

UNIVERSIDADE TIRADENTES

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS-PEP

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE  
Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA  
DE NAFTALENO EM MEIO AQUOSO**

Autor: Carlos Frederico Calazans Machado

Orientadores: Prof<sup>a</sup>. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda

ARACAJU, SE - BRASIL

MAIO DE 2015

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%)  
PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NAFTALENO EM MEIO AQUOSO

Carlos Frederico Calazans Machado

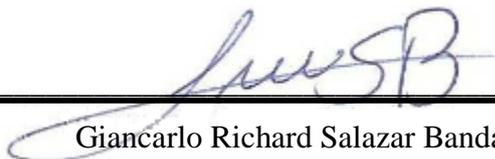
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada por:



---

Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D. Sc.  
Universidade Tiradentes - PEP/UNIT



---

Giancarlo Richard Salazar Banda D. Sc.  
Universidade Tiradentes - PEP/UNIT



---

Carlos Alberto Martinez Huitle, D. Sc.  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
(membro externo)



---

Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.  
Universidade Tiradentes - PEP/UNIT  
(membro interno)

ARACAJU, SE - BRASIL

MAIO DE 2015

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%)  
PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NAFTALENO EM MEIO AQUOSO

FICHA CATALOGRÁFICA

M149p	<p>Machado, Carlos Frederico Calazans</p> <p>Preparação e caracterização de eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) para a oxidação eletroquímica de naftaleno em meio aquoso / Carlos Frederico Calazans Machado; orientadores Prof<sup>o</sup>. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda , Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Katlin Ivon Barrios Eguiluz – Aracaju: UNIT, 2015.</p> <p>104 p. il.:</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)</p> <p>1. ADE. 2. Tratamento eletroquímico. 3. Água produzida. 4. Naftaleno. 5. Degradação I. Banda, Giancarlo Richard Salazar. (orient.). II. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.</p> <p>CDU: 544.354.5</p>
-------	--

Às minhas amadas filhas, Luísa e Sofia.  
Que com seus ingênuos sorrisos e amor fazem bons todos os momentos da vida.

“A vida é aquilo que lhe acontece enquanto você está ocupado fazendo outros planos.”

John Lennon

## AGRADECIMENTOS

A Deus e à esperança que me acompanham em todos os momentos da vida.

À minha amada, admirada e querida esposa Luciana Melo.

Às minhas lindas e queridas filhas, Luísa e Sofia, orgulhos do pai.

Aos meus queridos pais, Rita e Newton, que me ensinaram a aprender como ninguém jamais.

Aos meus irmãos queridos, Márcia e Magno.

A Maria Gomes, exemplo a ser seguido pelos que se dizem ou querem ser acadêmicos.

Ao meu orientador, o cidadão do mundo Giancarlo Richard, pelo desafio, coragem e responsabilidade de me orientar, sabendo de minhas prioridades e problemas logísticos, nunca hesitou e sempre me apoiou.

À minha orientadora Katlin Ivon Barrios, pelas valiosas contribuições e orientação nesta jornada.

A Iraí, Danilo, Técio e Vinicius. Muito me apoiaram e ajudaram nestes 2 longos anos.

Aos Aparícios, em especial FHC, Márcio e Luciano. Meus mestres preferidos.

Aos colegas do LEN, especialmente Samir, Lucas, Laís, Gláucia, Tarciso, Franz e Hadla.

A Pingo, companheiro de qualquer hora. Sempre disponível e a postos.

A meu gerente na Petrobras, Fred Lisboa. Sempre me apoiou e possibilitou este projeto em minha vida.

Aos professores Dariva, Elton, Silvia e Eliane. Fizeram muita diferença para mim neste curso.

Aos demais professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UNIT, no qual tive oportunidade de ser aluno.

A Gui, Murilo, Leo e Priscila.

Aos Phynos, pela amizade e incentivo.

Aos meus sogros Haroldo e Telma pelo apoio.

Aos colegas da Petrobras.

Ao The Cure pelo show em São Paulo no início do curso.

Às vinícolas de Bento Gonçalves e de Mendoza.

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

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%)  
PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NAFTALENO

Carlos Frederico Calazans Machado

Na indústria de petróleo e gás, a água produzida juntamente com óleo é o principal efluente gerado. Devido ao grande volume e complexidade de sua composição, o seu tratamento é um desafio a fim de evitar danos significativos ou permanentes ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar eletrodos recobertos com mistura ternária de óxido metálico de estanho, dopado com antimônio e gadolínio, a serem usados como uma alternativa eficiente e limpa para a degradação de naftaleno, um dos principais poluentes presente na água produzida e escolhido como poluente modelo a ser degradado através da eletroquímica. A qual combina benefícios como seletividade, versatilidade, segurança, compatibilidade ambiental e eficiência energética, para remover ou transformar substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente em substâncias menos tóxicas, de maneira eficaz através de reações de óxido-redução. Foi investigada a eficiência de ânodos dimensionalmente estáveis de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%), sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, conhecido como Pechini, para a oxidação eletroquímica do naftaleno presente em solução aquosa. Três diferentes tempos e temperaturas de síntese foram testados buscando melhores resultados na oxidação do naftaleno (10 ppm). Os ânodos foram calcinados a 350, 400 e 450 °C durante 1, 2 e 3 h, para cada temperatura. Ambos, temperatura e tempo influenciaram a eficiência dos eletrodos na degradação de naftaleno, mas a temperatura tem maior influência. Os eletrodos mais eficientes foram aqueles calcinados a 400 °C por 2 h, os quais degradaram 97,5% do naftaleno e reduziram em 86% o carbono orgânico total após 120 min de eletrólise com potencial de 2,0 V; além disso, apresentaram a mais alta constante cinética com  $k = 0,011 \text{ min}^{-1}$ . Dentre os ânodos estudados, os que foram calcinados a 400 °C por 2 h apresentaram as maiores áreas eletroativas, de acordo com experimentos de voltametria cíclica. Adicionalmente, todos os eletrodos sintetizados exibiram estabilidade física e eletroquímica. Para informação, não há na literatura registros da síntese de ânodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) usando o método Pechini.

Palavras-chave: ADE, tratamento eletroquímico, água produzida, naftaleno, degradação.

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

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%)  
ELECTRODES FOR ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF NAPHTHALENE

Carlos Frederico Calazans Machado

Produced water is the largest volume waste stream associated with petroleum and gas production. Due to its diverse composition and huge volume, produced water treatment is a challenge in order to avoid permanent or significant damages to the environment. This study aimed the preparation and characterization of electrodes covered by a ternary solution of tin oxide, doped with antimony and gadolinium to be used as an effective and clean alternative for naphthalene degradation, one of the main pollutants found in produced water which was chosen as model pollutant to be degraded through electrochemistry. This approach combines some benefits like selectivity, versatility, safety, environmental compatibility and energy efficiency, in order to remove or transform toxic and harmful substances in less toxic or harmless ones, in an effective way through redox reactions. The efficiency of dimensionally stable anodes composed by Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) and synthesized by the polymeric precursor method, otherwise Pechini method, was investigated for naphthalene electrochemical oxidation in aqueous solution. Three different times and temperatures in the electrodes synthesis were tested focusing an enhanced naphthalene (10 ppm) oxidation. The anodes were calcined at 350, 400 or 450 °C during 1, 2 or 3 h, for each temperature. Both, temperature and time influenced the electrode efficiency for naphthalene degradation, mainly temperature. The most efficient electrodes were those calcined at 400 °C for 2 h, which degraded about 97.5% of the pollutant and reduced 86% of total organic carbon after 120 min electrolysis at 2.0 V, besides they presented the greatest rate constant coefficient  $k = 0.011 \text{ min}^{-1}$ . Among the studied anodes, those calcined at 400 °C for 2 h presented the greatest electroactive area according to cyclic voltammetry measurements. Additionally, all the synthesized electrodes showed physical and electrochemical stability. To our best knowledge, no studies have been reported for the synthesis of Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) anodes by Pechini method.

Keywords: DSA, electrochemical treatment, naphthalene, degradation.

# Sumário

CAPÍTULO 1 .....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 .....	4
2. OBJETIVOS .....	4
2.1 Objetivo geral.....	4
2.2 Objetivos específicos .....	4
CAPÍTULO 3 .....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Oxidação eletroquímica .....	5
3.1.1 Oxidação direta de componentes orgânicos na água .....	6
3.1.2 Oxidação indireta de componentes orgânicos na água .....	7
3.2 Ânodos dimensionalmente estáveis .....	8
3.3 Métodos de síntese de ADEs .....	13
3.3.1 Método sol-gel .....	13
3.3.2 Método do líquido iônico.....	14
3.3.3 Método Pechini .....	15
3.4 Água produzida (AP) .....	16
3.5 Naftaleno.....	20
3.6 Caracterização física .....	23
3.6.1 Difração de raios X (DRX) .....	23
3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	23
3.7 Caracterização eletroquímica.....	25
3.8 Análise por espectroscopia de UV-vis .....	26
CAPÍTULO 4 .....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	28
4.1 Materiais .....	28
4.2 Síntese dos eletrodos.....	29
4.2.1 Tratamento .....	29
4.2.2 Preparo da solução precursora .....	30
4.2.2.1 Procedimento de preparo .....	30
4.2.3 Síntese dos eletrodos.....	31
4.3 Célula eletroquímica .....	32

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	33
4.5 Difractometria de raios X (DRX) .....	34
4.6 Eletrólise .....	35
4.6.1 Análise de carbono orgânico total (COT) .....	35
4.6.2 Análise por espectroscopia de UV-vis .....	36
CAPÍTULO 5 .....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	37
5.1 Síntese dos eletrodos Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%).....	37
5.2 Caracterização física .....	38
5.2.1 Difractometria de raios X (DRX) .....	38
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) .....	40
5.3 Caracterização eletroquímica.....	45
5.3.1 Estabilidade dos eletrodos.....	57
5.4 Degradação eletroquímica de naftaleno .....	59
5.4.1 Análise por espectroscopia de UV-vis .....	59
5.4.2 Análise de carbono orgânico total (COT) .....	64
CAPÍTULO 6 .....	67
6. CONCLUSÕES .....	67
CAPÍTULO 7 .....	69
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	69
ANEXO 1 .....	80
Cálculo da ordem das reações e das constantes cinéticas .....	80
Eletrodo calcinado a 400 °C por 2 h .....	81
Eletrodo calcinado a 400 °C por 1 h .....	81
Eletrodo calcinado a 400 °C por 3 h .....	82
Eletrodo calcinado a 450 °C por 2 h .....	82
Eletrodo calcinado a 350 °C por 2 h .....	83
Eletrodo calcinado a 450 °C por 1 h .....	83
Eletrodo calcinado a 450 °C por 3 h .....	84
Eletrodo calcinado a 350 °C por 1 h .....	84
Eletrodo calcinado a 350 °C por 3 h .....	85
ANEXO 2 .....	86
Microscopia eletrônica de varredura dos demais eletrodos sintetizados neste trabalho ...	86
ANEXO 3 .....	87

Análise da relação entre o ganho de massa do suporte durante a síntese dos eletrodos e a carga voltamétrica determinada para os eletrodos sintetizados. .... 87

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> - Esquemas para tratamento eletrolítico direto e indireto de poluentes orgânicos. Oxidação direta (a); Oxidação indireta reversível (b); Oxidação indireta irreversível (c). R é o poluente, C o agente mediador e O a espécie oxidada. (Adaptado de RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). .....	5
<b>Figura 2</b> - Arranjo cristalino do SnO <sub>2</sub> , esquema da estrutura tetragonal, típica da cassiterita. As bolas azuis representam os átomos de estanho e as vermelhas os de oxigênio. ....	11
<b>Figura 3</b> - Reação de esterificação do ácido cítrico e etilenoglicol (Fonte: NETFTALI <i>et al.</i> , 2002). .....	16
<b>Figura 4</b> - Produção de óleo e água produzida em terra e em mar no Brasil em 2014. (Fonte: ANP – Produção mensal de hidrocarbonetos) .....	19
<b>Figura 5</b> - Representação estrutural da molécula de naftaleno, composta por dois anéis benzênicos. ....	21
<b>Figura 6</b> - Esquema de uma voltametria cíclica. Contra eletrodo (CE – do inglês: <i>counter electrode</i> ), eletrodo de trabalho (WE – do inglês: <i>working electrode</i> ), eletrodo de referência (RE – do inglês: <i>reference electrode</i> ). N <sub>2</sub> ou Ar são gases inertes. (Adaptado de GOSSER, 1994) .....	26
<b>Figura 7</b> - Tratamento com HCl, após 12 min (direita) e após 20 min (esquerda). Remoção do TiO <sub>2</sub> da superfície do eletrodo .....	30
<b>Figura 8</b> - Tratamento com ácido oxálico após 20min. ....	30
<b>Figura 9</b> - Ilustração do suporte de Ti usado para a síntese dos eletrodos .....	31
<b>Figura 10</b> - Sistema montado para a caracterização eletroquímica dos eletrodos sintetizados usados como eletrodo de trabalho (WE – do inglês: <i>working electrode</i> ), com eletrodo de referência de hidrogênio (RE – do inglês: <i>reference electrode</i> ), contraeletrodo de platina (CE – do inglês: <i>counter electrode</i> ) em solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl. Em (a) representação esquemática e em (b) fotografado. ....	33
<b>Figura 11</b> - Microscópio MEV JEOL JSM-6510LV, localizado no CME-UFS. ....	34
<b>Figura 12</b> - Difratorômetro RIGAKU RINT 2000/PC localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe .....	34
<b>Figura 13</b> – Espectrofotômetro Avantes AvaLight-DHS do LEN/ITP .....	36
<b>Figura 14</b> - Difractogramas de raios X obtidos para os eletrodos Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb5%,Gd2%, sintetizados pelo método Pechini e calcinado a 350, 400 e 450 °C por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C). .....	39

<b>Figura 15</b> - Micrografias dos eletrodos de Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) calcinados a 400 °C por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C), com magnificação de 500× (à esquerda) e 1 (D), 2 (E) e 3 h (F) com magnificação de 1000× (à direita). Para observação do efeito do tempo de calcinação. ....	41
<b>Figura 16</b> - Micrografias dos ADEs de Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) calcinados por 2 h a 350 (A e D), 400 (B e E) e 450 °C (C e F), com magnificação de 500× (à esquerda) e 2000× (à direita). ....	42
<b>Figura 17</b> - EDS do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) calcinado a 400 °C por 2 h. ....	44
<b>Figura 18</b> - Voltametrias cíclicas dos eletrodos Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de potencial entre 0,4 e 1,8 V, calcinados a 350, 400 e 450 °C por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C) em solução de NaCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	48
<b>Figura 19</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 350 °C durante 1 h, na ausência (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	49
<b>Figura 20</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 400 °C durante 1 h, na ausência (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	50
<b>Figura 21</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 450 °C durante 1 h, na ausência (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	51
<b>Figura 22</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Gd em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 350 °C durante 2 h, na ausência e na presença de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	52
<b>Figura 23</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 400 °C durante 2 h, na ausência (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	53
<b>Figura 24</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 450 °C durante 2 h, na ausência (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	54
<b>Figura 25</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb-Gd em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 350 °C durante 3 h, na ausência e na presença de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	55
<b>Figura 26</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 400 °C durante 3 h, na ausência (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	56
<b>Figura 27</b> - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 450 °C durante 3 h, na ausência (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ). ....	57

<b>Figura 28</b> - Voltamogramas do segundo e do milésimo ciclos dos eletrodos de Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) calcinados por 2 h a 350 (A), 400 (B) e 450 °C (C). .....	58
<b>Figura 29</b> - Curva de calibração Concentração vs Absorbância de naftaleno.....	60
<b>Figura 30</b> – Eficiência da degradação do naftaleno para os eletrodos sintetizados por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C) a 350 (■), 400 (●) e 450 °C (▲) durante 120 min (25 ml de solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) sob potencial constante de 2,0 V. ....	61
<b>Figura 31</b> – COT experimental (●) e COT nominal (■) obtidos com os eletrodos calcinados por a 400 °C por 2 (A) e 1 h (B) e a 350 °C por 3 h (C), após 120 min de eletrólise sob potencial constante de 2,0 V.....	65
<b>Figura 32</b> – Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 400 °C. ....	81
<b>Figura 33</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 400 °C.....	81
<b>Figura 34</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 3 h a 400 °C.....	82
<b>Figura 35</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 450 °C.....	82
<b>Figura 36</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 350 °C.....	83
<b>Figura 37</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 1 h a 450 °C.....	83
<b>Figura 38</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 3 h a 450 °C.....	84
<b>Figura 39</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 1 h a 350 °C.....	84
<b>Figura 40</b> - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 3 h a 350 °C.....	85
<b>Figura 41</b> - Micrografias dos eletrodos de Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) calcinados a 350 °C por 1 (A) e 3 h (B), com magnificação de 500×.....	86
<b>Figura 42</b> - Micrografias dos eletrodos de Ti/SnO <sub>2</sub> :Sb(5%),Gd(2%) calcinados a 450 °C por 1 (A) e 3 h (B), com magnificação de 1000×.....	86

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Histórico da produção de petróleo e água produzida nas atividades marítimas no Brasil entre 2007 e 2014 (Fonte: ANP – Boletim mensal de produção).....	17
<b>Tabela 2</b> - Propriedades físicas e químicas do naftaleno.....	20
<b>Tabela 3</b> - Comparação entre propriedades do microscópio óptico (MO) e o microscópio eletrônico de varredura (adaptado de ALONSO-VANTE <i>et al.</i> , 2003).....	24
<b>Tabela 4</b> - Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho. ....	28
<b>Tabela 5</b> - Precursores da solução ternária e suas massas utilizadas.....	31
<b>Tabela 6</b> - Ganho de massa normalizado pela área aproximada do eletrodo ( $\text{mg cm}^{-2}$ ) durante sua síntese.....	37
<b>Tabela 7</b> - Quantidade percentual de átomos dos elementos presentes nas áreas analisadas por EDS na superfície dos eletrodos calcinados das Figuras 15 e 16.....	43
<b>Tabela 8</b> - Comparação entre a proporção nominal e as proporções experimentais entre Sn:Sb:Gd nos eletrodos calcinados por 2 h analisados por EDS. ....	45
<b>Tabela 9</b> - Carga voltamétrica (em mC) determinada para os eletrodos calcinados em diferentes tempos e temperaturas, sintetizados pelo método Pechini. ....	46
<b>Tabela 10</b> - Cargas do ADE sintetizado por 1 h a 350 °C na presença e na ausência de naftaleno. ....	49
<b>Tabela 11</b> - Cargas do ADE sintetizado por 1 h a 400 °C na presença e na ausência de naftaleno. ....	50
<b>Tabela 12</b> - Cargas do ADE sintetizado por 1 h a 450 °C na presença e na ausência de naftaleno. ....	51
<b>Tabela 13</b> - Cargas do eletrodo sintetizado por 2 h a 350 °C, medidas na presença e na ausência de naftaleno.....	51
<b>Tabela 14</b> - Cargas do ADE sintetizado por 2 h a 400 °C na presença e na ausência de naftaleno. ....	52
<b>Tabela 15</b> - Cargas do ADE sintetizado por 2 h a 450 °C na presença e na ausência de naftaleno. ....	53
<b>Tabela 16</b> - Cargas do eletrodo sintetizado por 3 h a 350 °C, medidas na presença e na ausência de naftaleno.....	54
<b>Tabela 17</b> - Cargas do ADE sintetizado por 3 h a 400 °C na presença e na ausência de naftaleno. ....	55
<b>Tabela 18</b> - Cargas do ADE sintetizado por 3 h a 450 °C na presença e na ausência de naftaleno. ....	56

<b>Tabela 19</b> - Relação de temperaturas e tempos de calcinação dos eletrodos com suas cargas (em mC) após o segundo e o milésimo ciclos voltamétricos. ....	59
<b>Tabela 20</b> – Degradação de naftaleno obtida por cada par de parâmetros “tempo × temperatura” usado na síntese dos eletrodos. ....	63
<b>Tabela 21</b> – Pseudo-constantes cinéticas calculadas para a reação de degradação do naftaleno em solução (0,1 mol L <sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ) para cada eletrodo sintetizado.....	63
<b>Tabela 22</b> - Decaimento do naftaleno e do COT na solução 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl com 10 ppm de naftaleno após 120 min de eletrólise para os eletrodos calcinados a 400 °C por 1 e 2 h e para o eletrodo calcinado a 350 °C por 3 h. ....	66
<b>Tabela 23</b> – Relação entre o ganho de massa (mg cm <sup>-2</sup> ) do suporte durante a síntese dos eletrodos e a carga voltamétrica (em mC) determinada para os eletrodos sintetizados. ....	87

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

A produção de petróleo e gás gera grande quantidade de resíduos, sendo muitos destes nocivos ao meio ambiente. A água produzida (AP) de petróleo é o principal resíduo gerado durante o processo de extração, sendo produzidos, em média, três barris de AP para cada barril de óleo (VEIL *et al.*, 2004; GUIMARAES *et al.*, 2008). THOMAS (2004) e AMINI *et al.* (2012) informam que nas atividades de exploração, perfuração e produção, a AP responde por 98% de todos os efluentes gerados, e devido a seu grande volume e à complexidade de sua composição, seu descarte demanda cuidados para não agredir o meio ambiente.

Os reservatórios de petróleo podem produzir grandes volumes de AP, que em alguns casos pode ser reinjetada no poço para manutenção da pressão do reservatório ou para maximizar a produção de óleo, entretanto, em muitos campos, a AP é descartada no ambiente após passar por algum tipo de tratamento (NEFF *et al.*, 2011). O tratamento da AP pode ser feito para: desinfecção, dessalinização, remoção de óleo disperso, de compostos orgânicos solúveis, de areia, de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Seus principais poluentes orgânicos são o benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos (BTEX), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), clorofórmio e tricloroetileno (VEIL *et al.*, 2004). Diferentes técnicas são comumente aplicadas para tratar a AP, incluindo uma variedade de filtros, dosagem química (CARRIJO e ROMERO, 1999), osmose reversa, separação por gravidade, ultrafiltração, microfiltração, processo biológico (PAWAR *et al.*, 2013), flotação por ar, membranas, biorreator (TULEVA *et al.*, 2005), adsorção de carbono (ANIA *et al.*, 2007), coagulação química (GOEL *et al.*, 2003), eletrocoagulação e eletroflotação (ZANTA *et al.*, 2006).

Estes processos, entretanto, apresentam desvantagens como o elevado tempo de residência requerido, a utilização de produtos químicos específicos e caros, a geração de resíduos sólidos e, eventualmente, baixa eficiência. Um processo que vem sendo estudado e tem se mostrado bastante promissor é o eletroquímico, no qual as substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente são removidas ou transformadas, através de reações de oxido-redução, em substâncias menos tóxicas (BAGOTSKY, 2006). Para BRILLAS *et al.* (2009), os processos eletroquímicos apresentam vantagens interessantes para o tratamento de efluentes, dentre elas: dispensa a adição de produtos químicos, o processo é controlado eletricamente, não possui partes móveis, portanto, precisam de pouca manutenção mecânica, podem ser facilmente automatizados, possuem bom desempenho, pois a geometria das células pode ser

projetada para maximizar o rendimento e facilidade de controle, uma vez que a cinética dos processos é determinada pelo potencial de trabalho ou pela densidade de corrente que podem ser facilmente ajustados segundo necessário. E neste sentido, a eletroquímica mostra-se uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes da produção de petróleo (ZANTA *et al.*, 2006).

TRASATTI (2000) informa que aplicação da tecnologia eletroquímica sempre foi limitada pela estabilidade do material eletródico e suas propriedades eletroquímicas. No entanto, um grande avanço ocorreu nesta área na década de 1970 com o desenvolvimento do ânodo dimensionalmente estável (ADE), que consiste de uma base metálica de titânio recoberta por um óxido metálico de rutênio, titânio ou irídio, por exemplo. O uso de Ti para a base do eletrodo, por ser um suporte inerte, deveu-se também à facilidade para moldar formas complexas e mais úteis para suas aplicações. Já a superfície recoberta por um óxido metálico foi escolhida porque armazena substancial quantidade de eletricidade devido à sua grande área superficial, e também por causa de seu específico mecanismo de carga em solução aquosa. TRASATTI (1991) informa que cada componente no eletrodo possui uma função bem definida: eletrocatalisador, provedor de estabilidade e seletividade etc. A ação de cada componente depende de sua estrutura eletrônica e cristalina, e do grau de interação com outros componentes. A utilização de eletrodos estáveis propiciou sua ampla aplicação, devido às suas excelentes propriedades eletroquímicas, sem o desgaste dos eletrodos, e isso tem incentivado estudos sobre sua aplicação no tratamento de efluentes e águas industriais.

Este trabalho estudou uma alternativa limpa para o tratamento de AP, focado na síntese e caracterização de eletrodos para aplicação na oxidação de naftaleno, um dos principais HPAs presentes na AP e escolhido como poluente modelo a ser degradado. Em alguns campos petrolíferos, os naftalenos correspondem a 95% ou mais do total de HPAs presentes na AP (VEIL *et al.*, 2004). Foi estudada a eficiência de eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%), sintetizados pelo método Pechini, usando três diferentes tempos e temperaturas de calcinação, verificando a influência destes parâmetros na eficiência da oxidação eletroquímica do naftaleno dissolvido em água. Para dessa forma encontrar a combinação mais eficiente destes parâmetros para a síntese do eletrodo usado para a oxidação de naftaleno. Segundo IWAKURA *et al.* (1981), o SnO<sub>2</sub> possui propriedades que coincidem com os requisitos para um eletrodo do tipo ADE, tais como alta condutividade elétrica, alta resistência mecânica e excelente resistência química e à corrosão. FENG e LI (2003) informam que no tratamento de efluentes, altos sobrepotenciais de oxigênio são desejados, pois a evolução anódica do oxigênio em eletrólito aquoso representa uma perda de energia indesejada e reduz a eficiência total de corrente. A presença de Sb na superfície de eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub> pode afetar sua

atividade eletrocatalítica e sua condutividade elétrica, de forma a melhorá-las conforme informam KONG *et al.* (2007). Os sítios de antimônio presentes na estrutura cristalina do SnO<sub>2</sub> agem como um ácido de Lewis para a adsorção de compostos orgânicos através de ligações covalentes com radicais hidroxila, segundo HE e MHO (2004). Enquanto a adição da terra rara Gd, devido ao tamanho de seu átomo, pode alterar a cristalinidade do SnO<sub>2</sub>, alterando sua morfologia e influenciando diretamente o desempenho dos eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, segundo FENG *et al.* (2008) e FENG e LI (2003).

Em busca de resultados melhores para a oxidação eletroquímica do naftaleno em solução aquosa, neste trabalho, ânodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) foram sintetizados pelo método Pechini, calcinados a 350, 400 e 450 °C, sendo que para cada temperatura, os ânodos foram calcinados durante 1, 2 e 3 h, com a finalidade de se investigar qual a melhor combinação de temperatura e tempo de calcinação, tendo como objetivo a oxidação eletroquímica do naftaleno.

# CAPÍTULO 2

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  usando o método dos precursores poliméricos, ou Pechini, a fim de estudar a degradação do naftaleno contido num efluente sintético com concentração conhecida.

### 2.2 Objetivos específicos

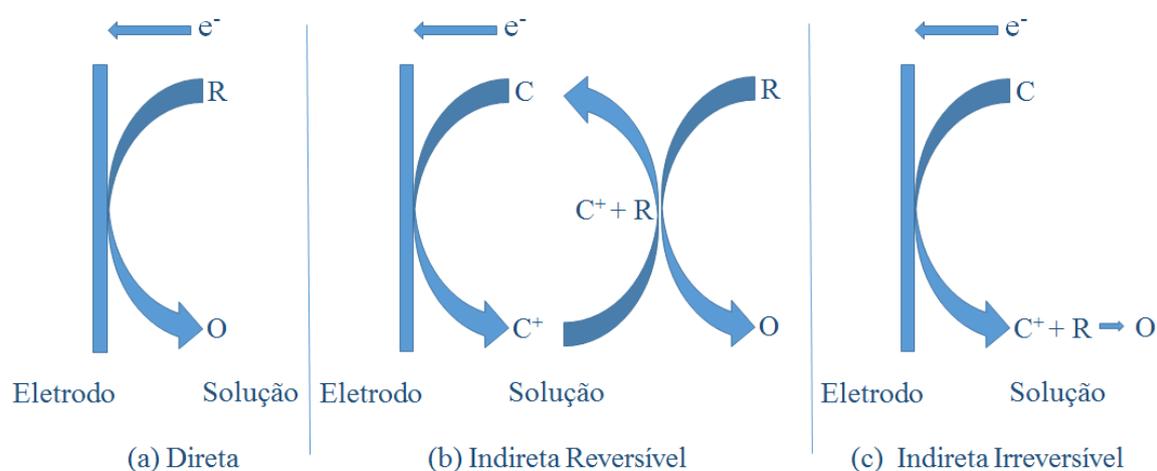
- Estudar a estabilidade física e eletroquímica dos ADEs sintetizados.
- Avaliar a influência da temperatura e do tempo de calcinação, usados na síntese dos eletrodos, na oxidação eletroquímica do naftaleno.
- Determinar entre temperatura e tempo de calcinação, qual o parâmetro que exerce maior influência na eficiência dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  para degradação de naftaleno.
- Investigar a influência da temperatura e do tempo de calcinação na morfologia e nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos sintetizados.
- Identificar os eletrodos mais eficientes para a degradação do naftaleno dentre os ânodos sintetizados.
- Analisar a redução do COT (Carbono Orgânico Total) da solução eletrolisada com os ADEs sintetizados.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 Oxidação eletroquímica

RÍO *et al.* (2011) mostraram que o processo eletroquímico é bastante versátil e promissor. Nele, substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente são removidas ou transformadas através de reações de óxido-redução em substâncias menos tóxicas. Estas substâncias intermediárias são posteriormente oxidadas, podendo-se atingir, eventualmente a mineralização da substância inicial.

Os processos de oxidação eletroquímica podem ser subdivididos de forma simples em duas categorias principais: oxidação direta e oxidação indireta. Na oxidação direta, existe a transferência de elétrons do eletrodo para o composto a ser oxidado, diretamente na superfície do eletrodo. Já na oxidação indireta, são gerados oxidantes fortes catodicamente ou anodicamente, que reagirão mais homoganeamente com o material orgânico no seio da solução, conforme RAJESHWAR e IBANEZ (1997).



**Figura 1-** Esquemas para tratamento eletrolítico direto e indireto de poluentes orgânicos. Oxidação direta (a); Oxidação indireta reversível (b); Oxidação indireta irreversível (c). R é o poluente, C o agente mediador e O a espécie oxidada. (Adaptado de RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Segundo BRETTE e BRETTE (1994), as reações com eletrodos ocorrem na região de interface entre a superfície do eletrodo e a solução, região na qual a distribuição de carga difere do seio da solução. O processo no eletrodo é afetado pela estrutura desta região. Basicamente, o eletrodo pode agir como a fonte (para redução) ou o destino (para oxidação) dos elétrons transferidos entre as espécies na solução, de acordo com a Figura 1, onde O e R são as espécies oxidada e reduzida, respectivamente.

Para que as transferências de elétrons aconteçam, deve haver uma correspondência entre as energias dos orbitais eletrônicos do doador e do receptor, participantes da transferência. Assim, tem-se que:

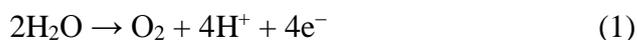
- Para uma redução, existe uma energia mínima que os elétrons transferíveis, no eletrodo, precisam ter para que a transferência ocorra, a qual corresponde a um potencial suficientemente negativo (em volts);
- Para uma oxidação, existe uma energia máxima que o menor nível desocupado do eletrodo deve possuir para poder receber elétrons das espécies em solução, correspondendo a um potencial suficientemente positivo (em volts).

Tais valores de potencial podem ser controlados externamente. De maneira a possibilitar o controle da direção em que deve ocorrer a reação com o eletrodo e sua extensão.

### 3.1.1 Oxidação direta de componentes orgânicos na água

A oxidação eletroquímica tem sido utilizada para a eliminação de pesticidas, fármacos e outros micropoluentes orgânicos encontrados na água, oriundos de diversas correntes complexas de efluentes (RADJENOVIC, *et al.*, 2011).

Estes processos ocorrem diretamente na superfície do eletrodo, sem necessidade de envolvimento de quaisquer outras substâncias mediadoras, como representado esquematicamente na Figura 1 (a). Neste processo, ao invés de se obter apenas a remoção do material indesejado, reações paralelas (particularmente eletrólise do solvente, neste caso, a água) quase sempre são observadas, como segue:



Para que ocorra o processo de oxidação direta de compostos orgânicos, é normalmente necessário o uso de altos potenciais, o que causa desprendimento de oxigênio pela oxidação

da água (equação 1), que geralmente será a principal reação parasita no processo. A oxidação direta de moléculas orgânicas teve um modelo de mecanismo proposto por COMNINELLIS *et al.* (1994), que assume três passos principais:

a) Descarga de água formando uma espécie radical hidroxila adsorvida:



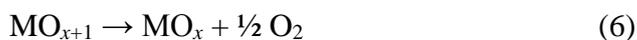
b) O  $\bullet\text{OH}$  adsorvido pode interagir com vacâncias de oxigênio presentes no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do  $\bullet\text{OH}$  adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando o que é chamado de óxido superior,  $\text{MO}_{x+1}$  (a espécie ativa):



c) O composto orgânico, em contato com o eletrodo, absorve o oxigênio da espécie ativa, sendo assim, oxidado:



Observa-se ainda que a espécie ativa,  $\text{MO}_{x+1}$ , é responsável tanto pela oxidação do poluente quanto pela geração do oxigênio. Havendo, então, competição entre estas duas reações: a reação principal, de oxidação (equação 5) e a reação parasita de geração de oxigênio (equação 6).



Para SANTOS *et al.* (2009) e YANG *et al.* (2009), a principal desvantagem no processo de oxidação eletroquímica direta de compostos orgânicos é a formação de intermediários e de filmes poliméricos insolúveis na superfície do ânodo, que podem bloquear total ou parcialmente a atividade catalítica dos eletrodos.

### 3.1.2 Oxidação indireta de componentes orgânicos na água

Nos processos de oxidação indireta, agentes oxidantes, tais como  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{Cl}\bullet$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , são gerados eletroquimicamente. Estes oxidantes são formados na superfície do eletrodo e migram para o interior da solução, agindo sobre o composto orgânico dissolvido, conforme esquema ilustrado na Figura 1 (b) e (c), ou ficam ligados fracamente à superfície do eletrodo (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

A técnica de eletroxidação indireta envolve o uso de carregadores de elétrons recicláveis (ou mediadores) para o sistema redox. Os mediadores oxidantes produzidos no ânodo podem reagir homoganeamente com substratos orgânicos, que podem estar dissolvidos, suspensos, ou emulsificados, para promover os produtos de oxidação desejados, sendo, conseqüentemente, reduzidos (RYAN *et al.*, 2011). O ciclo é completado quando o mediador reduzido é oxidado novamente no ânodo regenerando o mediador oxidante original (Figura 1(b)). Na oxidação indireta irreversível, oxidantes como o  $\bullet\text{OH}$  e o  $\text{Cl}\bullet$ , que são altamente reativos, não são regenerados na superfície do eletrodo (Figura 1(c)).

A fim de comparar a eficiência de ânodos de Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> dopados com três diferentes terras raras (RE), Ce, Gd, e Eu, CUI *et al.* (2012) prepararam e testaram a capacidade eletrocatalítica destes eletrodos na degradação de três tipos de compostos aromáticos básicos (benzoquinona, hidroquinona e catecol) além de seis tipos de ácidos alifáticos (maléico, fumárico, succínico, malônico, oxálico e acético). Nestes processos, o mediador  $\bullet\text{OH}$  gerado da quebra da molécula de água teve um papel chave, pois uma maior produção de  $\bullet\text{OH}$  leva a uma maior degradação dos aromáticos. Assim, o uso de material anódico que favorece uma alta produção de  $\bullet\text{OH}$  é especialmente desejável para eliminação de aromáticos. Os resultados sugeriram que a adição de Gd ou Eu aumentaram a capacidade de geração de  $\bullet\text{OH}$  no ânodo de Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> pois aceleraram a eliminação dos três aromáticos selecionados sem a geração de produtos intermediários.

### 3.2 Ânodos dimensionalmente estáveis

A eficiência do tratamento eletrolítico está fortemente relacionada à escolha do material do ânodo. As pesquisas sobre novos materiais eletroquímicos têm sido dirigidas à procura de revestimentos relativamente finos e que apresentem um alto poder catalítico, seletividade e tenham alta resistência mecânica (ALVES, *et al.*, 2000).

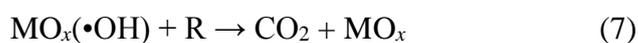
Para MUTHURAMAN e MOON (2012), a aplicação da tecnologia eletroquímica sempre foi limitada pela estabilidade do material eletródico. Mas com a evolução de novos materiais, a partir de extensas investigações esta tecnologia alcançou níveis promissores de desenvolvimento e pode ser efetivamente usada para a degradação e purificação de efluentes poluídos com compostos orgânicos. FÓTI *et al.* (1998) e COMNINELLIS (1994) explicam que os ADEs são constituídos de um suporte metálico, geralmente de titânio, sobre o qual se depositam óxidos metálicos de Ru, Ti ou Sn, por exemplo. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma

camada de  $\text{TiO}_2$  durante a calcinação da mistura precursora. E muitos trabalhos vêm sendo realizados usando ADEs desde sua descoberta em 1966. Para VERCESI *et al.* (1991), a natureza das propriedades eletrocatalíticas do ADE, bem como a relação das suas propriedades eletroquímicas com sua microestrutura e propriedades físico-químicas não estão completamente desvendadas. De fato, a influência das condições de preparação destes eletrodos de óxidos, obtidos por decomposição térmica de soluções precursoras de sais metálicos, nos parâmetros eletroquímicos e estruturais dos mesmos tem sido objeto de grande interesse. FÓTI *et al.* (1998), concluem que a composição final dos ADEs afeta intensamente sua condutividade, estabilidade e propriedades catalíticas. Os ADEs apresentam excelentes propriedades eletroquímicas o que tem incentivado estudos sobre sua aplicação no tratamento de efluentes e águas industriais para a degradação de substâncias orgânicas (MUTHURAMAN e MOON, 2012). Os ânodos dimensionalmente estáveis possuem grande estabilidade química e eletroquímica, e como consequência de sua alta banda de valência, possuem geralmente alto sobrepotencial para evolução do  $\text{O}_2$  e alta condutividade elétrica (RÍO, 2011). O tipo de ânodo necessário em processos eletrocatalíticos varia desde eletrodos que apresentam baixo sobrepotencial até aqueles que apresentam sobrepotenciais mais altos para a reação de oxidação de interesse (TRASATTI, 2000).

SANTOS *et al.* (2009) e RODRIGUES e OLIVI (2003) mostraram que ADEs de  $\text{Ti/SnO}_2$  dopados com Sb preparado pelo método Pechini têm sua eficiência e resistência à corrosão influenciados pela temperatura de calcinação. Para HE e MHO (2004), os eletrodos de  $\text{SnO}_2$  dopados com Sb apresentam sobrepotenciais de oxigênio com valores mais positivos que outros eletrodos óxido metálicos, e isso faz deles excelentes candidatos a serem usados para a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos. Eles explicam que o antimônio presente na estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$  age como um ácido de Lewis, promovendo o aumento da capacidade de adsorção de componentes orgânicos polares, para serem oxidados, e dos radicais  $\bullet\text{OH}$ , forte agente oxidante. HUANG *et al.* (2007), usando eletrodos deste tipo, mostraram que a oxidação eletrocatalítica de poluentes orgânicos no ânodo é acompanhada pela reação de evolução do oxigênio, e que o potencial de evolução de oxigênio (PEO) é um parâmetro direto da atividade anódica. DING *et al.* (2007) destacaram que os eletrodos usados para oxidação de poluentes orgânicos precisam ter alto PEO a fim de produzirem grande quantidade de radicais  $\bullet\text{OH}$ , os quais favorecem a oxidação dos poluentes orgânicos na superfície do eletrodo. FENG *et al.* (2008) explicam que o  $\text{SnO}_2$  em sua forma pura é um semicondutor com largo *band gap* (3,87–4,3 eV) e boa condutividade elétrica. A adição de pequenas quantidades de dopante como Sb, Cl, F, e Br, pode melhorar a condutividade do eletrodo e seu desempenho na oxidação de poluentes orgânicos, pois tornam a superfície do

eletrodo mais compacta. Dentre os eletrodos sintetizados com estes dopantes, os mais promissores são os Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, devido à sua atividade eletrocatalítica e suas taxas de oxidação.

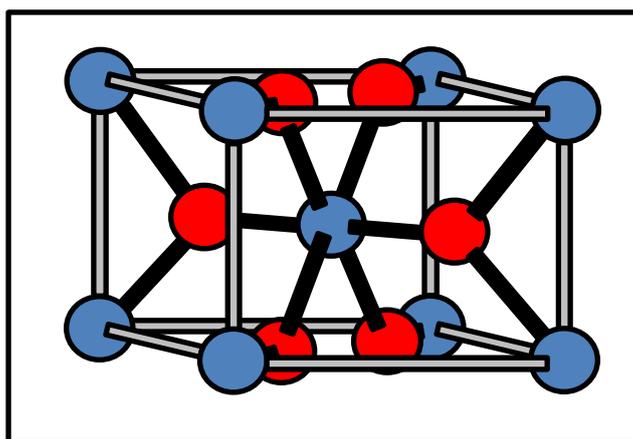
Usando o método Pechini, RODRIGUES e OLIVI (2003) sintetizaram ADEs de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb por 1 h sob 400 e 550 °C usando diferentes concentrações de Sb e notaram a influência da temperatura de calcinação e da quantidade de Sb na morfologia da superfície do eletrodo. Os eletrodos calcinados sob 400 °C tiveram maior área superficial do que os que foram calcinados por 550 °C, enquanto que as maiores quantidades de Sb reduziram a homogeneidade da distribuição de Sn e Sb na superfície do eletrodo. DING *et al.* (2007) sintetizaram ADEs de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, na proporção molar de 94:6 (Sn:Sb), em 3 temperaturas, 450, 550 e 650 °C por 3 h e a melhor capacidade catalítica foi observada no eletrodo calcinado a 550 °C, com o qual observou-se a queda na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> para 10 mg.L<sup>-1</sup> de fenol após 1,7 h de tratamento. SANTOS *et al.* (2009) também observaram que a eficiência destes ADEs para a oxidação de fenóis e sua resistência à corrosão dependem da temperatura de calcinação e do pH da solução. Dentre os eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb calcinados por 2 h sob 400, 500 e 600 °C, o último apresentou os melhores resultados, pois o aumento da temperatura de calcinação melhorou a distribuição do Sn no filme. KONG *et al.* (2007) estudaram a influência da quantidade de Sb na estrutura da superfície e na capacidade eletrocatalítica dos eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, calcinados a 500 °C por 1 h, e observaram melhor homogeneidade e menores rachaduras no eletrodo com 5% de Sb em detrimento dos que tinham 10 e 15%. O seguinte mecanismo foi proposto por COMNINELLIS (1994) para oxidação eletroquímica a partir de um ADE, onde R representa o poluente orgânico e MO<sub>x</sub> representam o ânodo óxido metálico:



A equação 5 se refere ao mecanismo de conversão do poluente através de adsorção química do oxigênio ativo pelo óxido, formando o superóxido (MO<sub>x+1</sub>), o qual participa da formação de produtos por meio de oxidação seletiva (RO). A equação 7 descreve a oxidação com combustão completa do orgânico através do oxigênio ativo adsorvido fisicamente. É bastante aceita a sugestão de que a principal reação na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos polares envolve a transferência de oxigênio de um radical hidroxila adsorvido (•OH) na superfície do eletrodo, produzido pela oxidação da água.

Eletrodos de Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> foram considerados eficientemente aplicáveis para a oxidação de compostos orgânicos por SHESTAKOVA *et al.* (2014). Outros trabalhos usando

eletrodos de óxidos metálicos mistos, mostraram a eficácia destes eletrodos na degradação de compostos orgânicos simples como o fenol, e mostraram também que são promissores para a eletroxidação de outros compostos orgânicos em meio aquoso (YANG *et al.*, 2009 e XUE *et al.*, 2011). HE e MHO (2004) estudaram o efeito de eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub> dopados com Sb e co-dopados com Fe<sup>3+</sup> na oxidação de fenol. E puderam observar que estes obtêm melhor desempenho no processo eletroquímico do que os eletrodos de SnO<sub>2</sub> dopados com Sb apenas. Isso porque os íons Fe<sup>3+</sup> apesar de não participarem da oxidação do fenol diretamente, ajudaram os íons Sb<sup>5+</sup> a serem incorporados no arranjo cristalino do SnO<sub>2</sub>. A Figura 2, exibe uma estrutura tetragonal, típica da cassiterita que é uma apresentação comum do arranjo cristalino do SnO<sub>2</sub>.



**Figura 2** - Arranjo cristalino do SnO<sub>2</sub>, esquema da estrutura tetragonal, típica da cassiterita. As bolas azuis representam os átomos de estanho e as vermelhas os de oxigênio.

FENG *et al.* (2008) estudaram o desempenho de eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb dopados com diferentes quantidades de Gd, calcinados por 2 h sob 400 °C, para a oxidação eletroquímica de fenol. Como resultado obtiveram que o eletrodo sintetizado com adição de 2% de Gd foi mais eficiente do que aqueles sintetizados com mais (3,3%, 5% e 10%) e com menos (0% e 1%) quantidade deste dopante, sugerindo que a adição do gadolínio alterou a cristalinidade do SnO<sub>2</sub> e melhorou a morfologia e o desempenho dos eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb. A pequena quantidade de gadolínio utilizada pode ser justificada pelo raio do íon Gd<sup>3+</sup> (94 pm), que é muito maior que o do íon Sn<sup>4+</sup> (71 pm), de tal forma que seria difícil acomodar os átomos Gd na estrutura cristalina do SnO<sub>2</sub>, se uma quantidade grande de Gd fosse usada. FENG e LI (2003) compararam o desempenho de eletrodos Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/Sb-Sn-RuO<sub>2</sub> e Ti/Sb-Sn-RuO<sub>2</sub>-Gd para a degradação eletroquímica do fenol e perceberam que a dopagem com terras raras

pode facilitar a oxidação eletroquímica. Eles observaram melhora na remoção de COT (Carbono Orgânico Total) usando eletrodos que continham Gd, os quais foram sintetizados a 450 °C por 1 h. Os resultados encontrados na voltametria cíclica sugeriram que o desempenho electrocatalítico dos eletrodos sintetizados seguia a ordem  $Ti/Sb-Sn-RuO_2-Gd > Ti/Sb-Sn-RuO_2 > Ti/RuO_2$ . Os autores sugerem que este resultado, provavelmente, deveu-se ao aumento da condutividade causado pela presença de Sb na camada de  $SnO_2$  e à capacidade catalítica aumentada pela terra rara Gd no recobrimento do eletrodo. Eles explicam que tal aumento na capacidade catalítica é devido à presença de muitos orbitais f nos átomos das terras raras, assim quando estes elementos dopam os recobrimentos dos ADEs, bandas de energia adicionais podem ser induzidas na estrutura do óxido metálico que recobre o eletrodo, e dessa forma pode ajudar a desenvolver canais convenientes para a transição de elétrons, de maneira a tornar mais intensas as características electrocatalíticas destes ânodos. Assim, a dopagem com as terras raras Ce, Eu, Gd e Dy afetam o desempenho electrocatalítico dos eletrodos de  $Ti/SnO_2-Sb$ . CUI *et al.* (2012) investigaram a degradação de nove diferentes orgânicos, sendo seis tipos de ácidos alifáticos (maléico, fumárico, succínico, malônico, oxálico e acético) e três aromáticos básicos (benzoquinona, hidroquinona e catecol) com diferentes eletrodos de  $Ti/Sb-SnO_2$  codopados com terras raras (*rare earths* - Re) e encontraram resultados compatíveis com taxas constantes de primeira ordem. As terras raras investigadas foram Gd, Eu e Ce. Dentre os eletrodos  $Ti/Re-Sb-SnO_2$ , calcinados a 650° por 3h, os de  $Ti/Gd-Sb-SnO_2$  e  $Ti/Eu-Sb-SnO_2$  exibiram melhor desempenho na degradação da maioria dos compostos orgânicos investigados, em comparação aos eletrodos de  $Ti/Ce-Sb-SnO_2$  e  $Ti/Sb-SnO_2$ . Assim, concluíram que a dopagem com Gd e Eu incrementaram a capacidade dos ânodos de  $Ti/Sb-SnO_2$  para eliminação dos três aromáticos selecionados. Estes ânodos também exibiram melhor desempenho na degradação electrocatalítica da maioria dos ácidos selecionados. Num outro estudo sobre eletrodos codopados com terras raras, CUI *et al.* (2009) sintetizaram eletrodos de  $Ti/Re-Sb-SnO_2$ , onde Re = Gd, Ce, Eu e Dy, calcinando-os a 650 °C por 3h. Dentre estes, o  $Ti/Gd-Sb-SnO_2$  apresentou o melhor resultado na eliminação do fenol. Eles observaram que mais de 80% do COT pôde ser removido em 120 min de eletrólise pelos eletrodos  $Ti/Sb-SnO_2$  dopados com Eu, Gd e Dy. Também para a remoção do COT o ânodo codopado com Gd apresentou resultado superior aos demais  $Ti/Re-Sb-SnO_2$ . Assim, concluíram que a dopagem com as terras raras Ce, Eu, Gd e Dy afetou positivamente o desempenho electrocatalítico dos eletrodos de  $Ti/Sb-SnO_2$ . Segundo COMNINELLIS (1994), a concentração de vacâncias de oxigênio influencia a proporção entre  $MO_x(\bullet OH)$  e  $MO_{x+1}$  na superfície do eletrodo, e conseqüentemente o desempenho catalítico. Pois a presença de  $MO_x(\bullet OH)$  favorece a combustão eletroquímica do composto orgânico, enquanto o  $MO_{x+1}$

favorece a conversão eletroquímica do composto, a qual implica na produção de mais orgânicos intermediários.

Segundo CUI *et al.* (2009), a adição do dopante Gd no filme de SnO<sub>2</sub>, melhorou a capacidade de adsorção de •OH na superfície do eletrodo e reduziu as vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do SnO<sub>2</sub>, diminuindo assim a possibilidade de transferência do oxigênio do •OH adsorvido para a formação do óxido superior MO<sub>(x+1)</sub>, fato que favorece a destruição eletroquímica de compostos orgânicos.

HE e MHO, (2004) explicam que além de melhorar a condutividade elétrica do SnO<sub>2</sub>, a dopagem com Sb melhora a atividade catalítica, uma vez que ela aumenta o número de vacâncias de oxigênio quando os íons Sn<sup>4+</sup> são substituídos pelos íons Sb<sup>3+</sup> do dopante, com carga inferior, criando assim mais vacâncias de oxigênio. Os sítios de antimônio na estrutura do SnO<sub>2</sub> também agem como ácidos de Lewis para a adsorção de compostos orgânicos através de ligações covalentes na superfície do eletrodo. Por outro lado, FENG *et al.* (2008) informam que a adição excessiva de Gd pode resultar em deposição do Gd na superfície do eletrodo, dessa forma diminuindo o número de sítios ativos. O raio dos íons Gd<sup>3+</sup> (94 pm) é maior que o do íon Sn<sup>4+</sup> (71 pm), assim, seria difícil para todos os íons Gd serem alocados no arranjo cristalino do SnO<sub>2</sub>, caso uma grande quantidade de Gd seja utilizada.

Neste trabalho, a solução precursora foi preparada pelo método Pechini para o recobrimento das placas de Ti com óxido de estanho dopado com antimônio e gadolínio (SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%)). E os resultados sugeriram que o eletrodo mais eficiente foi calcinado a 400 °C por 2 h, o qual degradou 97,5% do naftaleno após 120 min de eletrólise em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com 10 ppm de naftaleno.

### **3.3 Métodos de síntese de ADEs**

A escolha de um método para sintetizar ADEs depende das características físicas e químicas desejadas em sua composição final. Também é fácil compreender que os métodos de preparação também são dependentes da escolha dos materiais a serem usados como insumo do processo. Mesmo para uma dada seleção de materiais, diversos métodos de preparação podem ser considerados (PEREGO e VILLA, 1997).

#### **3.3.1 Método sol-gel**

HIRATSUKA *et al.* (1995) relatam que o processo sol-gel (PSG), conhecido pelos químicos há mais de um século, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros. Na mesma época foi mostrado que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem é efetuada em condições supercríticas. Isto permitiu demonstrar a existência do esqueleto estrutural sólido no interior dos géis e preparar corpos com porosidade superior a 95%, de grande interesse para isolamento térmico e acústico. Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são, geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. Neste caso, a gelatinização ocorre pela interação entre longas cadeias poliméricas lineares. PEREGO e VILLA (1997) explicam que o termo sol-gel é usado para descrever uma ampla classe de processos em que uma fase sólida é formada pela gelificação de uma suspensão coloidal (sol), na qual a dimensão das partículas é de 1 a 100 nm. A secagem desse gel pode então resultar em um gel seco, o xerogel, e um posterior tratamento térmico pode ser usado para remover resíduos orgânicos, estabilizar o gel ou densificá-lo. O processo sol-gel difere de outros métodos de preparação de eletrodos principalmente pela simplicidade e versatilidade, possibilitando a obtenção de diversas configurações tais como: pastilhas, discos, incorporação em tubos de vidro, microeletrodos, entre outras.

Em outro aspecto, o processo de evolução térmica de metais clorados para óxidos, em solução aquosa, via processo sol-gel é surpreendentemente complexa. O desenho eficiente dos eletrodos para a indústria eletroquímica pode tirar vantagem de estudos detalhados e maior compreensão dos processos elementares que ocorrem durante o aquecimento do filme de gel sobre suporte metálico (KRISTÓF *et al.*, 2013).

### **3.3.2 Método do líquido iônico**

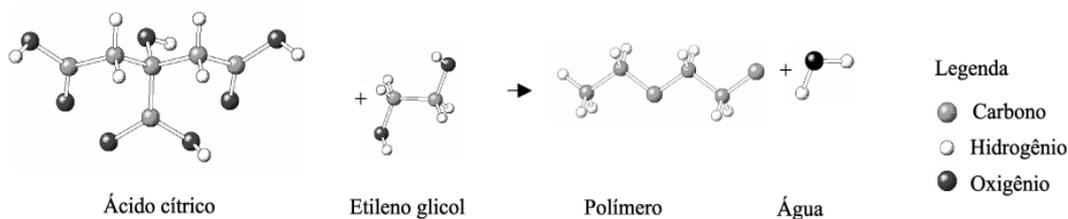
Os sais em estado líquido são chamados de líquidos iônicos ou sais fundidos. Tal como se conhecem os sais, os líquidos iônicos também são formados por íons positivos e negativos. O que os torna fluidos é o fato do cátion se localizar na estrutura de compostos orgânicos que são maiores do que os cátions metálicos. Isto torna a densidade de interação iônica menor, e permite que, mesmo a baixas temperaturas, o estado líquido seja alcançado. A menor interação iônica torna os líquidos iônicos geralmente insolúveis em água e também permite que alguns sejam purificados por destilação sob pressão reduzida (REBELO *et al.*, 2006).

Os líquidos iônicos possuem uma série incomum de propriedades físicas e químicas que são determinadas pela combinação de cátions e ânions. A forte atração entre cátions e ânions confere aos líquidos iônicos uma pressão de vapor insignificante que os torna praticamente não-voláteis. Por causa de sua não-volatilidade e excelente capacidade de solubilizar uma ampla linha de materiais, os líquidos iônicos estão sendo cada vez mais procurados como substitutos aos solventes orgânicos voláteis. Neste sentido, o uso de líquidos iônicos no desenvolvimento de materiais eletrônicos é uma nova área de pesquisa que aproveita algumas das propriedades destes líquidos (JARA *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2014).

### 3.3.3 Método Pechini

A decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP), também conhecida como Pechini, tem recebido grande atenção por permitir a síntese de materiais em temperaturas relativamente baixas e com características controladas (estequiometria, homogeneidade e tamanho das partículas). O método se baseia na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação de um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido acético ou ácido maleico) e um álcool polihidróxi como o etilenoglicol. Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300 °C causa a quebra do polímero e a expansão da resina. O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cristalina desejada. Entre as vantagens deste método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico (COSTA *et al.*, 2007).

O método Pechini tem sido uma alternativa vantajosa para obtenção de ânodos do tipo ADEs com estequiometria controlada. Esta vantagem se deve à capacidade que alguns ácidos hidroxicarboxílicos têm de formar quelatos com diversos cátions. Quando os ácidos são aquecidos na presença de álcoois polihidroxílicos ocorre reação de esterificação, onde os cátions são incorporados na rede polimérica (Figura 3), evitando a perda (volatilização) dos íons metálicos durante o aquecimento do filme (SANTOS *et al.*, 2009).



**Figura 3** - Reação de esterificação do ácido cítrico e etilenoglicol (Fonte: NETFTALI *et al.*, 2002).

De uma forma geral, o método desenvolvido por Pechini, consiste na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação entre um poliálcool, geralmente etilenoglicol, e um ácido carboxílico, frequentemente ácido cítrico (SANTOS *et al.*, 2015).

Estudos realizados por OLIVEIRA-SOUZA *et al.* (2000) para a obtenção do eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub> mostraram que o método Pechini produz eletrodos com maior tempo de vida útil em relação aos obtidos pelo método de decomposição térmica e reação sol-gel.

### 3.4 Água produzida (AP)

A água produzida é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos. Entre os aspectos da AP que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses aspectos fazem com que o gerenciamento da AP requeira cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento da AP resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI *et al.*, 2012). Para SERIGHT *et al.* (1988), a produção de água agregada ao óleo e ao gás é o maior problema das empresas de petróleo. Essa água produzida consiste de água da formação, água injetada na formação e, no caso de produção de gás, água condensada. Ela pode ainda conter fluidos residuais de outros processos e produtos químicos usados durante a movimentação, tais como: desemulsificantes, inibidores de corrosão, biocidas, detergentes, dispersantes etc. Segundo THOMAS (2004) a quantidade de água produzida associada ao óleo varia muito, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume a até mesmo próximo de 100% ao fim da vida econômica dos poços. O tratamento da AP tem por finalidade recuperar parte do óleo presente na emulsão e condicioná-la para reinjeção, reuso ou descarte.

VEIL *et al.* (2004) informam que a AP contém geralmente alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e por vezes alguma radioatividade. Isto a torna um poluente de difícil descarte agravado pelo expressivo volume envolvido. O descarte inadequado de efluentes implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, repercussão negativa, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas e mitigadoras.

No Brasil, no ano de 2014, foram descartados no mar cerca de 112 milhões de m<sup>3</sup> de água de produção, conforme Tabela 1, volume pouco inferior ao de óleo produzido no mesmo ano, aproximadamente 121 milhões de m<sup>3</sup> (ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015). Os empreendimentos localizados na Bacia de Campos foram responsáveis pelo descarte de 97% deste quantitativo e 87% da produção marítima total de petróleo para o mesmo ano no Brasil. Conforme foi verificado ao longo do período avaliado, estes sempre foram os maiores contribuintes para os descartes de água de produção no ambiente marinho, seguidos pelas atividades localizadas nas Bacias do Espírito Santo e de Santos. Tal fato está relacionado à região onde encontram-se situadas as referidas bacias, que são menos vulneráveis ambientalmente do que aquelas localizadas na região norte e nordeste do país, onde as atividades de produção encontram-se também mais próximas à costa, onde normalmente os descartes são proibidos (SOUZA FILHO *et al.*, 2009). Ainda de acordo com a Tabela 1, é possível verificar o aumento da produção de água em relação à produção de óleo com o passar do tempo, em conformidade com THOMAS (2004).

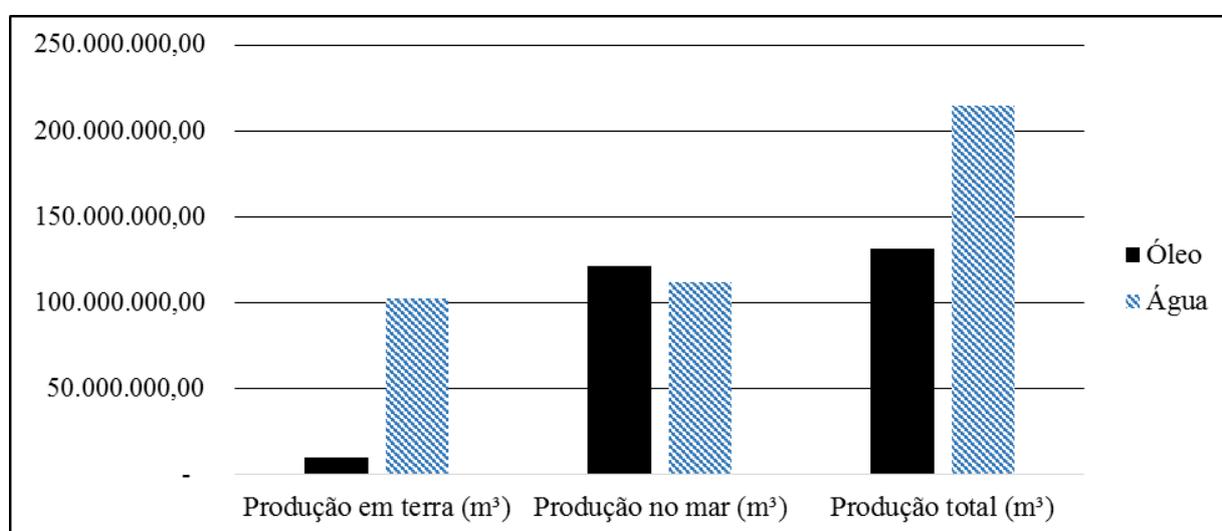
A alternativa a ser adotada para tratamento e destino da AP depende de vários fatores, tais como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos. Seu descarte deve ser realizado de modo a atender a legislação vigente sobre o assunto (VEIL *et al.*, 2004). No caso de plataformas marítimas no Brasil, o descarte deve atender à Resolução CONAMA N.º 393/2007, na qual o principal parâmetro monitorado é o TOG (teor de óleo e graxas), cujo valor permitido deve ser de 29 mg L<sup>-1</sup>, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg L<sup>-1</sup> para o valor máximo diário.

**Tabela 1** - Histórico da produção de petróleo e água produzida nas atividades marítimas no Brasil entre 2007 e 2014 (Fonte: ANP – Boletim mensal de produção)

Ano	Produção de óleo (m <sup>3</sup> )	Produção de água (m <sup>3</sup> )	Razão água:óleo
-----	------------------------------------	------------------------------------	-----------------

2007	90.325.811,72	55.616.116,24	0,62
2008	94.966.052,11	64.840.609,47	0,68
2009	102.772.060,94	72.669.901,67	0,71
2010	108.744.098,48	79.797.357,58	0,73
2011	111.613.472,60	78.894.063,37	0,71
2012	109.440.699,13	85.882.879,79	0,78
2013	107.152.244,15	94.924.064,52	0,89
2014	121.444.928,78	112.225.223,71	0,92

A busca por novos processos de tratamento de AP é particularmente importante quando se verifica que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos. Entre 2001 e 2011, a produção mundial de petróleo aumentou em 12%, passando de 74,77 milhões para 83,58 milhões de barris por dia. No Brasil nesse mesmo período, o aumento foi ainda mais significativo: ultrapassou 60%, passando de 1,34 milhões para 2,19 milhões de barris por dia (BP - British Petroleum, 2012). Gerando uma quantidade de AP de cerca de 7 milhões de barris por dia no país. No mundo, a produção de AP em 2014 chegou a cerca de 280 milhões de barris por dia junto aos 94,45 milhões de barris por dia de óleo. No Brasil, os principais campos terrestres de produção de óleo são mais antigos que os marítimos e por essa razão, segundo VEIL (2004) a quantidade de AP neles é expressivamente maior, conforme mostrado na Figura 4.



**Figura 4** - Produção de óleo e água produzida em terra e em mar no Brasil em 2014. (Fonte: ANP – Produção mensal de hidrocarbonetos)

Para VEIL *et al.* (2004) e GUIMARÃES *et al.*(2008), as opções potenciais para a disposição ou reciclagem da AP são: disposição no solo; disposição em rios; irrigação; água potável; descarte no mar; descarte no subsolo; e reinjeção. E todas demandam tratamento da AP, em diferentes níveis, de acordo com o destino a ser dado. O tipo de processo a ser adotado para o tratamento da AP depende dos compostos que se deseja remover. Os compostos a serem removidos, por sua vez, dependem do destino final a ser adotado para a AP tratada que pode ser descarte, injeção ou reuso.

Algumas tecnologias vêm sendo desenvolvidas buscando um gerenciamento mais adequado da AP. No caso da produção *offshore*, uma alternativa relativamente recente, são os sistemas submarinos de separação de AP. Nesta tecnologia, a água é separada do óleo no fundo do mar, logo após sua saída do poço. Em seguida, a AP é reinjetada em outro poço, não chegando, portanto, à superfície. Entre as suas vantagens está a de evitar que o sistema de tratamento de água seja feito no convés da plataforma, fato que elimina a instalação de vasos de grande volume e peso em uma área na qual a disponibilidade de espaço é um aspecto extremamente importante para a operação do empreendimento (FIGUEIREDO *et al.*, 2004). Outra jovem tecnologia são os separadores de óleo em água de fundo de poço (*down-hole oil/water separators* – DOWS). Tais equipamentos separam o óleo e gás da AP na parte inferior do poço e reinjetam uma parte dessa água numa outra formação ou outro local dentro da mesma formação, enquanto o petróleo e gás são bombeados para a superfície. Um dos equipamentos que é usado para esse fim é o hidrociclone em função da vantagem de não ter partes móveis (SAIDI *et al.*, 2012).

Para ZANTA *et al.*, (2006) os processos eletroquímicos apresentam vantagens interessantes e ecológicas para o tratamento da AP: (i) economia de energia, desde que sob temperatura ambiente; (ii) melhor desempenho, devido ao fato da geometria da célula poder ser projetada da forma mais adequada a maximizar os resultados; (iii) fácil controle, pois a cinética do processo pode ser determinada pelo potencial de trabalho ou corrente empregada que podem ser precisamente ajustados segundo a necessidade. E concluem que os ADEs, de  $Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66}$  podem ser bastante eficazes na redução dos componentes orgânicos presentes em amostras de AP, onde se obteve cerca de 50% de redução do COT após 10 h de eletólise. Os resultados encontrados substanciam a importância do uso de ADEs e processos eletroquímicos no tratamento de água produzida na indústria do petróleo. FENG e Li (2003)

em seu trabalho sobre a oxidação do fenol em solução aquosa, mencionaram que as características catalíticas das terras raras utilizadas (Gd, Ce, Eu, Dy) podem ser empregadas com sucesso na indústria petroquímica para o tratamento de AP.

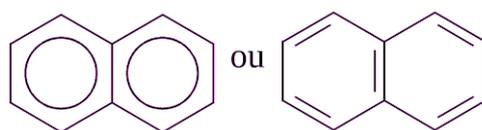
### 3.5 Naftaleno

VEIL *et al.* (2004) explicam que o naftaleno é um hidrocarboneto policíclico aromático (HPA) cuja molécula é constituída por dois anéis benzênicos condensados (Figura 6). Sólido em temperatura ambiente e de coloração branca, o naftaleno apresenta a fórmula molecular  $C_{10}H_8$  e baixo peso molecular de  $128,17 \text{ g mol}^{-1}$  (Tabela 2).

**Tabela 2-** Propriedades físicas e químicas do naftaleno.

Propriedade	Valor
Peso molecular	$128,17 \text{ g mol}^{-1}$
Coloração	Branco
Densidade	$1,145 \text{ g mL}^{-1}$
Pressão vapor	$0,087 \text{ mmHg}$
Estado físico	Sólido
Ponto de fusão	$80,5 \text{ }^\circ\text{C}$
Ponto de ebulição	$218 \text{ }^\circ\text{C}$
Fator de conversão	$1 \text{ ppm} = 5,24 \text{ mg m}^{-3}$
Solvente orgânico	Benzeno, metanol, éter
Solubilidade em água $20^\circ\text{C}$	$31,7 \text{ mg L}^{-1}$

De maneira geral, a concentração de HPA na água produzida aumenta à medida que decresce o peso molecular destes componentes. Os componentes mais leves, dentre os quais está o naftaleno, são menos influenciados pelos processos de separação óleo/água do que os mais pesados (VEIL *et al.*, 2004).



**Figura 5** - Representação estrutural da molécula de naftaleno, composta por dois anéis benzênicos.

O naftaleno, juntamente com seus derivados alquilados, são os principais HPA presentes no petróleo bruto (UNEP, 1991). Estudos de BRILLAS *et al.* (2009) mostraram que em água, os compostos com menor massa molecular, resultam em maiores danos ambientais, devido à sua maior solubilidade e conseqüente dificuldade para remoção, fato que os caracteriza como POP (poluente orgânico persistente).

NASCIMENTO *et al.* (2007) observaram que os efeitos toxicológicos agudos nos organismos são mais severos com HPA de menor massa molecular, enquanto que nos HPA que apresentam de 4 a 6 anéis aromáticos o que prevalece é o alto potencial de mutagenicidade. VEIL *et al.* (2004) citam que o naftaleno está entre os mais tóxicos e abundantes hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dissolvidos em águas.

A agência de proteção ambiental norte americana (EPA, 1998), publicou guias de toxicologia humana para riscos de contaminação com naftaleno e seus perigos à saúde humana. A EPA (1998) possui relatos de seres humanos expostos ao naftaleno via inalação, combinação de exposição dérmica e inalação ou ainda de exposição oral e inalação, que desenvolveram anemia hemolítica. A qual caracteriza-se por baixos níveis de hemoglobina, hematócrito e eritrócitos, dentre outras características. Alguns casos em recém-nascidos, mencionaram sinais clínicos de efeitos neurológicos, como a letargia. Os efeitos neurológicos devem-se provavelmente à reduzida capacidade de transporte de oxigênio pelo sangue.

Uma vez absorvido o naftaleno, espera-se que ele seja distribuído pelo corpo através do sangue. E concentra-se mais nos pulmões, fígado, rins, coração e baço. Sua inalação continuada ou em grande quantidade causa anemia, icterícia, dor de cabeça, confusão mental, náusea, e vômito. Casos letais de envenenamento por naftaleno foram registrados após ingestão de bolotas de naftalina. Sua ingestão causa congestão, edema e hemorragia nos pulmões. Especula-se que a dose letal para adultos fica entre 5 e 15 g. Outros relatos falam da formação de catarata, podendo evoluir para glaucoma. Especula-se também sobre a associação entre o câncer e a exposição ao naftaleno, dados disponíveis, no entanto, são

inadequados para se estabelecer uma associação causal entre a exposição ao naftaleno e o câncer em seres humanos (EPA, 1998).

O naftaleno é o principal HPA encontrado na AP. Os HPAs (também conhecidos como material orgânico policíclico) são compostos químicos poluentes contendo de dois a seis anéis benzênicos fundidos bastante conhecidos pela sua toxicidade e alto potencial cancerígeno que pode causar tumores em alguns organismos (HARVEY, 1991). A contaminação de água por HPAs tem recebido bastante atenção nas últimas décadas. Nos campos marítimos de produção de petróleo na Noruega, por exemplo, os naftalenos respondem por 95% do total de HPAs presentes na AP (VEIL *et al.*, 2004). A legislação brasileira não define critérios quanto a HPAs para efluentes, também não foi encontrada legislação para este parâmetro em leis internacionais para efluentes. A literatura cita que os níveis de HPA em água produzida se situam de centenas a milhares de ppb (TERRENS e TAIT, 1997; TORIL e ROE UTVIK, 1999).

Trabalhos anteriores sobre a degradação do naftaleno considerando métodos biológicos mostraram que o bacilo *Cereus* 28BN degradou cerca de 72% do naftaleno (2% em solução de 50 ml) após vinte dias de incubação (TULEVA *et al.*, 2005), ao passo que as bactérias Gram-positiva e Gram-negativa exibiram 80% de redução do naftaleno (1 mg ml<sup>-1</sup> em 200 ml de solução) após incubação de cinco dias (PAWAR *et al.*, 2013). Usando consórcios de bactérias, RAÏSSA *et al.* (2012) obtiveram 96,8% de degradação do naftaleno (300 mg L<sup>-1</sup>) em 20 ml de solução após 30 dias de incubação. Por outro lado, com a abordagem eletroquímica, GOEL *et al.* (2003) observaram a degradação de 98% do naftaleno (10 mg L<sup>-1</sup> em solução de 500 ml) na presença de cloro (35 mg L<sup>-1</sup>) após 9 h de eletrólise usando ânodos Ti/RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> comerciais (Tipo EC-600 da Eltec Systems Corp.). O cloro (produzido a partir da oxidação anódica de cloretos) pôde degradar efetivamente o naftaleno. A eletroxidação de HPAs em solução aquosa foi investigada por TRAN *et al.* (2009) usando de ânodos de Ti/SnO<sub>2</sub> e foi obtida a remoção de 84% do naftaleno, em 1,5 L de solução de creosote (1 g L<sup>-1</sup>), após 90 min de eletrólise. Em outro trabalho, TRAN *et al.* (2008) obtiveram 82% de remoção do naftaleno em 1,5 L de solução de creosote (1 g L<sup>-1</sup>) usando ânodos de Ti/RuO<sub>2</sub> após eletrólise no mesmo tempo. O creosote ou creosoto é um efluente oleoso que contém diversos HPAs e há maior concentração daqueles com 2 ou 3 anéis benzênicos, como o naftaleno. O creosote usado por TRAN tinha 14% de naftaleno em sua composição.

## **3.6 Caracterização física**

### **3.6.1 Difração de raios X (DRX)**

A difração de raios X é uma técnica padrão para identificar as fases cristalinas dos materiais, ou seja, determinar o arranjo dos átomos e os comprimentos e ângulos de ligação das estruturas cristalinas dos sólidos. A DRX é uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais (MACHADO *et al.*, 2011).

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 são difrações construtivas pela estrutura cristalina que gera um difratograma com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos, correspondentes às 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 com a intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do óxido investigado, conforme BERNIER *et al.* (2013).

### **3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização física que consiste no uso de um microscópio eletrônico de varredura como instrumento. Tal microscópio é um instrumento que tem a capacidade de fornecer informações morfológicas, topográficas, químicas, cristalográficas, elétricas e magnéticas acerca de uma amostra sob análise (ALONSO-VANTE *et al.*, 2003). A interpretação da imagem no MEV permite associar a imagem observada às características superficiais da amostra. Isso por que ele é capaz de produzir imagens de alta resolução, as quais têm caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor é uma transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

Quando comparado a um microscópio óptico, o microscópio eletrônico apresenta grandes vantagens sobre ele como mostra a Tabela 3.

**Tabela 3-** Comparação entre propriedades do microscópio óptico (MO) e o microscópio eletrônico de varredura (adaptado de ALONSO-VANTE *et al.*, 2003).

<b>Propriedade</b>	<b>Microscópio óptico</b>	<b>Microscópio eletrônico de varredura</b>
Resolução	300 nm	3 nm
Intervalo de amplificação	2 – 2000×	20 – 5.10 <sup>5</sup> ×
Observação de	Amostras sólidas transparentes	Amostras sólidas
Meio ambiente da amostra	Ambiente	Vácuo
Profundidade do campo	Limitada	Elevada
Dano à amostra	Não há	Pequeno
Preparação da amostra	Fácil	Fácil

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A qual ajusta o foco dos feixes de elétrons antes de atingirem a amostra analisada (ARAÚJO, 2008).

O EDS (do inglês: *energy dispersive spectroscopy*) é um acessório essencial no estudo da composição de materiais metálicos e cerâmicos. Com ele é possível identificar os elementos presentes na amostra analisada e suas quantidades. Esta técnica consiste na detecção dos raios X característicos formados quando um feixe de elétrons incide sobre um material com energia suficiente para arrancar os elétrons mais internos do átomo, levando à sua ionização. Para retornar ao seu estado fundamental, elétrons de camadas mais externas preenchem os buracos deixados nas camadas mais internas e a diferença de energia, que corresponde à região dos raios X, é emitida. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV coleta os fótons de raios X característicos, cuja energia é única para cada elemento.

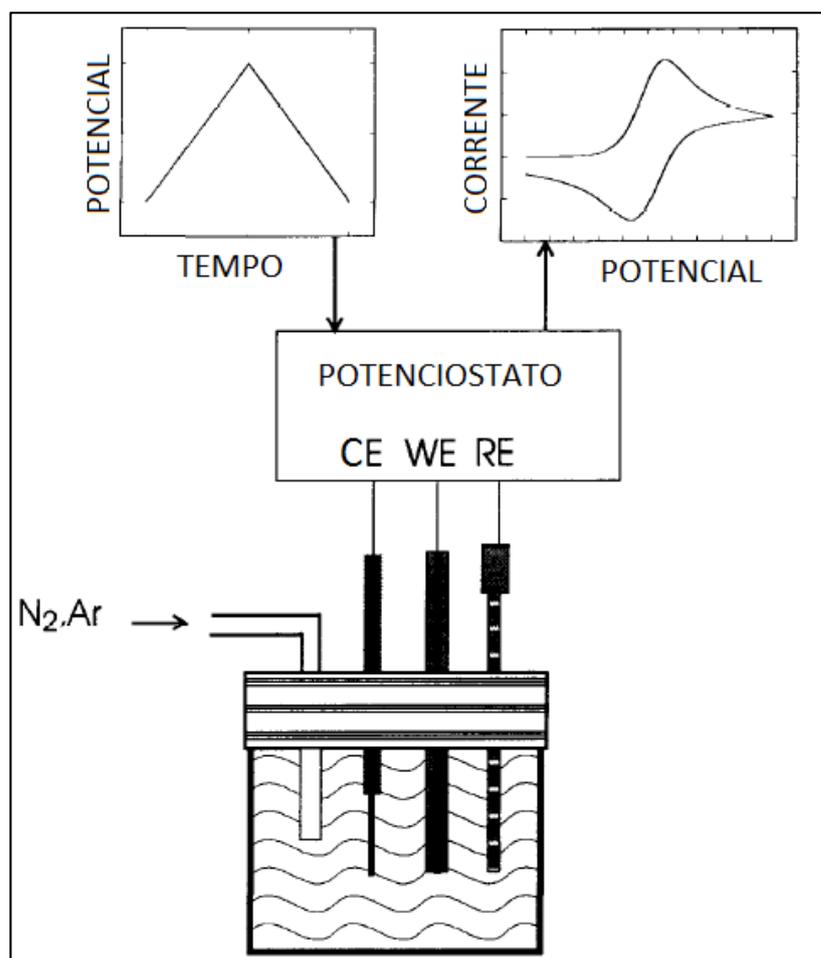
Dessa forma, é possível determinar quais elementos químicos estão presentes no ponto de incidência do feixe (BRUNDLE *et al.*, 1992).

### **3.7 Caracterização eletroquímica**

A voltametria cíclica (VC) tem estado na vanguarda do estudo da transferência de elétrons e suas consequências. Através da VC é possível ativar moléculas por meio da transferência eletrônica e investigar reações químicas subsequentes. A curva de resposta da VC fornece informação sobre a cinética e a termodinâmica da transferência de elétrons, assim como as consequências desta transferência (GOSSER, 1994).

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

GOSSER (1994) define a VC como um experimento eletroquímico de potencial controlado reversível, onde um potencial cíclico de varredura é imposto a um eletrodo e uma resposta de corrente é observada. A análise desta corrente pode fornecer informações sobre a termodinâmica e a cinética da transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e a solução. A Figura 6 fornece uma visão geral de um experimento de VC.



**Figura 6** - Esquema de uma voltametria cíclica. Contra eletrodo (CE – do inglês: *counter electrode*), eletrodo de trabalho (WE – do inglês: *working electrode*), eletrodo de referência (RE – do inglês: *reference electrode*). N<sub>2</sub> ou Ar são gases inertes. (Adaptado de GOSSER, 1994)

### 3.8 Análise por espectroscopia de UV-vis

Trata-se de uma das técnicas analíticas mais empregadas, em função de sua robustez, custo relativamente baixo e grande número de aplicações desenvolvidas. Os procedimentos da referida análise envolvem medidas diretas de espécies que absorvem radiação, medidas após derivação química e acoplamento a diversas técnicas ou processos, como cromatografia, eletroforese e análises em fluxo. A análise por espectroscopia constitui-se em uma importante ferramenta para determinação de parâmetros físico-químicos, tais como constantes de equilíbrio e de velocidade de reações (ROCHA *et al.*, 2004).

A espectrofotometria é fundamentada na lei de Lambert-Beer, que é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Para medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:  $A = \log(I_0/I) = \epsilon bc$ , onde  $A$  é a absorbância,  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absorvidade molar ( $\epsilon$ ) 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  $b$ , a distância percorrida pelo feixe através da amostra (PERKAMPUS, 1992).

O instrumento usado na espectroscopia UV-vis é chamado de espectrofotômetro. E para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, esta precisa ser inserida no caminho óptico do espectrofotômetro, para que a luz passe pela amostra e o equipamento possa medir o quanto de luz foi absorvido pela amostra.

# CAPÍTULO 4

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Os estudos experimentais foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). A microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia de energia dispersiva foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Sergipe (CME-UFS). As difrações de raios X foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe. A análise de carbono orgânico total (COT) foi realizada no Laboratório de Tratamento de Resíduos e Efluentes (LTRE) no ITP.

### 4.1 Materiais

**Tabela 4** - Procedência e pureza dos reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza
Álcool Isopropílico	$C_3H_8O$	Sigma-Aldrich	P.A. $\geq 99,8\%$
Ácido Oxálico	$H_2C_2O_4$	Sigma-Aldrich	P.A. $\geq 99,5\%$
Ácido Clorídrico	HCl	Synth	38%
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5%
Naftaleno	$C_{10}H_8$	Sigma-Aldrich	99%
Ácido Cítrico Monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Vetec	P.A. $\geq 99,5\%$
Ácido Sulfúrico	$H_2SO_4$	Merck	Suprapuro 96%
Cloreto de Estanho (II)	$SnCl_2$	Sigma-Aldrich	98%
Cloreto de Antimônio(III)	$SbCl_3$	Sigma-Aldrich	$\geq 99\%$
Cloreto de Gadolínio (III) Hexahidratado	$GdCl_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	99,99%
Cloreto de Sódio	NaCl	Vetec	99,5%
Água ultrapura		Milli-Q	

O álcool isopropílico e a água ultrapura, juntamente com os ácidos clorídrico e oxálico foram usados no pré-tratamento dos eletrodos; O etilenoglicol, ácido cítrico e os cloretos de estanho, antimônio e gadolínio foram utilizados na preparação da solução precursora; A solução a ser eletrolisada foi preparada com água ultrapura, cloreto de sódio e naftaleno; O ácido sulfúrico foi usado na preparação do eletrodo de referência de hidrogênio.

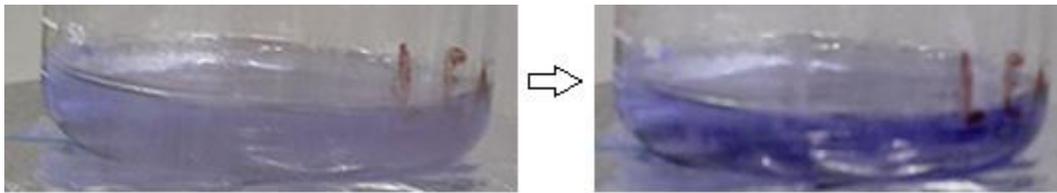
Os equipamentos usados neste trabalho foram: forno EDG 3P-S (EDG Equipamentos), Potenciostato/ Galvanostato PGSTAT302N (AUTOLAB), agitador magnético com aquecimento 752A (Maxlabor); fonte estabilizadora de corrente MPL-1303 (Iminipa); difratômetro Rigaku DMAX100; microscópio eletrônico JEOL JSM-6510LV; analisador Shimadzu TOC-L CSH/CSN; e espectrofotômetro Avantes AvaLight-DHS.

## 4.2 Síntese dos eletrodos

### 4.2.1 Tratamento

Os suportes de Ti receberam um pré-tratamento antes da aplicação dos filmes, o qual é importante para o controle da qualidade do revestimento, uma vez, que ele torna a superfície do substrato rugosa, facilitando a aderência do filme (DING *et al.*, 2007; SANTOS *et al.*, 2009; RODRIGUES e OLIVI, 2003; FREITAS *et al.*, 2006; FENG *et al.*, 2008). Tal pré-tratamento consiste em lixar os suportes de Ti com lixa de granulação 380 ou 400, a seguir lavando-os com água ultrapura (sistema MILLI-Q) e secando-os na capela de exaustão em temperatura ambiente por 10 min, para então lavá-los com álcool isopropílico e secá-los novamente. O álcool isopropílico, ou isopropanol, é comumente usado para limpeza (PHILIPSEN *et al.*, 2009) e remoção de água (SATO *et al.*, 2014), pois tem grande capacidade de solvência de substâncias orgânicas naturais ou sintéticas, como óleos e gorduras, além de ser hidrófilo.

Os substratos foram então tratados quimicamente conforme SANTOS *et al.* (2014), com solução de HCl 20% por 20 min a 120 °C, até que a solução mudasse de cor, ficando com tons de azul ou roxo, devido à remoção da camada isolante de TiO<sub>2</sub> que recobre o substrato de Ti, conforme Figura 7.



**Figura 7-** Tratamento com HCl, após 12 min (direita) e após 20 min (esquerda). Remoção do  $\text{TiO}_2$  da superfície do eletrodo.

Os suportes foram novamente lavados com água ultrapura, para serem tratados com solução de ácido oxálico 10% a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 min. Este tratamento é responsável pela remoção de compostos orgânicos, como gorduras, aderidos à superfície do eletrodo. A solução muda de cor, adquirindo tom amarelado, conforme previamente observado por YANG *et al.* (2009) e mostrado na Figura 8. Mais uma vez lavados com água ultrapura, os suportes são secos na capela de exaustão por 10 min em temperatura ambiente. Por fim, foram medidas as suas massas. Finalizado o pré-tratamento, o suporte metálico adquire coloração cinza e sem brilho.



**Figura 8** - Tratamento com ácido oxálico após 20min.

#### 4.2.2 Preparo da solução precursora

Para o preparo da solução precursora adotou-se a mesma proporção molar usada por SANTOS *et al.* (2014 e 2015) e RODRIGUES e OLIVI (2003) de 1:3:10, para os metais: ácido cítrico: etilenoglicol. Sendo a proporção nominal entre os metais a seguinte: 93% de estanho, 5% de antimônio e 2% de gadolínio.

##### 4.2.2.1 Procedimento de preparo

A solução precursora ternária foi preparada pelo método dos precursores poliméricos, ou método Pechini. Foram preparados 3 mL de solução  $1\text{ mol L}^{-1}$  na proporção molar 1:3:10

(metais: ácido cítrico: etilenoglicol). A Tabela 5 relaciona os sais precursores utilizados na preparação da solução ternária, a qual foi preparada da seguinte forma: 1,89 g de ácido cítrico foram dissolvidos em 1,7 mL de etilenoglicol a 60 °C, elevando-se a temperatura da solução a 90 °C foi dissolvido o cloreto de estanho (II), mantendo a mesma temperatura, foi dissolvido o cloreto de antimônio (III). Por fim, com a temperatura elevada a 120 °C, foi dissolvido o cloreto de gadolínio (III), finalizando assim a preparação de 3 mL da solução precursora para o recobrimento dos suportes de Ti.

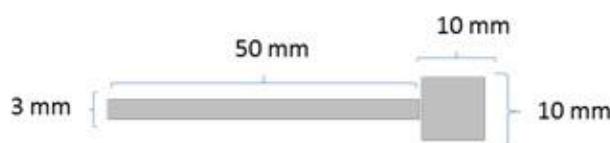
**Tabela 5** - Precursores da solução ternária e suas massas utilizadas

Metal	Precursor	Massa Usada
Estanho	SnCl <sub>2</sub>	529 mg
Antimônio	SbCl <sub>3</sub>	34 mg
Gadolínio	GdCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	22 mg

#### 4.2.3 Síntese dos eletrodos

Foram sintetizados eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) usando o método Pechini. A geometria e dimensões destes eletrodos, com aproximadamente 6 cm<sup>2</sup>, estão representadas na Figura 9. A área útil do eletrodo corresponde à sua seção quadrada, com cerca de 2 cm<sup>2</sup>.

Os suportes de Ti, após recobertos com a solução precursora, foram calcinados a temperaturas de 350, 400 e 450 °C, por 3 tempos diferentes: 1 h, 2 h e 3 h. KONG *et al.* (2007) informam que a quantidade ideal do dopante Sb nos eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub> não é consenso entre os pesquisadores e varia de 1,5% a 15%. Neste trabalho, adotamos 5% do dopante Sb, e 2% para o dopante Gd, mesma quantidade desta terra rara utilizada por FENG *et al.* (2008).



**Figura 9** - Ilustração do suporte de Ti usado para a síntese dos eletrodos

Na síntese dos eletrodos, recobre-se o suporte com uma camada da solução precursora preparada. São então colocados no forno, usando uma taxa de aquecimento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , realizando um primeiro tratamento térmico a  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min para remoção de água, posteriormente a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 10 min, para eliminação de orgânicos remanescentes e, por fim, os suportes recobertos são aquecidos até a temperatura final do tratamento para formação do filme óxido metálico de recobrimento ( $350, 400$  ou  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), na qual permanecem por 5 min. Após resfriamento do forno, os suportes de titânio são retirados e toma-se nota de suas massas. Este processo deve ser repetido até que se obtenha uma massa equivalente a  $1,2\text{ mg cm}^{-2}$ , para cada eletrodo.

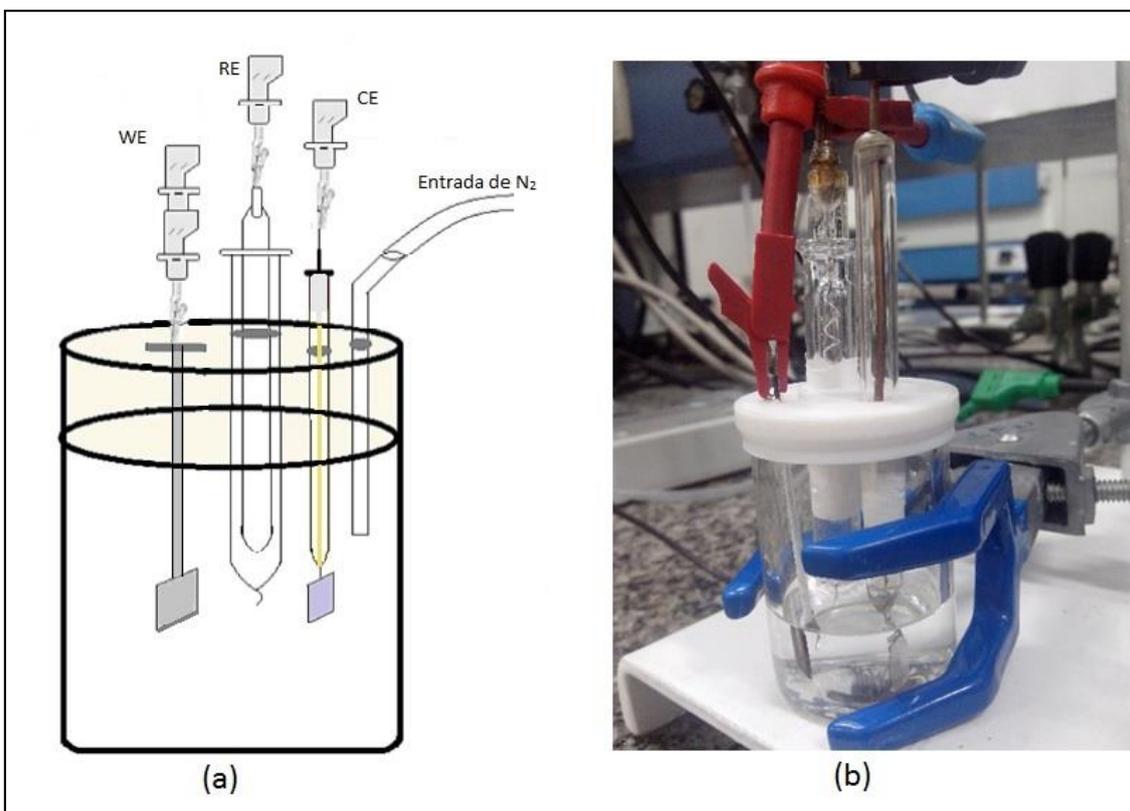
Para completar o processo, os eletrodos passaram por uma calcinação final de 1, 2 ou 3 h na temperatura final ( $350, 400$  ou  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para fins de caracterização física, algumas hastes foram preparadas junto a cada grupo de eletrodos.

### 4.3 Célula eletroquímica

Para os estudos eletroquímicos foi montada uma célula eletroquímica de um compartimento, com tampa de Teflon, com 4 orifícios, sendo um para o eletrodo de trabalho (WE – do inglês: *working electrode*), um para o eletrodo de referência (RE – do inglês: *reference electrode*), um para o contraeletrodo (CE – do inglês: *counter electrode*), outro para a entrada do gás inerte ( $\text{N}_2$  para retirada de  $\text{O}_2$  da solução) e/ou para saída de gases, como se observa no esquema da Figura 10 (a).

Os eletrodos de trabalho foram os ADEs  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb}(5\%),\text{Gd}(2\%)$  preparados pelo método Pechini. O contraeletrodo foi uma placa de platina e o eletrodo de referência foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), que se encontra imerso em um capilar de Luggin com 9,5 cm de comprimento. Para produzir o hidrogênio no eletrodo de referência foi usada uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , com o auxílio da fonte estabilizadora DC MPL-1303 (Iminipa), aplicando potencial negativo constante de 9 V pelo tempo aproximado de 20 s.

O sistema eletroquímico foi acoplado ao Potenciostato/ Galvanostato PGSTAT302N (AUTOLAB) e este ao microcomputador para obter os dados das voltametrias para análise.

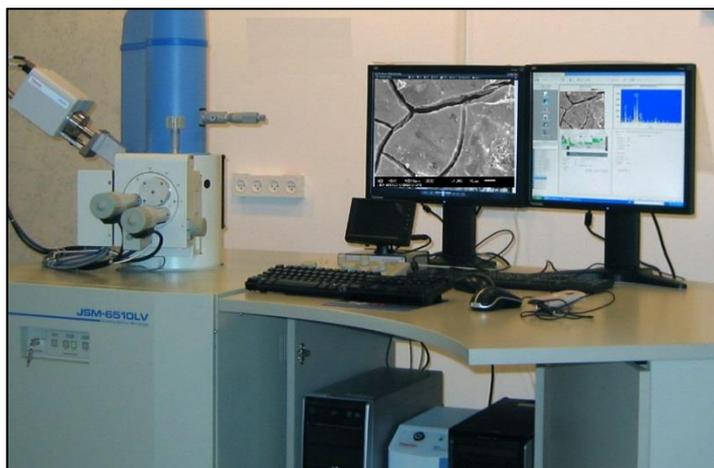


**Figura 10** - Sistema montado para a caracterização eletroquímica dos eletrodos sintetizados usados como eletrodo de trabalho (WE – do inglês: *working electrode*), com eletrodo de referência de hidrogênio (RE – do inglês: *reference electrode*), contraeletrodo de platina (CE – do inglês: *counter electrode*) em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. Em (a) representação esquemática e em (b) fotografado.

O software GPES foi configurado para realizar varreduras de 0,4 a 1,8 V com velocidade de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### **4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

As análises de MEV e EDS foram realizadas no CME-UFS, em um microscópio eletrônico JEOL JSM-6510LV (Figura 11), onde foram realizadas as imagens com magnificações de  $500\times$ ,  $1000\times$  e  $2000\times$ . A análise de MEV teve basicamente o objetivo de verificar a morfologia e homogeneidade da superfície dos eletrodos  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  sintetizados pelo método Pechini. A análise de EDS teve como objetivo identificar a presença e a quantidade de cada um dos cinco elementos esperados (Ti, Sn, O, Sb e Gd) e verificar a possível presença indesejada de algum outro elemento.



**Figura 11** - Microscópio MEV JEOL JSM-6510LV, localizado no CME-UFS.

#### **4.5 Difratometria de raios X (DRX)**

A difratometria de raios X é usada para determinar a composição cristalográfica da superfície de recobrimento dos eletrodos. As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe (UFS) utilizando-se o difratômetro Rigaku RINT 2000/PC (Figura 12), com radiação  $K\alpha$  do Cu, em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $25^\circ$  e  $70^\circ$ , ao passo de  $2^\circ\text{min}^{-1}$  em modo de varredura contínua. A identificação das fases foi realizada utilizando o padrão do banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).



**Figura 12** - Difratômetro RIGAKU RINT 2000/PC localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

## 4.6 Eletrólise

Durante as eletrólises foram eletrolisados 25 ml de solução em cada procedimento, com duração de 120 min cada. O meio eletrolítico utilizado foi o NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e a solução eletrolítica mantida sob agitação constante. Para os estudos de degradação do naftaleno foi utilizada uma concentração inicial de 10 ppm deste orgânico, dissolvido no eletrólito suporte. As eletrólises foram realizadas com potencial constante de 2 V, com o objetivo de analisar a degradação do poluente orgânico, além do decaimento do COT (carbono orgânico total) e também de comparar a eficiência dos ânodos dimensionalmente estáveis sintetizados. Foram colhidas amostras durante o processo nos intervalos a 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min.

### 4.6.1 Análise de carbono orgânico total (COT)

O decaimento do carbono orgânico total devido à eletrólise do naftaleno em solução foi monitorado a partir da medição de quatro amostras, colhidas a 5, 20, 60 e 120 min de eletrólise. O COT, nas amostras, foi determinado em um analisador Shimadzu TOC-L no LTRE/ITP. Estas medidas foram confrontadas com o COT calculado a partir da concentração conhecida de cada amostra. De acordo com WANGERSKY (1993), o cálculo do COT resulta na quantidade de carbono existente nas amostras devido à presença do poluente orgânico, considerando-se sua concentração.

$$\text{COT}_{(\text{naftaleno})} = \frac{nC \times \text{PMC} \times [\text{naftaleno}]}{\text{PMnaftaleno}} \quad (8)$$

Onde nC é o número de carbonos existentes na molécula, no caso do naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) 10; PMC é a massa molar do carbono, 12 g mol<sup>-1</sup>; [naftaleno] é a concentração do naftaleno na amostra (em g L<sup>-1</sup>); e PMnaftaleno, no denominador, é a massa molar do naftaleno, 128,17 g mol<sup>-1</sup>. De forma que a única variável é a concentração da amostra:

$$\text{COT}_{(\text{naftaleno})} = \frac{10 \times 12 \times [\text{naftaleno}]}{128,17} \text{ g L}^{-1} \quad (9)$$

#### 4.6.2 Análise por espectroscopia de UV-vis

A análise de degradação do naftaleno foi realizada utilizando espectroscopia de UV-vis, num espectrofotômetro Avantes (Figura 13) localizado no LEN/ITP. A degradação do naftaleno foi observada em função do decaimento de sua concentração após cada eletrólise realizada, estabelecendo uma relação de proporcionalidade entre a concentração do naftaleno e a absorvância medida por UV-vis.



**Figura 13** – Espectrofotômetro Avantes AvaLight-DHS do LEN/ITP.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Síntese dos eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%)

Após o pré-tratamento dos suportes de Ti e a preparação da solução precursora, pelo método Pechini, os suportes foram recobertos por camadas desta solução ternária com os precursores dos óxidos de estanho, de antimônio e de gadolínio para receberem o tratamento térmico, responsável pela formação da camada óxido-metálica que recobrirá os eletrodos. O processo de recobrimento foi repetido até se obter a massa mínima de 1,2 mg cm<sup>-2</sup> para cada peça. A Tabela 6 exibe o ganho de massa acumulado (em mg cm<sup>-2</sup>) de alguns eletrodos sintetizados a 350, 400 ou 450 °C.

Uma vez atingida a massa, as peças receberam um último recobrimento para serem então calcinadas na temperatura final. Este último recobrimento visa compensar a possível perda de massa durante a calcinação do eletrodo (SANTOS *et al.*, 2009). Tal fato deve-se ao baixo ponto de ebulição do cloreto de estanho, que causa perda de estanho durante a calcinação, resultando numa estequiometria não controlada do filme de óxido de estanho (RODRIGUES e OLIVI, 2003).

**Tabela 6** - Ganho de massa normalizado pela área aproximada do eletrodo (mg cm<sup>-2</sup>) durante sua síntese.

	Camada 1	Camada 2	Camada 3	Camada 4	Camada 5	Camada 6	Camada 7
	Ganho						
350 °C	0,22	0,38	0,53	0,71	0,92	1,11	1,26
350 °C	0,31	0,42	0,54	0,69	0,85	1,05	1,23
400 °C	0,34	0,53	0,65	0,88	1,01	1,19	1,42
400 °C	0,31	0,42	0,58	0,81	0,99	1,15	1,36
450 °C	0,19	0,38	0,49	0,75	0,86	1,07	1,27
450 °C	0,2	0,34	0,5	0,71	0,9	1,09	1,22

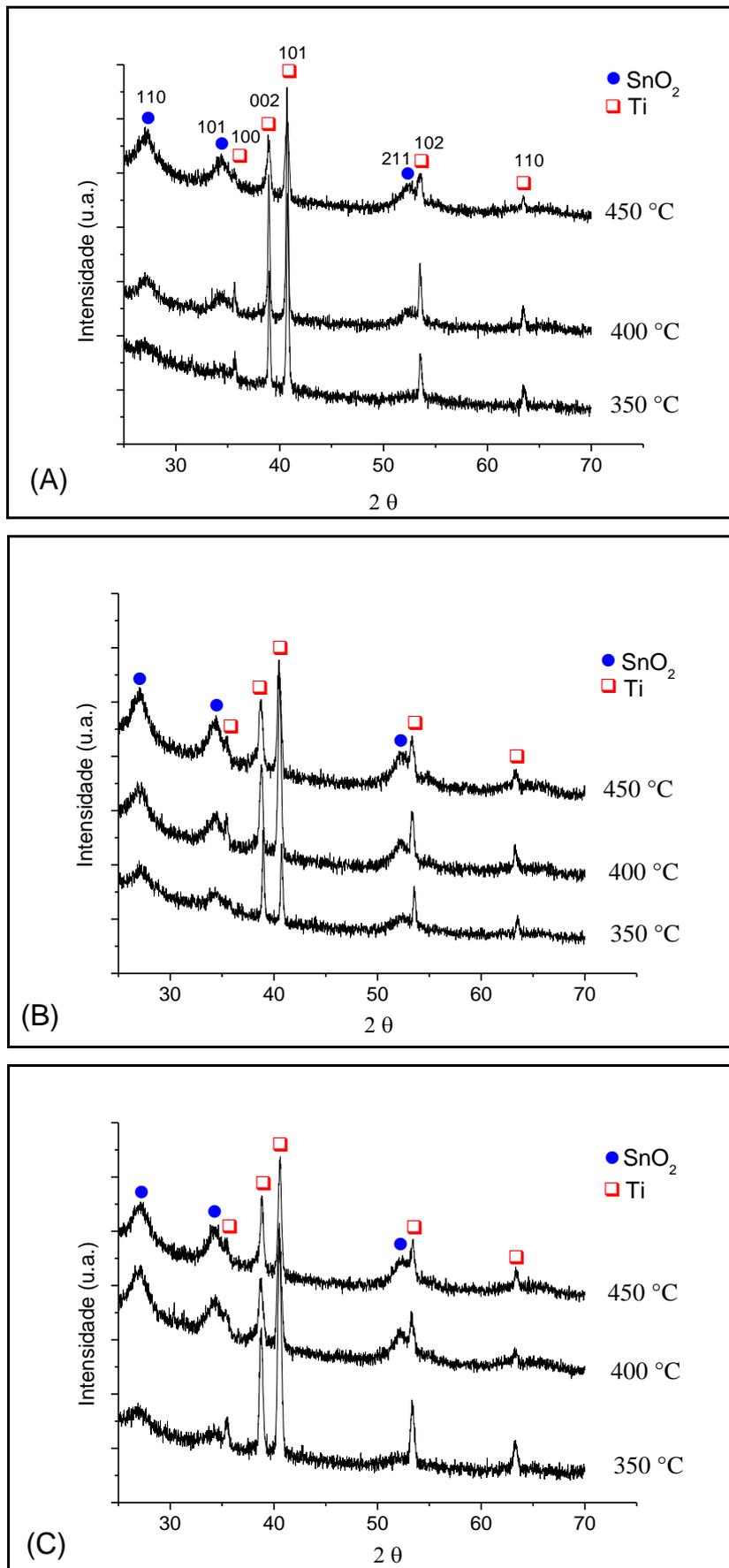
## 5.2 Caracterização física

### 5.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Comparando-se os picos obtidos no difratograma com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), foi verificada a presença do óxido de estanho II ( $\text{SnO}_2$ ) no recobrimento dos eletrodos, na forma de cassiterita (JCPDS 00-041-1445) com sistema cristalino tetragonal (Figura 2). Notou-se ainda a presença de Ti metálico (JCPDS 00-044-1294), referente ao suporte de titânio, cujos picos apresentam intensidades maiores devido ao ângulo utilizado no experimento que atingiram o substrato de Ti. Os principais picos detectados ( $\text{SnO}_2$  e Ti) encontram-se rotulados no difratograma apresentado na Figura 14 A.

Não foram observados picos de difração referentes ao Sb ou Gd no espectro de DRX de nenhum dos eletrodos, tal fato deve-se à incorporação dos íons Sb e Gd à estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$  (FENG *et al.*, 2008; CUI *et al.*, 2009; JARA *et al.*, 2011). Estes íons substituem o  $\text{Sn}^{4+}$  no filme óxido.

A Figura 14 exhibe os padrões de difração dos eletrodos calcinados a 350, 400 ou 450 °C por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C). Observa-se que na temperatura de 350° C, os picos de  $\text{SnO}_2$  são inexpressivos e apenas o Ti metálico é detectado. Porém, com o aumento da temperatura para 400 °C, os picos cristalinos do  $\text{SnO}_2$  tornam-se mais pronunciados, em acordo com os DRX obtidos por YUANG *et al.* (2009). A intensidade dos picos está intimamente associada à cristalinidade dos compostos existentes na superfície do eletrodo (SANTOS *et al.*, 2011). Assim, observou-se que a intensidade da resposta do DRX aos cristais de  $\text{SnO}_2$  aumentou com o aumento da temperatura de 350 para 450 °C, indicando maior cristalinidade do  $\text{SnO}_2$  no filme que recobre os eletrodos calcinados em maior temperatura, conforme mostrado na Figura 14 e em acordo com os resultados de DING *et al.*, 2007. O aumento da cristalinidade do  $\text{SnO}_2$  é também observado quando o tempo de calcinação é aumentado de 1 para 2 h, mas diferentemente, quando o tempo é aumentado para 3 h, a intensidade dos cristais  $\text{SnO}_2$  diminui. Tal fato sugere coalescência dos grãos de  $\text{SnO}_2$ , e conseqüente mudança na morfologia da superfície dos eletrodos, conforme observado por SANTOS *et al.* (2011).

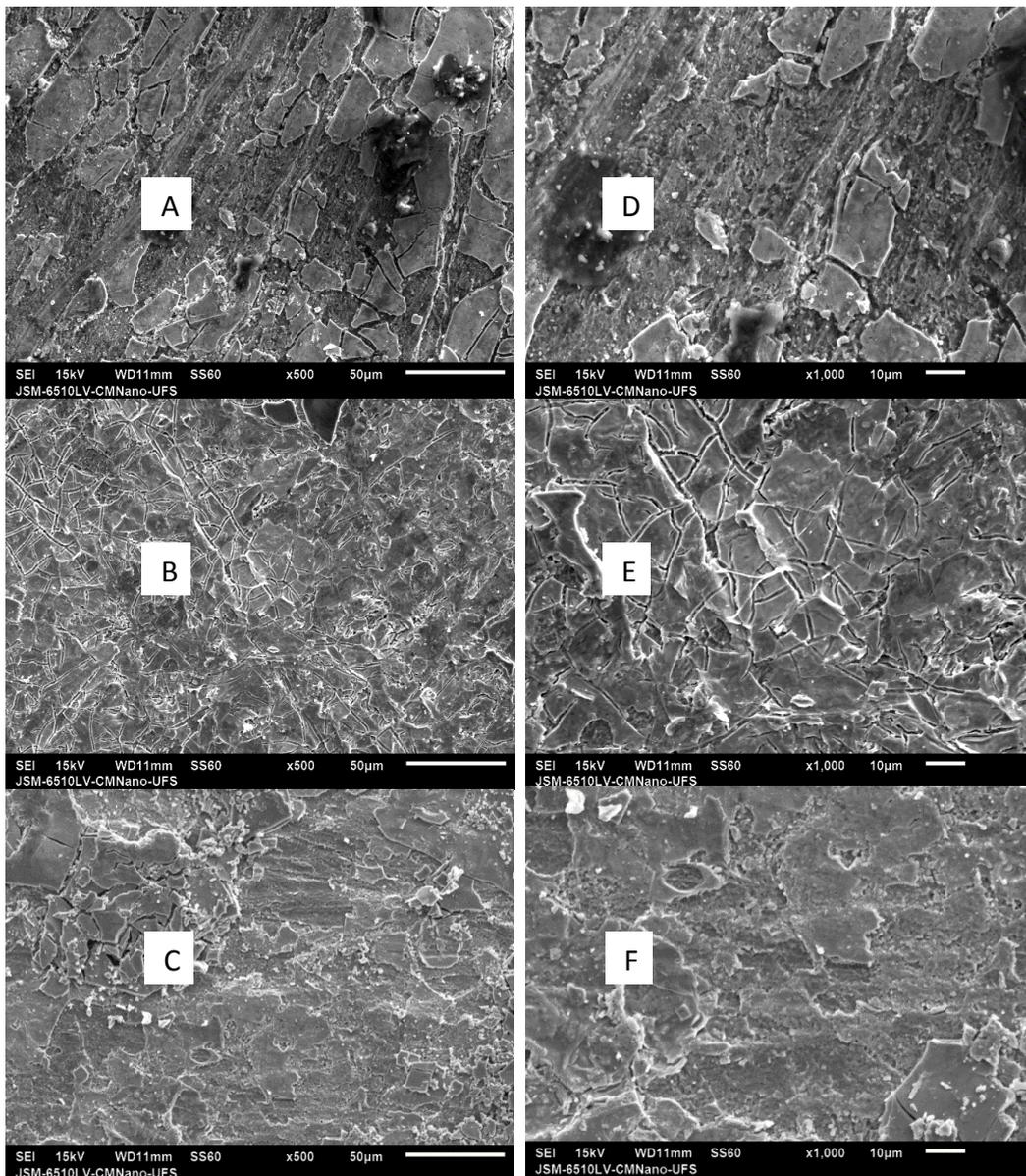


**Figura 14** - Difratogramas de raios X obtidos para os eletrodos  $\text{Ti}/\text{SnO}_2:\text{Sb}5\%,\text{Gd}2\%$ , sintetizados pelo método Pechini e calcinado a 350, 400 e 450 °C por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C).

### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura sobre os eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%), sintetizados pelo método Pechini, a fim de examinar a morfologia de suas superfícies. Tais micrografias foram realizadas com magnificações de 500×, 1000× e 2000× em um microscópio eletrônico JEOL JSM-6510LV.

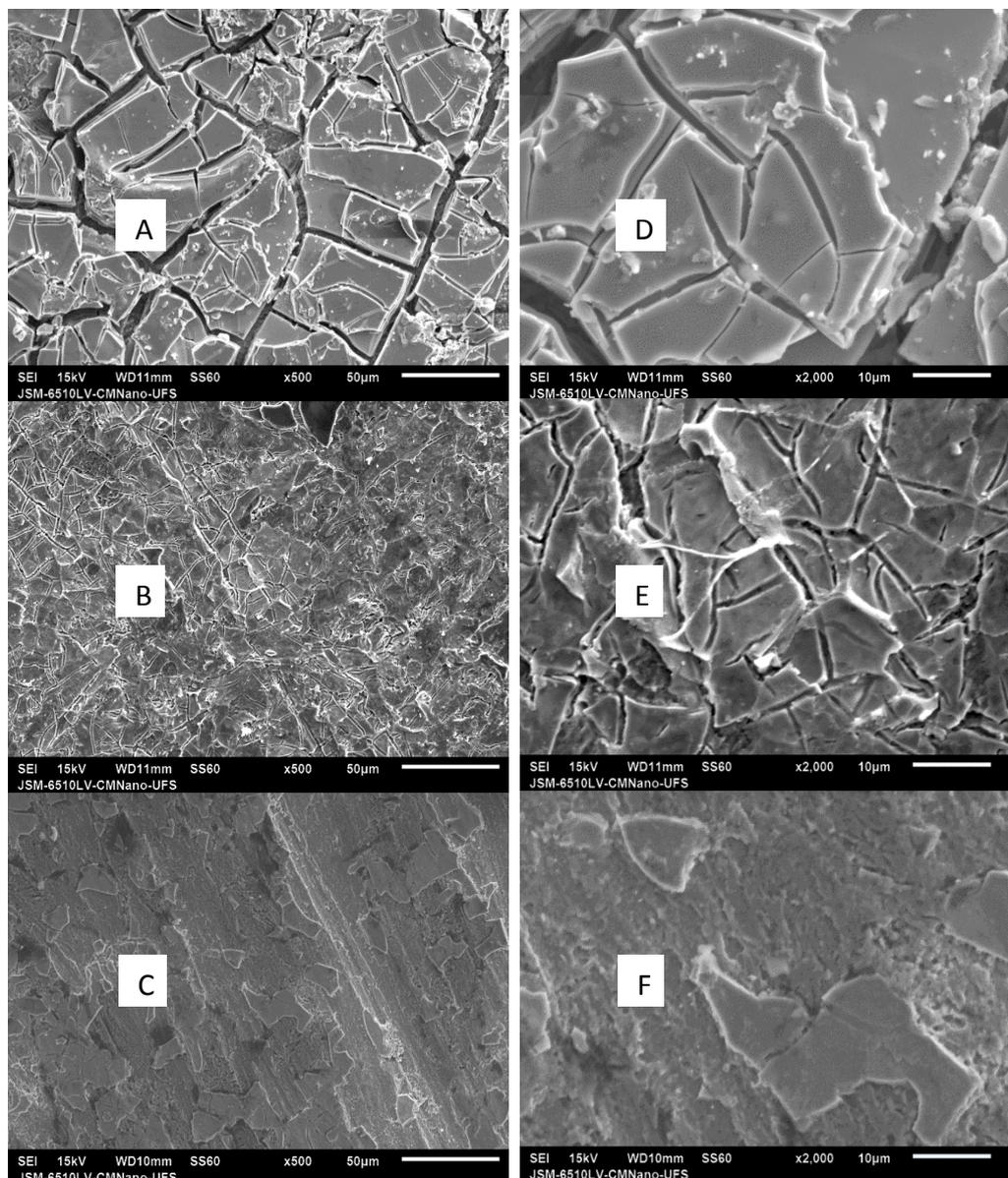
A Figura 15 exibe micrografias dos eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) calcinados a 400 °C por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C), com magnificação de 500× e 1 (D), 2 (E) e 3 h (F) com magnificação de 1000×. Mantendo fixa a temperatura e variando o tempo de calcinação, a fim de se estudar o efeito exercido por ele, verificou-se que o aumento do tempo de calcinação afetou a morfologia da superfície eletródica. Na calcinação por 1 h (Figuras 15 A e D) o recobrimento não se apresenta homogeneamente distribuído, no entanto exibe inúmeros grãos, que segundo PIRKANNIEMI e SILLANPÄÄ (2002), é uma característica que favorece a atividade catalítica, pois mais grãos sugerem maior área de interface e mais sítios ativos. Com o aumento do tempo de calcinação para 2 h, notou-se que o recobrimento na superfície do eletrodo (Figuras 15 B e E) se tornou mais compacto e homogêneo, com aspecto semelhante a “barro rachado”, com micro-rachaduras pouco profundas e mais uniformemente distribuídas, aumentando sua área eletroativa em relação ao eletrodo calcinado por 1 h, conforme se confirma na Tabela 9. HE e MHO (2004) e FENG *et al.* (2008) sugerem que esta morfologia favorece a atividade catalítica do eletrodo, pois as micro-rachaduras tornam maior sua área eletroativa, além disso a superfície mais compacta favorece a resistência contra corrosão. O aumento do tempo de calcinação para 3 h (Figuras 15 C e F) tornou a superfície do eletrodo ainda mais compacta e com poucas rachaduras, diminuindo sua rugosidade em relação aos eletrodos de 1 e 2 h, e afetando negativamente sua atividade catalítica com a redução da área eletroativa, fato corroborado pela análise de DRX (Figura 14) que sugeria coalescência dos cristais de SnO<sub>2</sub> nos ânodos calcinados por 3 h. Assim, a influência do tempo de calcinação dos ânodos em suas áreas eletroativas se dá da seguinte forma: 2h > 1h > 3h (Tabela 9).



**Figura 15** - Micrografias dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C), com magnificação de  $500\times$  (à esquerda) e 1 (D), 2 (E) e 3 h (F) com magnificação de  $1000\times$  (à direita). Para observação do efeito do tempo de calcinação.

A Figura 16 apresenta micrografias dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  calcinados por 2 h a  $350$  (A),  $400$  (B) e  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (C), com magnificação de  $500\times$  e  $350$  (D),  $400$  (E) e  $450\text{ }^\circ\text{C}$  (F) com magnificação de  $2000\times$ . A análise das micrografias torna evidente a influência da temperatura de calcinação na morfologia da superfície eletródica. Verificou-se que o ânodo calcinado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (Figuras 16 A e D) apresenta recobrimento homogêneo e aspecto de “barro rachado”. No entanto as rachaduras são bastante largas e profundas, se

comparadas ao eletrodo calcinado a 400 °C (Figuras 16 B e E), podendo os sulcos atingirem a base de Ti do eletrodo, favorecendo a corrosão conforme informam FENG *et al.* (2008), ou atingirem o TiO<sub>2</sub> isolante (SANTOS *et al.*, 2014) remanescente do pré-tratamento, que pode prejudicar a condutividade elétrica.



**Figura 16** - Micrografias dos ADEs de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) calcinados por 2 h a 350 (A e D), 400 (B e E) e 450 °C (C e F), com magnificação de 500× (à esquerda) e 2000× (à direita).

A superfície do ADE calcinado a 400 °C é significativamente mais compacta que a do eletrodo calcinado a 350 °C e também apresenta aspecto de “barro rachado”, mas com sulcos

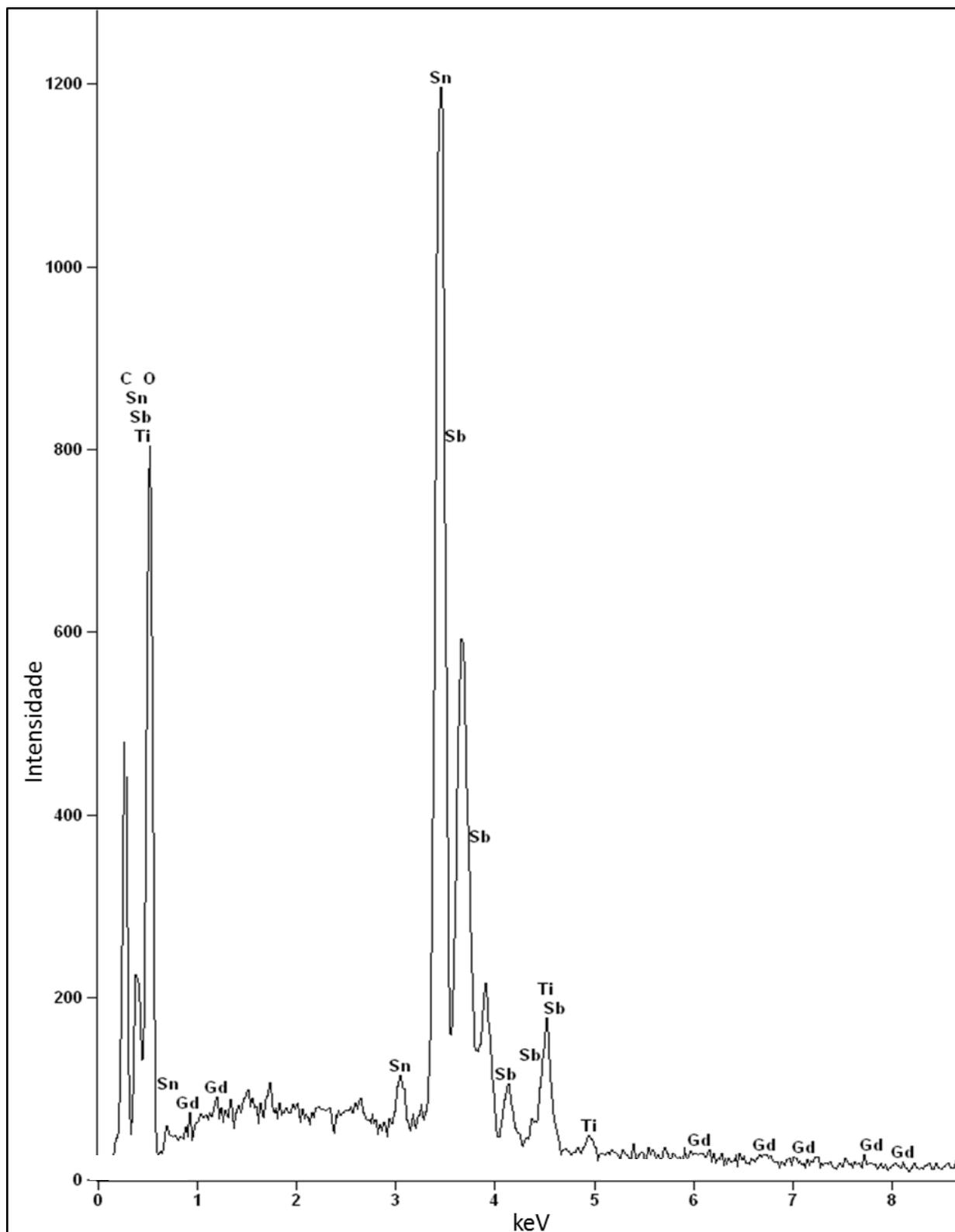
muito menos pronunciados, mais estreitos e mais rasos. As placas do recobrimento, muito menores (Figuras 16 B e E) que as do eletrodo calcinado a 350 °C (Figuras 16 A e D) tornam maior a área eletroativa deste ADE, com mais sítios ativos e melhor condutividade elétrica. KONG *et al.* (2007), usando eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%) observaram que a superfície mais compacta, com menores rachaduras, gerou mais sítios ativos e maior condutividade elétrica. O ânodo sintetizado a 450 °C (Figuras 16 C e F) apresenta a superfície mais compacta dentre os eletrodos da Figura 16, e seu recobrimento não apresenta micro-rachaduras. Ao invés disso, o revestimento é formado por micro-grãos que aumentam a área eletroativa (PIRKANNIEMI e SILLANPÄÄ, 2002) deste eletrodo que fica maior do que a do eletrodo calcinado a 350 °C, porém menor que a do eletrodo calcinado a 400 °C (Tabela 9). As imagens de MEV dos demais eletrodos constam do anexo 2, e seguem o padrão observado nas Figuras 15-16 quanto à morfologia da superfície eletródica.

As análises de EDS puderam verificar a presença dos elementos esperados no recobrimento óxido metálico dos eletrodos (Sn, O, Sb e Gd), além de determinar quantitativamente a composição química de cada ânodo de Ti recoberto com o filme óxido metálico, depositado pelo método Pechini, conforme Figura 17 e Tabela 7. O carbono identificado é provavelmente remanescente do polímero quelatado da solução precursora. A maior parte do oxigênio presente deve-se ao óxido de estanho e era esperada uma porcentagem atômica duas vezes maior que a do estanho. A maior quantidade de Ti identificada no eletrodo calcinado a 350 °C por 2 h pode ser explicada pelas rachaduras mais largas e profundas neste eletrodo (Figura 16 A e D), provavelmente atingindo a base de Ti ou a parte remanescente da camada de TiO<sub>2</sub>. As proporções experimentais entre Sn:Sb:Gd divergiram menos de 2% da proporção nominal (93:5:2) para estes metais, conforme mostrado na Tabela 8, sugerindo eficiência do método Pechini para a síntese dos eletrodos.

**Tabela 7** - Quantidade percentual de átomos dos elementos presentes nas áreas analisadas por EDS na superfície dos eletrodos calcinados das Figuras 15 e 16.

Elemento	350 °C/ 2 h	400 °C/ 2 h	450 °C/ 2h
C	11,00	11,05	15,63
O	58,35	61,6	57,35
Ti	13,64	4,54	3,39
Sn	15,48	20,91	21,40

Sb	1,12	1,34	1,36
Gd	0,41	0,57	0,86



**Figura 17** - EDS do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) calcinado a 400 °C por 2 h.

**Tabela 8** - Comparação entre a proporção nominal e as proporções experimentais entre Sn:Sb:Gd nos eletrodos calcinados por 2 h analisados por EDS.

	Nominal	350 °C/ 2 h	400 °C/ 2 h	450 °C/ 2 h
Sn	93,0%	91,0%	91,6%	93,7%
Sb	5,0%	6,6%	5,9%	4,2%
Gd	2,0%	2,4%	2,5%	2,0%

### 5.3 Caracterização eletroquímica

Os eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) sintetizados pelo método Pechini calcinados sob temperaturas de 350, 400 ou 450 °C durante 1, 2 ou 3 h, foram caracterizados eletroquimicamente a fim de escolher os perfis voltamétricos mais promissores dentre estes eletrodos, considerando seus tempos e temperaturas de calcinação. Os ânodos foram caracterizados eletroquimicamente com velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>.

A Figura 18 A-C apresenta os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) utilizando uma janela de potencial entre 0,4 e 1,8 V. Os voltamogramas dos eletrodos exibem o comportamento de eletrodo idealmente polarizado, na varredura anódica, entre 0,6 e 1,5 V para os eletrodos calcinados a 400 e 450 °C, fora desta faixa tal comportamento não é observado, mostrando a presença de correntes capacitivas e faradáticas, devido à presença do óxido metálico. A Figura 18 A-C ainda deixa clara a influência da temperatura de calcinação sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%), conforme observado nas curvas voltamétricas dos eletrodos calcinados durante um mesmo tempo, variando-se a temperatura apenas, corroborando com os resultados de DING *et al.*(2007), que relataram a influência da temperatura de síntese dos eletrodos em sua atividade catalítica, pois perceberam que a intensidade da cristalinidade do SnO<sub>2</sub> aumentava com o aumento da temperatura de 450 para 550 °C, no entanto, quando a temperatura era aumentada até 650 °C, a cristalinidade do SnO<sub>2</sub> diminuía, sugerindo coalescência do cristal de SnO<sub>2</sub>. Dessa forma, os dados sugerem que a temperatura de calcinação influenciou na área eletroativa dos eletrodos da seguinte forma: 400 °C > 450 °C > 350 °C (Tabela 9).

Foram observadas maiores áreas sob as curvas voltamétricas dos eletrodos calcinados sob 400 °C, indicando uma maior área eletroativa nestes eletrodos do que naqueles calcinados

a 350 e 450 °C, independentemente dos tempos de calcinação utilizados (Tabela 9). A área eletroativa maior e o comportamento mais capacitivo destes eletrodos estão diretamente relacionados à eficiência para a eletroxidação de compostos orgânicos (ZANTA *et al.*, 2006). É importante salientar que o aumento da cristalinidade, observado com o aumento da temperatura (Figura 14), não implica necessariamente em melhoria da área eletroativa dos ânodos, conforme evidenciado comparando-se a Tabela 9 e a Figura 14.

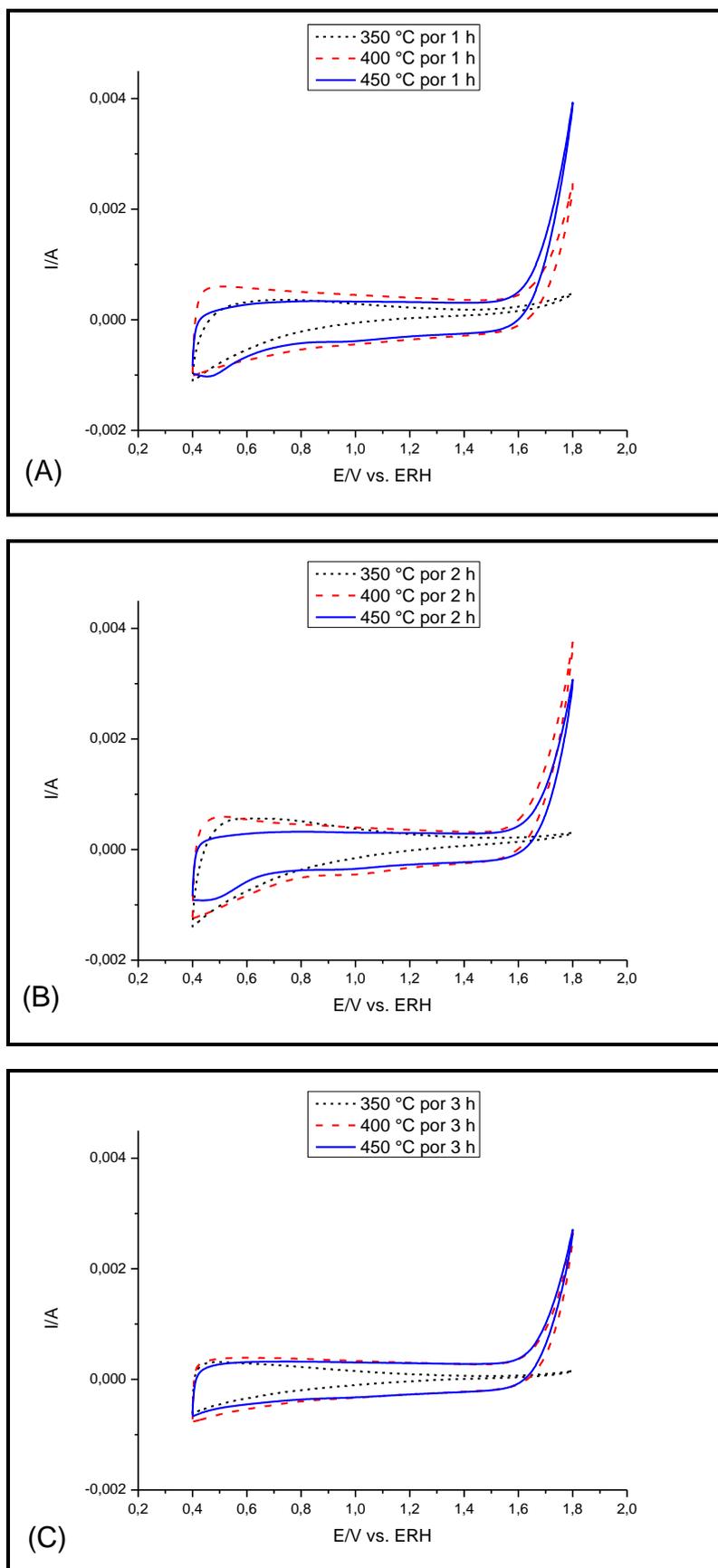
**Tabela 9** - Carga voltamétrica (em mC) determinada para os eletrodos calcinados em diferentes tempos e temperaturas, sintetizados pelo método Pechini.

Eletrodo	1 h	2 h	3 h
350 °C	25,5	38,2	19,2
400 °C	59,6	60,5	45,8
450 °C	49,6	45,0	40,9

Observa-se uma variação no comportamento da RDO com a variação do tempo de calcinação: Nos eletrodos calcinados por 1 h, a RDO inicia em potenciais menos positivos no eletrodo calcinado a 450 °C (Figura 18 A); Nos eletrodos calcinados por 2 h, a RDO do eletrodo calcinado a 400 °C tem início em potencial menos positivo (Figura 18 B). Quando calcinados por 3 h a RDO dos eletrodos calcinados a 400 e 450 °C é coincidente (Figura 18 C).

As voltametrias cíclicas dos eletrodos sintetizados sob uma mesma temperatura, mas variando-se seu tempo de calcinação (Figura 18 A-C) sugerem que o tempo de calcinação também influencia a área superficial dos ADEs, porém de maneira menos intensa que a temperatura, conforme se observa na Tabela 9. Nota-se que o aumento do tempo de calcinação de 1 para 2 h provocou aumento da área eletroativa dos eletrodos, mas aumentando-se o tempo para 3 h, a área diminuiu e ficou menor do que da calcinação por 1 h (Tabela 9). Tal fato sugere mudanças na morfologia da superfície dos eletrodos devido ao maior tempo de calcinação, provavelmente reduzindo sua rugosidade e suas micro-rachaduras, conforme sugerido na análise de MEV da Figura 15, reduzindo assim sua área eletroativa. Também, em consonância com HE e MHO (2004), que mostram que um grande número de micro-rachaduras na morfologia do SnO<sub>2</sub>:Sb(5%) resultaram em maior área eletroativa na superfície do eletrodo. As cargas voltamétricas dos eletrodos, apresentadas na Tabela 9, foram obtidas a partir da integração dos voltamogramas da Figura 18. A carga voltamétrica é proporcional à quantidade de sítios ativos na superfície destes eletrodos

(TRASATTI, 1991). Sendo a carga diretamente proporcional à área superficial do eletrodo, esta área calculada pode ser usada para monitorar o estado da camada óxido-metálica que recobre o eletrodo (ZANTA *et al.*, 2006). Conforme mostrado na Tabela 9 e corroborado pela Figura 18 B, a maior área eletroativa foi encontrada no eletrodo calcinado durante 2 h sob temperatura de 400 °C. Sendo este, portanto, sugerido como o eletrodo mais eficiente sintetizado neste trabalho, para a oxidação de compostos orgânicos, pois segundo ZANTA *et al.* (2006) e TRASATTI (2000), maiores áreas eletroativas estão diretamente relacionadas à eficiência para a degradação de compostos orgânicos.

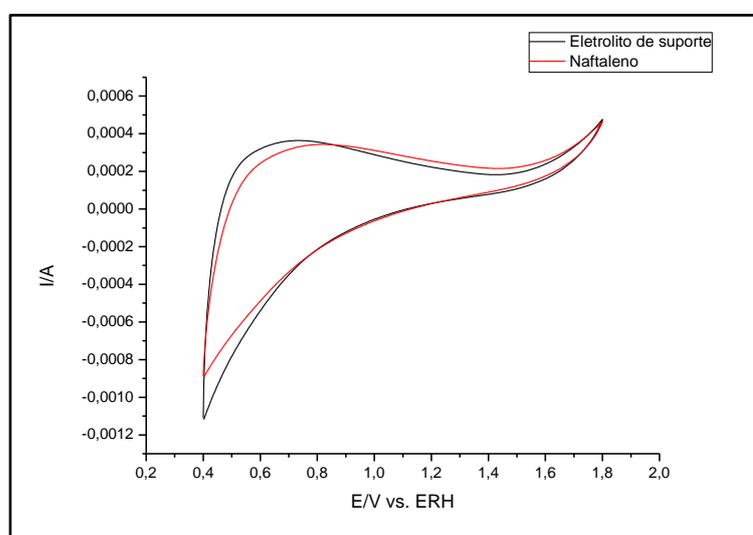


**Figura 18** - Voltametrias cíclicas dos eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de potencial entre 0,4 e 1,8 V, calcinados a 350, 400 e 450 °C por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C) em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Algumas análises voltamétricas foram realizadas com a finalidade de se observar as diferenças nas cargas dos eletrodos quando na presença (10 ppm) e na ausência do naftaleno. Todos os eletrodos tiveram suas cargas voltamétricas reduzidas na presença do naftaleno. Segundo ZAREIE *et al.* (2001), tal comportamento se deve a um bloqueio parcial da superfície do eletrodo provocado pela presença de produtos intermediários da oxidação do poluente orgânico e produtos poliméricos, que são formados durante a varredura direta e adsorvem à superfície do eletrodo.

**Tabela 10** - Cargas do ADE sintetizado por 1 h a 350 °C na presença e na ausência de naftaleno.

Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0255
Naftaleno	0,0235



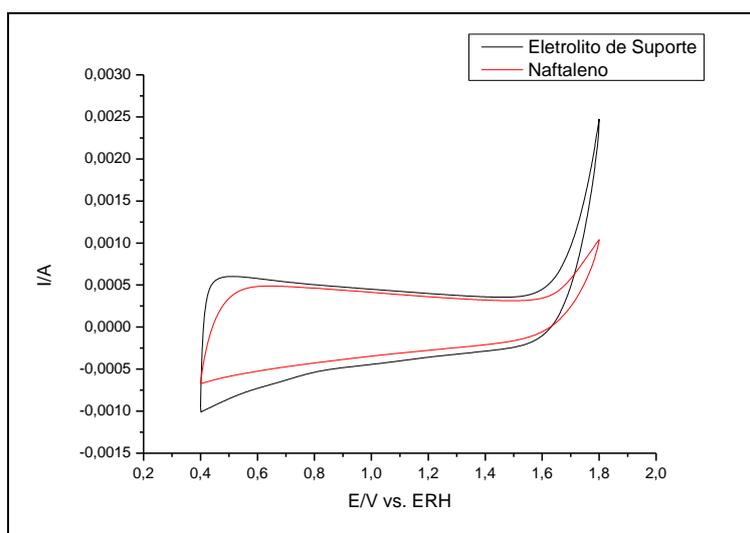
**Figura 19** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 350 °C durante 1 h, na ausência (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

A Figura 19 apresenta a variação da curva voltamétrica do eletrodo calcinado a 350 °C durante 1 h, na presença do naftaleno em relação à curva gerada na ausência dele, percebe-se uma redução de carga de 8% (Tabela 10). Tal fato deve-se a uma parte do poluente orgânico ter sido adsorvida pela superfície do eletrodo (SOUZA *et al.*, 2003). Nota-se que a RDO, em

ambas as curvas, têm início no mesmo potencial, em 1,6 V, indicando que a reação de oxidação do naftaleno ocorrerá na mesma região de potencial de desprendimento de oxigênio (MIWA *et al.*, 2006).

**Tabela 11** - Cargas do ADE sintetizado por 1 h a 400 °C na presença e na ausência de naftaleno.

Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0596
Naftaleno	0,0507

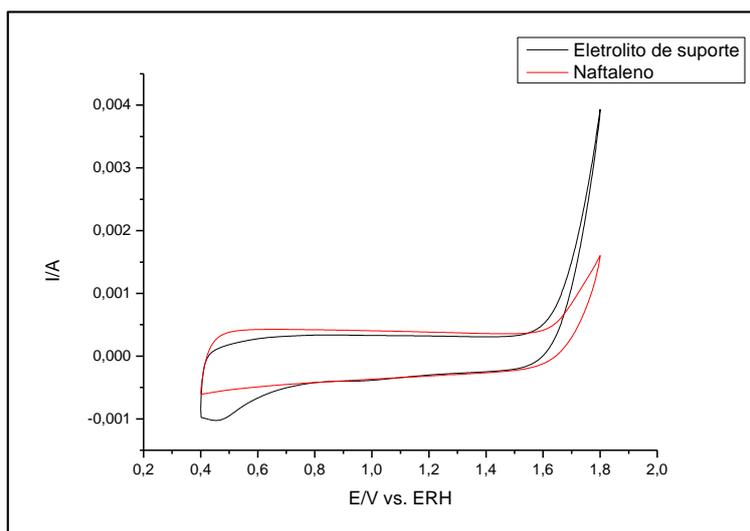


**Figura 20** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 400 °C durante 1 h, na ausência (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Na Figura 20 observa-se uma redução de carga próxima a 15%, para o voltamograma realizado na presença do naftaleno no eletrodo calcinado a 400 °C por 1 h, conforme pode-se verificar na Tabela 11. Observa-se ainda um deslocamento na região de desprendimento de O<sub>2</sub> para potenciais mais positivos, próximo a 1,8 V, o qual favorece, conforme COMNINELLIS (1994), a geração de radicais •OH antes da evolução do O<sub>2</sub>. A Tabela 12 e a Figura 21 mostram, para o eletrodo calcinado a 450 °C por 1 h, um comportamento semelhante ao descrito para o eletrodo sintetizado a 400 °C por 1 h. Nele foi observada uma diminuição de carga voltamétrica de 4%.

**Tabela 12** - Cargas do ADE sintetizado por 1 h a 450 °C na presença e na ausência de naftaleno.

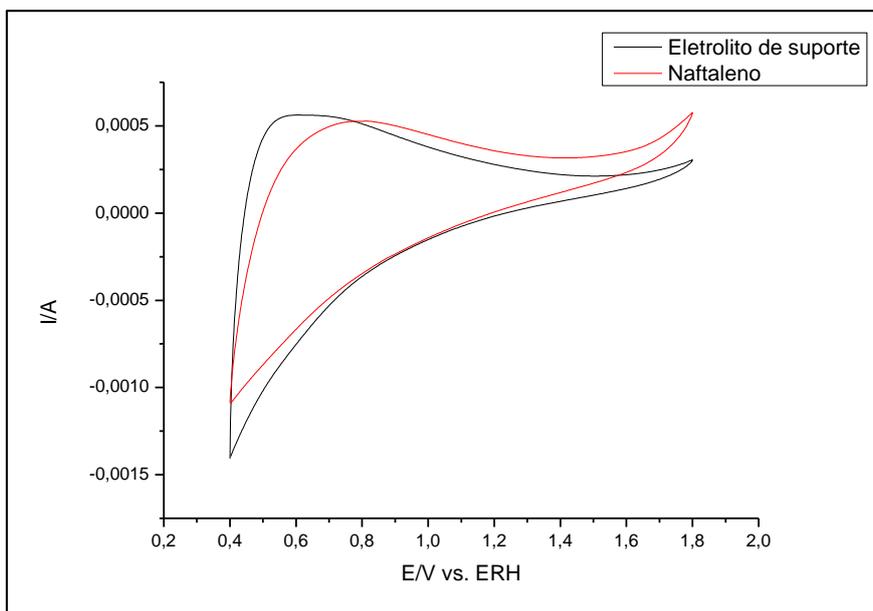
Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0496
Naftaleno	0,0475



**Figura 21** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 450 °C durante 1 h, na ausência (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

**Tabela 13** - Cargas do eletrodo sintetizado por 2 h a 350 °C, medidas na presença e na ausência de naftaleno.

Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0382
Naftaleno	0,0345

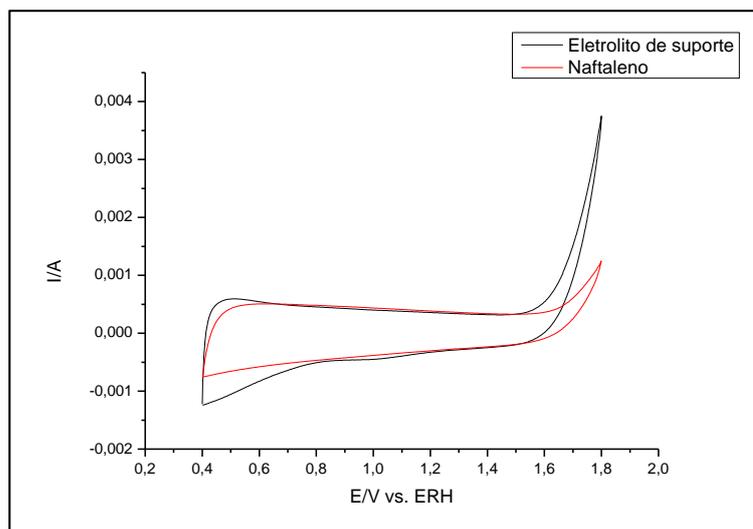


**Figura 22** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Gd em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 350 °C durante 2 h, na ausência e na presença de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

A Tabela 13 e a Figura 22 exibem, para o eletrodo calcinado a 350 °C por 2 horas, uma perda de área semelhante àquela apresentada pelo eletrodo sintetizado a esta temperatura por 1 hora. A redução de carga neste eletrodo foi da ordem de 10%.

**Tabela 14** - Cargas do ADE sintetizado por 2 h a 400 °C na presença e na ausência de naftaleno.

Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0605
Naftaleno	0,0521



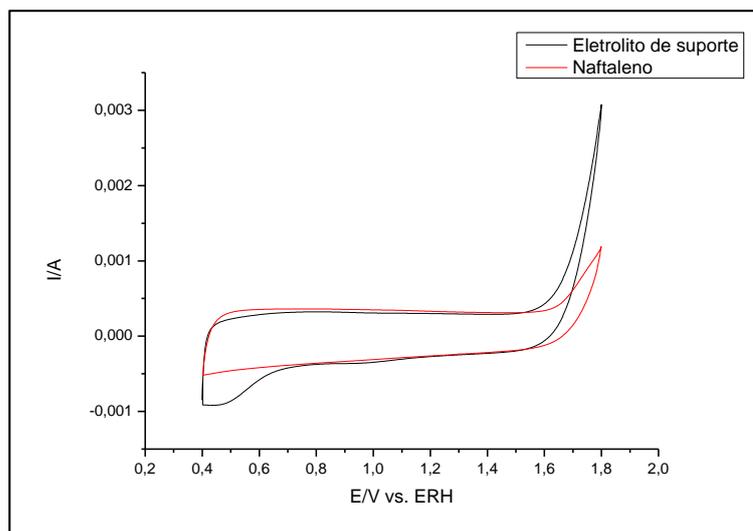
**Figura 23** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 400 °C durante 2 h, na ausência (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) de naftaleno ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

A partir da Tabela 14 e da Figura 23, nota-se que o eletrodo calcinado a 400 °C por 2 h apresenta um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 21 pelo eletrodo calcinado a 400 °C por 1 h, no qual a redução de carga observada foi de 15% e houve deslocamento da RDO para potenciais mais positivos. O eletrodo calcinado a 400 °C por 2 h apresentou redução de 14% de sua carga voltamétrica na presença do naftaleno.

Mesmo na presença do naftaleno, este eletrodo (400 °C/ 2 h) ainda apresentou a maior carga voltamétrica dentre os ADEs sintetizados neste trabalho (Tabela 9).

**Tabela 15** - Cargas do ADE sintetizado por 2 h a 450 °C na presença e na ausência de naftaleno.

Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0450
Naftaleno	0,0422

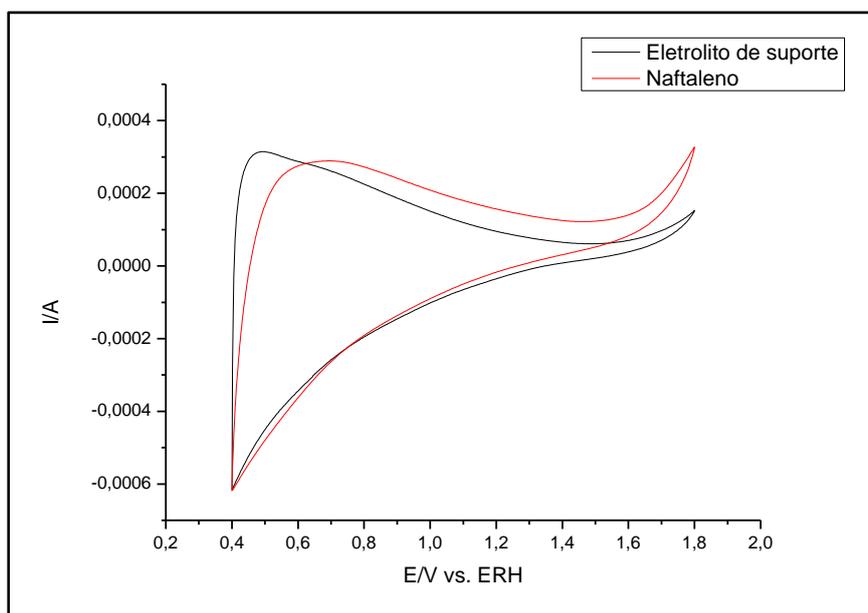


**Figura 24** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 450 °C durante 2 h, na ausência (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) de naftaleno ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Analisando-se a Tabela 15 e a Figura 24, percebe-se que o eletrodo calcinado a 450 °C por 2 h apresentou uma perda de carga de 6% e deslocamento da RDO para potencial mais positivo.

**Tabela 16** - Cargas do eletrodo sintetizado por 3 h a 350 °C, medidas na presença e na ausência de naftaleno.

Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0197
Naftaleno	0,0192

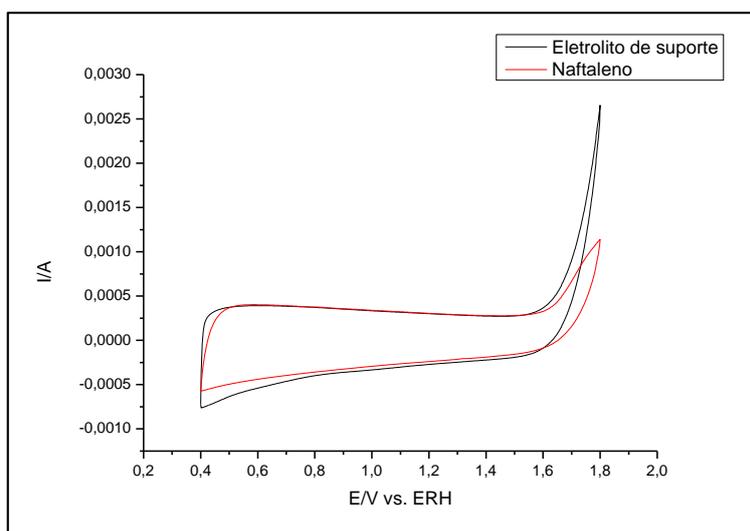


**Figura 25** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Gd em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 350 °C durante 3 h, na ausência e na presença de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

A análise da Tabela 16 e da Figura 25 mostra, para o eletrodo calcinado a 350 °C por 3 horas, um comportamento semelhante ao observado em todos os demais eletrodos, com redução da carga voltamétrica determinada. Este foi o eletrodo com a menor área eletroativa.

**Tabela 17** - Cargas do ADE sintetizado por 3 h a 400 °C na presença e na ausência de naftaleno.

Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrolito de suporte	0,0458
Naftaleno	0,0419

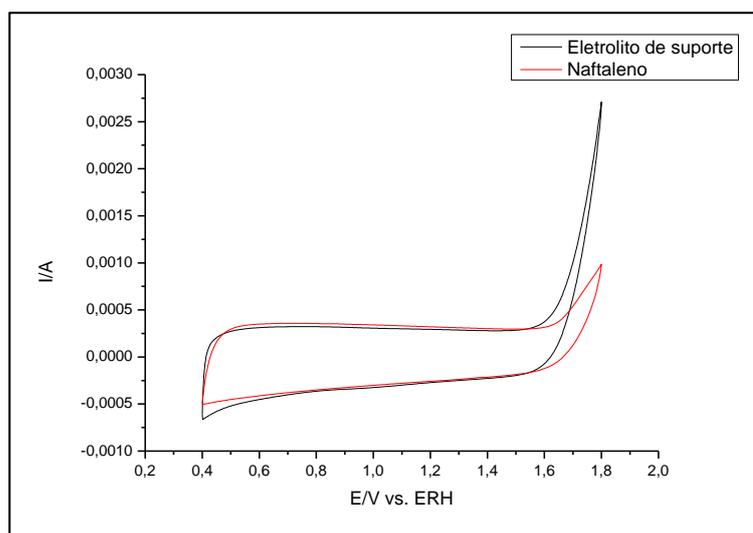


**Figura 26** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 400 °C durante 3 h, na ausência (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0.1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) de naftaleno ( $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

As Tabelas 17-18 e suas respectivas Figuras 26-27 exibem comportamento similar àquele apresentado para os demais eletrodos calcinados a 400 ou 450 °C (perda de carga e deslocamento da RDO para potenciais mais positivos). Com a região de desprendimento de oxigênio passando de 1,5 para aproximadamente 1,7 V. Tal deslocamento deve-se à concorrência entre as reações de oxidação da água, com a geração de O<sub>2</sub>, e a oxidação do naftaleno em solução.

**Tabela 18** - Cargas do ADE sintetizado por 3 h a 450 °C na presença e na ausência de naftaleno.

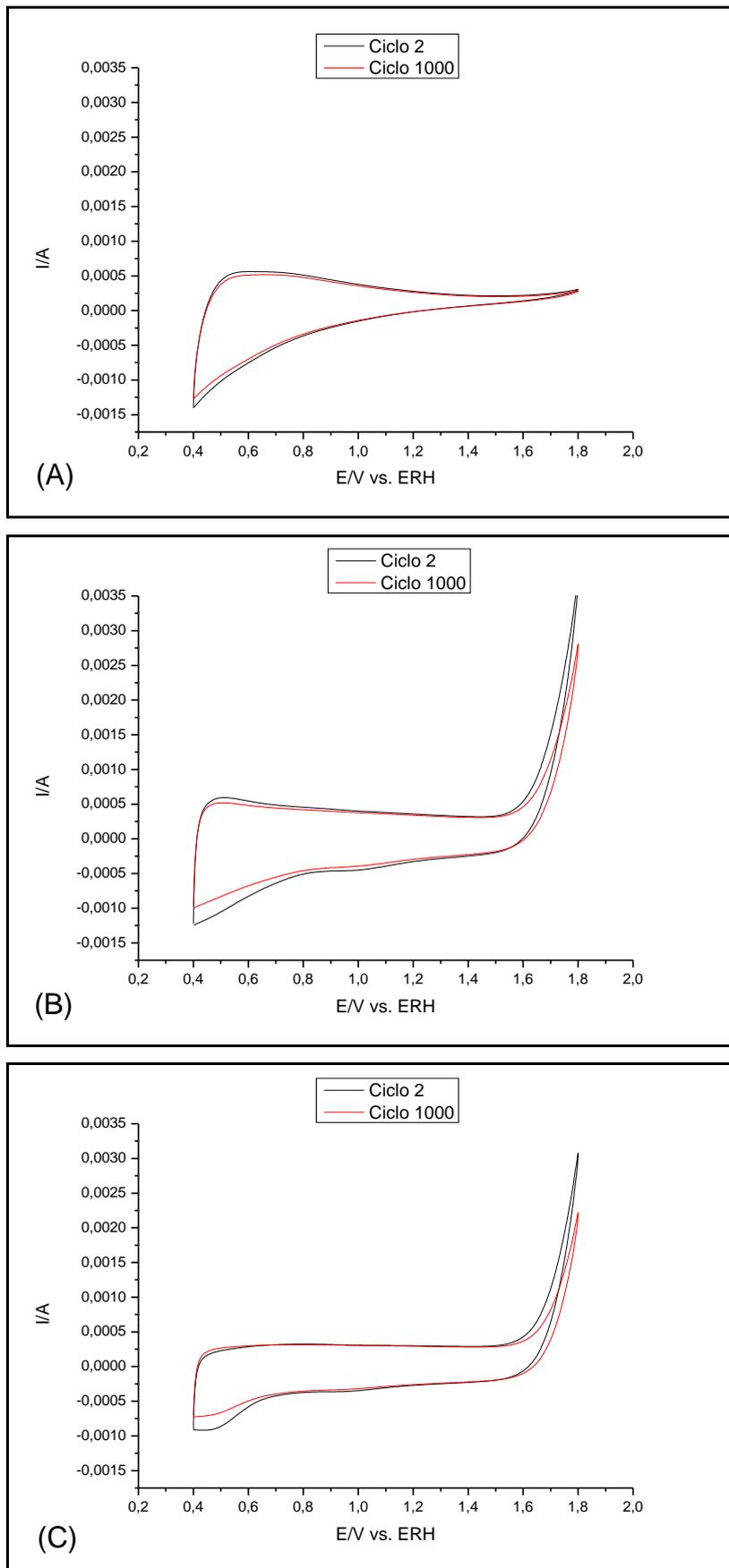
Solução	Carga do eletrodo (em C)
Eletrólito de suporte	0,0409
Naftaleno	0,0408



**Figura 27** - Voltamogramas do eletrodo Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) em janela de 0,4 a 1,8 V, calcinado a 450 °C durante 3 h, na ausência (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl) e na presença (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) de naftaleno ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

### 5.3.1 Estabilidade dos eletrodos

Conforme VERCESI *et al.* (1991) a estabilidade do ADE é uma propriedade essencial para sua aplicação na indústria. Dessa forma, a fim de estudar a estabilidade física e eletroquímica dos eletrodos sintetizados, foram realizados mil ciclos voltamétricos em cada um deles a  $20 \text{ mV s}^{-1}$  em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. As cargas voltamétricas dos eletrodos no segundo e no milésimo ciclo são exibidas na Tabela 19. Foi possível observar que todos os ADEs tiveram boa estabilidade física e eletroquímica, pois mantiveram suas áreas eletroativas praticamente constantes ou com uma mínima variação, não havendo significativa redução de carga mesmo após um grande número de ciclos. Segundo HE e MHO (2004), a estabilidade química e mecânica de eletrodos recobertos por óxidos é incrementada com a incorporação/dopagem de íons de outros metais. Dessa forma, os íons Sb e Gd, incorporados ao SnO<sub>2</sub> são os responsáveis pela estabilidade dos eletrodos sintetizados. A Figura 28 exibe os voltamogramas do segundo e do milésimo ciclos dos eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) calcinados por 2 h.



**Figura 28** - Voltamogramas do segundo e do milésimo ciclos dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  calcinados por 2 h a 350 (A), 400 (B) e 450 °C (C).

**Tabela 19** - Relação de temperaturas e tempos de calcinação dos eletrodos com suas cargas (em mC) após o segundo e o milésimo ciclos voltamétricos.

Eletrodo	Carga no Ciclo 2 (em mC)	Carga no Ciclo 1000 (em mC)
350 °C por 1 h	25,5	23,0
400 °C por 1 h	59,5	55,0
450 °C por 1 h	47,5	47,6
350 °C por 2 h	38,2	35,3
400 °C por 2 h	60,5	56,4
450 °C por 2 h	45,0	42,0
350 °C por 3 h	19,2	16,9
400 °C por 3 h	45,8	42,0
450 °C por 3 h	40,9	40,4

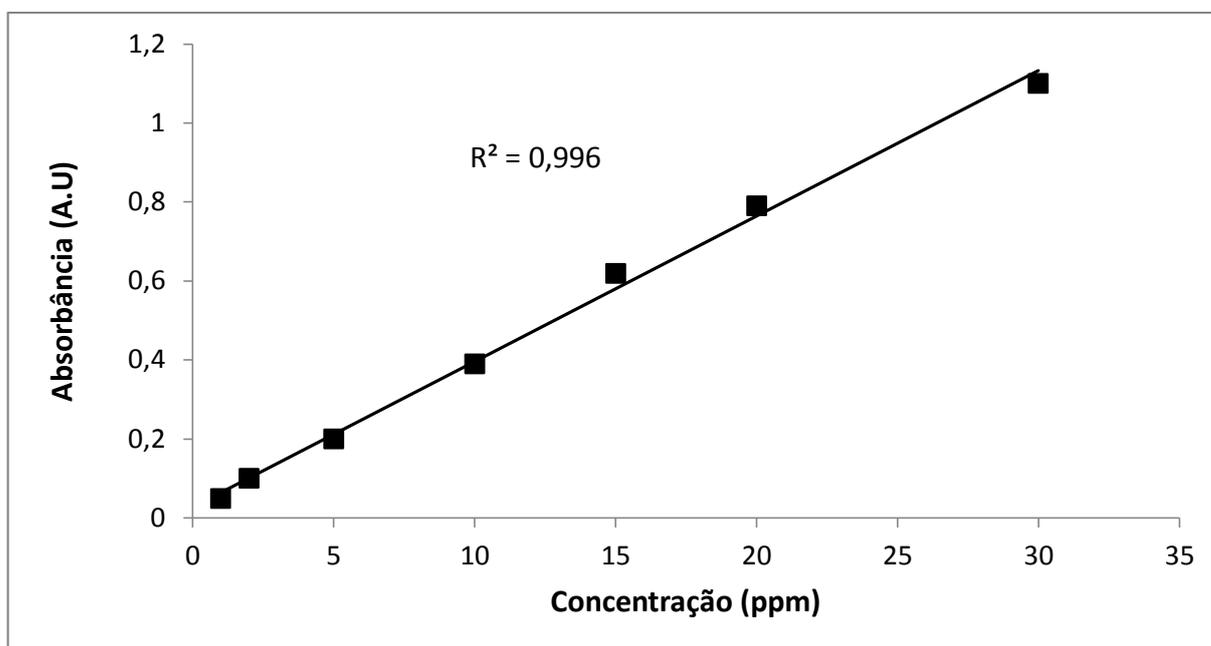
## 5.4 Degradação eletroquímica de naftaleno

### 5.4.1 Análise por espectroscopia de UV-vis

Uma curva de calibração (Figura 29) foi construída com oito pontos, a partir da medição da absorbância de amostras com concentrações conhecidas usando a espectroscopia de UV-vis. A partir desta curva foi estabelecida uma relação entre a concentração de naftaleno e a absorbância das oito amostras, a qual é dada pela equação 10. Para detecção do naftaleno foi utilizado comprimento de onda entre 273 e 274 nm.

A equação 10 estabelece a relação entre a absorbância e a concentração de naftaleno e permitiu acompanhar, através da espectroscopia de UV-vis, o decaimento da concentração de naftaleno durante as eletrólises.

$$y = 0,0368x + 0,0275 \quad (10) \quad \text{onde } y \text{ é a absorbância e } x \text{ é a concentração.}$$



**Figura 29** - Curva de calibração Concentração vs Absorbância de naftaleno.

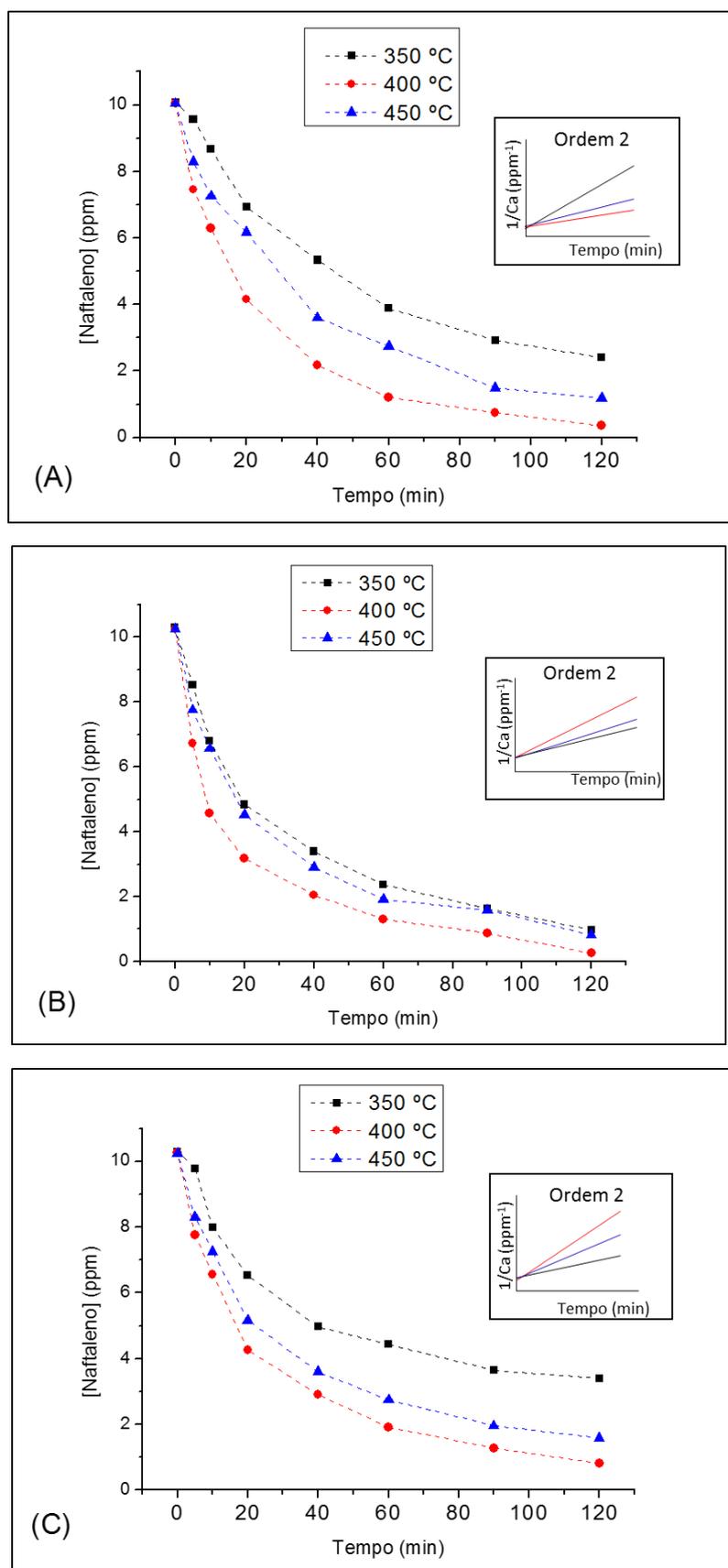
O estudo comparativo da degradação do naftaleno foi realizado para os eletrodos sintetizados sob as três diferentes temperaturas (350, 400 e 450 °C) e tempos (1, 2 e 3 h) durante a eletrólise do naftaleno por 120 min, sob potencial constante de 2 V e com concentração inicial de 10 ppm. Foram colhidas amostras durante a eletrólise a 5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min para acompanhamento da degradação do naftaleno.

FOGLER (2005) explica que um dos fatores que interferem na taxa de reação é a concentração dos reagentes. A equação 11 exhibe a reação de mineralização do naftaleno. Como a água está em excesso em relação ao naftaleno (10 ppm), a variação de sua concentração pode ser desconsiderada e incorporada na constante cinética, obtendo-se uma pseudo-constante cinética  $k'$ . Desse modo, a velocidade da reação é dada pela equação 12, e diminui com o tempo de eletrólise devido à degradação do naftaleno.



$$-r = k' \cdot C a^\alpha \quad (12)$$

Onde  $r$  é a taxa da reação,  $k'$  é a pseudo-constante cinética,  $Ca$  é concentração do naftaleno e  $\alpha$  é a ordem da reação.



**Figura 30** – Eficiência da degradação do naftaleno para os eletrodos sintetizados por 1 (A), 2 (B) e 3 h (C) a 350 (■), 400 (●) e 450 °C (▲) durante 120 min (25 ml de solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) sob potencial constante de 2,0 V.

A Figura 30 A mostra que com o ADE sintetizado a 400 °C por 1 h houve uma maior redução na concentração do naftaleno após 120 min, portanto uma maior eficiência com este eletrodo em relação aos outros eletrodos calcinados por 1 h. Nos primeiros 20 min de eletrólise a concentração do naftaleno foi reduzida em mais de 60%. Chegando a degradar 96,5 % deste orgânico após os 120 min de eletrólise, com reação de pseudo-segunda ordem ( $\alpha = 2$ ). A pseudo-constante cinética foi calculada (anexo 1), sendo encontrado  $k' = 0,010 \text{ min}^{-1}$ .

Analisando a Figura 30 B, percebe-se mais uma vez a maior eficiência do ânodo sintetizado a 400 °C, tendo agora sido calcinado por 2 h, o qual aproxima-se ainda mais da mineralização total do naftaleno, tendo degradado 97,5 % do poluente após os 120 min de eletrólise a 2 V. A reação foi de pseudo-segunda ordem ( $\alpha = 2$ ) e foi calculada sua pseudo-constante cinética  $k' = 0,011 \text{ min}^{-1}$  (anexo 1). Ao passo que os outros dois eletrodos menos eficientes, sintetizados sob 350 e 450 °C têm comportamento semelhante entre si e chegaram a degradar respectivamente 90 e 92% do naftaleno, ao final dos 120 min. Das Figuras 30 A-C apreende-se que para a eficiência dos eletrodos, considerando-se a temperatura de calcinação,  $400 > 450 > 350$ . Os resultados obtidos neste trabalho mostram a maior eficácia dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  ao serem comparados com os resultados obtidos por GOEL *et al.* (2003), o qual obteve uma degradação de cerca de 80% do naftaleno (10 mg L<sup>-1</sup> em solução de 500 ml) após 120 min de eletrólise usando eletrodos comerciais de  $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$  (Tipo EC-600 da Eltec Systems Corp.) na presença de cloro (35 mg L<sup>-1</sup>).

Comparando os dados da Tabela 9 e da Figura 30, percebe-se uma relação direta entre a atividade catalítica dos eletrodos e suas áreas eletroativas. Também é possível perceber que há conformidade com os resultados da caracterização física (Figuras 15-16), que sugeria como mais eficiente o eletrodo calcinado a 400 °C por 2 h, devido à sua morfologia com superfície mais compacta e micro-rachaduras estreitas e rasas; e como menos eficiente aquele sintetizado por 3 h a 350 °C, devido às suas rachaduras muito maiores e mais profundas, aparentemente atingindo a base do eletrodo de Ti. Fato confirmado nos ensaios realizados de eletrólise do naftaleno. O ADE calcinado a 400 °C por 2 h foi o mais eficiente dentre os eletrodos que foram sintetizados neste trabalho, ao passo que o eletrodo calcinado a 350 °C por 3 h foi o menos eficiente dentre eles, tendo degradado 66,9% do naftaleno a 10 ppm ao final de 120 min, com reação de pseudo-segunda ordem ( $\alpha = 2$ ) e pseudo-constante cinética  $k' = 0,002 \text{ min}^{-1}$  (anexo 1).

A Tabela 20 relaciona a porcentagem de degradação de naftaleno em solução aquosa (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) obtida com cada par “tempo × temperatura” usado na síntese dos eletrodos.

**Tabela 20** – Degradação de naftaleno obtida por cada par de parâmetros “tempo × temperatura” usado na síntese dos eletrodos.

Eletrodo	350 °C	400 °C	450 °C
1 h	76,2%	96,5%	88,1%
2 h	90,5%	97,5%	92,0%
3 h	66,9%	92,0%	84,5%

Os demais eletrodos sintetizados neste trabalho também apresentaram reação de pseudo-segunda ordem ( $\alpha = 2$ ) e suas pseudo-constantes cinéticas foram calculadas (anexo 1), conforme exibido na Tabela 21. Foram observadas as maiores velocidades de reação para os eletrodos calcinados a 400 °C por 2, 1 e 3 h, nesta ordem. Os eletrodos calcinados por 2 h a 450 e 350 °C vêm em seguida. As menores velocidades de reação foram encontradas para os ânodos calcinados a 450 e 350 °C, nesta ordem.

**Tabela 21** – Pseudo-constantes cinéticas calculadas para a reação de degradação do naftaleno em solução (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) para cada eletrodo sintetizado.

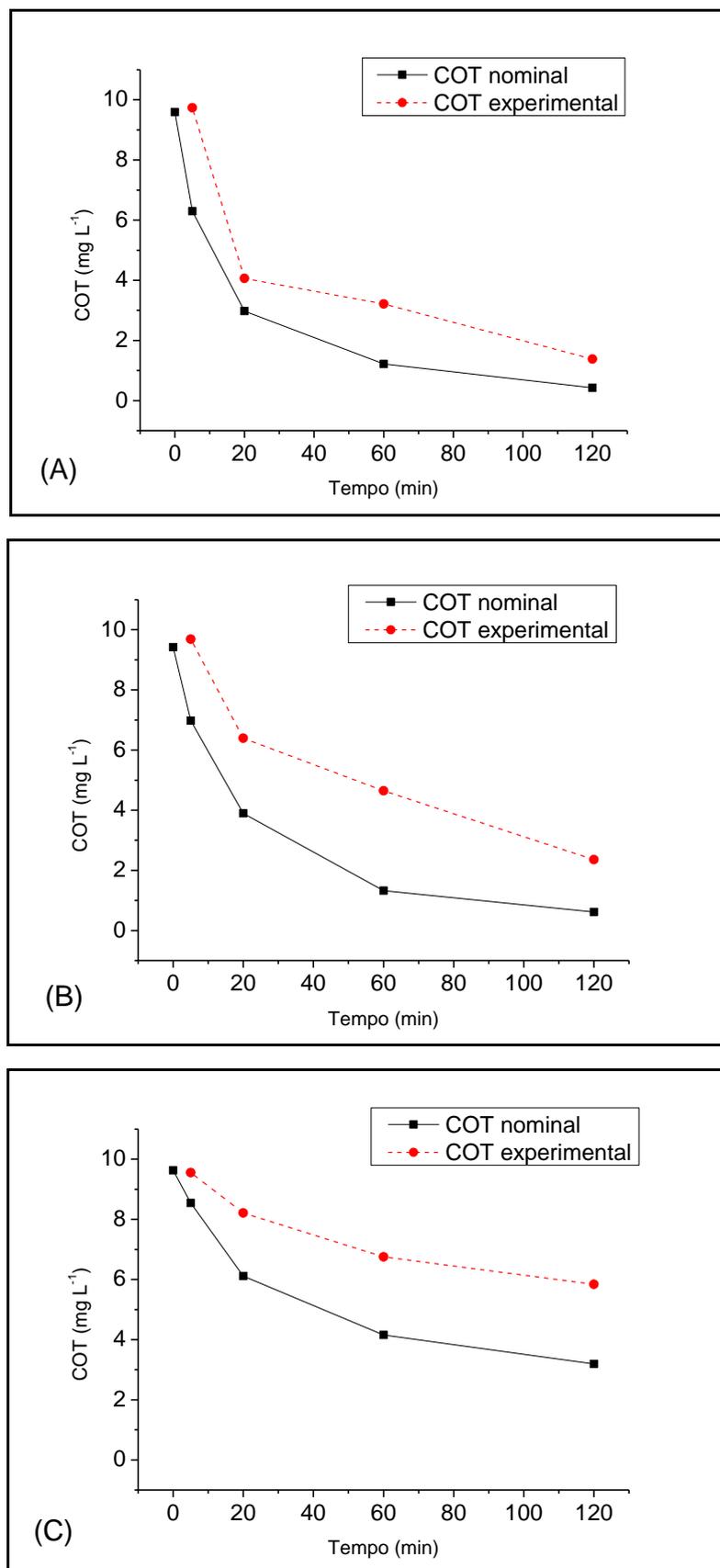
Eletrodo	$k'$ (min <sup>-1</sup> )
400 °C por 2h	0,011
400 °C por 1h	0,010
400 °C por 3h	0,007
450 °C por 2h	0,007
350 °C por 2h	0,005
450 °C por 1h	0,004
450 °C por 3h	0,004
350 °C por 1h	0,003
350 °C por 3h	0,002

É importante salientar que as taxas encontradas não se devem apenas aos radicais •OH gerados na superfície dos eletrodos. Elas devem-se também ao meio cloroso no qual está dissolvido o naftaleno, pois agentes oxidantes, tais como Cl•, ClO<sup>-</sup> e Cl<sub>2</sub> também são gerados

eletroquimicamente na superfície do eletrodo e migram para o interior da solução, agindo sobre o composto orgânico dissolvido. Conforme foi observado por GOEL *et al.* (2003), que percebeu que o cloro (produzido a partir da oxidação anódica de cloretos em solução) participou efetivamente da degradação do naftaleno.

#### **5.4.2 Análise de carbono orgânico total (COT)**

A partir das concentrações de naftaleno em cada amostra colhida (5, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min) foi possível calcular o valor nominal de COT para cada uma delas (equação 9). Estes valores, no entanto, ao serem confrontados com o COT experimental, obtido no analisador, apresentaram alguma diferença conforme mostrado na Figura 31.



**Figura 31** – COT experimental (●) e COT nominal (■) obtidos com os eletrodos calcinados por a 400 °C por 2 (A) e 1 h (B) e a 350 °C por 3 h (C), após 120 min de eletrólise sob potencial constante de 2,0 V.

A eficiência na degradação dos subprodutos gerados é denotada a partir da diferença entre o COT experimental e nominal após o tempo da reação. As Figuras 31 A-C indicam a formação de subprodutos orgânicos oriundos da eletrólise do naftaleno, provavelmente ácidos carboxílicos, que não são facilmente destruídos pelo  $\bullet\text{OH}$  no seio da solução (BRILLAS *et al.*, 2009; GARCIA-SEGURA *et al.*, 2014).

As Figuras 31 A-B, obtidas a partir dos eletrodos mais eficientes (400 °C por 2 h e 400°C por 1 h), descrevem maior diminuição do COT experimental e do COT nominal nos primeiros 20 min de eletrólise. Neste momento as curvas experimentais afastam-se mais das nominais (formação dos subprodutos), e aproximam-se novamente após 120 min (degradação parcial dos subprodutos). Contudo, após 120 min de reação, nem o naftaleno foi totalmente destruído e nem os subprodutos de sua eletrólise. A Figura 31 C, obtida para o eletrodo menos eficiente (350 °C por 3 h) apresenta a maior diferença entre os decaimentos do COT experimental e do COT nominal, sugerindo a menor eficiência deste eletrodo também para a degradação dos subprodutos orgânicos gerados na eletrólise do naftaleno.

A Tabela 22 relaciona a degradação do naftaleno com o decaimento de COT após 120 min de eletrólise utilizando os dois eletrodos mais eficientes, calcinados a 400 °C por 2 e 1 h, respectivamente, e o eletrodo menos eficiente, calcinado por 3 h a 350 °C.

**Tabela 22** - Decaimento do naftaleno e do COT na solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl com 10 ppm de naftaleno após 120 min de eletrólise para os eletrodos calcinados a 400 °C por 1 e 2 h e para o eletrodo calcinado a 350 °C por 3 h.

Eletrodo	Naftaleno	COT
400 °C / 1 h	96,5 %	76 %
400 °C / 2 h	97,5 %	86 %
350 °C / 3 h	66,9 %	59 %

## 6. CONCLUSÕES

Os ADEs de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  sintetizados pelo método Pechini mostraram-se estáveis física e eletroquimicamente nos três tempos e temperaturas utilizados em sua confecção, conforme foi verificado nos voltamogramas feitos após o segundo e o milésimo ciclos, pois mantiveram suas áreas voltamétricas praticamente constantes ou com mínima variação, não perdendo área eletroativa mesmo após o grande número de ciclos realizados. Tal característica é fundamental para a aplicação industrial de eletrodos. As maiores áreas eletroativas foram encontradas nos ânodos sintetizados a 400 °C.

Foi constatada influência do tempo e da temperatura na síntese dos eletrodos. Pode-se afirmar que a temperatura exerce maior influência sobre a eficiência dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$ , do que o tempo de calcinação. Tal comportamento foi comprovado confrontando-se os resultados da caracterização física com os da caracterização eletroquímica e das eletrólises.

A análise dos padrões de difração exibiu aumento da cristalinidade do filme de óxido na superfície do eletrodo com o aumento da temperatura, além de ter identificado o óxido de estanho (II) e o Ti metálico, uma vez que a incorporação dos dopantes (Sb e Gd) à estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$  impede sua identificação através de DRX. Os ADEs sintetizados a 400 °C por 2 h apresentaram morfologia compacta, com micro-rachaduras com aspecto de “barro rachado”, característica de regiões com melhor atividade catalítica. As micrografias confirmaram a influência do tempo e da temperatura de calcinação na morfologia da superfície dos eletrodos e conseqüentemente em suas atividades catalíticas. Através de EDS foi possível confirmar a presença do Sn, referente ao  $\text{SnO}_2$ , e dos dopantes Sb e Gd incorporados a ele. As proporções atômicas obtidas experimentalmente são próximas às nominais, mostrando a viabilidade do método Pechini em produzir filmes com composição desejada.

Os eletrodos sintetizados usando 400 ° C por 2 e por 1 h foram os mais eficientes nas eletrólises de degradação de naftaleno em temperatura ambiente e sob agitação, tendo degradado, respectivamente, 97,5 e 96,5% do naftaleno a 10 ppm e reduzido o COT em 86 e

76% após 120 min, respectivamente. Enquanto o eletrodo menos eficiente foi aquele sintetizado a 350 °C por 3 h. Todas as reações de eletrólise foram de pseudo-segunda ordem ( $\alpha = 2$ ). As pseudo-constantes cinéticas das eletrólises mais eficientes foram  $k = 0,011 \text{ min}^{-1}$  (ADE 400 °C por 2 h) e  $k = 0,010 \text{ min}^{-1}$  (ADE 400 °C por 1 h), e a da reação menos eficiente foi  $k = 0,002 \text{ min}^{-1}$  (ADE 350 °C por 3 h).

A partir da análise de COT, verificou-se que houve formação de subprodutos orgânicos, e que o eletrodo calcinado por 2 h a 400 °C teve o melhor desempenho também na degradação destes subprodutos.

O método Pechini mostrou-se promissor na síntese de ADEs de Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%). O tempo e temperatura sugeridos como os mais eficientes para a calcinação destes eletrodos, visando a degradação de naftaleno, foram 2 h a 400 °C. No entanto, um maior tempo de reação deve ser necessário para se atingir a combustão total do naftaleno e dos subprodutos de sua oxidação eletroquímica.

Para trabalho futuro, sugere-se que testes de tempo de vida útil sejam realizados para os eletrodos Ti/SnO<sub>2</sub>:Sb(5%),Gd(2%) sintetizados a fim de se estudar sua durabilidade. Nestes testes os eletrodos são submetidos a condições extremas de operação, normalmente solução 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e altas correntes, de 200 a 1000 mA, e mede-se o tempo para o consumo do recobrimento do eletrodo.

## 7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AHMADUN, F. R., PENDASHEM, A., ABDULLAH, L. C., BIAK, D. R. A., MADAENI, S. S., ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, p. 530–551, 2009.

ALONSO-VANTE, N. **Electroquímica y Electrocatalisis - Técnicas de Investigación Aplicada a Sistemas Electroquímicos in situ y ex situ Vol. IIB**, Buenos Aires: ed. N. Alonso-Vante, 2003

ALVES, V. A., SILVA, L. A. e BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios X de filmes de óxido cerâmicos compostos por IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, *Química Nova*, v. 23, n. 5, p. 608–613, 2000

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 2186–2195, 2012

ANIA, C.O.; CABAL, B.; PEVIDA, C.; ARENILLAS, A.; PARRA, J.B.; RUBIERA, F.; PIS, J.J. Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons. *Water Research*, v. 41, p. 333 – 340, 2007

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) – Produção Mensal de Hidrocarbonetos, 2015 - Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=42181&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1427337652729>> Acesso em: 25/03/2015

ARAÚJO, T. S. de; SANTOS-FILHO, João B. dos. **Hidroxiapatita pura e dopada com Cr<sup>3+</sup>**, 1 ed. Aracaju: Santos-Filho & T.S.Araujo, 2008.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**, 2 ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2006.

BERNIER, J. S.; LEVANB G.; MANIRUZZAMAN, Md. ; SISSON, R. D. Jr; BOSEB, S. Crystallographic texture of EB-PVD TBCs deposited on stationary flat surfaces in a multiple ingot coating chamber as function of chamber position. *Surface and Coatings Technology*, v. 163–164, p. 95–99, 2003.

BP (British Petroleum) - Statistical Review of World Energy, 2012. Disponível em: <<http://www.bp.com/statisticalreview>> Acesso em: 20/03/2014

BRETT, C. M. A. and BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**, 2 ed. New York: Oxford University Press, 1994.

BRILLAS, E.; SIRE'S, I.; and OTURAN, M. A. - Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, p. 6570–6631, 2009.

BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A. Jr.; WIHON, S. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films**. *Butxetworch-Heinemann*, London, 1992.

ARRIJO, R. M. C.; ROMERO, J. R. Oxidações catalíticas e eletrocatalíticas de substratos orgânicos. O cério como oxidante. *Química Nova*, v. 23 (3), 2000

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

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução Nº 393 de 8 de Agosto de 2007, Art.5, 2007. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, p. 72–73.

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

CUI, Y.; FENG, Y.; LIU, Z. Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb–SnO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*. v. 54, p. 4903-4909, 2009.

CUI, Y.; FENG, Y.; LIU, J.; RENB, N. Comparison of various organic compounds destruction on rare earths doped Ti/Sb-SnO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. v.239-240, p. 225-232, 2012.

DING, H.; FENG Y.; LIU, J. Preparation and properties of Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes by electrodeposition. *Materials Letters*, v. 61, p. 4920–4923, 2007.

DORN, J. G.; FRYE, R. J.; MAIER, R. M. Effect of temperature, pH, and initial cell number on luxCDABE and nah Gene Expression during naphthalene and salicylate catabolism in the bioreporter organism pseudomonas putida RB1353. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 69, p. 2209-2216, 2003.

EPA – U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Napfthalene, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0436.htm>> Acessado em 07/03/2014.

FENG, Y.J.; LI, X.Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. *Water Research*, v. 37, p. 2399–2407, 2003.

FENG, Y.; CUI, Y.; LOGAN, B.; LIU, Z. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO<sub>2</sub> anodes for electrochemical destruction of phenol. *Chemosphere*, v. 70, p. 1629–1636, 2008.

FIGUEIREDO, M.W.; RAMALHO, J.B.V.S.; SOUZA, A.L.S.; GOMES, J.A.T.; BURMANN, C.P. Desenvolvimento de sistema submarino de separação de água produzida. *RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 2004*, Rio de Janeiro, RJ. 2004.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 4 ed. *Prentice Hall PTR*, New Jersey, 2005.

FÓTI, G.; MOUSTY, C.; REID, V.; COMNINELLIS, Ch. Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor. *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 813–818, 1998.

FREITAS, R.G.; OLIVEIRA, R.T.S.; SANTOS, M.C.; BULHÕES, L.O.S.; PEREIRA, E.C. - Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method. *Materials Letters*, v. 60, p. 1906–1910, 2006.

GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solarphotoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 144, p. 588– 598, 2014.

GOEL, R. K.; FLORA, J. R.V.; FERRY, J. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water Research*, v. 37, p. 891–901, 2003.

GOSSER, D. K., Jr. **Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms**, New York: VHC Publishers, 1994.

GUIMARÃES, P. B. V.; XAVIER, Y. M. de A. Água produzida e gestão ambiental na indústria de combustíveis brasileira. *Âmbito Jurídico*, Rio Grande, n. 57, 2008. Disponível em: <[http://www.ambito-juridico.com.br/site/index.php?artigo\\_id=5161&n\\_link=revista\\_artigos\\_leitura](http://www.ambito-juridico.com.br/site/index.php?artigo_id=5161&n_link=revista_artigos_leitura)> Acesso em: 18/03/2014.

HARVEY, R.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons, chemistry and carcinogenicity. *Cambridge University Press*, Cambridge, England, pp. 153, 1991.

HE, D.; MHO, S. Electrocatalytic reactions of phenolic compounds at ferric ion co-doped SnO<sub>2</sub>:Sb<sup>5+</sup> electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 568, p. 19–27, 2004.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, p. 171, 1995.

HUANG, A. S.; ZHAO, G. H.; LI, H. X.. High quality Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrodes with high oxygen evolution potential prepared by in situ hydrothermal synthesis method. *Chinese Chemical Letters*, v. 18, p. 997–1000, 2007.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ROSAL, C. de la; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. On-site Hydrogen Peroxide Production at Pilot Flow Plant: Application to Electro-Fenton Process. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, p. 3084–3094, 2013.

IWAKURA, C.; INAI, M.; UEMURA, T.; TAMURA, H. The anodic evolution of oxygen and chlorine on foreign metal-doped SnO<sub>2</sub> film electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 26, p. 579–584, 1981.

JARA, C. C.; SALAZAR-BANDA, G. R.; ARRATIA, R. S.; CAMPINO, J. S.; AGUILERA, M. I. Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1253–1262, 2011.

KLECKA, G. M.; DAVIS, J.W.; GRAY, D.R.; MADSEN, S. S. Natural bioremediation of organic contaminants in ground water. *Ground Water*, v. 28, p. 534–543, 1990.

KONG, J.; SHI, S.; ZHU, X.; NI, J. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb–SnO<sub>2</sub> electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, p. 1380–1386, 2007.

KRISTÓF, J.; HORVÁTH, E.; DAOLIO, S. Study of metal oxide electrocatalytic thin film evolution by thermoanalytical and spectroscopic techniques—a Review. *Electrocatalysis*, v. 4, p. 196–202, 2013

MAGALHÃES, H. M.; VALDMAN, E. Biodegradação de naftaleno por bactéria. 27<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química – 30 de Maio a 02 de Junho de 2004.

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

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. da P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 18, p. 15–26, 2013.

MUTHURAMAN, G.; MOON I. A review on an electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant's destruction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, p. 1540–1550, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; CAVALCANTE, R. M.; FILHO, N. S. M.; VIANA, R. B.; OLIVEIRA, I.R.N. - Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. *Química Nova*, v. 30, p. 560–564, 2007.

NEFF, J. ; LEE, K.; DeBLOIS, E.M. **Produced water: Overview of composition, fates and effects.** London, *Springer Science*, 2011.

NEFTALÍ, L.V. C.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 25, São Paulo, 2002.

OLIVEIRA-SOUZA A., SILVA, M. A. S., MACHADO S. A. S., AVACA L. A., LIMA N. P. Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti:IrO<sub>2</sub>-coated electrodes, *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 4467–4473, 2000.

PAWAR, A. N.; UGALE, S. S.; MORE, M. G.; KOKANI, N. F.; KHANDELWAL, S. R. Biological degradation of naphthalene: A new era. *Bioremediation & Biodegradation*, v.4, issue 7, 2013

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst Preparation Methods. *Catalysis Today*, v. 34, p. 281–305, 1997.

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

PHILIPSEN, H. G. G.; KELLY, J. J. Influence of chemical additives on the surface reactivity of Si in KOH solution. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 3526–3531, 2009.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere* v. 48, p. 1047– 1060, 2002.

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

PROFETI, D; LASSALI ,T. A. F.; and OLIVI, P. 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*, v. 36, p.883–888, 2006.

RADJENOVIC, J.; ESCHER, B. I.; RABAEY, K. Electrochemical degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol by  $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.7}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$  and  $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$  electrodes. *Water Research*, v. 45, p. 3205–3214, 2011.

RAÏSSA, K. R.; AUGUSTIN, M.; MARTIN-BENOÎT, N. Naphthalene biodegradation by microbial consortia isolated from soils in Ngaoundere (Cameroon). *International Journal of Environmental Sciences*, v. 3, n°. 1, 2012

RAJESHWAR, K. and IBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement**, 3 ed. San Diego: Academic Press, 1997.

REBELO, L.P.N.; EARLE, M.J.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; GILEA, M.A.; LOPES, J.N.C.; MAGEE, J.W.; SEDDON, K.R.; WIDEGREN, J.A. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, v. 439, p. 831–834, 2006.

RIBEIRO, J. **Estudo da substituição de  $\text{TiO}_2$  por  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , em eletrodos binários de óxido de rutênio: Preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto – SP – Brasil. 2002.

RÍO, A.I. del; FERNÁNDEZ, J.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye.

Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products. *Desalination*, v. 273, p. 428–435, 2011

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

RODRIGUES, E.C.P.E. e OLIVI, P. Preparation and characterization of Sb-doped SnO<sub>2</sub> films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, p. 1105–1112, 2003

RYAN, C. C.; TAN, D. T.; ARNOLD, W. A. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, v. 45, p. 1280–1286, 2011.

SAIDI, M.; MADDAHIAN, R.; FARHANIEH, B.; AFSHIN, H. Modeling of flow field and separation efficiency of a deoiling hydrocyclone using large eddy simulation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 112-113, p. 84-93, 2012

SANTOS, I.D.; AFONSO, J.C.; DUTRA, A.J.B. Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto. *Revista Matéria*, v. 14, p. 1015–1027, 2009.

SANTOS, T.É.S.; SILVA, R.S.; JARA, C. C.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G.R. The influence of the synthesis method of Ti/RuO<sub>2</sub> electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. *Materials Chemistry and Physics*, v. 148, p. 39–47, 2014.

SANTOS, T. É. S.; SILVA, R. S.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Development of Ti/(RuO<sub>2</sub>)<sub>0.8</sub>(MO<sub>2</sub>)<sub>0.2</sub> (M = Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. *Materials Letters*, v. 146, p. 4–8, 2015.

SATO, N. and SHIMOGAKI, Y. S. Comparative Surface Study on Silicon Dioxide Film Covered with Alcohols, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, v. 3, p. 3001–3005, 2014.

SCOTT, K. **Electrochemical Reaction Engineering**. *Academic Press*, London, 1991

SERIGHT, R.S.; LAE, R.H.; SYDANSK, R.D. A Strategy for Attacking Excess Water Production, SPE 70067, SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, Midland, TX. 2001

SHESTAKOVA, M.; BONETE, P.; GÓMEZ, R.; SILLANPÄÄ, M.; TANG, W. Z. Novel Ti/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes for water electrolysis and electrocatalytic oxidation of organics. *Electrochimica Acta*, v. 120, p. 302–307, 2014.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, CH. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 42, p. 2009-2012, 1997

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

SOUZA FILHO, P.W.M.; PROST, M.T.R.C; MIRANDA F.P.; SALES, M.E.C.; BORGES, H.V.; COSTA, F.R.; ALMEIDA, E.F.; NASCIMENTO JUNIOR, W.R. Environmental Sensitivity Index (ESI) mapping the oil spill in the Amazon Coastal Zone: The PIATAM Mar Project. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 27, p. 7-22, 2009.

TERRENS, G. W. e Tait, R. D. Monitoring ocean concentrations of aromatic hydrocarbons from produced formation water discharges to Bass Strait, Australia. *Appea Journal*. 1997

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

TORIL I. e ROE UTVIK. Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. *Chemosphere*, v.39 (15), p. 2593-2606, 1999.

TRAN, L. H; DROGUI, P.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F. Electrolytic oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons from creosote solution using Ti/IrO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>

circular mesh electrodes. *Journal of Environmental Engineering*, v. 135, n.10, p. 1051-1062, 2009.

TRAN, L. H; DROGUI, P.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F. Electrochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in creosote Solution using ruthenium oxide on titanium expanded mesh anode. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 1118-1129, 2008

TRASATTI, S. Review Article: Physical Electrochemistry of Ceramic Oxides, *Electrochimica Acta*, v. 36, p. 225–241, 1991.

TRASATTI, S. Electrocatalysis, Understanding the success of DSA<sup>®</sup>, *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2377–2385, 2000.

TULEVA, B.; CHRISTOVA, N.; JORDANOV, B.; NIKOLOVA-DAMYANOVA, B.; PETROV, P. Naphthalene degradation and biosurfactant activity by *Bacillus cereus* 28BN. *Z Naturforsch*, v.60, p.577-582, 2005

UNEP - United Nations Environment Programme - Determinations of petroleum hydrocarbons in sediments: reference methods for marine pollution studies n.º 20 – 1992.

VERCESI, G. P.; SALAMIN, J .Y.; and COMNINELLIS, CH. Morphological and microstructural study of the Ti/IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode: effect of the preparation temperature, *Electrochimica Acta*, v. 36, p. 991–998, 1991.

VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D.; REDWEIK JR., R. J. - A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane - <http://www.netl.doe.gov/publication/oil-pubs/produwaterpaper.pdf> – 2004.

WANGERSKY, P. J. Dissolved organic carbon methods: a critical review. *Marine Chemistry*, v. 41, p. 61–74, 1993

XUE, B.; ZHANG, Y.; WANG, J.Y. Electrochemical oxidation of bisphenol A on Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PbO<sub>2</sub> anode for wastewater treatment. *Procedia Environmental Sciences*, v. 10, p. 647 – 652, 2011.

YANG, X.; ZOU, R.; HOU, F.; CAI, D.; XIAO, D. Preparation and characterization of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PbO<sub>2</sub> thin film as electrode material for the degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, p. 367-373, 2009.

ZANTA, C. L. P. S.; SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*, v. 64, p. 393-399, 2006.

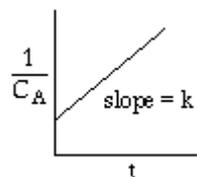
ZAREIE, M. H., KORBAHTI, B. K., TANYOLAÇ A. Non-passivation polymeric structures in electrochemical conversion of phenol in the presence of NaCl. *Journal of Hazardous Materials*, v. 87, pp. 199-212, 2001.

# ANEXO 1

## Cálculo da ordem das reações e das constantes cinéticas

Cálculo da ordem de reação e da pseudo-constante cinética da degradação do naftaleno durante 120 min (0,1 mol L<sup>-1</sup> NaCl + 10 ppm C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) sob potencial constante de 2,0 V com ERH:

Para reações de segunda ordem:



$$-\frac{dCa}{dt} = k'.Ca^\alpha$$

$$-\frac{dCa}{dt} = k'.Ca^2$$

$$-\frac{dCa}{Ca^2} = k'.dt$$

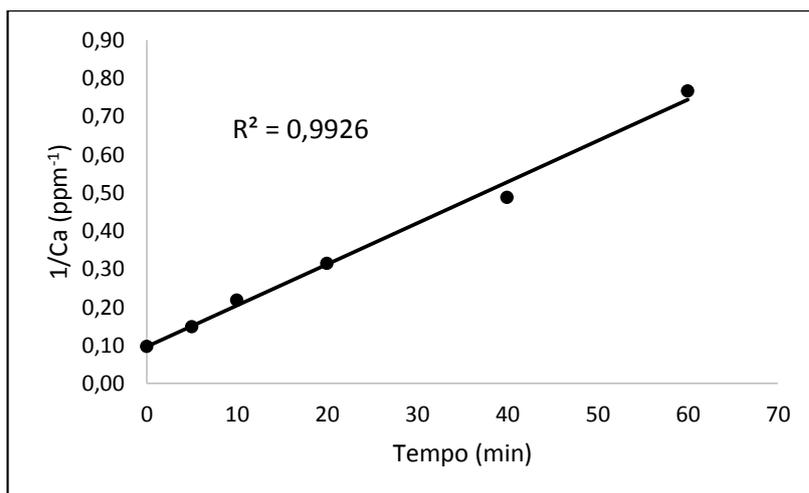
$$-\int_{Ca0}^{Ca} -Ca^{-2} dCa = \int_0^t k' dt \quad \text{em } t = 0, Ca = Ca0$$

$$-\int_{Ca0}^{Ca} Ca^{-2} dCa = k'. \int_0^t dt$$

$$\left[ \frac{Ca^{-1}}{-1} \right]_{Ca0}^{Ca} = k'. \left[ \frac{t}{1} \right]_0^t$$

$$\frac{1}{Ca} - \frac{1}{Ca0} = k'.t$$

### Eletrodo calcinado a 400 °C por 2 h

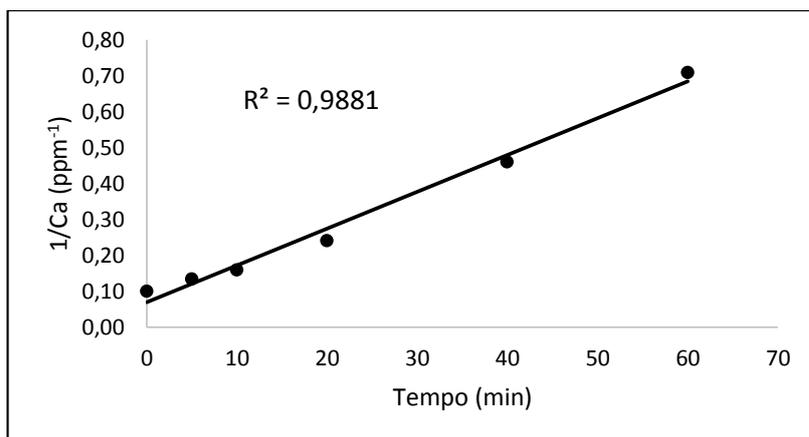


**Figura 32** – Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 400 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k' = 0,011 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 400 °C por 2 h.

### Eletrodo calcinado a 400 °C por 1 h

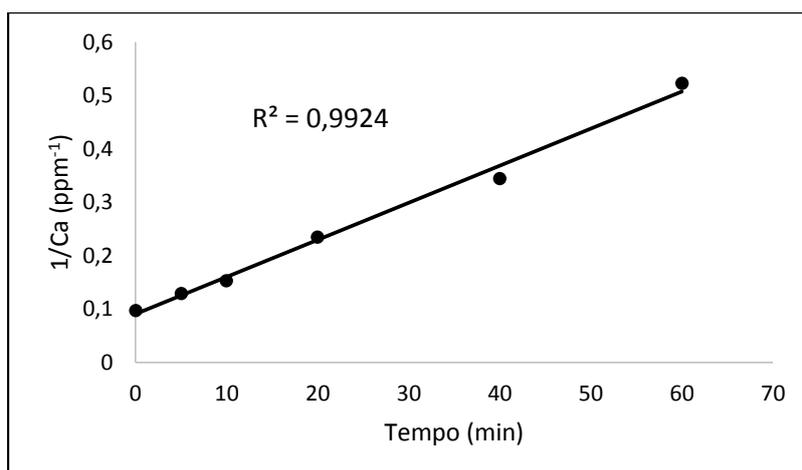


**Figura 33** - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 400 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,010 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 400 °C por 1 h.

### Eletrodo calcinado a 400 °C por 3 h

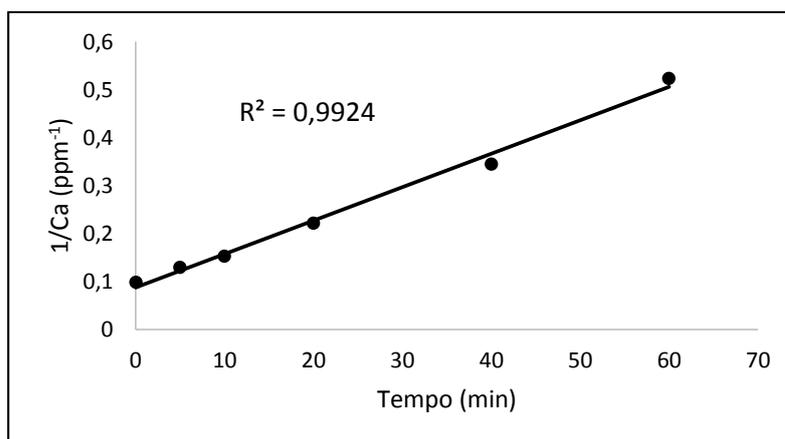


**Figura 34** - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 3 h a 400 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,007 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 400 °C por 3 h.

### Eletrodo calcinado a 450 °C por 2 h

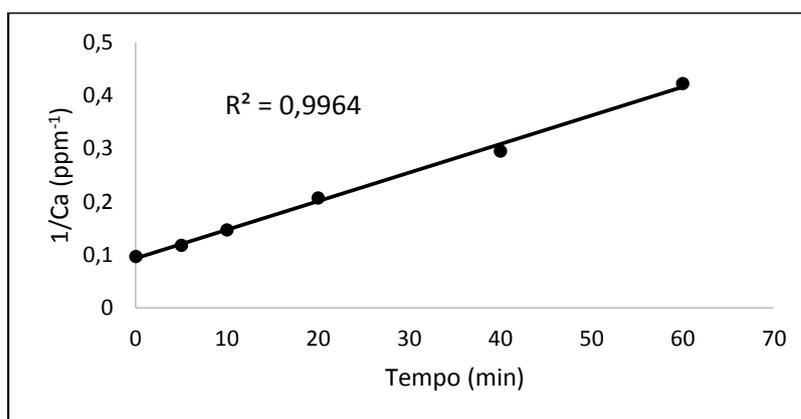


**Figura 35** - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 450 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,007 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 450 °C por 2 h.

### Eletrodo calcinado a 350 °C por 2 h

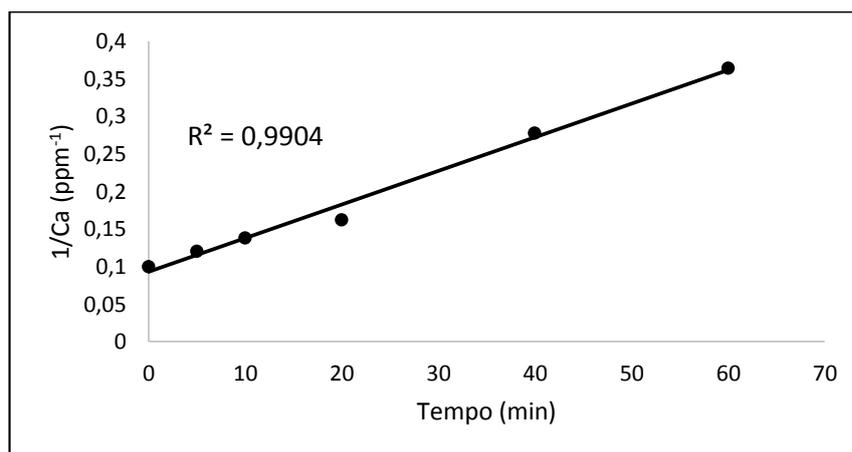


**Figura 36** - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 2 h a 350 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,005 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 350 °C por 2 h.

### Eletrodo calcinado a 450 °C por 1 h

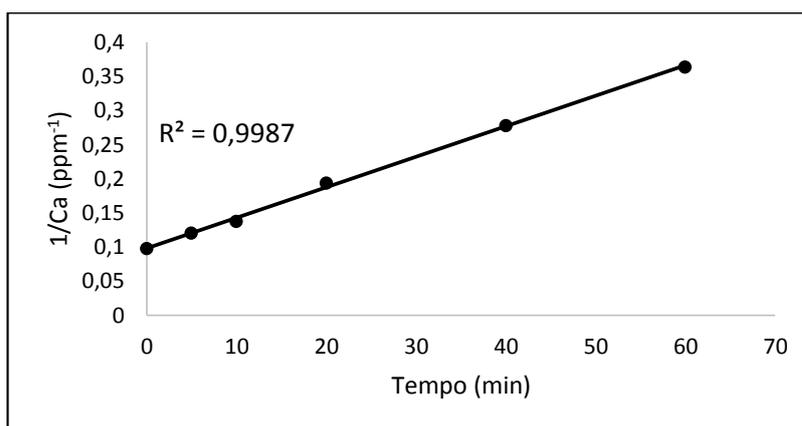


**Figura 37** - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 1 h a 450 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,004 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 450 °C por 1 h.

### Eletrodo calcinado a 450 °C por 3 h

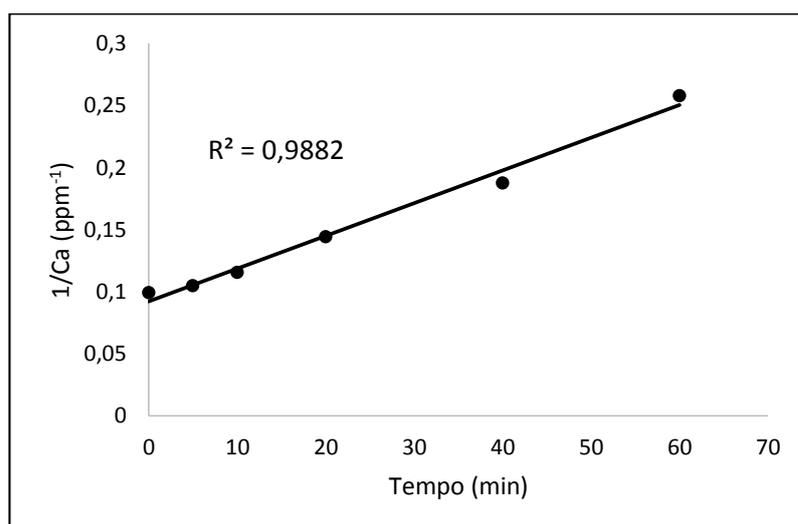


**Figura 38** - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 3 h a 450 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,004 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 450 °C por 3 h.

### Eletrodo calcinado a 350 °C por 1 h

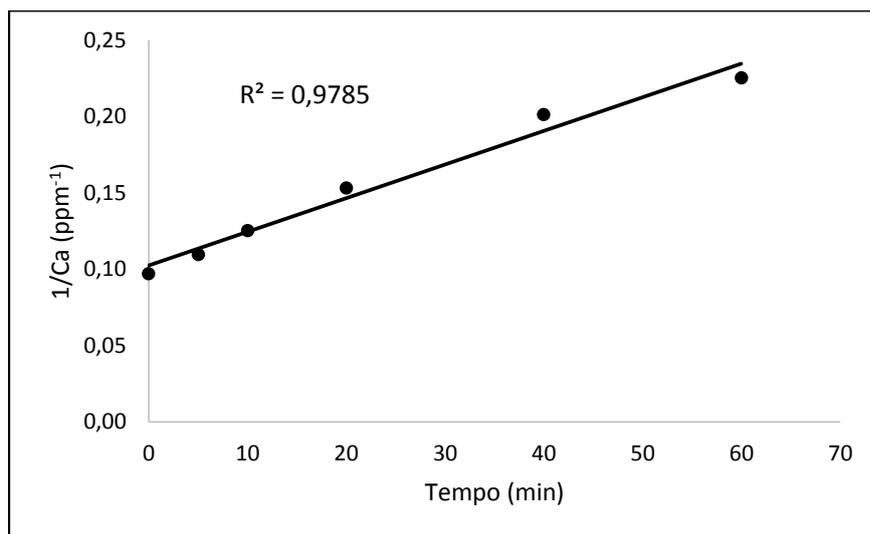


**Figura 39** - Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 1 h a 350 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,003 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 350 °C por 1 h.

### Eletrodo calcinado a 350 °C por 3 h



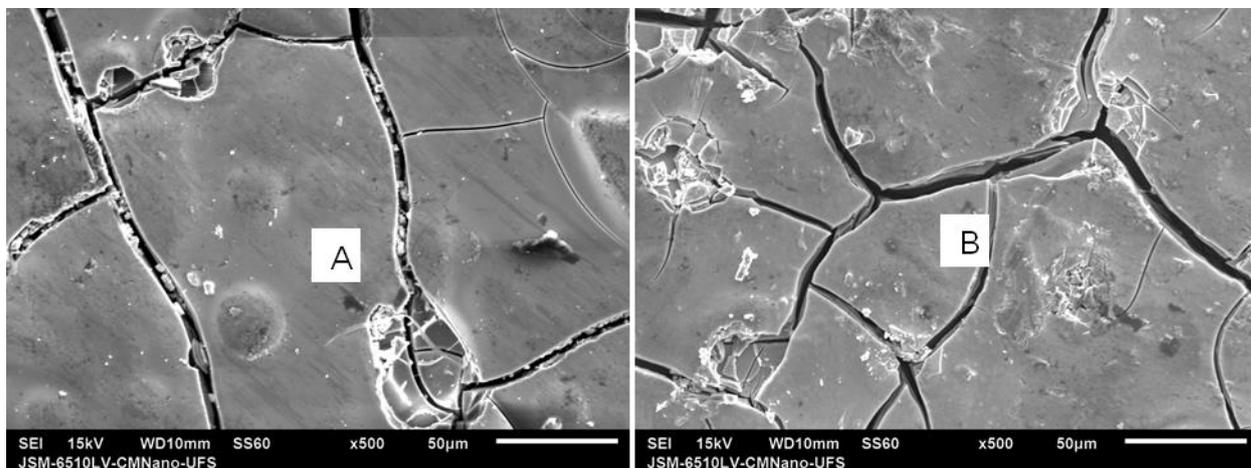
**Figura 40-** Reação de ordem 2 com o ânodo sintetizado por 3 h a 350 °C.

$$k = (1/Ca - 1/Ca_0) / t$$

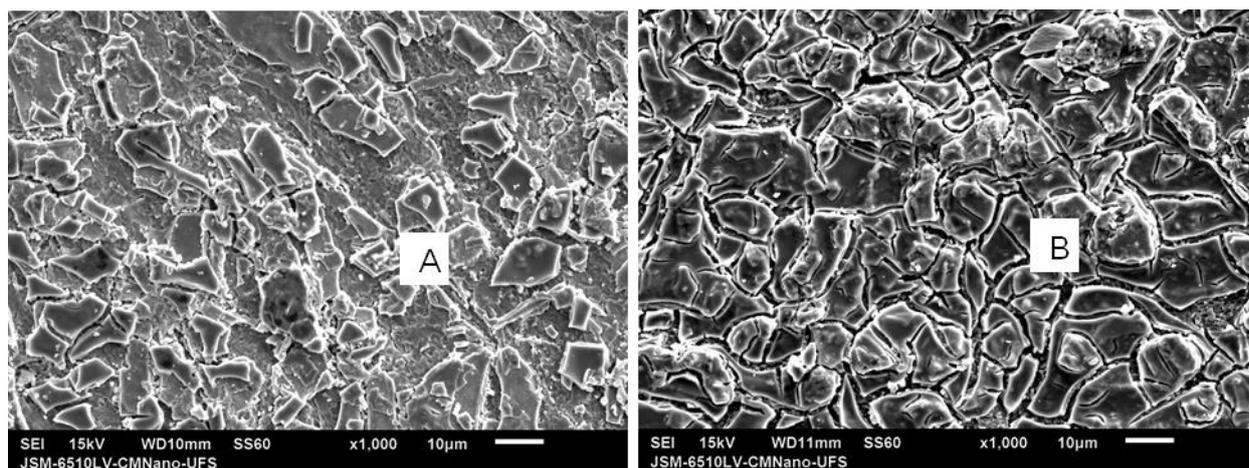
Assim, temos  $\alpha = 2$  e  $k = 0,002 \text{ min}^{-1}$  para o ânodo calcinado a 350 °C por 3 h.

## ANEXO 2

Microscopia eletrônica de varredura dos demais eletrodos sintetizados neste trabalho



**Figura 41** - Micrografias dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  calcinados a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 (A) e 3 h (B), com magnificação de  $500\times$ .



**Figura 42** - Micrografias dos eletrodos de  $\text{Ti/SnO}_2\text{:Sb(5\%),Gd(2\%)}$  calcinados a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 (A) e 3 h (B), com magnificação de  $1000\times$ .

## ANEXO 3

### **Análise da relação entre o ganho de massa do suporte durante a síntese dos eletrodos e a carga voltamétrica determinada para os eletrodos sintetizados.**

A partir da relação entre a Tabela 6 (Ganho de massa normalizado pela área aproximada do eletrodo) e a Tabela 9 (Carga voltamétrica determinada para os eletrodos) foi observado que as maiores cargas voltamétricas foram encontradas nos eletrodos com o ganho de massa mais significativo. Assim, os suportes com o maior ganho de massa por  $\text{cm}^2$  foram aqueles submetidos ao tratamento sob  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , conforme mostrado na Tabela 23. Sugere-se assim, uma relação entre a quantidade de depósito na superfície do eletrodo e sua carga voltamétrica.

**Tabela 23** – Relação entre o ganho de massa ( $\text{mg cm}^{-2}$ ) do suporte durante a síntese dos eletrodos e a carga voltamétrica (em mC) determinada para os eletrodos sintetizados.

Eletrodo	1 h	2 h	3 h	Ganho de massa
350 °C	25,5	38,2	19,2	1,26
400 °C	59,6	60,5	45,8	1,42
450 °C	49,6	45	40,9	1,27