânio, segundo análises de EDS, o que comprova menor recobrimento dos filmes se comparados aos eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0,5}-(Sb₂O₅)_{0,5} e Ti/(RuO₂)_{0,5}-(IrO₂)_{0,5}. Neste sentido observa-se que nos eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0,5}-(Sb₂O₅)_{0,5} e Ti/(RuO₂)_{0,5}-(IrO₂)_{0,5} se depositou uma maior quantidade de óxidos metálicos da mistura binária preparada pelo método do líquido iônico.

Método Pechini, composição molar 50:50

Na Figura 24, se observam as micrografias dos eletrodos preparados pelo método Pechini de composição Ti/(RuO₂)_{0,5}-(IrO₂)_{0,5} (A), Ti/(RuO₂)_{0,5}-(Sb₂O₅)_{0,5} (B), Ti/(RuO₂)_{0,5}-(CeO₂)_{0,5} (C) Ti/(RuO₂)_{0,5}-(SnO₂)_{0,5} (D) com aumento de 2000×. Estes eletrodos foram sintetizados usando uma temperatura de calcinação de 400°C e com 6 camadas de recobrimento. Foi observado nas micrografias que os filmes de óxidos apresentam uma morfologia aparentemente compacta e bastante homogênea, com micro-rachaduras discretas formadas no processo de calcinação e inúmeros grãos no aspecto morfológico devido à metodologia utilizada. As micro-rachaduras discretas ou trincas são uma característica de regiões de maior densidade de metais (SILVA *et al.*, 1997). Entretanto para as composições Ti/(RuO₂)_{0,5}-(CeO₂)_{0,5} e Ti/(RuO₂)_{0,5}-(SnO₂)_{0,5} as micrografias apresentam uma morfologia com pouca adesão do filme (Imagem C e D) influenciando diretamente na estabilidade mecânica do ânodo dimensionalmente estável tendo como consequência a redução na

eficiência do mesmo, fato que também foi comprovado nas análises de espectroscopia de energia dispersiva (Ver Figura 25) em que mesmo constatando a presença dos elementos formadores dos metais de interesse, podemos verificar que a quantificação de titânio referente ao substrato mostra a pouca adesão do filme, principalmente para as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (ver Tabela 4).

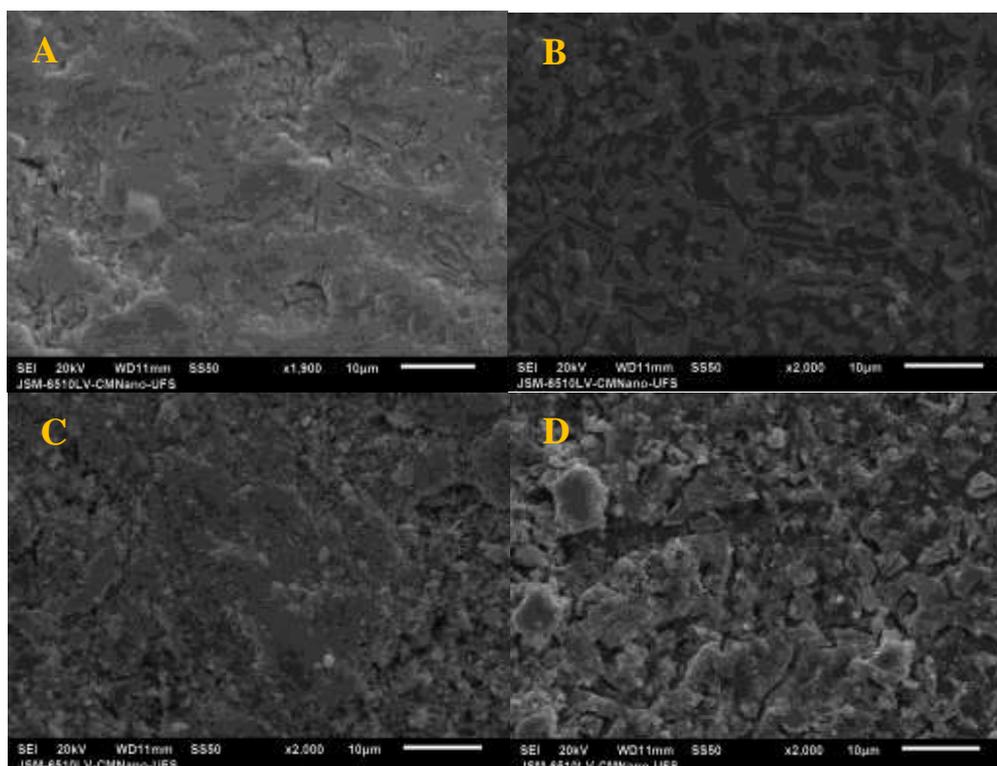


Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (D) com aumento de 2000× preparados pelo método Pechini com temperatura de calcinação de 400°C.

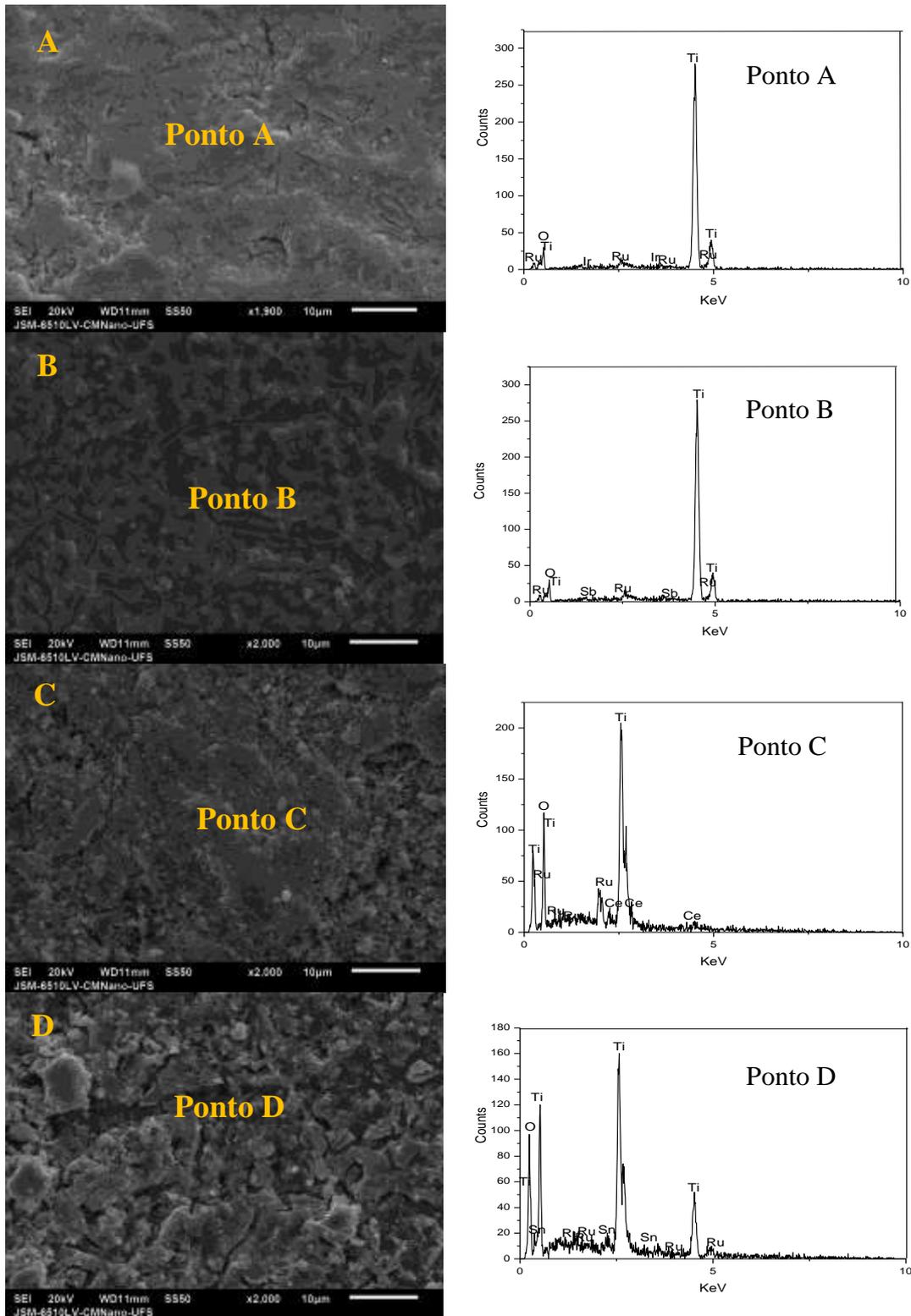


Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com espectros de espectroscopia de energia dispersiva de eletrodos com composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (C) $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (D) com aumento de $2000\times$ preparados pelo método Pechini com temperatura de calcinação de $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4: Comparação da análise semiquantitativa obtida por EDS dos compostos presentes nos eletrodos preparados pelo método Pechini com suas respectivas composições atômicas.

ELEMENTOS	COMPOSIÇÃO DO ELETRODO (%)			
	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(CeO ₂) _{0,5}	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(IrO ₂) _{0,5}	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(SnO ₂) _{0,5}	Ti/(RuO ₂) _{0,5} -(Sb ₂ O ₅) _{0,5}
Ti	56,91	46,40	82,95	51,22
O	32,17	40,60	13,54	38,31
Ru	0,50	3,47	0,58	0,84
Ir		6,62		
Sb				10,53
Sn			3,82	
Ce	0,67			

Método LI, composição molar 80:20

Para as micrografias obtidas com aumento de 1000× dos eletrodos preparados pelo método LI (Figura 26) de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (D), sintetizados usando temperatura de calcinação de 600 °C e com 4 camadas de recobrimento, foi obtida uma resposta semelhante em termos de recobrimento, se comparado com as imagens do método Pechini (Figura 27). Micro-rachaduras discretas e inúmeros grãos também estão presentes nos filmes comprovando regiões de alta densidade de metais, dentre todos os resultados das análises de MEV sobre o recobrimento do eletrodo, estes apresentados na Figura 26 e 27 foram os que apresentaram melhor morfologia no aspecto recobrimento destacando os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B) como melhores resultados em termos de recobrimento dentre eles . Foram realizadas análises de MEV com ampliação de 1000 e 2000× (ver Figura 26 e 27).

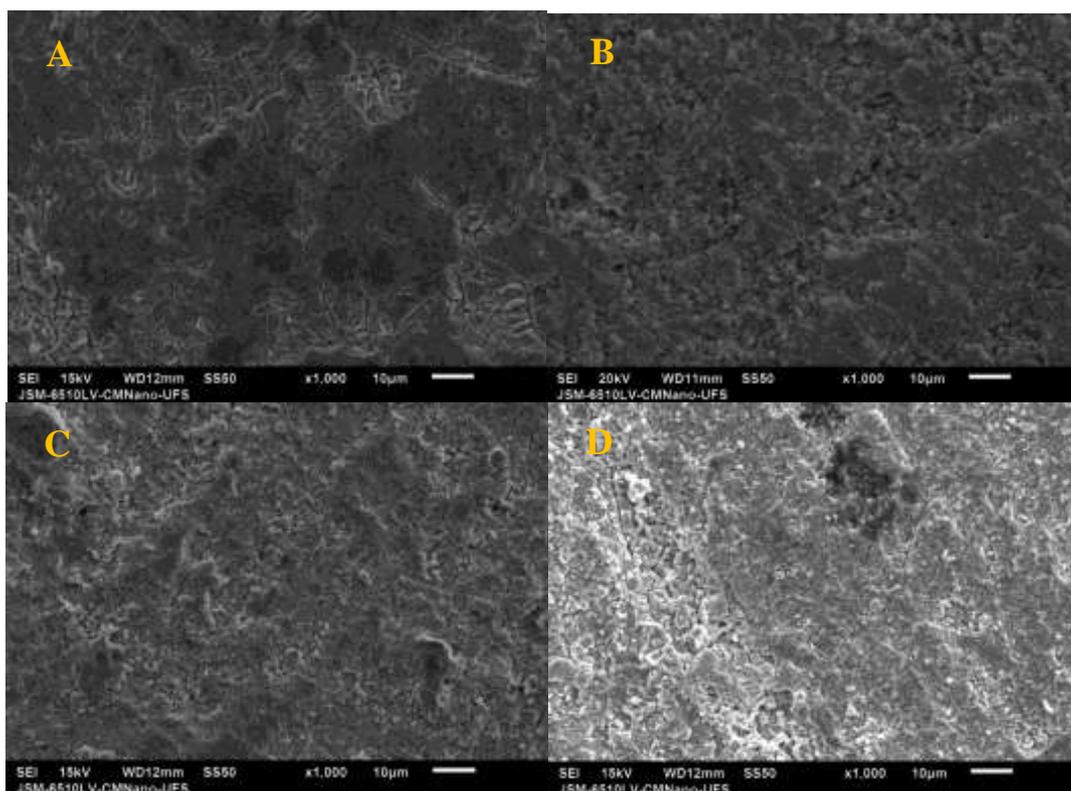


Figura 26: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (D) com aumento de 1000× preparados pelo método LI com temperatura de calcinação de 600°C.

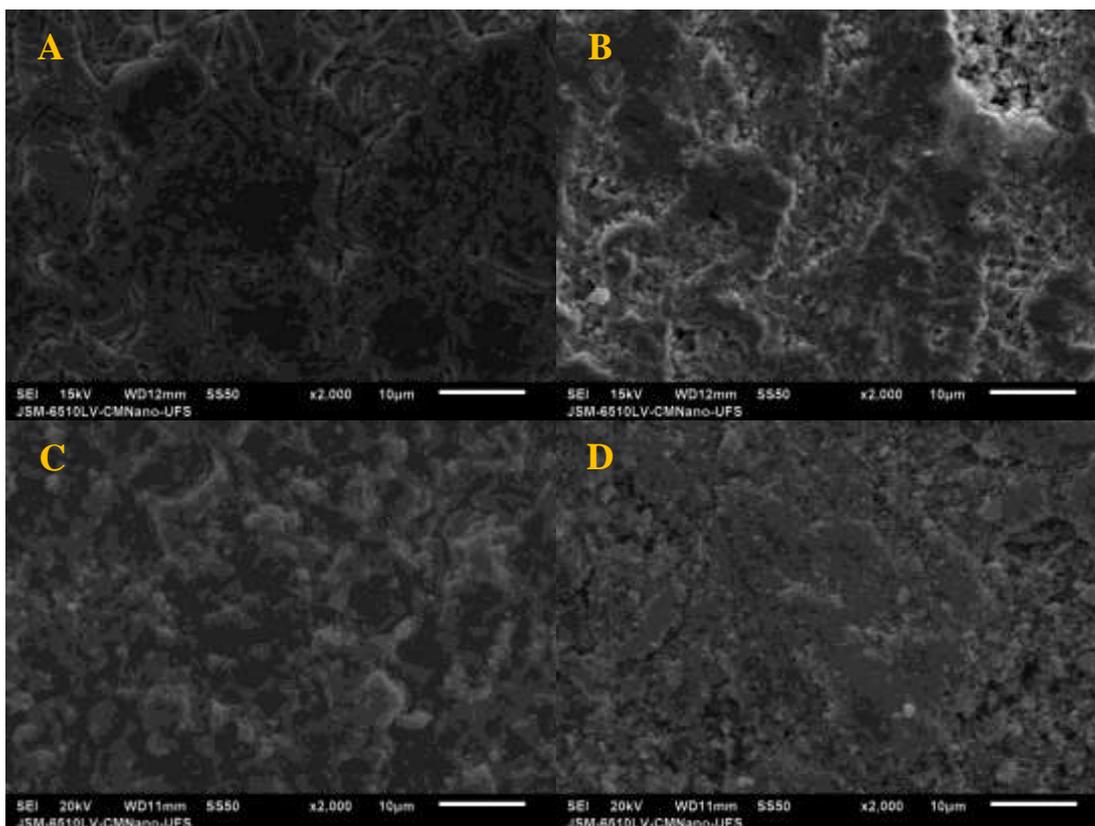


Figura 27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (D) com aumento de 2000× preparados pelo método LI com temperatura de calcinação de 600 °C.

Método Pechini, composição molar 80:20

Para as micrografias obtidas com aumento de 1000× dos eletrodos preparados pelo método Pechini (Figura 28) de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (D), sintetizados usando temperatura de calcinação de 400 °C e com 4 camadas de recobrimento, observa-se que os filmes de óxidos apresentam uma morfologia aparentemente compacta que é uma característica marcante do método Pechini e bastante homogênea, com micro-rachaduras discretas e inúmeros grãos que é uma característica de regiões de maior densidade de metais conforme mencionado anteriormente. Das composições (Figura 28), apenas a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (Micrografia D) apresentou um filme não homogêneo, fato este que está associado à perda de depósito no processo de calcinação, ou seja, uma baixa adesão do filme influenciando assim na eficiência do eletrodo conforme comprovado posteriormente nas análises de degradação do orgânico por UV-Vis.

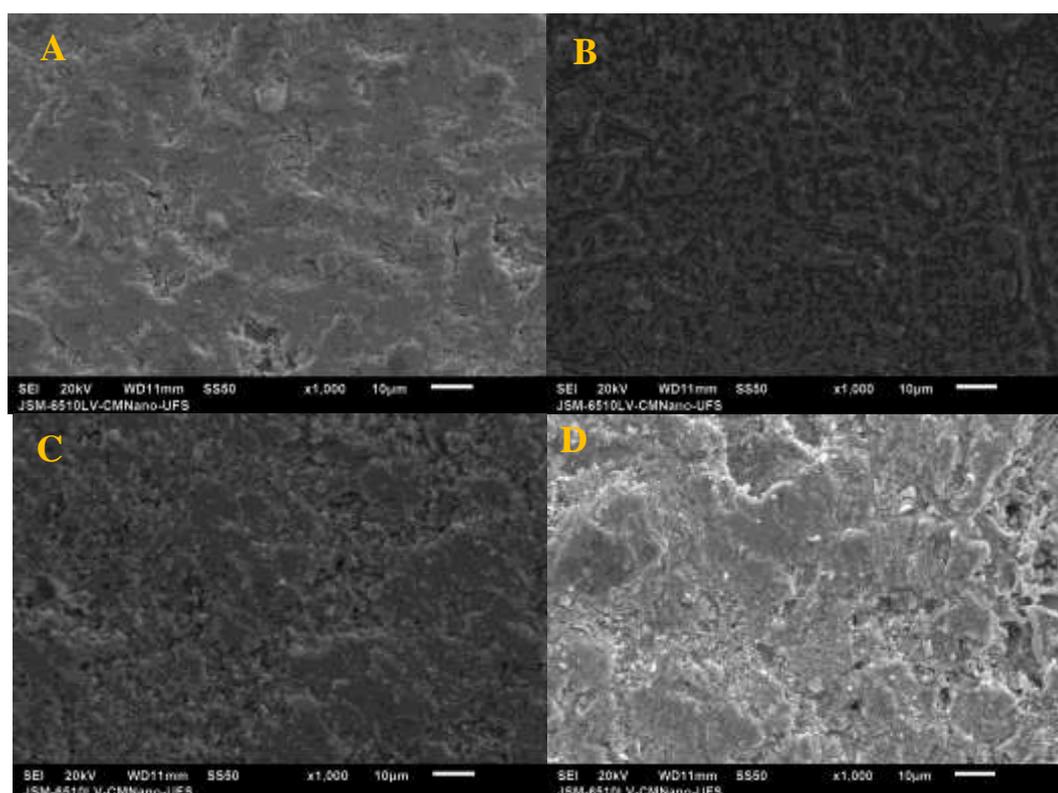


Figura 28: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (D) com aumento de 1000× preparados pelo método Pechini com temperatura de calcinação de 400°C.

5.3 Difractometria de Raios X

As Figuras 29, 30, 31 e 32 apresentam análises de DRX dos eletrodos com composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (D) preparados pelo método do líquido iônico e pelo método Pechini. Foi constatado nas análises de DRX a formação das fases que identificam a formação de óxidos metálicos RuO_2 , Sb_2O_5 , SnO_2 e CeO_2 para ambos os métodos. Comparando os picos obtidos no difratograma com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), determinou-se que o óxido de rutênio formado durante a decomposição térmica a 600 °C e 400 °C (Figura 26 A, B,C e D) foi de estrutura rutílica (JCPDS - 40-1290). Neste difratograma se observa também a presença de Ti referente ao substrato (JCPDS - 44-1288), com picos de maior intensidade. Também foram identificados o IrO_2 com padrão (JCPDS - 15-0870), Sb_2O_5 (JCPDS - 75-1567), SnO_2 (JCPDS - 33-1374) e CeO_2 (JCPDS - 75-0120) já citados na literatura (ALVES *et al.*, 2000), (ANDRADE *et al.*, 2004) e (ARIKAWA *et al.*, 1998).

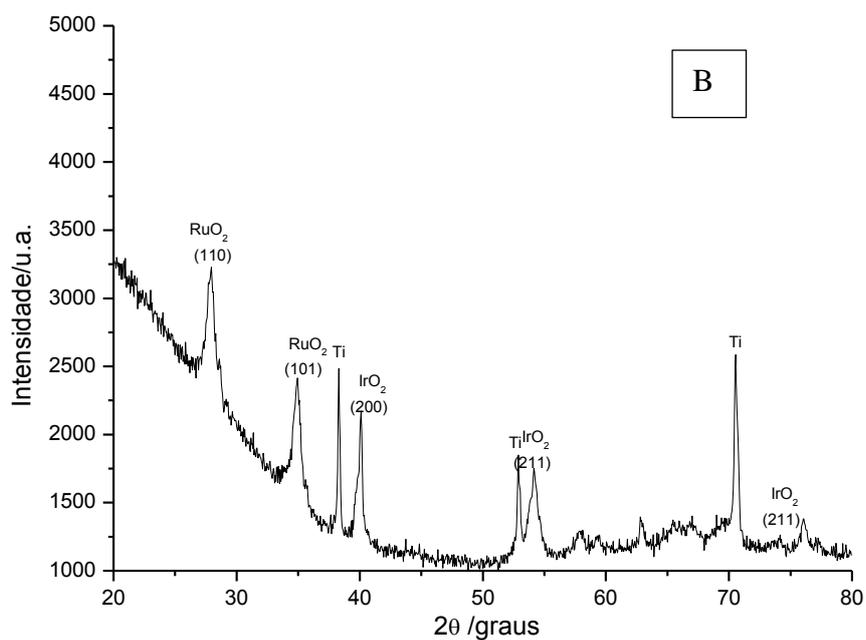
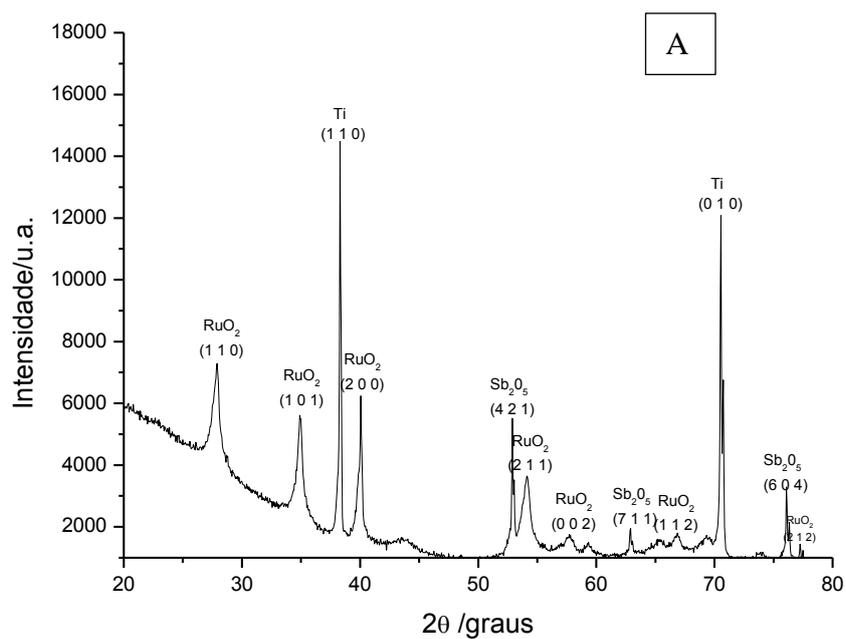


Figura 29: Difractometria de raios X de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (A) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (B), preparados pelo método do líquido iônico.

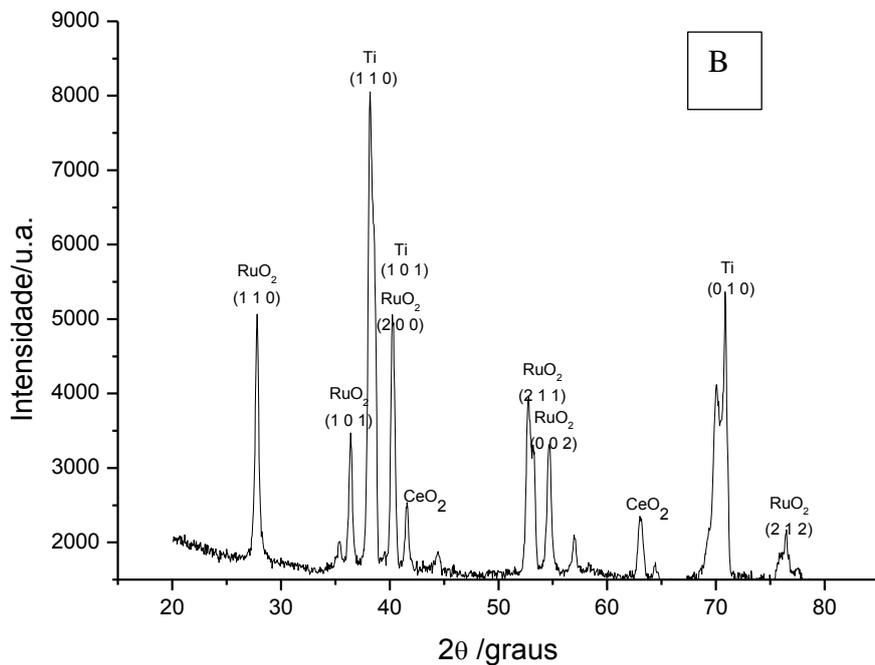
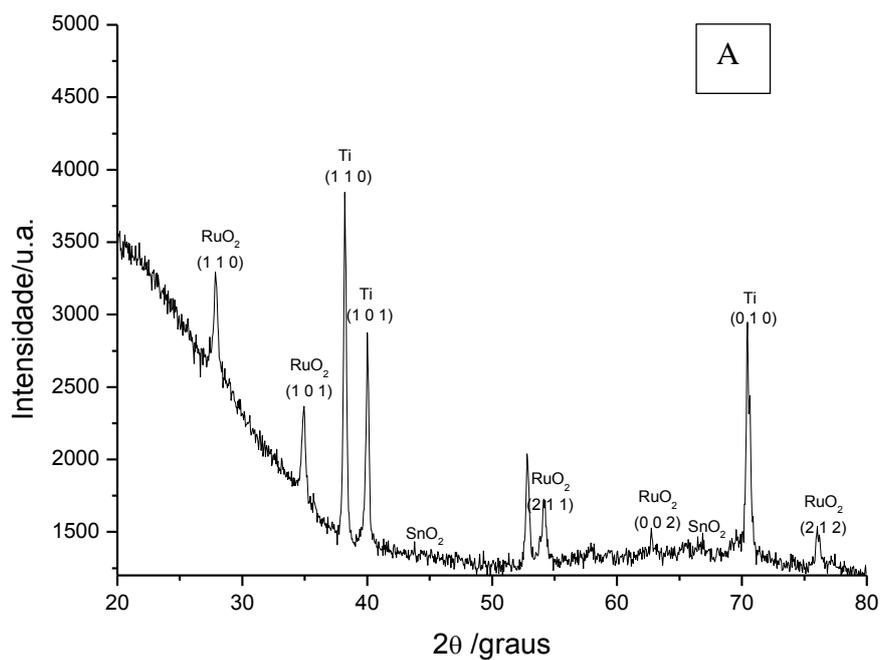


Figura 30: Difractometria de raios X de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (A) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (B) preparados pelo método do líquido iônico.

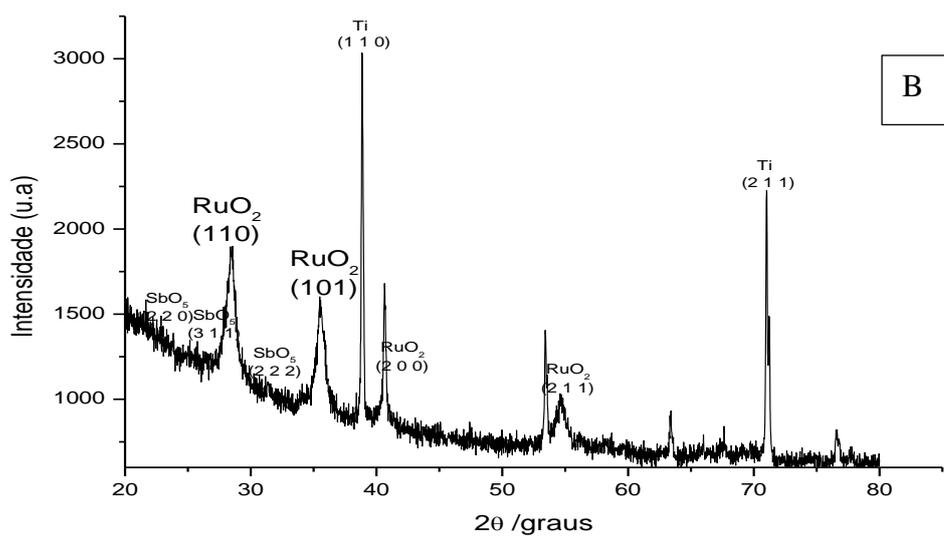
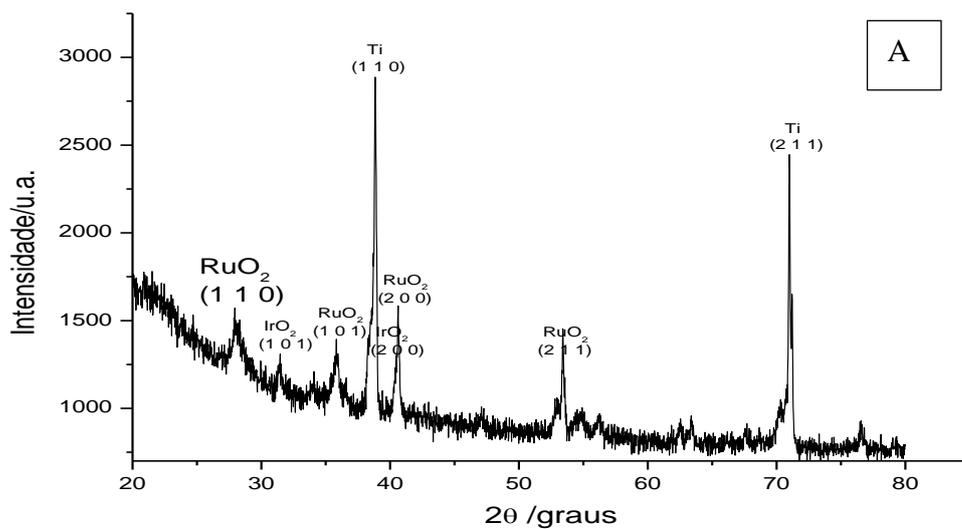


Figura 31: Difractometria de raios X de eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.5}-(IrO₂)_{0.5} (A) e Ti/(RuO₂)_{0.5}-(Sb₂O₅)_{0.5} (B) preparados pelo método Pechini

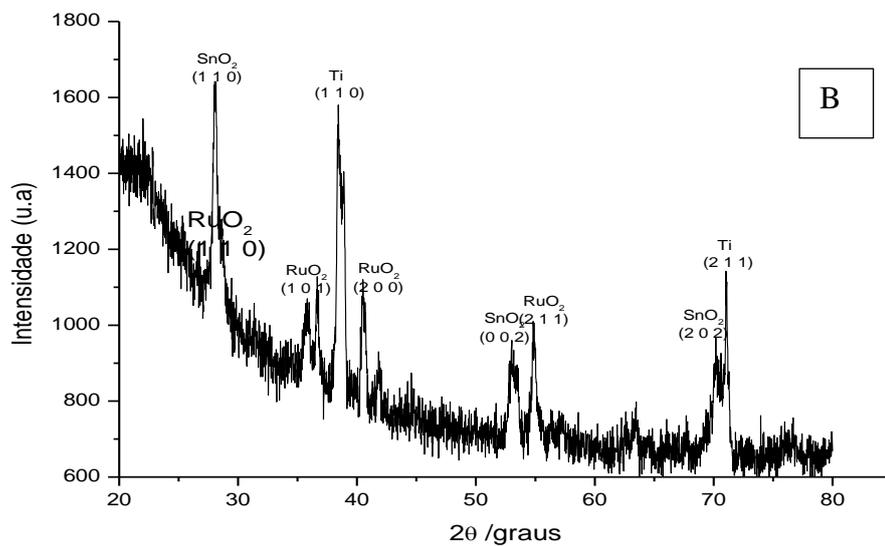
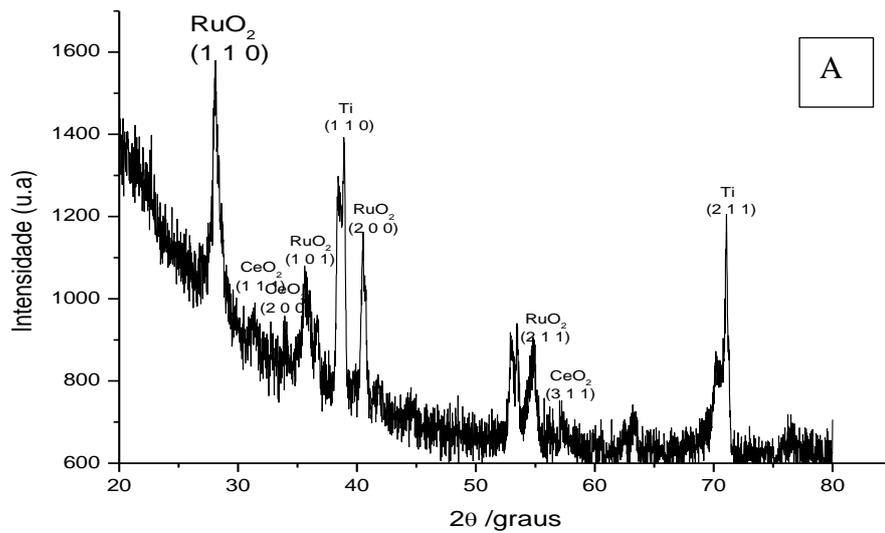
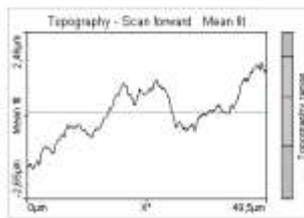
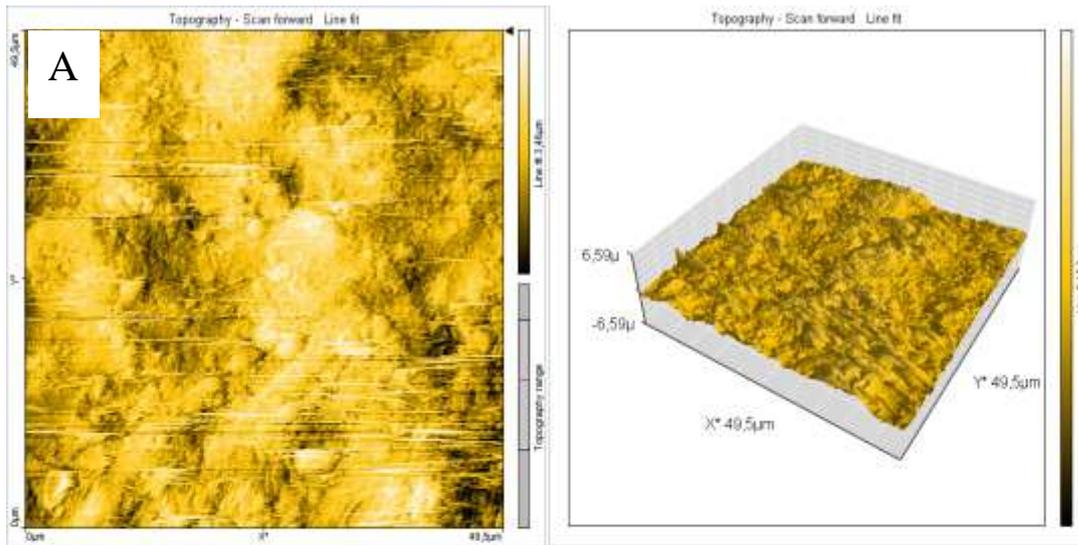


Figura 32 : Difractometria de raios X de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (A) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (B), preparados pelo método Pechini.

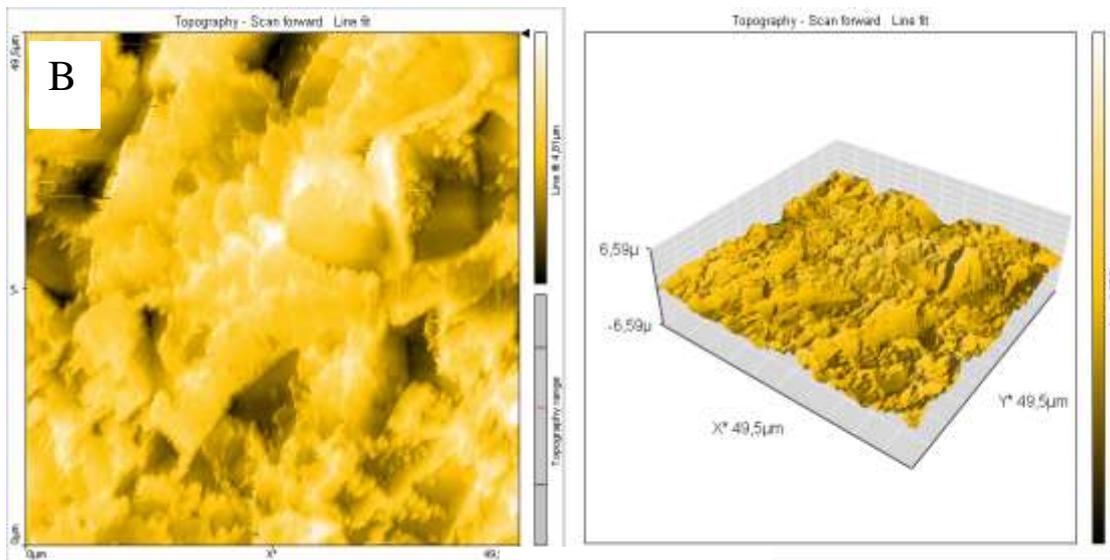
5.4 Microscopia de Força Atômica

A Figura 33 apresenta imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM- do inglês: *atomic force microscopy*), do substrato de titânio antes do tratamento químico (Imagem A) e após o tratamento químico (Imagem B), as imagens mostram que após o ataque químico realizado no substrato de titânio a rugosidade do suporte aumenta de 536,7 nm para 751,1 nm, facilitando assim melhor aderência do filme e aumentando a área superficial do suporte se comparado com o substrato sem o tratamento químico, reforçando a necessidade e importância do tratamento químico do substrato de titânio a base de ácidos para obter um ânodo com recobrimento desejável, conforme constatado nas análises de MEV (Figura 26 e 27).

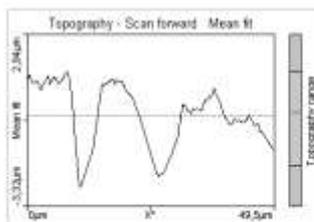
As imagens de AFM apresentadas pela Figura 34 mostram o recobrimento de filmes de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (A) $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (C), preparados pelo método pechinio observa-se que a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (C) mostrou a maior rugosidade se comparada às demais composições, contribuindo assim para a formação de um eletrodo com elevada área eletroativa influenciando diretamente na eficiência do mesmo como foi também comprovado nas análises de degradação por UV-Vis dos herbicidas atrazina e simazina em que a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ juntamente com a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ se revelaram eficientes na degradação dos orgânicos.



Sq = 536,7 nm



Sq = 751,1 nm



Sq = 751,1 nm

Figura 33: Imagens de microscopia de força atômica em 2D e 3D obtidas do suporte de titânio antes do tratamento químico (A) e após o tratamento químico (B). Valores de rugosidade média inclusos na Figura.

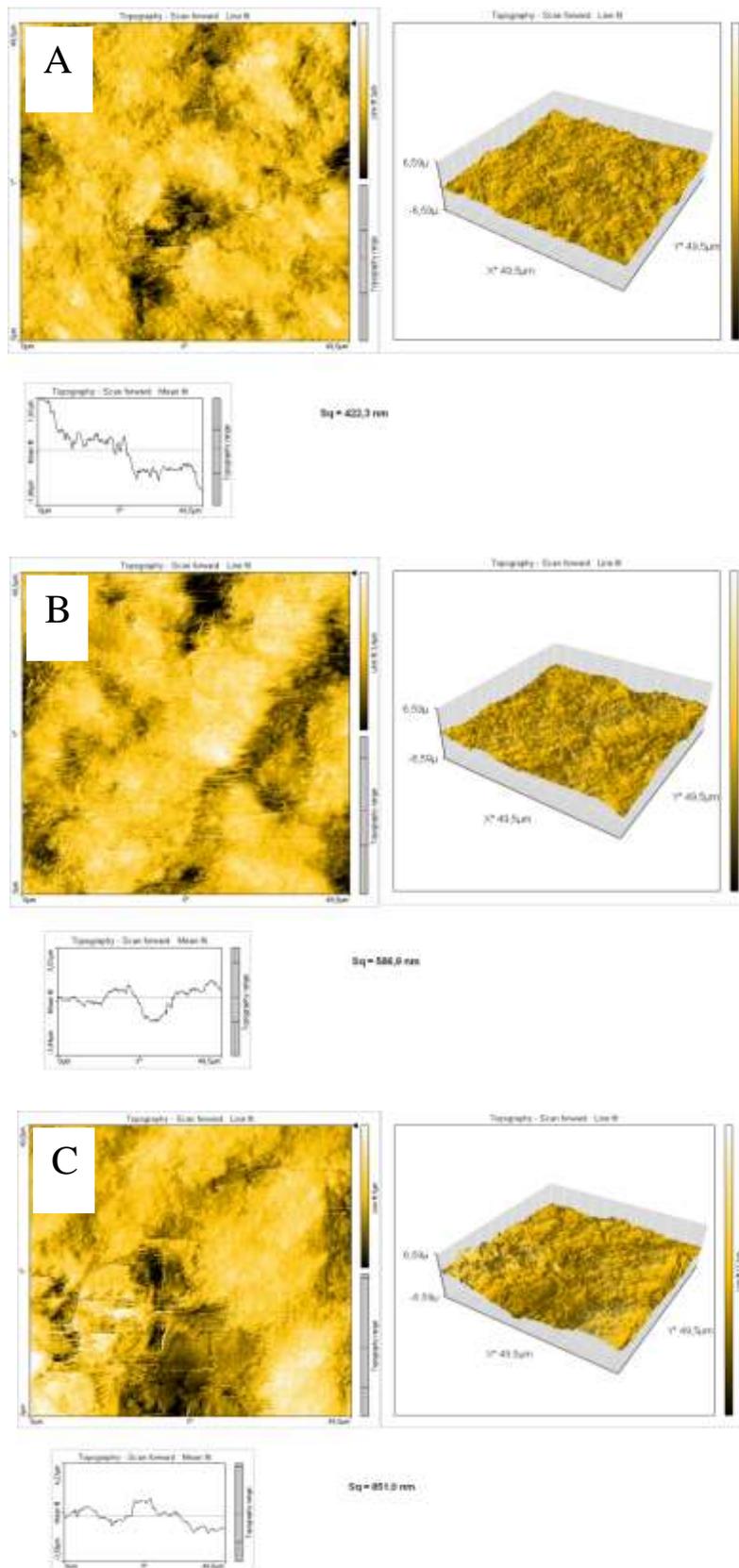


Figura 34: Imagens de microscopia de força atômica em 2D e 3D dos recobrimentos de filmes de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (A) $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (C), preparados pelo método Pechini

5.5 Voltametria Cíclica

Método do líquido iônico, composição 50:50

A Figura 35 mostra o perfil voltamétrico dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (D) (ANDRADE *et al.*, 2004) e (CATANHO *et al.*, 2006). Foi observado que os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, obtiveram um maior área na curva voltamétrica, sendo assim uma maior carga se comparados com os de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (D) (Ver Tabela 5), tendo como consequência uma maior área eletroativa fato este que influencia relativamente na eficiência do eletrodo na degradação eletroquímica do herbicida atrazina. Foi observado também que o eletrodo de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{SnO}_2)_{0.5}$ se mostra com uma inclinação na curva voltamétrica que está relacionado diretamente com a baixa eficiência na condução elétrica do material, que influencia de forma negativa na eficiência do eletrodo.

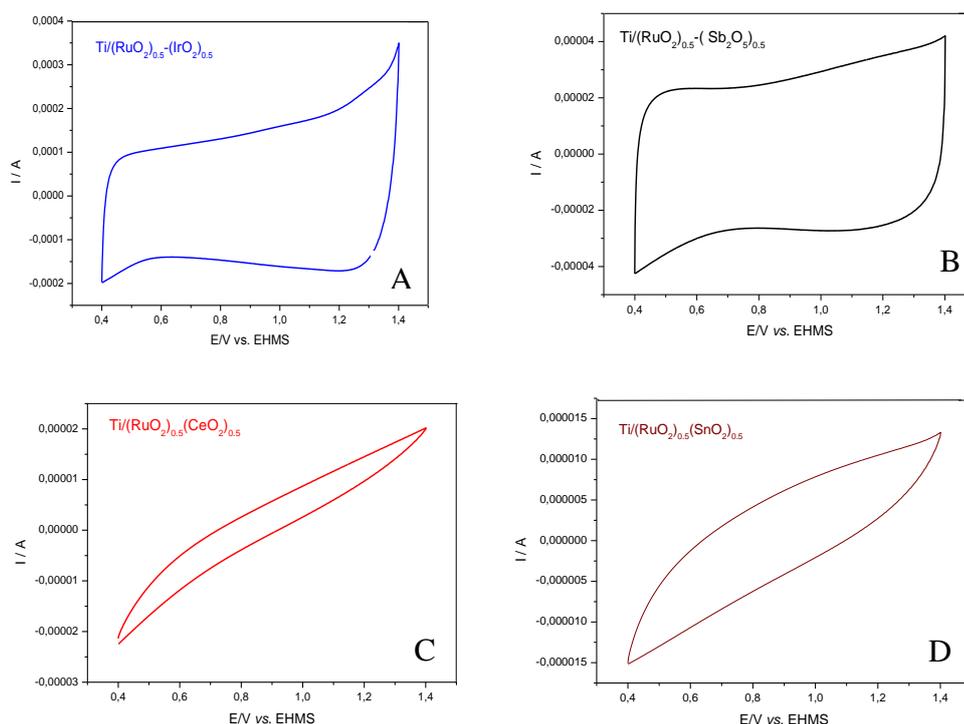


Figura 35: Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl dos eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{CeO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{SnO}_2)_{0.5}$ (D) preparados pelo método do líquido iônico com seis camadas de recobrimento a 600°C .

A Figura 36 mostra a comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (Figura A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (Figura B), preparados pelo método do líquido iônico. Pode ser observado que a área da curva voltamétrica do eletrodo de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ se revela maior se comparado as demais composições, ou seja, maior área eletroativa que é fator positivo no preparo do ânodo. Os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ não apresentaram resultados satisfatórios, levando em consideração a caracterização eletroquímica do ponto de vista de área eletroativa e de condutividade do material, podendo estes resultados estarem associados a uma proporção inadequada dos compostos CeO_2 e SnO_2 , ou ainda de cloretos remanescentes no processo de decomposição térmica (BLOUIN e GUAY1997). Este não ganho de área torna os eletrodos menos capacitivos influenciando negativamente na eficiência da degradação eletroquímica dos herbicidas atrazina e simazina.

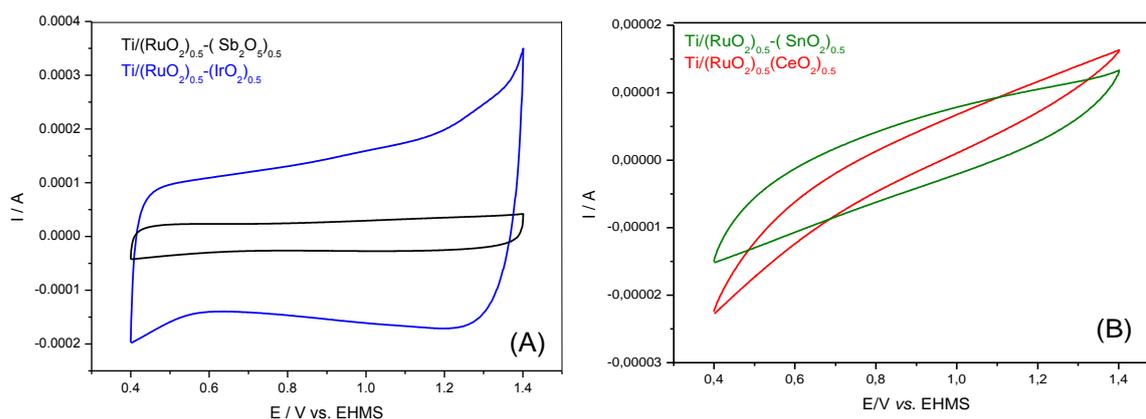


Figura 36: Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ dos eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (B), preparados pelo método do líquido iônico.

Método Pechini, composição 50:50

A Figura 37 apresenta o perfil dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (Figura 37A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (Figura 37B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$, (Figura 37C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (Figura 37D) preparados pelo método Pechini com temperatura de calcinação de 400° C . Observa-se que o perfil voltamétrico do eletrodo de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ é semelhante ao eletrodo preparado pelo método do líquido

iônico fato este que comprova a mesma formação de espécies nos depósitos realizados. Foi observado também que os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (Figura C e D) apresentam cargas voltamétricas menores se comparados com os $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (Ver Tabela 5).

A Figura 38 apresenta a comparação dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (Figura 38A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (Figura 38B) ambos preparados por Pechini com a finalidade de analisar qual eletrodo apresentou uma maior área na curva voltamétrica. Foi observado que o eletrodo de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ apresentou uma carga voltamétrica menor (3.103^{-3} C) ao de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ com carga de (4.13^{-3} C), comportamento este bem diferenciado dos eletrodos preparados pelo método LI em que o eletrodo de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (Figura 35A) apresentou melhor resultado em termos de carga na caracterização eletroquímica. Foi observado também que os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (Figura 38B) modificaram o seu perfil e houve um aumento na área eletroativa do eletrodo quando comparada as mesmas composições para o método LI, é importante ressaltar que a concentração dos precursores metálicos no método Pechini é aproximadamente 6 vezes maior que a do método LI.

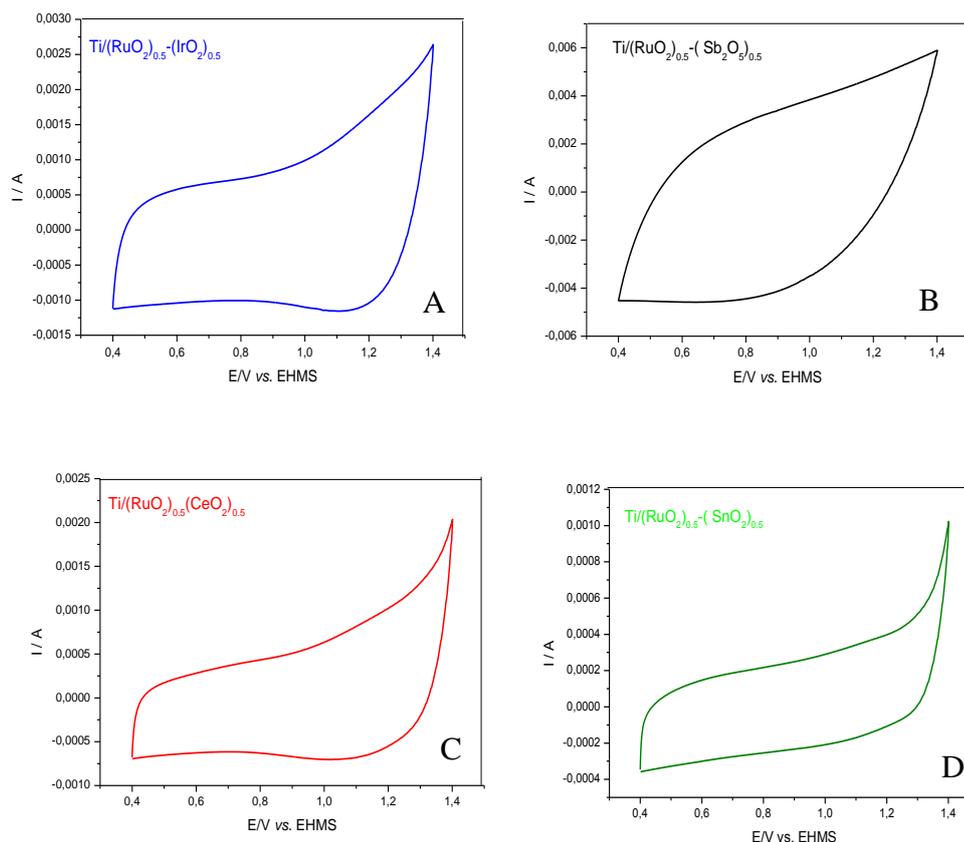


Figura 37: Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl dos eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ (A), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (B), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ preparados pelo método Pechini (D), com seis camadas de recobrimento.

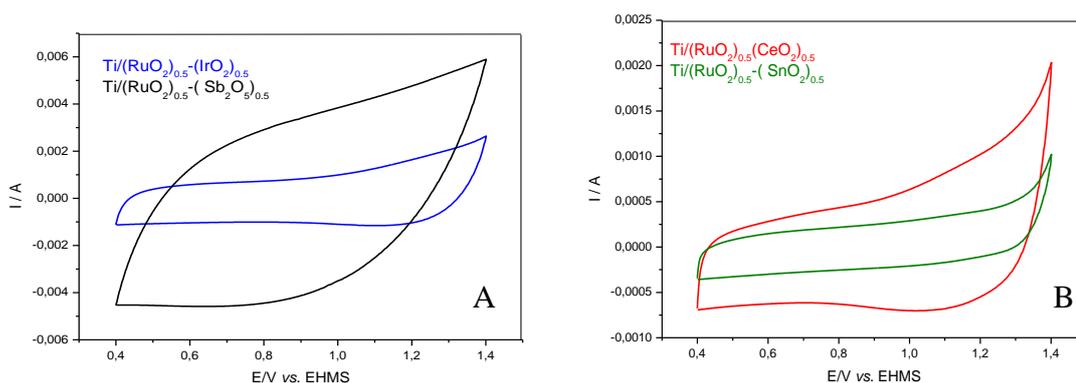


Figura 38: Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl dos eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ (E), $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ (F) preparados pelo método Pechini.

Tabela 5: Valores das cargas voltaméricas de eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.5}-(CeO₂)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.5}-(SnO₂)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.5}-(IrO₂)_{0.5} e Ti/(RuO₂)_{0.5}-(Sb₂O₅)_{0.5}, preparados pelo método LI e pelo método Pechini na composição molar 50 : 50.

Composições	Método LI	Método Pechini
	Carga (C)	Carga (C)
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5}	3.23 × 10⁻⁴	3.103 × 10⁻³
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5}	5.45 × 10⁻⁵	4.13 × 10⁻³
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(CeO ₂) _{0.5}	5.35 × 10⁻⁶	1.11 × 10⁻³
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(SnO ₂) _{0.5}	8.20 × 10⁻⁶	4.55 × 10⁻⁴

Caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados pelo método Pechini e LI, composição molar 80:20.

A Figura 39 apresenta voltamogramas cíclicos que descrevem o perfil voltamétrico dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelo método Pechini e pelo método do líquido iônico sendo que estes foram os quais apresentaram melhores resultados de eficiência na composição molar 50:50 conforme caracterização física, eletroquímica e análises de degradação realizadas. Foram observados que para estes voltamogramas a curva voltamétrica diferem bastante o perfil voltamétrico e área da curva voltamétrica em relação à composição molar 50:50, fato este que está relacionado com o acréscimo na composição do óxido de rutênio no preparo do eletrodo. A capacidade catalítica do óxido de rutênio devido aos vários estados de oxidação encontrados para o rutênio (BURKE *et al.*, 1979 e STEWARD, 1964) aliado a estabilidade sob condições drásticas de eletrólise (altos sobrepotenciais e meio ácido) do óxido de irídio (FIDELIS *et al.*, 2000) e à estabilidade mecânica provocada pelo óxido de antimônio (CORREA-LOZANO *et al.*, 1997) faz das composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ as mais adequadas as metodologias de preparo de eletrodos e apresenta-se como as composições mais eficientes para aplicação na degradação eletroquímica do herbicida atrazina e simazina, conforme resultados apresentados nas análises realizadas por UV-Vis. Em relação à metodologia de preparo dos ânodos o voltamograma oriundo do método do líquido iônico mostra-se com um diferencial que é uma área maior na curva voltamétrica com uma quantidade menor de camadas de recobrimento se comparado ao do método Pechini, tornando o custo benefício no preparo do eletrodo mais viável.

Os resultados obtidos para composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ são semelhantes aos apresentados na literatura (COMNINELLIS *et al.*, 1996), que mostram o perfil de eletrodos contendo óxido de irídio e/ou rutênio.

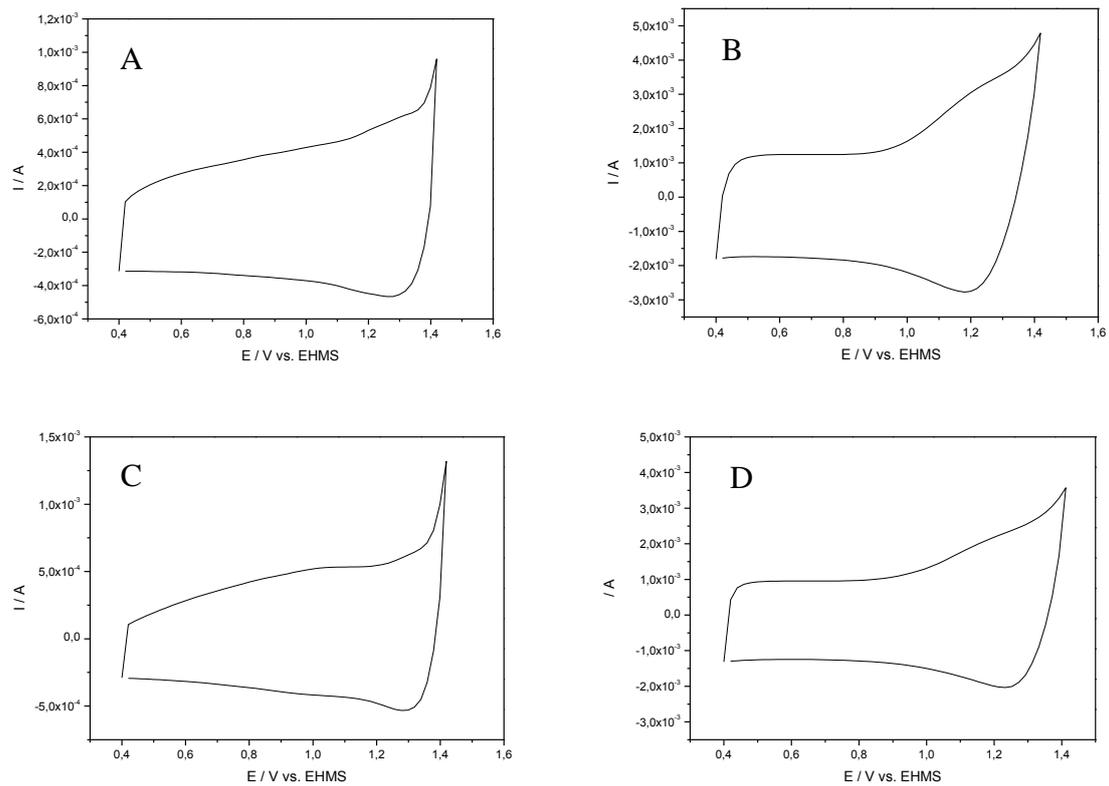


Figura 39: Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ dos eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (A) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (B), preparado pelo método do líquido iônico, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (D) preparados pelo método Pechini.

Estabilidade eletroquímica dos eletrodos preparados pelo método Pechini e LI, composição molar 80:20.

Foi avaliada a estabilidade eletroquímica dos ânodos de composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelos métodos do líquido iônico e Pechini já que foram os que apresentaram resultados mais sobressalientes em termos de caracterização física e eletroquímica segundo as análises de MEV e voltametrias cíclicas realizadas. Para efeito de testar a estabilidade foi utilizada uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} com janela de potencial de 0.4V a 1.4V para o ciclo de número 2 inicialmente, logo após uma condição drástica de 500 mV s^{-1} obtendo respostas para o ciclo de número 1000 e número 2000 na velocidade de varredura 50 mV s^{-1} . Foi constatado que para a composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ preparada por ambos os métodos os eletrodos são considerados estáveis pois não houve variação significativa na área da curva voltamétrica (Ver Figura 40A, 40C e Tabela 6) este fato deve-se a estabilidade do eletrodo sob condições drásticas provocada pelo óxido de irídio que tem influência direta na estabilidade dimensional (TRASATTI, 2000) já mencionada anteriormente. Na composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparada pelos dois métodos pode se observar variação na área da curva voltamétrica, fato este que pode está associado diretamente à perda de depósitos sob condições drásticas, podendo ter influência negativa no tempo de vida útil do eletrodo. (Ver Figura 40B, 40D e Tabela 6).

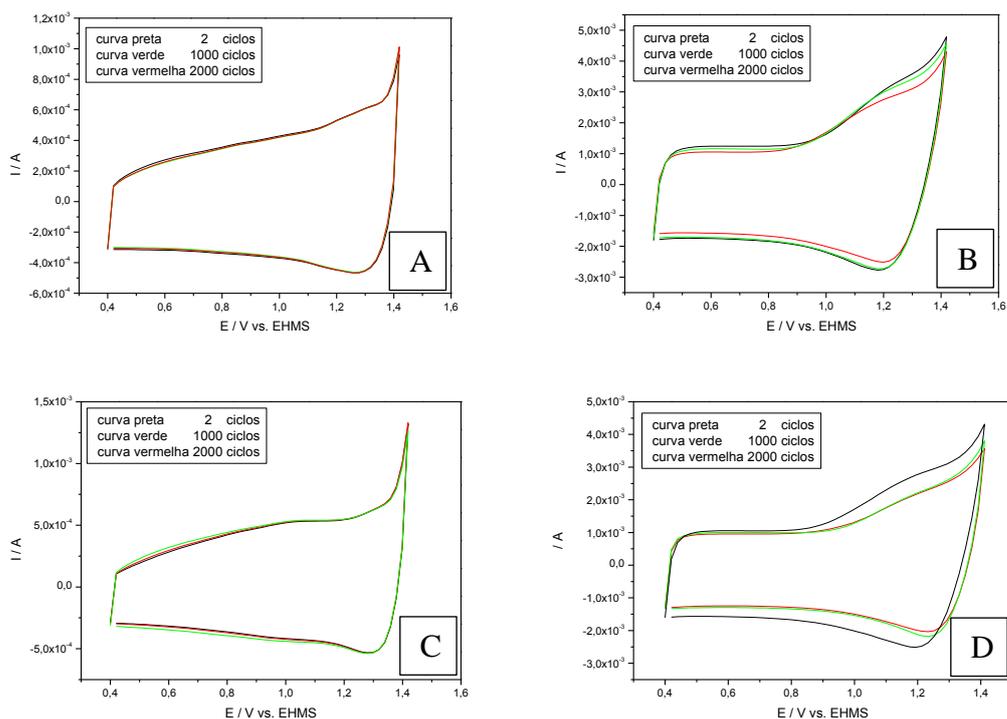


Figura 40: Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ dos eletrodos de composição, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(IrO}_2)_{0,2}$ (A) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$ (B), preparado pelo método do líquido iônico, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(IrO}_2)_{0,2}$ (C) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$ (D) preparados pelo método Pechini.

Tabela 6: Valores das cargas voltaméricas referente à estabilidade eletroquímica de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(IrO}_2)_{0,2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$, preparados pelo método LI e pelo método Pechini na composição molar 80:20.

Composições	Método LI			Método Pechini		
	Carga (C)			Carga (C)		
Ciclos	2	1000	2000	2	1000	2000
$\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$	8.19^{-4}	7.92^{-4}	7.87^{-4}	3.12^{-3}	2.75^{-3}	2.71^{-3}
$\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(IrO}_2)_{0,2}$	7.49^{-4}	7.43^{-4}	7.41^{-4}	3.64^{-3}	3.12^{-3}	2.98^{-3}

5.6 Análises de Degradação por Espectroscopia UV/vis

As Figuras 41, 42, 43 e 44 mostram as análises de degradação do herbicida atrazina utilizando espectroscopia de UV-Vis. Foram realizadas eletrólises utilizando densidades de corrente de 20 mA cm^{-2} por 2h. Para a Figura 41 e 42 temos as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{CeO}_2)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{SnO}_2)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{CeO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{SnO}_2)_{0.2}$ preparados pelos métodos LI e Pechini, respectivamente. Para estas composições os resultados se comparados aos resultados das composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (Figuras 43 e 44) não se revelaram eficientes, degradando o herbicida atrazina em menores quantidades, fato este que pode estar ligado diretamente à menor área eletroativa das composições apresentadas nas caracterizações eletroquímicas já mencionadas, e um aspecto de recobrimento não homogêneo apresentados nas caracterizações físicas.

Percentuais apresentados na Tabela 7 mostram que as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparadas por ambos os métodos tem uma degradação na ordem de 100%. O aumento da proporção do óxido de rutênio combinado com o óxido de irídio e o óxido de antimônio na composição dos eletrodos é um fator essencial na eficiência dos eletrodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$, pois combina a eficiência catalítica dada pelo RuO_2 com a estabilidade mecânica dada pelos óxidos de irídio ou antimônio em baixas concentrações.

Para a degradação do herbicida simazina foram testadas apenas as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparadas pelo método LI e pelo método pechini (Figura 45 e 46) já que foram as que apresentaram melhores resultados de eficiência na degradação do herbicida atrazina testadas anteriormente (Figuras 43 e 44). Para estas composições a eficiência de degradação apresentou comportamento diferente se comparados as análises de degradação do herbicida atrazina, algumas composições de eletrodos como é o caso da composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}$ - $(\text{IrO}_2)_{0.5}$ preparado pelo método LI por exemplo, que obteve percentuais de degradação de atrazina de 100%, e para o herbicida simazina obteve 89% de degradação. (Ver Tabela 8). Fato a ser levado em consideração é que os eletrodos quando utilizados na degradação do herbicida simazina já tinham todos eles sido utilizados em várias eletrólises na degradação do herbicida atrazina, ou seja tinham sofrido a ação de corrente nas eletrólises realizadas.

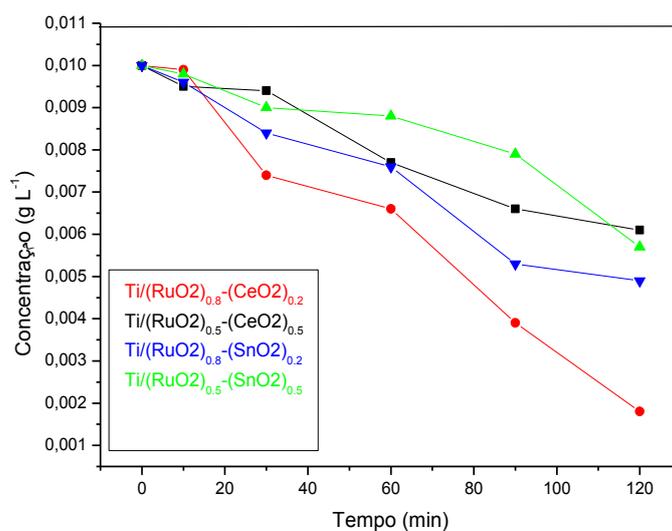


Figura 41: Análise de degradação do herbicida atrazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20 mA cm^{-2} com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{SnO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}-(\text{CeO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}-(\text{SnO}_2)_{0.2}$ preparados pelo método LI.

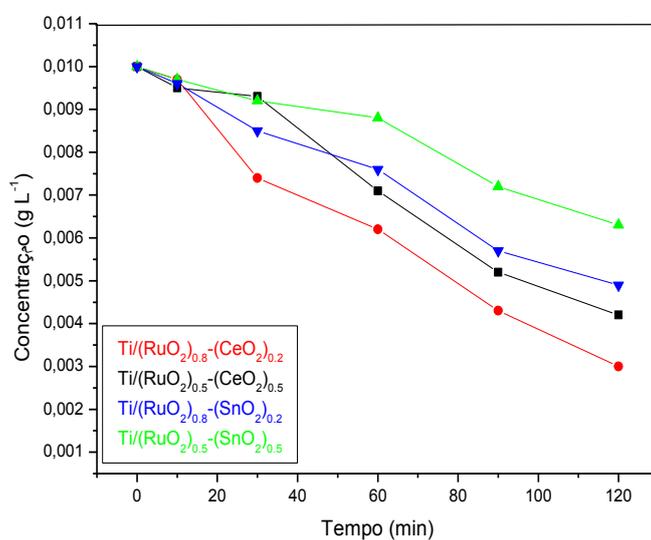


Figura 42: Análise de degradação do herbicida atrazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20 mA cm^{-2} com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{CeO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}-(\text{SnO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}-(\text{CeO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}-(\text{SnO}_2)_{0.2}$ preparados pelo método Pechini.

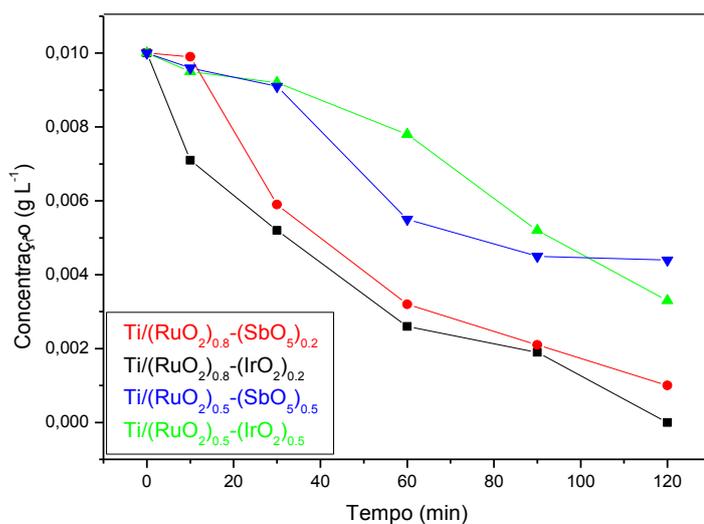


Figura 43: Análise de degradação do herbicida atrazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20mA cm^{-2} com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelo método Pechini.

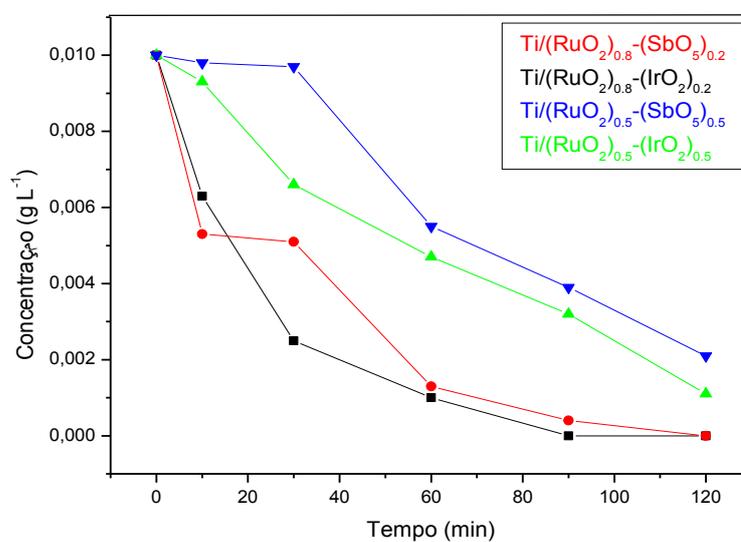


Figura 44: Análise de degradação do herbicida atrazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20mA cm^{-2} com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelo método do líquido iônico.

Tabela 7: Percentual de degradação do herbicida atrazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20 mA cm⁻² com eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.5}-(IrO₂)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.5}-(Sb₂O₅)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2}, Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2}, Ti/(RuO₂)_{0.5}-(CeO₂)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.5}-(SnO₂)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.8}-(CeO₂)_{0.2} e Ti/(RuO₂)_{0.8}-(SnO₂)_{0.2} preparados pelo método do líquido iônico e pelo método Pechini.

Composições	Método LI(%)	Método Pechini (%)
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5}	100,0	67,0
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5}	99,0	59,0
Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2}	100,0	100,0
Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2}	100,0	100,0
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(CeO ₂) _{0.5}	39,0	58,0
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(SnO ₂) _{0.5}	43,0	37,0
Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(CeO ₂) _{0.2}	78,0	70,0
Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(SnO ₂) _{0.2}	52,0	51,0

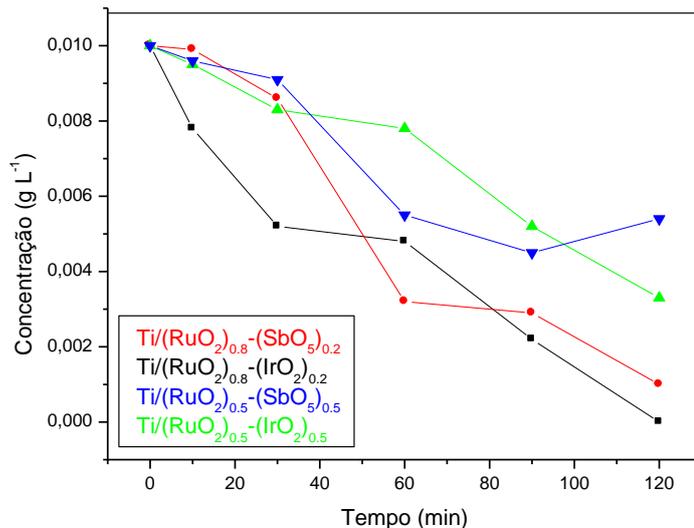


Figura 45: Análise de degradação do herbicida simazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20 mA cm^{-2} com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelo método Pechini.

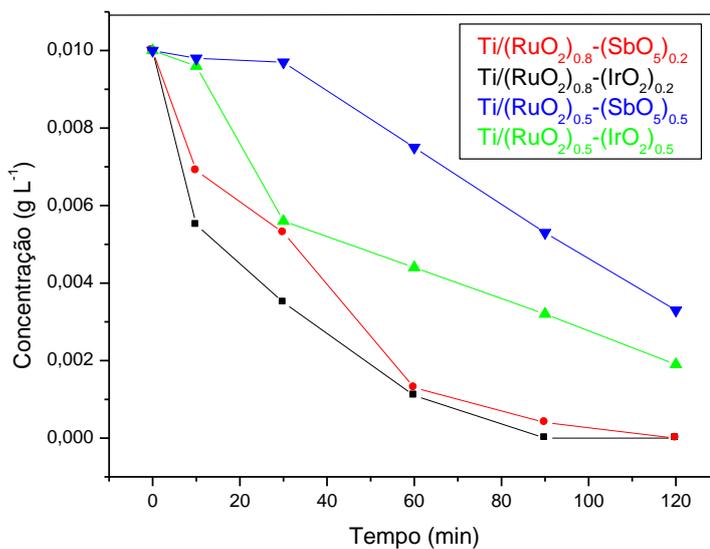


Figura 46: Análise de degradação do herbicida simazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20 mA cm^{-2} com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelo método do líquido iônico

Tabela 8: Percentual de degradação do herbicida simazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 20 mA cm⁻². Eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(CeO₂)_{0.2}, Ti/(RuO₂)_{0.8}-(SnO₂)_{0.2}, Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2} e Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2}.

Composições	Método LI (%)	Método Pechini (%)
Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(IrO ₂) _{0.2}	100,0	100,0
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(IrO ₂) _{0.5}	89,0	67,0
Ti/(RuO ₂) _{0.8} -(Sb ₂ O ₅) _{0.2}	100,0	97,0
Ti/(RuO ₂) _{0.5} -(Sb ₂ O ₅) _{0.5}	79,0	56,0

5.6.1 Efeito da corrente na degradação do herbicida atrazina

A Figura 47 apresenta um estudo do efeito da variação da densidade de corrente aplicada nas eletrólises realizadas na degradação do herbicida atrazina, nela podemos verificar a eficiência dos eletrodos de composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelo método do líquido iônico, quando aplicada uma densidade de corrente de 10 e 20 mA cm^{-2} por 2h. Foi constatado que com o aumento da densidade de corrente temos redução na concentração do herbicida independente da composição do eletrodo, comprovando a influência da densidade de corrente na eficiência do eletrodo fato este já mencionado na literatura (ALVES *et al.*, 2012). As composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ que para uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} obtiveram resultados de degradação numa ordem de 100%, não conseguiram repetir o mesmo feito, quando utilizadas 10 mA cm^{-2} (ver Figura 47A).

A eficiência dos eletrodos preparados pelo método do líquido iônico para uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} apresenta resultados satisfatórios quando comparados a trabalhos da literatura, que utilizam densidades de corrente de 40 e 60 mA cm^{-2} e mesmas condições de eletrólise, obtendo o mesmo percentual de degradação do herbicida atrazina da ordem de 100% (MALPASS, *et al* 2006). Isso sugere que é possível degradar o orgânico gastando menos energia utilizando eletrodos preparados pelo método LI, tendo como consequência maior viabilidade na relação custo benefício.

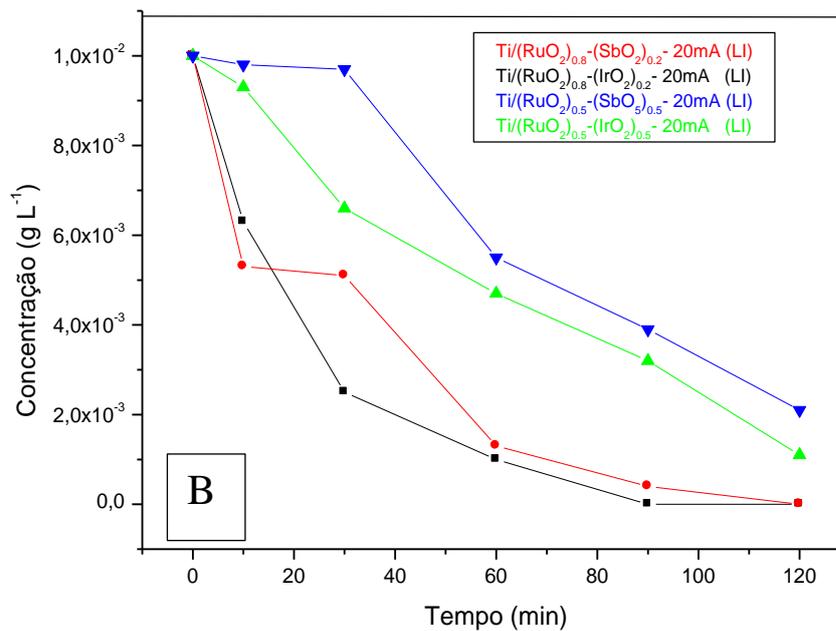
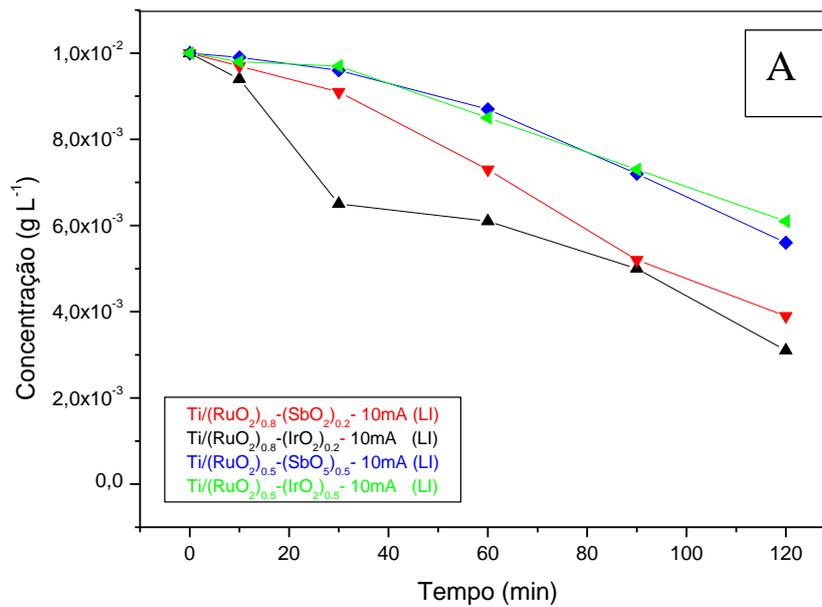


Figura 47: Efeito da corrente na degradação do herbicida atrazina por espectroscopia de UV/Vis. Corrente aplicada 10 mA cm⁻² (A) e 20 mA cm⁻² (B) com eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.5}-(IrO₂)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.5}-(Sb₂O₅)_{0.5}, Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2} e Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2} preparados pelo método do líquido iônico.

5.7 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

As Figuras 48, 49 e Tabela 9 apresentam um estudo da demanda química de oxigênio durante as eletrólises realizadas para uma densidade de corrente de 35 mA cm^{-2} por 2h, utilizaram-se 40ml de NaCl 0,1M com 10 mgL^{-1} de atrazina. Foi constatado que para os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ (Figura 48A) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ (Figura 48B), o decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise se mostrou mais eficiente quando comparados com os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{(CeO}_2)_{0.2}$ (Figura 49A) e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$ (Figura 49B), fato este que também foi observado nas análises de degradação do herbicida atrazina e simazina por espectroscopia UV/Vis. Dentre os resultados, destaque para os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados pelo método do líquido iônico, que obtiveram os melhores resultados dentre eles (Ver percentuais Tabela 9), e resultados satisfatórios se comparados a literatura (MALPASS *et al.*, 2007) comprovando assim que estes eletrodos são eficientes na degradação do herbicida atrazina fato este já constatado nas análises de UV/Vis já mencionados e discutidos anteriormente.

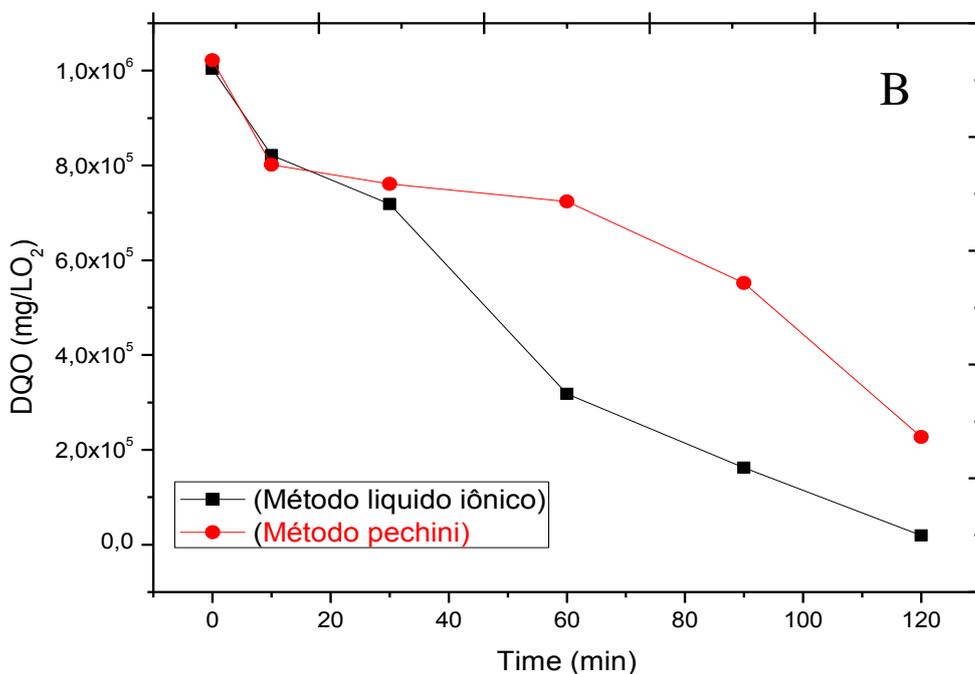
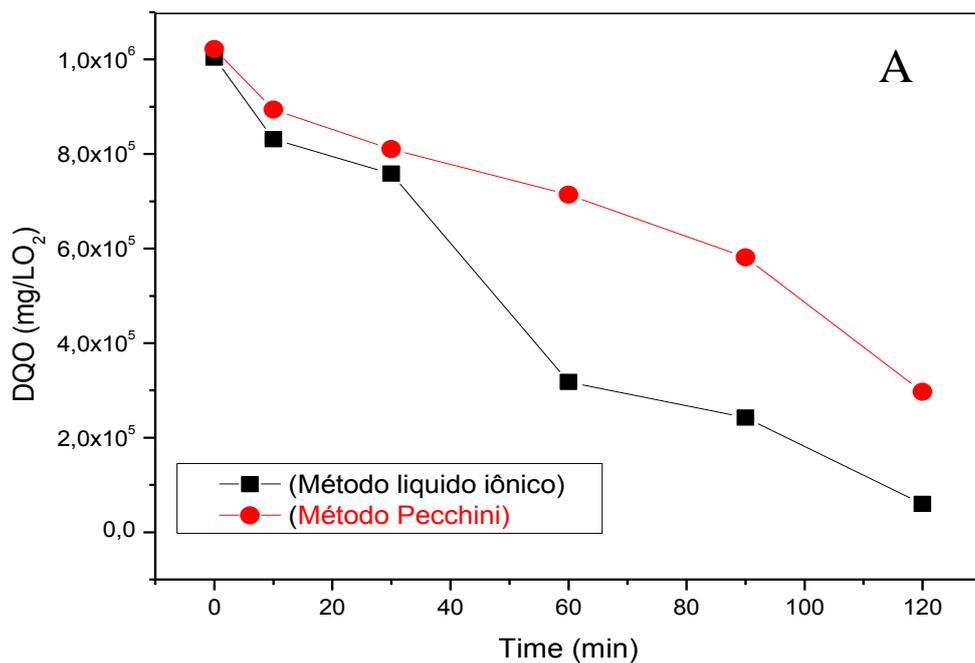


Figura 48: Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise para uma densidade de corrente de 3,5 mA cm⁻², utilizou-se 40ml de NaCl 01M com 10mg/L de atrazina. Eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2} (A) e Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2} (B).

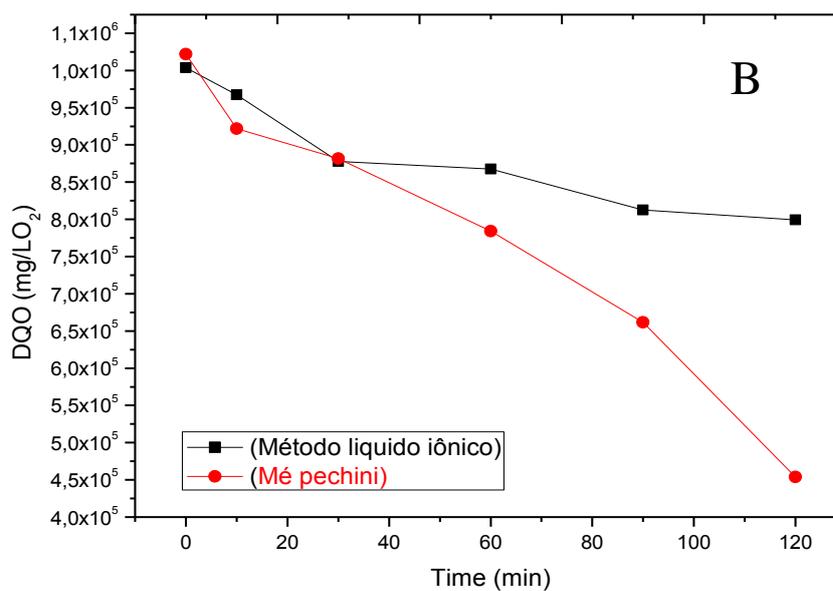
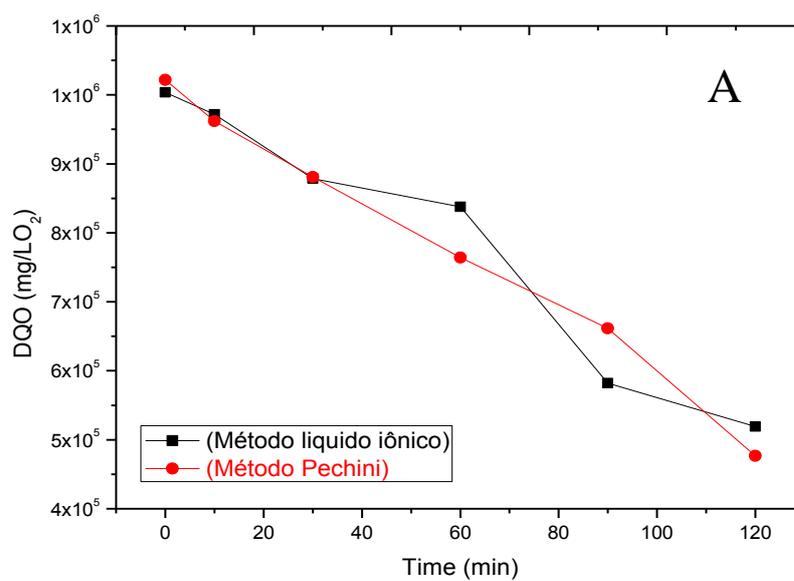


Figura 49: Decaimento da DQO em função do tempo de eletrólise para uma densidade de corrente de 35 mA cm⁻², utilizou-se 40ml de NaCl 01M com 10 mg/L de atrazina. Eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(CeO₂)_{0.2} (A) e Ti/(RuO₂)_{0.8}-(SnO₂)_{0.2} (B).

Tabela 9: Percentual de remoção da DQO em função do tempo de eletrólise para uma densidade de corrente de 35 mA cm^{-2} , utilizou-se 40 ml de NaCl 01M com 10mg/L de atrazina. Eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$.

Composições	Método LI (%)	Método Pechini (%)
$\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$	96,0	62,0
$\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$	98,0	74,0
$\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(CeO}_2)_{0.2}$	53,0	41,0
$\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(SnO}_2)_{0.2}$	22,0	54,0

5.8 Comatografia Líquida de Alta Eficiência

As Figuras 50 e 51 apresentam cromatogramas referentes às análises de degradação do herbicida atrazina por CLAE, numa eletrólise realizada por 1h com uma densidade de corrente aplicada de 20 mA cm^{-2} . Observando o tempo de retenção da atrazina que é de 4,2 min, pode se constatar que para os eletrodos preparados pelo método LI de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(IrO}_2)_{0,2}$ que o herbicida foi praticamente degradado com 60min de eletrólise realizada, sem gerar intermediários no tempo de retenção de 6 minutos conforme mostrado na Figura 50, resultados estes considerados interessantes quando comparados com literatura (SANTANA, *et al.*, 2003) em que utilizando processos eletroquímicos se fez necessário um tempo maior de eletrólise (200 min). Fato bastante similar ocorreu com os eletrodos preparados pelo método Pechini (Figura 51) com a mesma composição, entretanto com menor eficiência, mostrando um pico mais intenso após o término da eletrólise em 60min se comparado com o método LI (Figura 50).

Já para os eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,5}$ (Figura 52) pode se observar que o herbicida foi degradado com 20 min de eletrólise formando assim um intermediário num tempo de retenção 4,8 mino qual após 120min também foi praticamente degradado. Por outro lado a Figura 52 mostra cromatogramas referentes à análise de degradação da atrazina por eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,5}$ preparados pelo método Pechini, estes por sua vez se mostraram eficientes também na degradação do herbicida atrazina, entretanto o subproduto não foi degradado com a mesma eficiência se comparado com o método LI. Estudos sobre a foto-decomposição da atrazina por radiação UV (254 nm) mostram que a atrazina pode se decompor em algumas substâncias ácidas, tais como o ácido cianúrico, amelida e amelina (CHENG *et al.*, 2009).

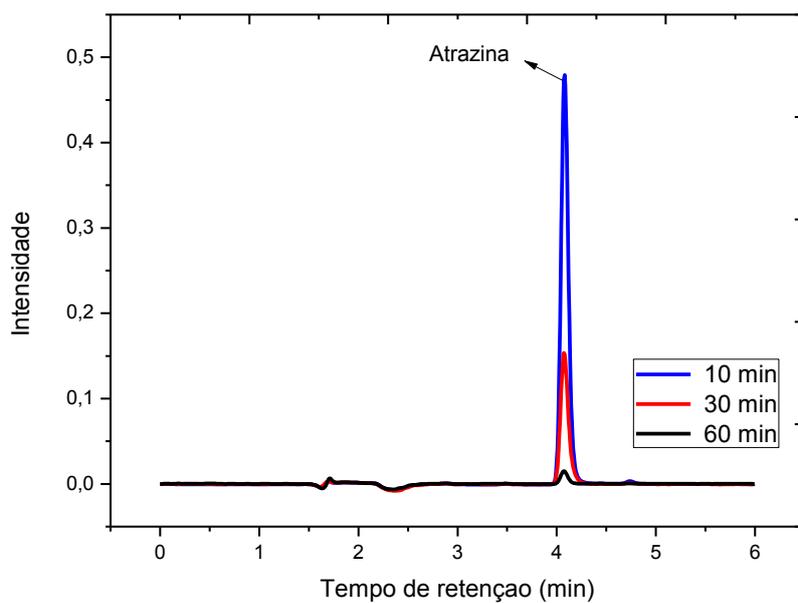


Figura 50: Estudo do processo de oxidação eletroquímica do herbicida atrazina por CLAE utilizando eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(IrO}_2)_{0,2}$ preparados pelo método do líquido iônico.

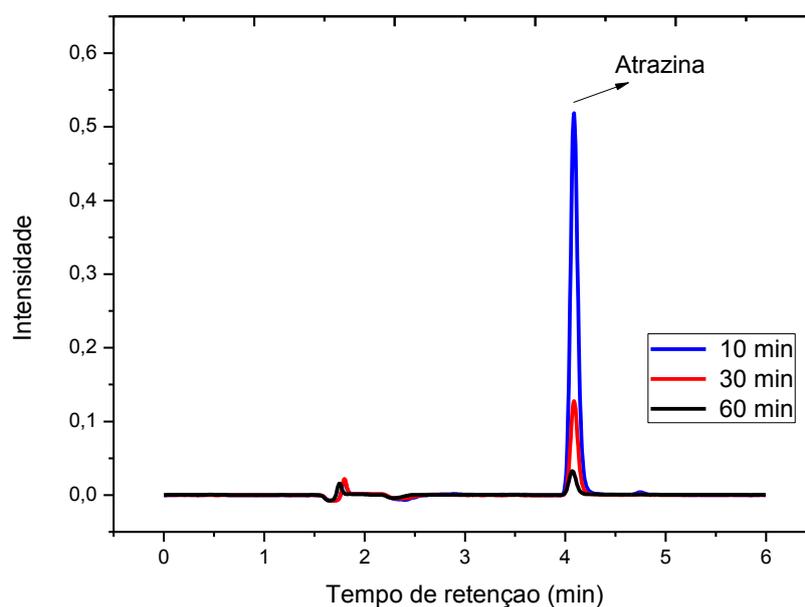


Figura 51: Estudo do processo de oxidação eletroquímica do herbicida atrazina por CLAE utilizando eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(IrO}_2)_{0,2}$, preparados pelo método Pechini.

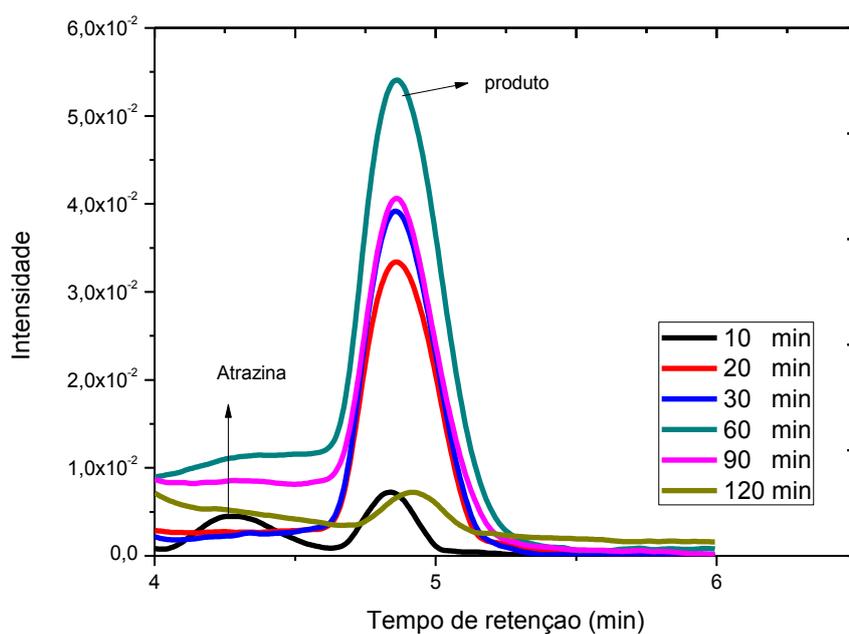


Figura 52: Estudo do processo de oxidação eletroquímica do herbicida atrazina por CLAE utilizando eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, preparados pelo método do líquido iônico.

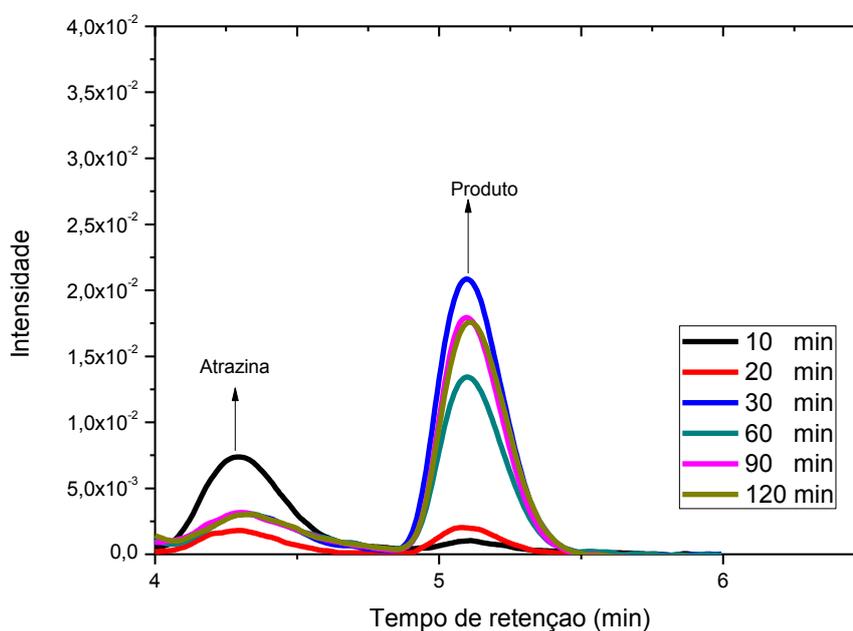


Figura 53: Estudo do processo de oxidação eletroquímica do herbicida atrazina por CLAE utilizando eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, preparados pelo método Pechini.

5.9 Carbono Orgânico Total (TOC)

A Figura 54 apresenta valores determinados do teor de carbono orgânico total durante as eletrólises realizadas utilizando uma densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} por 2h com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ preparados pelo método do líquido iônico (Figura 54 A) e Pechini (Figura 54 B), já que estas foram as composições que melhor apresentaram resultados. O perfil de remoção para as duas composições referente aos dois métodos são semelhantes independente do método de preparo.

Os percentuais de remoção de 85 e 89% para a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ preparados pelo método Pechini e LI respectivamente são significativos quando comparados a resultados apresentados na literatura da ordem de 82% utilizando degradação da atrazina por UV/ H_2O_2 e por fotólise direta em 254 nm (BALCI *et al.*, 2009 e ARÁNTEGUI *et al.*, 1995). O desempenho dos eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ na eletrooxidação do herbicida atrazina utilizando a técnica do TOC, vem mostrando resultados semelhantes as demais técnicas de análises de degradação dos compostos orgânicos já mencionadas anteriormente, prevalecendo sempre a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ como sendo a mais eficiente.

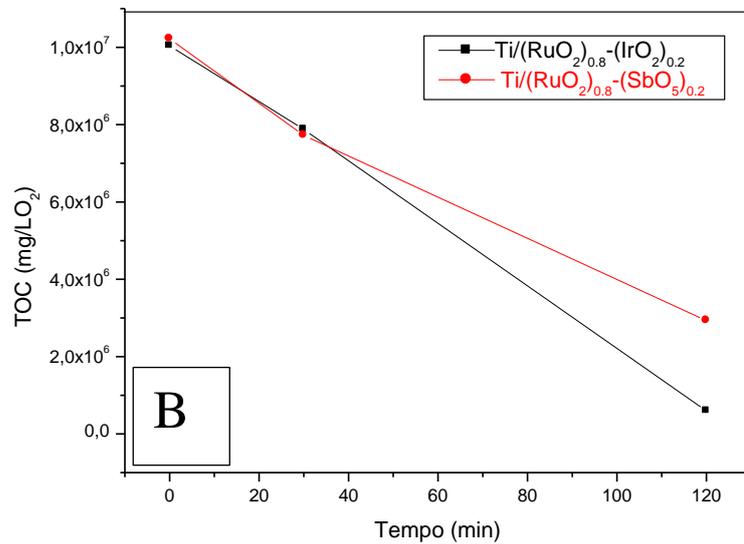
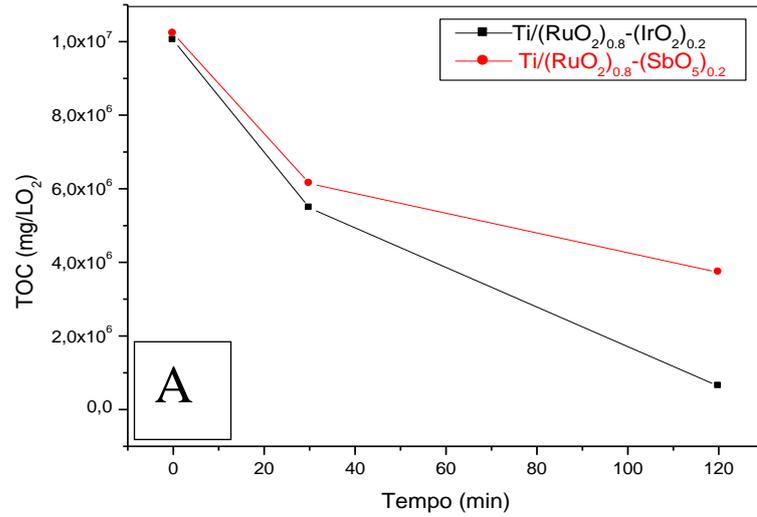


Figura 54: Valores determinados do teor de carbono orgânico total durante as eletrólises realizadas utilizando 20 mA cm⁻² de densidade de corrente com eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2} e composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(SbO₅)_{0.2}, preparado pelo método LI (A) e Pechini (B).

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Na primeira fase deste trabalho observou-se que todos as composições de eletrodos de $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{(CeO}_2)_{0.5}$, e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ preparados pela metodologia Pechini e pelo método de decomposição térmica de cloretos usando um líquido iônico como solvente (Método LI) se mostraram eficientes na degradação do herbicida atrazina. Entretanto, a influência da composição eletródica na eletrooxidação do herbicida atrazina mostra-se bastante significativa, principalmente nas composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ para ambos os métodos, onde estes eletrodos se mostraram mais apropriados para o uso em sistemas eletroquímicos segundo análises de caracterização física e eletroquímica, e comprovado posteriormente na eficiência de degradação do herbicida atrazina segundo análises de UV/Vis realizadas, fazendo com que a pesquisa tomasse rumos direcionados a eles.

A caracterização física dos eletrodos apresenta resultados bem diferenciados do ponto de vista de recobrimento dos substratos, onde as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{(CeO}_2)_{0.5}$, e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(SnO}_2)_{0.5}$ não apresentaram um bom recobrimento, contrario às composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.5}$ preparadas por ambos os métodos. Estes últimos eletrodos apresentaram uma superfície compacta com micro trincas que é característica de região com alta densidade de metais e de forma geral um bom recobrimento da superfície do eletrodo, assim como a formação das fases desejadas segundo análises de DRX, resultando em elevadas eficiências na degradação do atrazina. Remoção de atrazina na ordem de 100% para a composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.5}\text{-(IrO}_2)_{0.5}$ preparada pelo método LI foi obtida, fato este que não se repetiu para o método Pechini, degradando o orgânico numa ordem de 67% segundo análises de UV/Vis.

Por outro lado, a caracterização eletroquímica também mostra resultados satisfatórios para as composições, $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$, de eletrodos preparados por ambos os métodos apresentando um perfil característico da composição eletródica condizente com a literatura e apresentando bom resultado em termos de área eletroativa se comparado com as demais composições segundo resultados das voltametrias cíclicas realizadas, fator este que tem influência direta na degradação do orgânico. As análises de UV/Vis mostram que as composições $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(IrO}_2)_{0.2}$ e $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$

(Sb₂O₅)_{0.2} preparadas por ambos os métodos obtiveram degradação na ordem de 100% reforçando o fato destas composições serem as mais indicadas para degradação do herbicida atrazina. Os testes de estabilidade realizados mostram que dentre as composições apresentadas a que obteve melhores resultados foi a Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2} para o método Pechini e LI, sendo assim consideradas as mais estáveis implicando maior tempo de vida útil.

As análise de degradação por CLAE mostra que após as eletrólises realizadas com o eletrodo de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2}, para ambos os métodos, que o herbicida é degradado formando intermediários, fato este que não ocorre para a composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2}.

Finalmente, os resultados apresentados indicam as composições Ti/(RuO₂)_{0.8}-(IrO₂)_{0.2}, Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₅)_{0.2} preparadas por ambos os métodos como as mais promissoras na oxidação eletroquímica do herbicidas atrazina e simazina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABHILASH, P. C.; SINGH, N.; J. Pesticide use and application: an Indian scenario. *Journal Hazard Mater.* n. 165, p.1-12, 2009.
- ARIAS-ESTÉVES, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; SIMALGÁNDARA, R., RODRIGUES, B. N.; ALMAIDA, F. S.; eds.; Guia de herbicidas, 3 ed., Edição dos autores: Londrina, 1995.
- ALVES, V.A.; SILVA, L.A., J.F.C. BOODTS. Análise por difração de raios x de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. *Química Nova*, vol.23, n.5, p. 608-613, 2000.
- ALVES, S. A., FERREIRA, T. C. R. e LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA®. *Química Nova*, Vol. 35, n.10, 1981-1984, 2012.
- ALEXOPOULOS, A. H.; ROUSSOS, A. I.; KIPARISSIDES, C. Part I: Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Particulate Processes Undergoing Combined Particle Growth and Aggregation. *Chemical Engineering Science*, Vol.59, p. 5751 – 5769, 2004.
- ANDRADE, L.S., ROCHA-FILHO, R.C., BOCCHI, N., BIAGGIO, S.R. Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica. *Química Nova*, Vol. 27, n. 6, p. 866-872, 2004.
- ARÁNTGUI, J., PRADO, J., CHAMARRO, E. Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 88, p. 65-74, 1995.
- ARCHIVIO, A.A.; FANELLI, M.; MAZZEO, P.; RUGGIERI, F. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. *Talanta*, v.71, p.25-30, 2007.

- ARIKAWA, T., TAKASU, Y., MURAKAMI, Y., ASAKURA, K., IWASAWA, Y. Characterization of the Structure of RuO₂-IrO₂/Ti Electrodes by EXAFS. *J. Phys. Chem.* n.102, p.3736-3741, 1998.
- BALCI, B., OTURAN, N., CHERRIER, R., MEHMET, A. O. Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Research*, Vol.43, p 1924-1934, 2009.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods- fundamentals and applications*. 2.ed. NEW YORK: John Wiley e Sons, INC, 2001.
- BARREIRO, J. C., 2005, Estudo do mecanismo de oxidação do herbicida Atrazina na presença de minerais e substâncias húmicas em ambiente anaeróbio, Tese de D.Sc., Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- BATISTA, E. C.; OLIVEIRA, ROBSON T. S.; Degradação eletroquímica da vinhaça usando eletrodo de diamante dopado com boro, *Química Nova*. Vol. 34, No. 9, 1517-1520, 2011.
- BEATI, A. G. F., OLIVEIRA, J. G., LANZA, M. R. V. Estudo da degradação de ranitidina via H₂O₂ eletrogerado/fenton Em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. *Química Nova*, Vol.32, n.1, p. 125-130, 2009.
- BERNARDI, M.I.B. "Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method", *Thin Solid Films*, 405, p. 228–233, 2002.
- BINETIN, S.; DEVILLERS, J. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. *Chemosphere*, v.32, n.12, p.2441-2456, 1996.
- BRETT, A. M.; BRETT, C.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Livraria Almedina: Coimbra, p. 191-217, 1996.

- BORIO, O.; GAWLIK, B. M.; BELLOBONO, I. R.; MUNTAU, H. Photooxidation of prometryn and prometon in aqueous solution by hydrogen peroxide on photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide. *Chemosphere*, vol37, p. 975-989, 1998.
- BOWANG , W. K., HONGZHU M. A. Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode. *Journal of Hazardous Materials*,n.146 p. 295–301, 2007.
- BLOMGREN, G. E., JONES, S. D.; In *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*; Hussey, C. L.; Wilkes, J. S.; Flengas, S. N.; Ito, Y. Eds.; 1990, v 90, p 379.
- BLOUIN, M. E., GUAY, D., Activation of ruthenium oxide, iridium oxide, and mixed Ru_xIr_x oxides electrodes during cathodic polarization and hydrogen evolution. *Journal of the electrochemical society*, vol. 144, n.2, p. 573-581, 1997.
- BURKE, L. D.: WHELAN, D. P., Behavior of ruthenium anodes in base, *journal of electroanalytical chemistry*.vol 103, n.2, p. 179-187, 1979.
- CARLOS, H.V. FIDELIS, PAULO M. DONATE E ADALGISA R. DE ANDRADE. Eletrooxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO₂, *Química Nova*, Vol. 24, n.1, p.43-46, 2001.
- CARREÑO, N. V.; LEITE,E. R.; SANTOS, L. P. S. S.; LISBOA-FILHO P. N. e LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; Ferreira, A. G.; VALENTINI, A.; e PROBST, L. F. D. síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂ *Química Nova*. vol.25 n.6, 2002.
- CATANHO, M.; MALPAS, G. R. P; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. *Química nova*, Vol. 29, No. 5, p. 983-989, 2006.
- CHENG. C., YANGA, S., GUO, Y., SUN, C., Photolytic destruction of endocrine disruptor atrazine in aqueous solution under UV irradiation: Products and pathways, *Journal of Hazardous Materials*, v. 172, p. 675–684, 2009.

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

COMNINELLIS, CH., “Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment”, In: *Environmental Oriented Electrochemistry, Studies in Environmental Science 59*, Elsevier, pp. 77-102, 1994.

COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI; J. Chem. Phys. 1996, 93, 673.

CORREIA-LOZANO, B. COMNINELLIS, C, DE BATTISTI A., Service life of Ti/SnO₂ Sb₂O₅ anode, *Jornal of Apllied electrochemistry*. V.27, p. 970-974, 1997.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. *Cerâmica* vol.52 n.324.2006.

COUTINHO, C. F. B.; TANIMOTO, S. T.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; TAKAYAMA, M.; AMARAL, R. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S.; *Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio-Ambiente* n,15, Vol. 65, 2005.

DING, H.Y., *et al.*, “Preparation and properties of Ti/SnO₂–Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition”, *Materials letters*, 61, pp. 4920-4923, 2007.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Disponível na internet. URL: <http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf> acesso em 11/04/2008.

DUTTA K., MUKHOPADHYAY B., HATTACHARJEE S., 2001, “Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction”, *Journal of Hazardous Material*, v.84, p. 57-71, 2001.

- ÉLEN C. G. RUFINO, LUIZ A. DE FARIA E LEONARDO M. DA SILVA. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de anodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, Vol. 34, No. 2, 200-205, 2011.
- ESSER, H. O.; DUPUIS, G.; EBERT, E.; MARCO, G.; VOGEL, C. In *Herbicides: Chemistry, degradation and mode of action*, P. C. Kearney and D. D. Kaufman eds., New York, 1985; v 1, Cap 2, p129.
- FENG, Y.J., *et al.*, “Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol”, *Chemosphere*, 70, pp. 1629–1636, 2008.
- FENG, Y.J., LI, X.Y., “Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution”, *Water Research*, 37, pp. 2399-2407, 2003.
- FELSOT, A.S., RACKE, K.D., HAMILTON, D.J Disposal and degradation of pesticide waste, *Rev. Environ. Contam.Toxicol.*n.177, p. 123–200, 2003.
- FORTI, J.C. “Characterisation of DSA®-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor”, *ElectrochimicaActa*, v.47, p. 913-920, 2001.
- GARBELLINI; S. G., PEDROSA; V. A., SALAZAR-BANDA; G. R., AVACA; L. A. Metodologias eletroanalíticas para a determinação de herbicidas triazínicos por voltametria de onda quadrada e técnicas de deconvolução. *Química Nova* vol.30 no.8 São Paulo 2007
- GARCIA, A. F., ROLLEMBERG, M. C. Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre. *Química Nova*, Vol. 30, n. 7, p.1592-1596, 2007.
- GALO, A. L.; COLOMBO, M. F.; *Química. Nova* Vol.32, p.488, 2009.
- GORDON, C. M. New developments in catalysis using ionic liquids, *Applied catalysis A: General*, vol. 222, p. 101–117, 2001.

- GRIMM, J. *et al.*, “Sol-gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water”, *Desalination*, 115, pp. 295-302, 1998.
- GRAYMORE, M., STAGNITTI, F., ALLINSON, G., 2001, Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. *Environment International*, v. 26, pp. 483-495, 2013.
- HATZIOS, K. K.; PANNER, R. In *Herbicides: Chemistry degradation and mode of action*; P. C. Kearney and D. D. Kaufman Eds., New York, 1988; v 3, Cap 4, p 194.
- HURLEY, F. H.; WIER, T. P. Aluminium deposition and dissolution in aluminium chloride-n-butylpyridinium chloride melts, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 98, p. 203–, 1951, 2011.
- HENRRIQUE de SANTANA, CARLOS EDUARDO BONANCÊA e KEIKO TAKASHIMA. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim.Nova*, Vol. 26, No. 6, 807-811, 2003.
- HU, E., CHENG, H. Catalytic effect of transition metals on microwave induced degradation of atrazine in mineral micropores. *Water research*, vol. 57, p 8-19, 2014.
- INOUE, M. H.; OLIVEIRA JR., R. S.; REGITANO, J. B.; TORMENA, C. A. TORNISIELO, V. L.; CONSTANTIN, J.; *Planta Daninha* 2003, 21, 313.
- JARA, C. C., SALAZAR-BANDA, G. R., ARRATIA, R. S., CAMPINO, J. S., AGUILERA, M. I., Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 171, p. 1253–1262, 2011.
- JAVARONI, A. C. R.; LANDGRAF, D. M.; REZENDE, O. O. M., Comportamento dos Herbicidas Atrazina e Alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Química Nova*, v. 22, p109-115, 1999.

- LASALLI, T. A. F.; BOODTS, J. F.C.; BULHÕES, L. O. S., Faradaic Impedance Investigation of the deactivation mechanism of ir-based óxides ceramic containing TiO₂ and SnO₂, *Journal of applied electrochemistry* Vol.30, n.4, p.625 – 634, 2005.
- MABBOTT, G. A. Anintroduction to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, v.60, n.9, p.697-702, 1983.
- MALPASS, G.R.P., MIWA D.W., MACHADO, S.A.S. OLIVI, P., MOTHEO A.J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes, *Journal of Hazardous Materials B137* (2006) 565–572.
- MALPASS, G.R.P., MIWA, D.W., MIWA, A.C.P., MACHADO, S.A.S., MOTHEO A.J. *Env. Sci. Technol.*, 41 (2007) 7120
- MELO, S. A. S., TROVÓ, A. G., BAUTITZ, I. R., e NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, Vol. 32, n.1, p. 188-197, 2009.
- MORAVIA, W. G., LANGE, L. C., AMARAL., M. C. S. avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Química Nova*, Vol. 11, No. 00, p.1-8, 2011.
- OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento do dicofol e da atrazina nos processos de tratamento de esgoto por lodo ativado e de pós-tratamento do lodo por biodigestores anaeróbios. 138f. Tese (Doutorado em Microbiologia) - Instituto de Microbiologia Prof. Paulo de Góes, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- PACÁKOVÁ, V.; JISKRA, J.; *J. Chromatogr.*, A1996,754, 17.
- PANIC, V. *et al.* On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 579, p.67-76, 2005.
- PECHINI, M. P., ADAMS, N., United States Patent, 3330697, 1967.

PELEGRINI, N. N. B. de; PELEGRINI, R. T.; *Quim. Têxtil* , 83, 18, 2006.

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

PRIMEIL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. de O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do rio grande do sul, brasil: predição teórica e monitoramento. *Química Nova*, n. 4, vol. 28, p. 605-609, 2005.

PROFETI, L.P.R., *et al.*, “Preparation of $\text{Ir}_{0.3}\text{Sn}_{(0.7-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ electrodes by the polymeric precursor method: Characterization and lifetime study”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol.36, p. 883-888, 2006.

RIBEIRO, M. L.; LOURENCETTI, C.; PEREIRA, S. Y.; MARCHI, M. R. R.; contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. *Química Nova*, n.3 Vol. 30, p. 688, 2007.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. de. Guia de herbicidas. 3.ed. Londrina : 1995. 675p.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S “Preparation and properties of Sb-doped SnO_2 /metal substrates by sol-gel and dip coating”, *Ceramics International*, Vol.33, p.625-629, 2007.

ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C.; Comparison of the electrochemical behavior of $\text{CeO}_2 - \text{SnO}_2$ and $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$ electrodes produced by the Pechini method. *Thin Solid Films* 410 (2002) 1-7.

SANTANA; H. BONANCÊA; C. E., E TAKASHIMA; K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova*, Vol. 26, No. 6, 807-811, 2003

SANTOS, M. R. G., GOULART, M. O. F., ZANTA, J. T.C. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere* vol. 64p. 393–399, 2006.

SILVA, L. A., ALVES, V. A., TRASATTI, S., BOODTS, J. F. C. *j. Electroanal. Chem.* 427 (1997) 97.

SILVIO CÉSAR GODINHO TEIXEIRA E MARIA CRISTINA CANELA, Degradação do Pesticida Padron® Por Processos Fotoquímicos Utilizando Luz Artificial e Solar. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, 1830-1834, 2007.

SOARES, M. F. L. R.; Soares-Sobrinho, J. L.; Grangeiro-Júnior, S.; Silva, K. E. R.; Rolim-Neto, P. J.; *Lat. Am. J. Pharm.* **2008**, 27, 688.

STEWART, R. Oxidation Mechanism. 1964, New York: Benjamin.

TRASATI, S.; LODI, G., Electrode of conductive metallic oxides, part A. *Elsevier, Amsterdam*, ed. S. Trasatti. 1981.521 -626.

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

TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. *Química Nova*, v.28, n.5, p.847-851, 2005.

KORTE, F.; KONSTANTINOVA, T.; MANSOUR, M.; ILIEVA, P.; BOGDANOVA, A. On the photodegradation of some unsaturated triazine derivatives with herbicide and bactericide activity. *Chemosphere*, Vol.35, p.51-54, 1997.

TROVÓ, A.G.; VILLA, R.D.; NOGUEIRA, R.F.P. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. *Química Nova*, v.28, n.5, p.847-851, 2005.

TOSHIHIDEARIKAWA,† YOSHIO TAKASU,* ,† YASUSHI MURAKAMI,† KIYOTAKA ASAKURA, and YASUHIRO IWASAWA. Characterization of the Structure of RuO₂-IrO₂/Ti Electrodes by EXAFS. *J. Phys. Chem. B* 1998, *102*, 3736-3741

VILSON, B. V., ALEXANDRE, R. T., BESSA, E. Azevedo. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade, *Química Nova*, Vol. 31, No. 6, 1353-1358, 2008.

ZAVISKA, F.; DROGUI P.; JEAN-FRANC, BLAIS OIS.; MERCIER G.; LAFRANCE P. Experimental design methodology applied to electrochemical oxidation of the herbicide atrazine using Ti/IrO₂ and Ti/SnO₂ circular anode electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, vol.185 p. 1499–1507, 2011.

ZHANG, S.; RUSLING, J. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1195.

Acesso: <http://www.epa.gov/pesticides/about/>, acessada em Abril 2003.

Acesso:<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Julho2009.