

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E DO TIPO DE
LÍQUIDO IÔNICO USADO DURANTE A SÍNTESE NAS
PROPRIEDADES FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS DE ÂNODOS**

Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2}

Autor: Marcel Oliveira Santos

Orientadores: Prof^ª. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E DO TIPO DE
LÍQUIDO IÔNICO USADO DURANTE A SÍNTESE NAS PROPRIEDADES
FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS DE ÂNODOS $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0.2}$

Marcel Oliveira Santos

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:

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda.

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

Prof^a. Dr^a. Manuela Souza Leite

Prof^a. Dr^a. Eliana Midori Sussuchi

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Marcel Oliveira

Influência da temperatura de calcinação e do tipo de líquido iônico usado durante a síntese nas propriedades físicas e eletroquímicas de ânodos $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0.2}$ / Marcel Oliveira Santos; orientação [de] Prof.^a Dr.^a Katlin Ivon Barris Eguiluz, Prof.^o Dr.^o Giancarlo Richard Salazar Banda – Aracaju, 2018

71 f. il.: 30cm

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2018

1. ADEs. 2. Líquidos iônicos. 3. Mistura de óxidos metálicos. 4. Fotocatálise heterogênea. I. Santos, Marcel Oliveira. II. Eguiluz, Katlin Ivon Barris. (orient.). III. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.). IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 66:544.2

*Quem diria, que Davi derrubaria Golias
Quem botava fé, que Pedro sobre a água um dia estaria de pé
A força de um pensamento, pode fazer chuva e até mudar o vento
Os seus maiores anseios, resistirão ao pior dos atropelos
Se você acreditar, sentirá a mística
Que conspira ao seu favor, e que te seguirá, onde quer que for
(Vibrações)*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por sempre guiar meus passos nos melhores caminhos, por não me deixar perder a fé e me fazer seguir em frente após cada tropeço.

Aos meus Pais, pelo amor e apoio incondicional.

A minha namorada, Jessica Matos, pelo companheirismo todos estes anos, minha melhor amiga é o meu amor!

Aos orientadores Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda e Prof^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz pela confiança e por todo o conhecimento transferido. Por sempre estarem disponíveis para sanar dúvidas e questionamentos, mesmo quando distantes.

Aos doutorandos Edmundo, Géssica, Marília e Belle, aos mestrandos Aline e Caio e a todos os outros que compõe a Família LEN, especialmente a turma do Coffee.

Ao grupo de estudo que ainda na fase inicial do mestrado foi de grande importância para o prosseguimento e aprovação nas disciplinas (Yago, Paulo, Arley, Joãozinho, Ytallo).

Aos colegas do NUESC pela disponibilidade em realizar alguns experimentos (Marília, Mychelli e Everton).

Aos professores da Universidade Federal de Sergipe, Ronaldo Silva (DFI) e Sandro Griza (DCEM), pela disponibilidade dos equipamentos em seus laboratórios.

A professora Silvana Mattedi da Universidade Federal da Bahia, pela contribuição no trabalho.

A professora Manuela Leite, presente no meu desenvolvimento científico desde a graduação, e a Dra. Nádia Torres, pelas contribuições nos seminários.

A todos os meus amigos-irmãos do “eh nois”, obrigado por formar essa segunda família!!

A Universidade Tiradentes e a FAPITEC pela bolsa de mestrado.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para conclusão desse trabalho.

Avanti!

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.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO E DO TIPO DE LÍQUIDO IÔNICO USADO DURANTE A SÍNTESE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS E ELETROQUÍMICAS DE ÂNODOS $Ti/(Ru_2)_{0.8}-(Sb_2O_4)_{0.2}$

Marcel Oliveira Santos

O desenvolvimento de métodos de síntese para produção de ânodos eficientes para uso em sistemas de tratamento de águas residuais é uma questão industrial importante. Neste trabalho, descrevemos a síntese e caracterização física e eletroquímica de ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) de composição $Ti/(RuO_2)_{0.8}-(Sb_2O_4)_{0.2}$ preparados por decomposição térmica. Os eletrodos foram preparados a três temperaturas de calcinação (500, 550 e 600 ° C) utilizando os líquidos iônicos (LIs) hidrogenosulfato de metilimidazólio (HMIM)HSO₄ e acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA) como solventes para os sais precursores. Ambos os líquidos iônicos utilizados foram caracterizados em termos de teor de água e viscosidade. Experimentos eletroquímicos como voltametria cíclica, teste de vida acelerado, determinação do fator de morfologia e espectroscopia de impedância eletroquímica demonstram propriedades eletrocatalíticas e de estabilidade superiores para os eletrodos sintetizados usando o LI 2HEAA. A caracterização física dos eletrodos feita por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura, revelam morfologias compactas e porosas e a formação de óxidos metálicos em todos os eletrodos. Temperaturas na ordem de 550 ° C são adequadas para a síntese de ADEs com elevadas áreas eletroativas e estabilidade eletroquímica. O eletrodo sintetizado usando o LI 2HEAA é mais eficiente na oxidação eletroquímica do corante Reactive Yellow 186 do que o feito com o LI (HMIM)HSO₄. Finalmente, determinamos que a viscosidade do LI usado tem maior influência sobre os eletrodos sintetizados do que a composição química do LI.

Palavras-chave: ânodos dimensionalmente estáveis, líquidos iônicos, mistura de óxidos metálicos, decomposição térmica.

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.)

INFLUENCE OF THE CALCINATION TEMPERATURE AND THE TYPE OF IONIC LIQUID USED IN THE SYNTHESIS ON THE PHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0.2}$ ANODES

Marcel Oliveira Santos

The development of synthesis methods to produce efficient anodes to use in wastewater treatment systems is an important industrial issue. Here, we describes the synthesis and physical and electrochemical characterization of dimensionally stable anodes (DSAs) of composition $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0.2}$ prepared by thermal decomposition. The electrodes were prepared at three calcination temperatures (500, 550 and 600 °C) using the 2-hydroxyethylammonium acetate (2HEAA) and methylimidazolium hydrogensulfate ((HMIM)HSO₄) ionic liquids (IL) as solvents for the precursors salts. Both ionic liquids used were characterized in terms of water content and viscosity. Electrochemical experiments such as cyclic voltammetry, accelerated service life test, morphology factor determination and electrochemical impedance spectroscopy demonstrate superior electrocatalytic properties and stability for the electrodes synthesized using the IL 2HEAA. The physical characterization of the electrode made by X ray diffractometry and scanning electron microscopy, which reveal compact and porous morphologies and the formation of metallic oxides in all electrodes. Temperatures in the order of 550 °C are suitable for the synthesis of ADEs with high electroactive areas and electrochemical stability. The electrode synthesized using the IL 2HEAA is more efficient in the electrochemical oxidation of the Reactive Yellow 186 dye than that made using the IL HMIM)HSO₄. Finally, we determined that the viscosity of the LI used has a greater influence on the synthesized electrodes than the chemical composition of the IL.

Keywords: dimensionally stable anodes, ionic liquids, mixture of metal oxides, thermal decomposition.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2. OBJETIVOS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.2- OBJETIVOS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
2.2.1- <i>Objetivos Gerais</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
2.2.2- <i>Objetivos Específicos</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.1- LÍQUIDOS IÔNICOS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.1.1- <i>Classificação</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.1.2- <i>Acetato de 2-hidroxi-etilamônio</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.1.3- <i>Hidrogenossulfato de metilimidazólio</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.2- OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.3- ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.3.1- <i>Síntese de Ânodos Dimensionalmente Estáveis</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.3.2- <i>Método de síntese de ADEs via líquido iônico</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.4- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.4.1- <i>Voltametria cíclica</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.4.2- <i>Fator de Morfologia</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.4.3- <i>Teste de vida acelerado</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.4.4- <i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.5- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
3.5.1- <i>Difratometria de Raios X</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.5.2- <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.1- MATERIAIS E REAGENTES	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.2- PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.3- PRÉ-TRATAMENTO DO SUPORTE DE TITÂNIO	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.4- SÍNTESE DOS ELETRODOS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.5- CÉLULA ELETROQUÍMICA	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.6- CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.7- CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.7.1- <i>Voltametria Cíclica</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
4.7.2- <i>Fator de Morfologia</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
4.7.3- <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
4.7.4- <i>Teste de vida acelerado</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
4.7.5- <i>Eletrólise</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
4.8- CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
4.8.1- <i>Difratometria de raios X</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
4.8.2- <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
5.1 <i>Titulação de Karl Fischer</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5.2- <i>Síntese dos eletrodos</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5.3- <i>Voltametria Cíclica</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5.4- <i>Fator de Morfologia</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5.5- <i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5.6- <i>Caracterização Física</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5.7- <i>Teste de vida acelerado</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
5.8- <i>Eletrólise</i>	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
6. CONCLUSÃO	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO GERANDO O LI ACETATO DE 2-HIDROXI-ETILAMÔNIO (2HEAA). FONTE: ALVAREZ ET AL., 2011.	9
FIGURA 2- ESQUEMA DE SÍNTESE DO HIDROGENOSULFATO DE METILIMIDAZÓLIO (HMIM)HSO ₄ (JARA ET AL., 2011).	10
FIGURA 3- 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. FONTE: ADAPTADO DE RAJESHWAR E IBANEZ, 1994.	12
FIGURA 4- ESQUEMA DE OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA UTILIZANDO ADES E CARACTERIZADO PELA FORMAÇÃO DO ÓXIDO SUPERIOR, ONDE: (A) ELETRÓLISE DE H ₂ O, (B) FORMAÇÃO DO SUPERÓXIDO E RADICAL HIDROXILA FISOADSORVIDO, (C) OXIDAÇÃO DA MOLÉCULA ORGÂNICA, (D) DESPRENDIMENTO DE O ₂ . FONTE: MARTÍNEZ-HUITLE E BRILLAS (2015).	13
FIGURA 5- VOLTAMOGRAMA DE UM ELETRODO SINTETIZADO PELO MÉTODO DO LI, DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO ₂) _{0.8} (SB ₂ O ₄) _{0.2} , REALIZADO ENTRE OS POTENCIAIS DE 0,0 V (DESPRENDIMENTO DE HIDROGÊNIO) E 1,2V (DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO), UTILIZANDO UM CONTRA ELETRODO DE PLATINA E REFERENCIADOS A UM ELETRODO AG/AGCL.	18
FIGURA 6- ESQUEMA DO SUPORTE DE TITÂNIO UTILIZADO.	27
FIGURA 7- DIAGRAMA DE BLOCOS ESQUEMATIZANDO O PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS ELETRODOS VIA LÍQUIDO IÔNICO.	27
FIGURA 8- ESQUEMA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA, ONDE, WE - ELETRODO DE TRABALHO, RE - ELETRODO DE REFERÊNCIA, CE - CONTRA ELETRODO E N ₂ A ENTRADA DE NITROGÊNIO.	28
FIGURA 9- EXEMPLO DE INTERVALO CAPACITIVO UTILIZADO DE ACORDO COM A METODOLOGIA DE DA SILVA, 2001.	30
FIGURA 10- VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS (5º CICLO PARA COMPORTAMENTO ESTACIONÁRIO) OBTIDOS A 50 MV S ⁻¹ EM SOLUÇÃO DE 0,1 MOL L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ PARA OS ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO ₂) _{0.8} -(SB ₂ O ₄) _{0.2} , NAS TEMPERATURAS DE 500 (—), 550 (—) E 600 °C (—) E PREPARADOS COM O LÍQUIDO IÔNICO 2HEAA (A) E HMIM(HSO ₄) (B).	35
FIGURA 11- DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS NO POTENCIAL DA RDO EM MEIO H ₂ SO ₄ 0,5M PARA ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO ₂) _{0.8} -(SB ₂ O ₄) _{0.2} E PREPARADOS COM: A) O LÍQUIDO IÔNICO 2HEAA E B) O LÍQUIDO IÔNICO (HMIM)HSO ₄ A 500 (PRETO), 550 (VERMELHO) E 600 °C (AZUL).	38
FIGURA 12- PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO ₂) _{0.8} -(SB ₂ O ₄) _{0.2} SINTETIZADOS UTILIZANDO O LI 2HEAA (A) E O LI HMIM(HSO ₄) (B), A 500 (—), 550 (—) E 600 °C (—).	39
FIGURA 13- IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODOS PREPARADOS COM O LI 2HEAA E DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO ₂) _{0.8} -(SB ₂ O ₄) _{0.5} CALCINADOS POR 1H A 500 (A), 550 (C) E 600 °C (E), COM MAGNIFICAÇÃO DE 500X E 500 (B), 550 (D) E 600 °C (F) COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000X.	41
FIGURA 14- IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE ELETRODOS PREPARADOS COM O LI HMIM(HSO ₄) E DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO ₂) _{0.8} -(SB ₂ O ₄) _{0.5} CALCINADOS POR 1H	

A 500 (A), 550 (C) E 600 °C (E), COM MAGNIFICAÇÃO DE 500X E 500 (B), 550 (D) E 600 °C (F) COM MAGNIFICAÇÃO DE 2000X.....42

FIGURA 15- TESTE DE VIDA ACELERADO PARA OS ELETRODOS PREPARADOS UTILIZANDO OS LÍQUIDOS IÔNICOS 2HEAA (A) E (HMIM)HSO₄ (B), NAS TEMPERATURAS DE 500 (—), 550 (—) E 600 °C (—) EM MEIO ÁCIDO H₂SO₄ 0,5 M, APLICANDO DENSIDADE DE CORRENTE DE 500 MA.CM⁻².....43

FIGURA 16- VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A 50 MV S⁻¹ EM SOLUÇÃO DE 0,1 MOL L⁻¹ NA₂SO₄ DOS ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO₂)_{0,8}-(SB₂O₄)_{0,2} PREPARADOS COM: A) LI 2HEAA NA TEMPERATURA DE 550 °C E B) LI (HMIM)HSO₄ NA TEMPERATURA DE 550 °C, ANTES (—) E APÓS (—) OS TESTES DE VIDA ACELERADOS.....44

FIGURA 17- ANÁLISE DA REMOÇÃO DE COR REACTIVE YELLOW 186 POR ESPECTROSCOPIA DE UV/VIS, APLICANDO UMA DENSIDADE DE CORRENTE DE 10 MA CM⁻² EM ELETRÓLITO NA₂SO₄ 0,1M + 10 MM NaCl, COM ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO₂)_{0,8}-(SB₂O₄)_{0,2} PREPARADOS COM O LI 2HEAA (A) E O LI HMIM(HSO₄) (B), A 500 (—), 550 (—) E 600 °C (—).45

FIGURA 18- COMPARAÇÃO ENTRE A REMOÇÃO DE COR PARA OS ELETRODOS SINTETIZADOS A 550 °C COM OS LÍQUIDOS IÔNICOS 2HEAA (A)(—) E HMIM(HSO₄) (B)(—).....46

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- COMPARATIVO PARA DIVERSAS PROPRIEDADES ENTRE SOLVENTES ORGÂNICOS E LÍQUIDOS IÔNICOS.*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 2- CLASSIFICAÇÃO PARA OS SOLVENTES ENTRE PREFERIDOS, UTILIZÁVEIS E INDESEJÁVEIS.....*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 3- PROPRIEDADES DO ACETATO DE 2-HIDROXIETILAMÔNIO.*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 4- PROPRIEDADES DO HIDROGENOSULFATO DE METILIMIDAZÓLIO (HMIM)HSO₄. *ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 5- POTENCIAL DE OXIDAÇÃO PADRÃO DOS RADICAIS GERADOS EM SOLUÇÃO ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO INDIRETA.....*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 6- LISTA DE REAGENTES UTILIZADOS NESTE TRABALHO COM FÓRMULA QUÍMICA, MARCA E PUREZA.*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 7- VISCOSIDADE E TEOR DE ÁGUA NA COMPOSIÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS 2HEAA E (HMIM)HSO₄.*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 8- GANHO MÁSSICO DOS ELETRODOS SINTETIZADOS EM 500, 550 E 600 °C E UTILIZANDO OS LÍQUIDOS IÔNICOS 2HEAA E (HMIM)HSO₄.....*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 9- VALORES DE CARGA ANÓDICA PARA ELETRODOS DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO₂)_{0.8}-(SB₂O₄)_{0.2} NAS TEMPERATURAS DE 500, 550 E 600 °C VARIANDO O LÍQUIDO IÔNICO..... *ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

TABELA 10- CAPACITÂNCIA TOTAL (C_T), CAPACITÂNCIA INTERNA (CI), CAPACITÂNCIA EXTERNA (CE), E FATOR DE MORFOLOGIA Φ , PARA OS ELETRODOS SINTETIZADOS COM O LI 2HEAA E O LI (HMIM)HSO₄ E DE COMPOSIÇÃO TI/(RUO₂)_{0.8}-(SB₂O₄)_{0.2} NAS TEMPERATURAS DE 500, 550 E 600 °C.*ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.*

1. INTRODUÇÃO

O uso de eletrocatalisadores nas atividades industriais tem se mostrado cada vez mais promissor, uma vez que estes podem ser utilizados em diversos ramos nos quais se utilizam sistemas eletroquímicos. Alguns exemplos são: indústria cloro-álcali (Karlsson e Cornell, 2016), células a combustível (Silva *et al.*, 2016), proteção catódica (Araujo *et al.*, 2013), produção de ozônio (Chen *et al.*, 2016) e oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (Sopaj *et al.*, 2015).

Na oxidação eletroquímica, os ânodos dimensionalmente estáveis compõem uma importante classe de eletrodos destinados à degradação dos mais diversos efluentes industriais e águas residuais, entre eles: fármacos (Giraldo *et al.*, 2015), corantes (Aquino *et al.*, 2014) e agrotóxicos (Santos *et al.*, 2014). Estes eletrodos são compostos por um suporte metálico acessível, geralmente titânio, no qual é depositada uma camada eletroativa que irá atuar no sistema eletroquímico em reações de oxirredução.

O material do eletrodo e a metodologia de síntese, são parâmetros bastante importantes para a oxidação eletroquímica, uma vez que o mecanismo e o produto de algumas reações anódicas são conhecidos, a depender do material utilizado para sintetizar o ânodo (Sopaj *et al.*, 2015). Esta influência do material nas propriedades dos ADEs foi mostrada por Comninellis e Pulgarin (1991), que observaram que a oxidação anódica de fenol produz hidroquinona e benzoquinona quando realizada com um ânodo de Ti/IrO₂ e produz dióxido de carbono quando realizada com ânodos de Ti/SnO₂-Sb₂O₄.

Diferentes materiais podem ser utilizados na síntese dos ADEs. São utilizados óxidos com propriedades catalíticas (RuO₂ e IrO₂), óxidos que fornecem estabilidade mecânica (TiO₂ e Ta₂O₅) e alguns óxidos para melhorar as propriedades elétricas (Sb₂O₅ e SnO₂) (Carvalho e Andrade, 2006).

O irídio e o rutênio estão entre os materiais eletrocatalíticos mais comumente utilizados. No entanto, o irídio é um metal bastante caro e um recurso muito limitado, forçando as pesquisas a reduzir o seu uso no processo de síntese e trazendo o foco para eletrodos sintetizados preferencialmente com rutênio, que também é um excelente

eletrocatalisador e com preço 12 vezes menor que o irídio. Segundo Li *et al.*, (2016), os valores são de 520 USD/ozt e 42 USD/ozt para irídio e rutênio, respectivamente.

A síntese dos ADEs via decomposição térmica vem sendo realizada por diversas metodologias. Podem-se destacar os métodos Pechini (Pérez *et al.*, 2017), sol-gel (Carneiro *et al.*, 2016) e mais recentemente, de maneira inovadora, o método do líquido iônico (Jara *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2016; Mello *et al.*, 2017; Araújo *et al.*, 2017).

Todos os métodos de síntese citados previamente se caracterizam pela dissolução de sais de precursores metálicos em um solvente propício. Posteriormente é realizada uma deposição via aquecimento em um suporte de material inerte. As elevadas temperaturas as quais são expostos os eletrodos, variando de 400 a 700 °C (An *et al.*, 2011), favorecem a aderência e a formação de óxidos metálicos.

Antes de serem utilizados como solvente para a síntese de ADEs, os líquidos iônicos foram pioneiramente empregados como eletrólitos para baterias e células fotovoltaicas, tendo posterior abrangência de seu uso para outras áreas como: catálise química (Steinrück e Wasserscheid, 2014) e biocatálise (Ribeiro *et al.*, 2015), energia, materiais e medicina (Smiglak *et al.*, 2014) e até como lubrificantes (Barnhill *et al.*, 2014).

Líquidos iônicos possuem boa aplicabilidade como solvente devido ao seu estado líquido em uma ampla faixa de temperatura, sendo em alguns casos superior a 300 °C. Além disso, os LIs são capazes de dissolver uma ampla gama de compostos de maneira seletiva. Suas propriedades como solvente podem ainda ser ajustadas através da seleção do par cátion-ânion (Maton *et al.*, 2013).

Outras vantagens referentes aos LIs e seu uso como solvente são: baixa pressão de vapor, ou seja, baixa volatilidade, que facilita o seu armazenamento e transporte; os LIs podem ter suas propriedades alteradas quando associados com outros compostos químicos e materiais (catalisadores, solutos, líquidos, etc.) e são estáveis térmica e eletroquimicamente (Kunz e Hackl, 2016).

O uso de líquidos iônicos como solventes para produção de eletrodos ADEs é recente. Jara *et al.*, (2011) sintetizaram pela primeira vez ânodos de composição Ti/Sn-Sb utilizando o LI (HMIM)HSO₄ e compararam as propriedades físicas destes eletrodos com as dos eletrodos de mesma composição, porém produzidos através de outros métodos de decomposição

térmica (Pechini e sol-gel). Foi observado que o uso do LI como solvente favoreceu uma melhor distribuição dos óxidos, devido a sua elevada viscosidade, e uma maior cristalinidade, promovida pela elevada temperatura de combustão do LI, próximo a 500°C.

Já Santos *et al.*, (2015) e Santos *et al.*, (2016), além de compararem física e eletroquimicamente eletrodos do tipo ADEs produzidos via LI com eletrodos sintetizados usando outros métodos de decomposição térmica (Pechini e sol-gel), também compararam estes com eletrodos do tipo diamante dopado com boro (DDB), que possuem elevada eficiência catalítica e já são aplicados no tratamento de efluentes em larga escala. Em termos de estabilidade e atividade eletrocatalítica, os eletrodos sintetizados via LI se mostraram superiores aos eletrodos preparados pelos outros métodos térmicos. Além disso, ânodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$ preparados utilizando o LI (HMIM)HSO₄, apresentaram a mesma eficiência que os eletrodos de DDB durante a degradação do agrotóxico atrazina (98% em 120 min).

Todos os estudos que reportaram a sínteses de eletrodos via o método líquido iônico (Jara *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2016; Mello *et al.*, 2017; Araújo *et al.*, 2017) utilizaram um LI formado pelo cátion imidazólio. Variar a temperatura de síntese e a cadeia catiônica do LI, que tem influência direta na viscosidade (Han *et al.*, 2010), pode conduzir a uma nova série de estudos e possibilidades que venham a otimizar o processo de produção dos eletrodos, tornando-o cada vez mais adequado e econômico.

Diante do exposto, neste trabalho foram produzidos e caracterizados eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0.2}$ através do método líquido iônico, utilizando os líquidos iônicos acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA) e hidrogenosulfato de metilimidazólio ((HMIM)HSO₄), variando a temperatura de calcinação durante o processo de síntese (500, 550 e 600 °C). Assim, estudou-se a influência da temperatura e do tipo de líquido iônico nas propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos, bem como na eficiência na degradação do corante *Reactive Yellow 186*.

2. OBJETIVOS

2.2- *Objetivos*

2.2.1- *Objetivos Gerais*

- Sintetizar ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) constituídos por óxidos metálicos (rutênio e antimônio), depositados por decomposição térmica de seus respectivos cloretos, utilizando diferentes líquidos iônicos como solvente, visando avaliar o efeito do tipo de líquido iônico nas propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos sintetizados.

2.2.2- *Objetivos Específicos*

- Sintetizar ADEs usando como solventes os líquidos iônicos 2HEAA e HMIM(HSO₄);

- Determinar a influência do tipo de líquido iônico utilizado na síntese nas propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos sintetizados;

- Sintetizar ADEs utilizando diferentes temperaturas de calcinação(500, 550 e 600°C);

- Analisar o efeito da temperatura de calcinação nas características físicas, bem como nas propriedades eletroquímicas dos eletrodos sintetizados.

- Avaliar o desempenho dos eletrodos sintetizados frente à remoção da cor durante a oxidação eletroquímica do corante *Reactive Yellow 186*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados alguns enfoques dos principais conteúdos que compõe este trabalho.

3.1- Líquidos iônicos

Líquidos iônicos são compostos constituídos apenas de íons e apresentam-se no estado líquido em temperatura ambiente, diferentemente dos sais fundidos, que apesar da possibilidade de apresentarem-se em estado líquido, possuem elevados valores de temperatura de fusão (Ghandi, 2014).

A maioria dos líquidos iônicos são formados por um cátion orgânico e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico. Propriedades tais como estabilidade térmica e a miscibilidade, dependem do ânion, enquanto que outras propriedades como a viscosidade, tensão superficial e densidade, dependem do comprimento do grupo alquilo do cátion e/ou da sua forma e simetria (Han *et al.*, 2010).

Devido às diversas possibilidades de combinações entre cátions e ânions, há um grande número de líquidos iônicos, que podem oferecer uma ampla variedade de propriedades físico-químicas adequadas para síntese de novos materiais com propriedades específicas (Ahrens *et al.*, 2009)

Os líquidos iônicos são categorizados principalmente com base no seu segmento catiônico, sendo estes divididos em: 1) alquil-amônio, 2) imidazólio, 3) fosfônio, 4) alquil-piridina (Ghandi *et al.*, 2014).

LIs foram pioneiramente utilizados como eletrólitos para baterias e células fotovoltaicas, sendo posteriormente usados em outras áreas como: catálise química (Steinrück, 2015) e biocatálise (Ribeiro *et al.*, 2015), energia, materiais e medicina (Smiglak *et al.*, 2014) e até como lubrificantes (Barnhill *et al.*, 2014).

Como solventes, os LIs possuem relevante aplicabilidade devido ao seu estado líquido em uma ampla faixa de temperatura, sendo em alguns casos superior à 300 °C, como é o

exemplo do bis-(trifluorometanossulfonil)-amida de 1-butil-3-metilimidazólio, que apresenta-se na forma líquida na faixa de temperatura de 89 a 450 °C, sendo ainda capazes de dissolver uma ampla gama de compostos de maneira seletiva. Suas propriedades como solvente podem ser ajustadas através da variação do par cátion-ânion (Maton *et al.*, 2013).

Neste contexto, é evidente que dentre os estudos que envolvem líquidos iônicos, bastante atenção é dada para o seu uso como solvente, dando ênfase às suas propriedades físico-químicas e ao promissor uso como solvente ambientalmente amigável (Gebbie *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2013; Andanson *et al.*, 2014; Ghandi, 2014; Ostonen *et al.*, 2015). Algumas comparações entre os solventes orgânicos e os líquidos iônicos, para diversas propriedades podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1- Comparativo para diversas propriedades entre solventes orgânicos e líquidos iônicos.

Propriedades	Solventes Orgânicos	Líquidos Iônicos
Número de solventes	>1000	>1000000
Aplicabilidade	Única	Multifuncional
Habilidade catalítica	Rara	Comum e modelável
Quiralidade	Rara	Comum e modelável
Pressão de vapor	Obedece a equação de Clausius-Clapeyron	Negligenciável sob condições normais
Inflamabilidade	Geralmente inflamável	Geralmente não inflamável
Viscosidade (cP)	0.2 – 100	22 – 40000
Densidade (g.cm⁻³)	0.6 – 1.7	0.8 – 3.3

Adaptado de Plechkova e Seddon, 2007

Outro aspecto bastante importante para que o LI possua real aplicabilidade como solvente está relacionado com a sua toxicidade. Em alguns estudos essa questão não é bastante elucidada, porém para os LIs práticos a base de hidroxilaminas e ácidos orgânicos, em seus primeiros estudos, (Peric *et al.*, 2011; Peric *et al.*, 2015), confirmaram a sua total biodegradabilidade e sua baixíssima toxicidade.

Portanto, do ponto de vista industrial, onde uma das principais fontes de resíduos contaminantes são as perdas de solventes, que têm como destino a atmosfera, por serem

voláteis, ou para os córregos subterrâneos, devido ao seu descarte indevido, encontrar um solvente que atenda essas condições é de grande importância (Sheldon, 2012).

Ghandi (2014), classificou os diversos compostos utilizados como solventes em três grandes classes, os preferidos, onde estão inclusos os LIs, os utilizáveis e os indesejáveis. Estes compostos podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2- Classificação para os solventes entre preferidos, utilizáveis e indesejáveis.

Preferidos	Utilizáveis	Indesejáveis
Se-CO₂	Ciclohexano	Pentano
Líquidos iônicos	Heptano	Hexano
Água	Tolueno	Éter isopropílico
Etanol	Metil Ciclohexano	Éter dietílico
2-Propanol	Isooctano	Diclorometano
1-Propanol	Acetonitrila	Dicloroetano
Etilacetato	THF	Clorofórmio
Isopropilacetato	Xilenos	Piridina
Metanol	Ácido acético	Dioxano
1-Butanol	Etilenoglicol	Dimetoxietano
Terc-Butanol	Metil-etil-cetona	Benzeno

Fonte: Ghandi, 2014.

Um dos problemas relacionados quando se utiliza um líquido iônico como solvente é a presença de água na composição. Diversos estudos têm reportado a influência do teor de água nas propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos (Alvaréz *et al.*, 2011; Fukaya e Ohno, 2013; Feng *et al.*, 2014). Dentre eles, Alvaréz *et al.*, (2011), analisaram a influência do teor de água numa mistura binária composta pelo LI 2HEAA e água, em temperatura ambiente, e compararam algumas propriedades físicas para amostras com 0 e 4,9% de água. A adição de 4,9% de água ao LI ocasionou um aumento de 5 % no valor da densidade, redução de 26 % da compressibilidade e um aumento de 43,8 % do coeficiente de expansão térmica.

LIs higroscópicos, como é caso daqueles produzidos com o cátion imidazólio, podem absorver água do ar durante o processo de produção e de logística. Assim, elevados teores de

água podem ser encontrados em amostras deste LI, ocasionando alterações nas propriedades físico-químicas. Caso não seja possível remover toda a água presente nos LIs, é de grande importância conhecer e manter constante o teor de água, para que assim se tenha uma boa reprodutibilidade do processo de síntese dos eletrodos e uma interpretação adequada dos resultados obtidos (Wasserscheid e Welton, 2008).

3.1.1- Classificação

Os líquidos iônicos podem ser agrupados em duas grandes famílias, os líquidos iônicos apróticos (LIAs) ou convencionais, e os líquidos iônicos próticos (LIPs) ou sais de Bronsted, sendo diferenciados pelo seu método de síntese e organização molecular (Ghandi, 2014).

A maioria dos estudos envolvendo LIs têm se baseado em líquidos apróticos, principalmente aqueles produzidos com o cátion imidazólio (Li *et al.*, 2013; Tomlinson *et al.*, 2014; Matthews *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015).

Diversos ânions já foram utilizados para a produção de LIAs juntamente com o cátion imidazólio, por exemplo: $[PF_6^-]$, $[(CF_3SO_2)_2N]$, $[BF_4^-]$, $[Tf_2N]$ (Wasserscheid e Welton, 2008). Já para os LIPs, embora o pioneiro tenha sido sintetizado em 1888 por Gabriel e Weiner, o nitrato de etanolamina, e posteriormente ainda em 1914, Walden produziu o LIP nitrato de etilamônio, pouca atenção tem sido dada a estes nos últimos anos.

Os LIPs são obtidos através de uma reação estequiométrica envolvendo um ácido e uma base de Bronsted, sendo diferenciado em relação aos LIAs por possuírem maior condutividade e fluidez, menor ponto de fusão e pela presença de pelo menos um próton, que será responsável por promover extensivas cadeias de ligações de hidrogênio (Kennedy *et al.*, 2009).

Outra vantagem em relação aos LIAs, é que os LIPs possuem síntese química mais simples, gerando menor custo e tempo de produção. Além disso, do ponto de vista ecológico, são mais biodegradáveis (Greaves e Drummond, 2008).

Os principais estudos sobre LIPs foram focados especialmente na sua caracterização físico-química, nos custos de produção e na simplicidade de síntese. Exemplos de LIPs são:

acetato de 2-hidroxi-etilamonio (2HDEAA), acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA) e 2-hidroxi-etil formiato (2HEAF) (Alvaréz *et al.*, 2010) e formiato de 2-hidroxi-etilo (2-HEAF) (Iglesias *et al.*, 2009).

Neste estudo, foram utilizados os LIs acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA) e hidrogenosulfato de metilimidazólio (HMIM)HSO₄, os quais serão descritos a seguir.

3.1.2- Acetato de 2-hidroxi-etilamônio

O 2HEAA é um líquido iônico prótico, que possui como ânion formador o ácido acético e o próton etanolamina. Seu procedimento de síntese é descrito por (Alvaréz *et al.*, 2011), onde a etanolamina foi colocada num balão de vidro de gargalo triplo equipado com um condensador de refluxo, um sensor controlador de temperatura PT-100 e um funil de gotejamento.

A reação é uma simples neutralização ácido-base formando um LI de Bronsted, como se mostra na Figura 1. O LI 2HEAA é higroscópico e a fim de diminuir o teor de água ao máximo possível, este foi seco durante 48 h à temperatura ambiente sob um vácuo de 20 kPa, com agitação, antes de cada utilização.

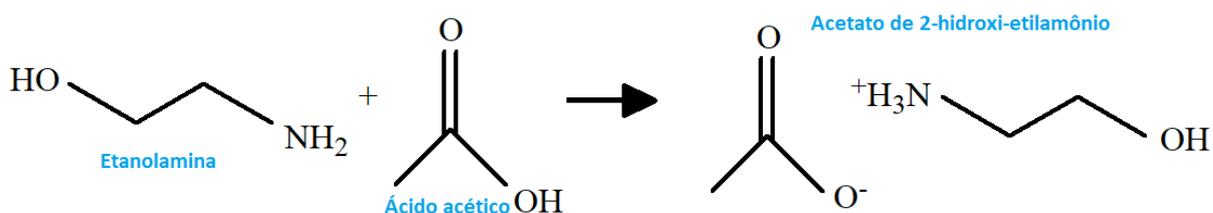


Figura 1- Reação de neutralização gerando o LI Acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA). Fonte: Alvaréz *et al.*, 2011.

O balão foi montado em um banho de gelo a fim de se controlar a temperatura, visto que as reações são de caráter exotérmico. O ácido acético foi adicionado gota a gota ao balão sob agitação com uma barra magnética. A agitação foi continuada durante 24 horas a temperatura ambiente, a fim de se obter no final, um líquido viscoso.

Algumas propriedades do LI 2HEAA, obtidas através da espectroscopia por ressonância magnética (Alvaréz *et al.*, 2011) podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades do Acetato de 2-hidroxi-etilamônio.

Massa Molar (g mol ⁻¹)	121,14
Raio Molecular (nm)	0,22
Densidade (g cm ⁻³)	1,149039
Temperatura Crítica (Tc/K)	699,22
Pressão Crítica (Pc/Mpa)	4,139

Fonte: Alvaréz *et al.*, 2011

3.1.3- Hidrogenosulfato de metilimidazólio

Líquidos iônicos com contra-íons ácidos envolvendo o anel imidazólio podem ser usados como bons catalisadores ácidos. Além disso, a sua natureza polar os torna úteis para utilização como solventes (Hajipour *et al.*, 2008).

O método de síntese do (HMIM)HSO₄ desenvolvido por Jara *et al.*, (2011), é descrito a seguir: Foram misturados em uma razão estequiométrica o ácido sulfúrico concentrado (Merck 98%) e 1-metilimidazólio (Aldrich ≥ 99%), em um banho termostático para controlar o rápido aumento de temperatura devido à característica exotérmica da reação. Um esquema simplificado da reação pode ser observado na Figura 2.

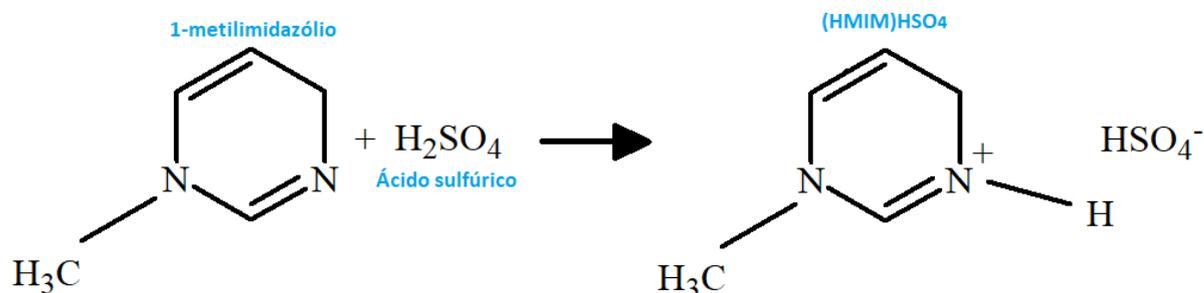


Figura 2- Esquema de síntese do hidrogenosulfato de metilimidazólio (HMIM)HSO₄ (Jara *et al.*, 2011).

Algumas propriedades do LI (HMIM)HSO₄ obtidas através da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) (Jara *et al.*, 2011) podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4- Propriedades do hidrogenosulfato de metilimidazólio (HMIM)HSO₄.

Ponto de Fusão (°C)	39
Densidade (g.cm ⁻³)	1,45
Temperatura de Decomposição (°C)	500

Fonte: Jara *et al.*, 2011

3.2- Oxidação Eletroquímica

As reações redox, oxidação e redução, caracterizam-se pela perda e ganho de elétrons, respectivamente. Estes processos acontecem consumindo ou produzindo energia elétrica (Chen, 2004).

A oxidação eletroquímica tem se mostrado bastante promissora no tratamento de compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais, sendo utilizada como tratamento preliminar ou até para degradação total (mineralização), a depender do poluente em questão. Além disso, podem substituir o tratamento biológico, que exige reservatórios de grandes dimensões para o armazenamento dos efluentes e possuem cinética de degradação muito lenta (Panizza *et al.*, 2010).

As variáveis envolvidas no tratamento eletroquímico são a corrente e o potencial, ambos de fácil controle e monitoramento, permitindo assim a automatização e a manipulação remota do sistema, bem como o tratamento em modo de fluxo contínuo (Sopaj *et al.*, 2014).

O processo de oxidação eletroquímica acontece de duas maneiras diferenciadas (direta e indireta), demonstradas na Figura 3.

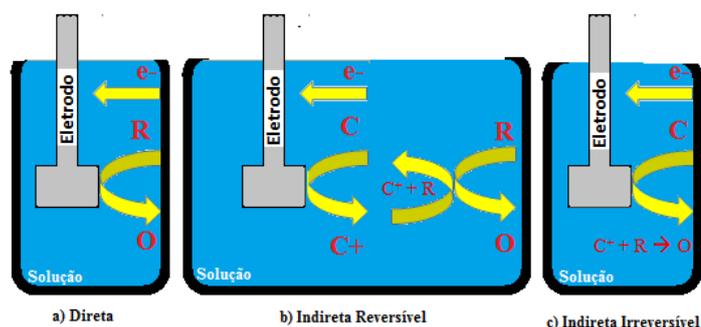


Figura 3- Esquemas para tratamento eletrolítico direto e indireto de poluentes orgânicos. Oxidação direta (a); Oxidação indireta reversível (b); Oxidação indireta irreversível (c). R é o poluente, C o agente mediador e O a espécie oxidada. Fonte: Adaptado de Rajeshwar e Ibanez, 1994.

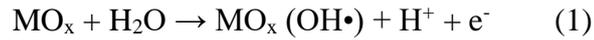
Na oxidação direta, ocorre a transferência de elétrons nos sítios ativos da superfície do eletrodo diretamente para a quebra da molécula orgânica. Já na oxidação indireta, os poluentes são oxidados por meio de espécies mediadoras que são eletrogeradas na solução. Essas espécies atuam como intermediários para a transferência de elétrons entre o eletrodo e os poluentes. Algumas destas espécies juntamente com seu potencial de oxidação, assim como outros agentes oxidantes podem ser vistos na Tabela 5.

Tabela 5- Potencial de oxidação padrão dos radicais gerados em solução através da oxidação indireta.

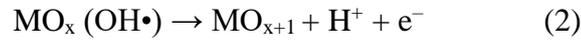
Radical	E^0 / V
Flúor	3,00
Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23

Fonte: Rajeshwar *et al.*, 1994.

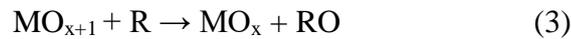
Comninellis (1994), descreveu o mecanismo de degradação de compostos orgânicos utilizando ADEs indicando que este ocorre de maneira simultânea com as reações de despreendimento de oxigênio no ânodo do metal oxidado (MO_x), devido aos elevados potenciais aplicados. Sendo assim, a molécula de água é quebrada a fim de produzir radicais $OH\bullet$, como na equação (1):



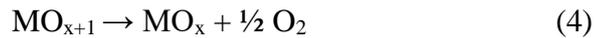
O radical $\text{OH}\cdot$ é capaz de interagir com vacâncias de O_2 do ânodo oxidado, transferindo o oxigênio da hidroxila para o óxido anódico, gerando um óxido superior, de composição MO_{x+1} , de acordo com a equação (2):



A molécula orgânica do poluente, em contato com a superfície eletródica, transfere o oxigênio para este, oxidando assim o orgânico, como na equação (3):



Além das reações citadas, existem também algumas reações chamadas de “reações parasitas”, ou indesejadas. O óxido superior formado não só quebra a molécula do poluente, como também gera oxigênio de maneira indesejável, de acordo com a equação (4):



Um esquema para as reações gerais que ocorrem no processo eletroquímico feito por Comninellies (1994) e aprimorado por Brillas e Martínez-Huitile (2015), pode ser visto na Figura 4.

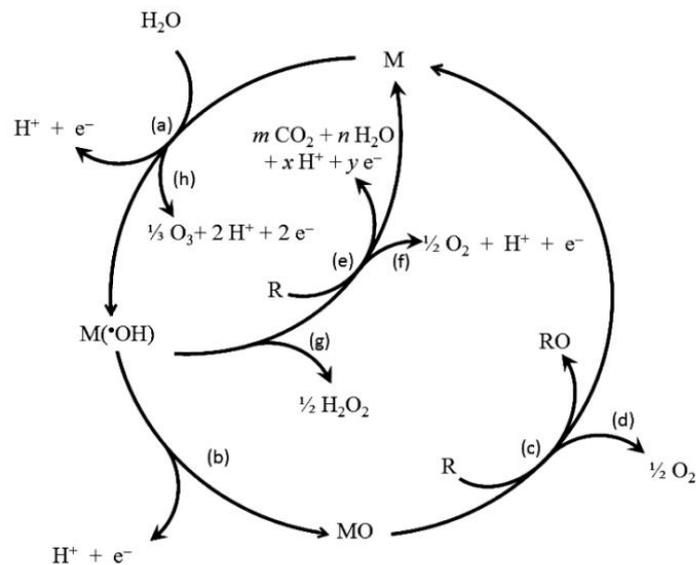


Figura 4- Esquema de oxidação eletroquímica utilizando ADEs e caracterizado pela formação do óxido superior, onde: (a) Eletrólise de H_2O , (b) Formação do superóxido e radical hidroxila fisioadsorvido, (c) Oxidação da molécula orgânica, (d) desprendimento de O_2 . Fonte: Martínez-Huitile e Brillas (2015).

3.3- Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Descobertos há décadas por Beer (1966), os ADEs compreendem uma classe de eletrodos compostos por uma base de metal, habitualmente feita de titânio. Nesta base são depositados filmes de óxidos metálicos com as mais diversas características. Deposições de óxidos com misturas binárias e ternárias buscam otimizar proporções que promovam tanto uma boa estabilidade dimensional quanto uma boa atividade eletrocatalítica (Carvalho e Andrade, 2006).

Óxidos metálicos quando estão separados e puros não possuem tantas aplicações em processos eletroquímicos quando comparados a processos onde estes são utilizados de maneira combinada (Fernández *et al.*, 2002).

Ânodos industriais são tradicionalmente feitos à base de óxidos de rutênio e titânio, onde o rutênio provê a atividade catalítica e o titânio, além de ser inerte quimicamente, provê a estabilidade mecânica. Para aplicações mais específicas, alguns outros óxidos são adicionados à mistura binária previamente citada via dopagem, com o objetivo de melhorar a seletividade reacional, a estabilidade e a condutividade do sistema (Goyal *et al.*, 2017).

O material do eletrodo é consideravelmente um parâmetro importante na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, uma vez que o mecanismo e o produto de algumas reações anódicas são conhecidos, a depender do material utilizado para sintetizar o ânodo (Sopaj *et al.*, 2014).

Os materiais que apresentam melhores resultados durante o procedimento de síntese de ADEs são o irídio e o rutênio. Por ser um material caro e com menor disponibilidade na natureza, o irídio vem sendo substituído pelo rutênio, que também é um ótimo eletrocatalisador e custa 12 vezes menos que o irídio (Li *et al.*, 2016).

Em termos de classificação, os ADEs podem ser divididos quanto à sua atividade eletroquímica em ativos e não-ativos. Eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) e aqueles sintetizados com estanho e chumbo são não-ativos, atuando no seio da solução e sendo capazes de promover uma completa oxidação do orgânico. Já os eletrodos ativos, constituídos por irídio e rutênio, são considerados mais seletivos, promovendo a degradação na superfície ativa do eletrodo, devido aos radicais hidroxila fisioabsorvidos (Bruguera-Casamada *et al.*, 2017).

Em sistemas eletroquímicos, o potencial aplicado no ADE é uma variável de grande importância em termos de custo do processo. Os casos que relatam bons resultados utilizando este tipo de eletrodo são aqueles que possuem um baixo sobrepotencial, pois reduzem os custos operacionais devido ao menor consumo energético (Andrade *et al.*, 2004).

3.3.1- Síntese de Ânodos Dimensionalmente Estáveis

Diversas metodologias para a síntese de ADEs já foram utilizadas visando a produção de um recobrimento de óxidos metálicos que atenda a características e propriedades específicas. Dentre estes métodos, pode-se destacar a eletrodeposição (Shao *et al.*, 2014), a deposição química e física em fase vapor (Gelfond *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2012) e o processo de deposição via decomposição térmica (Soni *et al.*, 2017).

A decomposição térmica pode ser realizada de diversas maneiras, as quais são diferenciadas basicamente pela variação do solvente que formará a solução precursora, juntamente com os precursores metálicos. Alguns exemplos são: Pechini (Pérez *et al.*, 2017), sol-gel (Carneiro *et al.*, 2016) e recentemente, sendo também o método utilizado neste trabalho, a decomposição térmica via líquido iônico (Jara *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015; Araújo *et al.*, 2017; Mello *et al.*, 2017).

O método Pechini, também chamado de método dos precursores poliméricos (Pechini, 1967), é caracterizado pela inserção de metais com estequiometria homogênea em uma matriz polimérica, formada através da poliesterificação do complexo metálico precursor com um poliácido carboxílico ou um polihidroxi-álcool, geralmente etilenoglicol. Esta característica de homogeneidade promove uma melhor distribuição dos óxidos formados no substrato (Costa *et al.*, 2007).

Já no método sol-gel, o solvente precursor é uma solução coloidal, a qual é submetida a reações de condensação, resultando na formação de uma rede contínua de partículas. O complexo sol-gel é preparado dissolvendo um alcóxido ou um acetilacetonato metálico em álcool e adicionando ácido acético como catalisador, para uma hidrólise inicial. Quando a deposição é realizada no substrato, o filme de gel inorgânico é formado devido às reações de condensação e polimerização (Khaleel *et al.*, 2017).

3.3.2- Método de síntese de ADEs via líquido iônico

Jara *et al.*, (2011), observaram que eletrodos de composição $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ preparados utilizando o líquido iônico hidrogenosulfato de 1-metilimidazólio como solvente para os cloretos metálicos, possuem a mesma eficiência de degradação de ranitidina, se comparados aos sintetizados pelos métodos de Pechini e sol-gel, porém com maior estabilidade dimensional. A estabilidade foi comparada após a realização de cinco degradações utilizando uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} em meio Na_2SO_4 0,04 M, onde durante a análise de voltamogramas gerados após as eletrólises, foi observada uma redução na área voltamétrica apenas para os eletrodos obtidos pelos métodos Pechini e sol-gel. Já em relação ao tempo de vida, os eletrodos preparados via LI apresentaram maior tempo de operação quando aplicada uma densidade de corrente de 300 mA cm^{-2} em meio H_2SO_4 1,0 M. Ambos resultados indicaram uma maior estabilidade dimensional para os eletrodos produzidos via líquido iônico.

Santos *et al.*, (2014), também compararam os três métodos de síntese via decomposição térmica citados anteriormente para eletrodos de composição Ti/RuO_2 , em termos de eficiência de degradação do agrotóxico carbaril, de estabilidade física e eletroquímica e de carga voltamétrica, todas em função do número de camadas de recobrimento. Os resultados mostraram que a eficiência de degradação do pesticida foi semelhante para os eletrodos sintetizados pelos métodos Pechini e LI, 95,5 % e 96,4 % respectivamente, e de apenas 65% para o eletrodo produzido utilizando o método sol-gel. A estabilidade dos eletrodos foi analisada realizando mil ciclos voltamétricos a 50 mV s^{-1} em NaCl 0,1 M e posterior comparação do milésimo ciclo com o segundo ciclo. Os eletrodos preparados via Pechini e LI apresentaram boa estabilidade quando comparadas as curvas voltamétricas, apresentando pouca variação na área voltamétrica, diferentemente do eletrodo sintetizado via sol-gel, que apresentou elevada redução de área e conseqüentemente de carga voltamétrica. Já para o número de camadas de recobrimento, os valores de carga voltamétrica encontrados mostraram que os eletrodos preparados via LI com apenas três etapas de recobrimento apresentaram valor de carga (4,35 mC) semelhante aos eletrodos preparados via Pechini e sol-gel com sete e nove camadas (4,40 mC e 4,43 mC respectivamente).

Esta redução no número de deposições é possível graças à elevada viscosidade da solução precursora, formando camadas mais espessas e conseqüentemente transferindo mais material eletroativo em cada etapa de preparo, se comparado aos demais métodos. Portanto,

do ponto de vista econômico, este é um fator bastante importante, pois reduz as etapas de tratamento térmico e conseqüentemente o tempo e o custo energético de produção dos eletrodos (Jara *et al.*, 2011).

Em estudos posteriores relativos à síntese de ADEs via LI, Santos *et al.*, (2015) continuaram comparando o método LI, utilizando o líquido iônico hidrogenosulfato de 1-metilimidazólio para síntese de eletrodos ternários de composição $Ti/(RuO_2)_{0.8}(MO_2)_{0.2}$ (M=Ce, Sn ou Ir), com o método Pechini, e observaram uma melhor eficiência na degradação do agrotóxico atrazina (100%) para o eletrodo obtido via método LI de composição $Ti/(RuO_2)_{0.8}(IrO_2)_{0.2}$, e 98.7% para o eletrodo via Pechini. Os eletrodos de composição $Ti/(RuO_2)_{0.8}(CeO_2)_{0.2}$ obtidos via LI também foram mais eficientes, apresentando uma degradação de 82% contra 59% via Pechini. Já para os eletrodos de composição $Ti/(RuO_2)_{0.8}(SnO_2)_{0.2}$, o método Pechini se mostrou mais eficiente com 68% de degradação contra 51% degradado pelo eletrodo sintetizado via LI.

Pioneiramente, Santos *et al.*, (2015) compararam eletrodos do tipo ADE produzidos com o líquido iônico hidrogenosulfato de 1-metilimidazólio, de composição $(RuO_2)_{0.8}-(Sb_2O_5)_{0.2}$, com eletrodos de elevada eficiência existentes no mercado, os eletrodos de DDB. Ambos os eletrodos, ADE e DDB, apresentaram desempenho semelhante na degradação do agrotóxico atrazina, provando o elevado potencial de oxidação eletroquímica que possuem os ADEs produzidos via LI. Além disso, observaram que as variáveis inerentes ao processo de produção dos ADEs como: temperatura de combustão, concentração de precursores metálicos, entre outras, promovem variações nas propriedades físico-químicas e eletroquímicas dos eletrodos.

A influência do tipo de material usado e da temperatura de calcinação durante a síntese de ADEs também foram analisadas por Araújo *et al.*, (2017), que produziram ânodos de composição $Ti/(RuO_2)_{0.7}(IrO_2)_{0.1}(MO_x)_{0.2}$ com o LI (HMIM)HSO₄ e a 500, 550 e 600 °C, variando M para os compostos Ce, Sn e Sb e a 500, 550 e 600 °C, e posteriormente testando a eficiência destes na degradação de naftaleno e benzeno. Os autores concluíram que, de fato, uma alteração na composição dos eletrodos afeta significativamente a sua eficiência, encontrando melhores resultados na remoção de naftaleno (93,4%) e benzeno (99,8%) nos eletrodos de composição $Ti/(RuO_2)_{0.7}(IrO_2)_{0.1}(Sb_2O_3)_{0.2}$ e calcinados na temperatura de 500 °C.

3.4- Técnicas de caracterização eletroquímica

3.4.1- Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica largamente utilizada por eletroquímicos quando se deseja obter uma caracterização “*in situ*” da superfície eletródica. Frente a uma variação de potencial controlada através de uma velocidade de varredura, a resposta em sinal de corrente gera um gráfico, denominado voltamograma. Estes gráficos são caracterizados pela variação nas condições superficiais do eletrodo em tempo real, sendo registrados no espaço de amplitude concebido entre a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) (menor potencial) e a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (maior potencial) do eletrodo (Soni *et al.*, 2017). A Figura 5 ilustra um exemplo do voltamograma cíclico.

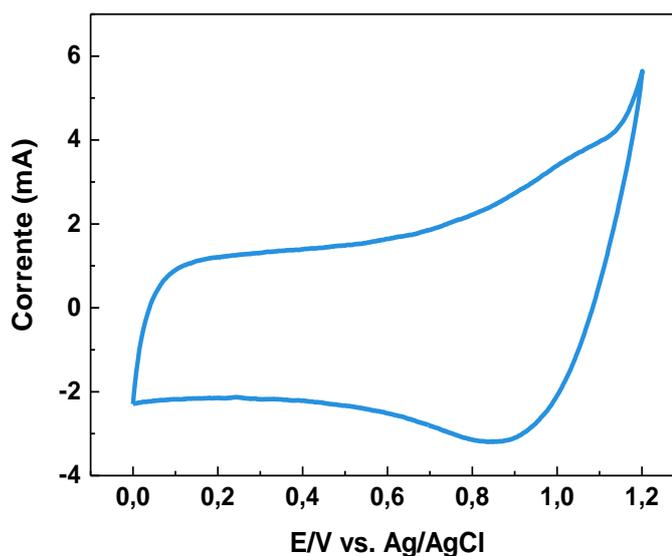


Figura 5- Voltamograma de um eletrodo sintetizado pelo método do LI, de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{Sb}_2\text{O}_4)_{0,2}$, realizado entre os potenciais de 0,0 V (desprendimento de hidrogênio) e 1,2V (desprendimento de oxigênio), utilizando um contra eletrodo de platina e referenciados a um eletrodo Ag/AgCl.

Diversos e importantes dados qualitativos podem ser obtidos através da voltametria cíclica, como: área eletroquimicamente ativa, rugosidade aparente, termodinâmica dos processos redox, reatividade química e cinética heterogênea (Labiadh *et al.*, 2015).

3.4.2- Fator de Morfologia

O fator de morfologia é uma variável que se relaciona com a quantidade de sítios ativos na superfície do eletrodo, sendo obtida através de uma relação entre as capacitâncias interna e externa. Os valores para o fator de morfologia podem variar de 0 a 1. Quando estes tendem a zero, significa que os sítios internos dos eletrodos possuem influência mínima na capacitância diferencial total. Por outro lado, quando este valor tende a um, indica que o eletrodo possui uma elevada área estrutural, com elevada quantidade de poros ativos (Da Silva *et al.*, 2001).

Teles *et al.*, (2017), sintetizaram eletrodos de composição Ti/SnIrRuO_2 via decomposição térmica com o objetivo de comparar duas metodologias que analisam a capacitância dos sítios ativos da superfície eletródica. Uma delas, a metodologia desenvolvida por Trasatti *et al.*, (1999) encontra valores para uma variável chamada “porosidade eletroquímica”, enquanto que a metodologia de Da Silva *et al.*, (2001), determina uma variável nomeada como “fator de morfologia”. Os autores concluíram que as duas variáveis possuem relação direta e boa correlação linear, sendo ambas de bastante importância na caracterização morfológica de superfícies ativas formadas por filmes de óxidos metálicos.

Eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ preparados via decomposição térmica utilizando o líquido iônico hidrogenossulfato de 1-butil-imidazólio como solvente (Mello *et al.*, 2017) foram comparados com eletrodos comerciais de mesma composição em diversas propriedades físicas e eletroquímicas, dentre eles o fator de morfologia. Os autores utilizaram a metodologia de Da Silva *et al.*, (2001) e encontraram um maior fator de morfologia para os eletrodos comerciais, isto devido ao elevado valor de capacitância dos sítios internos. Além disso, também foi observado que naqueles eletrodos sintetizados em laboratório, a capacitância interna diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, promovendo perda de área eletroativa e conseqüente redução da eficiência catalítica.

Malpass *et al.*, (2008), compararam o fator de morfologia de eletrodos comerciais de composição $\text{Ti/Ru}_{(0,3)}\text{TiO}_{2(0,7)}$ produzidos por De Nora (Brasil), com eletrodos de mesma composição produzidos em laboratório via decomposição térmica. O valor obtido para o fator de morfologia do eletrodo comercial foi maior que o dobro do valor obtido para o eletrodo produzido em laboratório (0,49 e 0,22 respectivamente). Os resultados comprovaram que existe uma relação entre o fator de morfologia e a eficiência eletrocatalítica dos eletrodos,

visto que em experimentos de voltametria cíclica, os voltamogramas dos eletrodos comerciais também apresentam áreas eletroativas superiores.

3.4.3- Teste de vida acelerado

Eletrodos do tipo ADE devem ter vida útil longa o bastante para que sejam viáveis operacionalmente. De acordo com esta condição, faz-se necessário realizar testes de vida acelerados para que em menos tempo do real período de operação do eletrodo, seja possível prever a sua vida útil operacional.

A estabilidade do recobrimento de óxidos é medida de acordo com o tempo de uso até a sua desativação, que é marcada por um rápido aumento do potencial do eletrodo, operado em um valor de densidade de corrente constante e/ou um aumento rápido da corrente com a aplicação de tensão constante (Liu *et al.*, 2012).

Quando submetido a condições bastante superiores àquelas normalmente utilizadas operacionalmente, o eletrodo é rapidamente desativado perdendo sua habilidade catalítica. Este tipo de teste é encerrado quando a variável de resposta frente a densidade de corrente aplicada, o potencial, alcança valores elevados (~10V), indicando que todo material depositado foi consumido e o potencial medido neste momento é referente ao suporte metálico utilizado (titânio) (Shao *et al.*, 2014). No âmbito industrial, este fato levaria à necessidade da substituição do eletrodo, elevando os custos de processo.

Martelli *et al.*, (1994) estudaram as possíveis causas de desativação de eletrodos compostos por misturas de óxidos metálicos. As principais e consideradas mais frequentes foram a desativação por danos mecânicos, passivação e consumo do material eletrocatalítico.

Outros métodos de caracterização eletroquímica podem ser realizados com intento de se conhecer a estabilidade do material produzido. Alguns autores realizam milhares de ciclos voltamétricos e a partir da área e/ou carga voltamétrica obtida após diversos ciclos, comparam o último ciclo com o inicial e então definem se estes possuem estabilidade relevante de acordo com a redução da área eletroativa (Jeong *et al.*, 2010).

Ding *et al.*, (2007), sintetizaram eletrodos de composição Ti/SnO₂-Sb₂O₅, em uma razão molar de (SnCl₄:SbCl₃=94:6) via eletrodeposição e via decomposição térmica pelo

método Pechini. Testes de vida acelerados foram realizados em H_2SO_4 0,5 M, aplicando uma densidade de corrente de 100 mA cm^{-2} . Os eletrodos preparados via eletrodeposição apresentaram uma estabilidade maior, operando por 15 horas, enquanto que os eletrodos preparados pelo método dos precursores metálicos foram capazes de operar apenas por 0,14 horas. Os autores concluíram então que o método de preparo tem influência direta no tempo de vida operacional de eletrodos ADEs, sendo a eletrodeposição capaz de fornecer uma melhor aderência dos precursores e consequentemente maior estabilidade.

3.4.4- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é um processo realizado para a obtenção de dados relativos às características elétricas presentes na interface entre o eletrodo de trabalho (ADE) e o eletrólito utilizado. Esta técnica é capaz de fornecer dados precisos mesmo quando elevados números de processos coexistentes acontecem ao mesmo tempo e com velocidades diferentes. (Hitz e Lasia, 2001).

Para realizar a caracterização do sistema eletroquímico, um pequeno sinal de corrente alternada (CA) é aplicado em diversas faixas de potenciais e frequências, permitindo a comparação de processos com tempos característicos distintos. As respostas fornecidas pela EIE são de natureza não-linear, tornando sinais de grandes amplitudes ineficazes de se estudar e, portanto, sinais com baixa amplitude ($\Delta E = 5 \text{ mV}$) são utilizados (Carvalho e Andrade, 2006).

Gilles *et al.*, (2014) analisaram a eficiência dos ADEs produzidos via Pechini na degradação eletroquímica do 4-clorofenol. Os autores variaram a proporção entre os óxidos de rutênio e estanho nas seguintes proporções: $\text{Ti/Pt}_{(30)}\text{RuO}_{2(10)}\text{SnO}_{2(60)}$, $\text{Ti/Pt}_{(30)}\text{RuO}_{2(30)}\text{SnO}_{2(40)}$ e $\text{Ti/Pt}_{(30)}\text{RuO}_{2(35)}\text{SnO}_{2(35)}$. Como resultado, os eletrodos com maiores proporções de óxido de rutênio, 30 e 35, apresentaram o dobro da eficiência dos eletrodos compostos por 60% de óxido de estanho, indicando uma melhor atividade catalítica do rutênio. Concomitantemente, neste mesmo estudo, em testes de espectroscopia de impedância eletroquímica, os eletrodos com maiores concentrações de rutênio apresentaram menor resistência à transferência de carga no potencial de 0,5 V, referenciado a um eletrodo de Ag/AgCl e em meio KCl 3,0 M.

Carneiro *et al.*, (2016) compararam espectros de impedância entre eletrodos de composição $\text{Ti}/\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ e $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ preparados via Pechini. O diagrama de Nyquist dos eletrodos com irídio na composição formou uma reta paralela ao eixo $-Z''$, característica de um eletrodo idealmente polarizável, enquanto aqueles sintetizados com rutênio apresentaram um semiarco referente a um comportamento pseudo capacitivo. Foi concluído que esta diferença pode ser explicada devido à maior condutividade eletrônica dos eletrodos Ru-Ti-Sn se comparados aos de composição Ir-Ti-Sn. Além disso, foi observado que a mudança do comportamento ideal do capacitor é uma consequência da porosidade do material (Terezo *et al.*, 2001).

3.5- Técnicas de caracterização física

3.5.1- Difractometria de Raios X

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização estrutural dos materiais amplamente utilizada que viabiliza a identificação de estruturas cristalinas em um determinado material. As estruturas moleculares dos óxidos metálicos, bem como sua cristalinidade, correlacionam-se com a sua eficiência eletrocatalítica, quando aplicados em sistemas de degradação eletroquímica (Soni *et al.*, 2017).

Nesta técnica, é promovida uma incidência de radiação eletromagnética (raios X) sobre uma amostra. Quando o feixe de raios X interage com os átomos ou íons de uma estrutura cristalina, acontece o fenômeno da difração. A partir de uma difração construtiva, promovida por uma estrutura cristalina, é gerado um difratograma com picos de intensidade para determinados ângulos de incidência, os quais se correlacionam com os índices de Miller (hkl).

Os índices de Miller são comparados então com a tabela dos padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), que relaciona o ângulo de difração com a intensidade do pico difratado e assim é capaz de determinar a estrutura cristalina e os tipos de óxidos metálicos formados na amostra analisada.

Santos *et al.*, (2014), utilizaram a técnica de DRX para identificar os óxidos presentes nos eletrodos de composição Ti/RuO_2 sintetizados por três métodos. Os métodos e

temperaturas de calcinação foram: líquido iônico a 600 °C, Pechini a 400 °C e sol-gel a 450 °C. Os autores identificaram picos nos difratogramas através dos padrões do JCPDS para óxidos de rutênio de estrutura rutila (JCPDS 40-1290). Neste estudo também foi observada a presença de titânio metálico, referente ao suporte utilizado, cujos picos apresentam maiores intensidades devido à elevada penetração dos raios X, alcançando o substrato com uma maior intensidade. Os métodos líquido iônico e Pechini também apresentaram pequenos picos que não puderam ser identificados, sendo atribuídos à principal impureza resultante da decomposição térmica, os cloretos.

3.5.2- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica consiste na observação microscópica da superfície da amostra. Os microscópios ópticos convencionais, que utilizam a luz visível ou radiação ultravioleta, possuem limitação de aumento de no máximo 2000 vezes. Já o microscópio eletrônico de varredura, que utiliza feixe de elétrons como fonte de radiação, consegue ampliar a imagem em 3×10^5 vezes, isto devido ao baixo comprimento de onda da radiação fornecida, da ordem de 0,005 Å (Kesrenbachk, 1994). Com esta elevada ampliação e também ótima qualidade de resolução, é possível se observar a morfologia superficial do material.

Diferentemente das microestruturas formadas em ADEs sintetizados via Pechini e outros métodos de decomposição térmica, os quais apresentam uma estrutura com microfissuras conhecida como “barro rachado”, Santos *et al.*, (2014) e Mello *et al.*, (2017) observaram que a microestrutura da superfície do depósito de ADEs sintetizados via líquido iônico possui grãos recobertos de maneira mais compacta e homogênea, porém bastante porosa.

Carneiro *et al.*, (2016) prepararam eletrodos de composição $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_2$ variando a concentração de rutênio através do método Pechini e notaram que a morfologia da camada de óxidos é altamente dependente das propriedades físico-químicas dos óxidos e da natureza dos seus precursores. Os autores observaram que as fissuras características da morfologia de “barro rachado”, típica de eletrodos preparados via decomposição térmica, aumentam de tamanho com a redução da quantidade de rutênio, porém a porosidade é reduzida, o que também causa uma diminuição na sua capacidade eletrocatalítica.

Eletrodos preparados via eletrodeposição costumam ter melhor atividade electrocatalítica e maior estabilidade do que aqueles preparados via decomposição térmica. Isto devido a uma melhor aderência dos óxidos no substrato. Além destas características, Hu *et al.*, (2010) verificaram que, similarmente aos eletrodos preparados via líquido iônico, eletrodos preparados via eletrodeposição também não apresentam a estrutura de “barro rachado”, mas sim uma estrutura com grãos homogeneamente distribuídos e compactados.

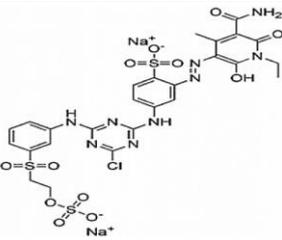
3.5- Corantes Têxteis

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente, devido aos altos teores de produtos químicos usados, tais como: corantes, surfactantes, sabonetes, gorduras, ceras, óleos, solventes e sais. Durante as fases de processamento de têxteis, uma fração elevada dos produtos químicos orgânicos e inorgânicos utilizados são descarregadas para a corrente de águas residuais, o que constitui uma grande preocupação ambiental (VERMA *et al.*, 2012; ARAÑA *et al.*, 2013).

Os corantes utilizados na indústria têxtil são compostos que possuem estrutura molecular de grande complexidade e conseqüentemente de difícil tratamento. Essa estrutura pode ser dividida em duas partes distintas: uma responsável pela fixação da cor e outra denominada grupo cromóforo. Dentre os grupos cromóforos, o mais comum e encontrado em 60% dos corantes é o do tipo azo (-N=N-) (PEIXOTO *et al.*, 2013; ROCHA, 2014).(ref.s aline)

O corante *Reactive Yellow 186* é um corante do tipo azo, registrado com o número 84000-63-5 na *Chemical American Society* (CAS), estando algumas de suas propriedades dispostas na Tabela 6.

Tabela 6- Propriedades do corante *Reactive Yellow 186*.

Estrutura química	Fórmula molecular	Peso molecular	Comprimento de onda (λ)
	C ₂₆ H ₂₄ ClN ₉ Na ₂ O ₁₂ S ₃	832,14	425

Adaptado de Rajkuar e Muthukumar, 2017

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1-Materiais e Reagentes

Neste capítulo são apresentados os métodos e materiais utilizados durante as etapas experimentais deste trabalho. O preparo dos eletrodos e as caracterizações eletroquímicas foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Nanotecnologia (LEN), localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa, anexo ao campus Aracaju-Farolândia da Universidade Tiradentes (UNIT). As caracterizações físicas foram realizadas no Departamento de Física (DFI) e no Departamento de Ciência e Engenharia dos Materiais (DCEM), localizados no campus São Cristovão da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Os reagentes, bem como sua procedência e pureza estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7- Lista de reagentes utilizados neste trabalho com fórmula química, marca e pureza.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza
Ácido oxálico	H ₂ C ₂ O ₄	Sigma-Aldrich	P.A ≥ 99,5%
Ácido clorídrico	HCl	Synth	38%
Cloreto de rutênio (III)	RuCl ₃	Sigma-Aldrich	99,5%
Cloreto de antimônio (III)	SbCl ₃	Sigma-Aldrich	≥ 99%
Cloreto de sódio	NaCl	Vetec	99,5%
Sulfato de sódio	Vetec	Vetec	99,5%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck	Suprapuro 96%
Álcool isopropílico	C ₃ H ₈ O	Vetec	P.A ≥ 99,5%
Metilimidazólio	C ₄ H ₆ N ₂	Sigma-Aldrich	98%
Água ultrapura		Gehaka	

Além dos reagentes, os demais materiais utilizados foram: nitrogênio ultrapuro; titânio, platina e fios de cobre; vidrarias; equipamentos como: balança de precisão (Sartorius TE214S), potenciostato PGSTAT302N (Metrohm Autolab), mufla (EDG 3p-s); entre outros.

4.2- Preparação da solução precursora

Os líquidos iônicos hidrogenosulfato de metilimidazólio (HMIM(HSO₄)) e acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2HEAA) foram utilizados como solvente para os cloretos dos metais precursores, neste caso RuCl₃ e SbCl₃. 1 mL da solução precursora foi preparada dissolvendo 0,1815g de RuCl₃ e 0,0456g de SbCl₃ em cada líquido iônico. Estes valores foram calculados para uma concentração 1 mol L⁻¹ dos metais em relação ao LI e com razão molar 80:20 de Ru:Sb . Buscando uma melhor homogeneização da solução precursora, foi utilizado um ultrassom de ponteira por 10 minutos.

Os líquidos iônicos foram submetidos a um tratamento térmico prévio (110°C por 12 horas) com o intuito de remover moléculas de água presente em sua estrutura, visto que a água é considerada uma impureza para os LIs sendo capaz de afetar diversas propriedades físico-químicas dos mesmos (Greaves *et al.*, 2008).

4.3- Pré-Tratamento do suporte de titânio

O suporte metálico utilizado passou por uma etapa de pré-tratamento com objetivo de remover impurezas presentes em sua superfície, oriundas do processo de produção e manuseio, promovendo assim uma melhor aderência da solução precursora. Este tratamento foi realizado mediante as seguintes etapas: lixado com lixas de granulometria de 360 e 400, respectivamente; lavado com água ultrapura; posteriormente com álcool isopropílico, após isto foram tratados quimicamente em solução de HCl 10% (10 minutos, 110 °C); lavados com água ultrapura; tratados quimicamente com C₂H₂O₄ 20% (10 minutos, 110 °C); lavados novamente com água ultrapura e secos em estufa a 100°C durante 10 minutos.

Seguida da etapa de pré-tratamento, foi realizada a pesagem dos eletrodos para comparação futura, após cada etapa de calcinação, sendo possível assim, a obtenção do ganho mássico após cada etapa de tratamento térmico de deposição.

4.4- Síntese dos eletrodos

O suporte de titânio que foi utilizado como substrato possui as dimensões geométricas especificadas na Figura 6.

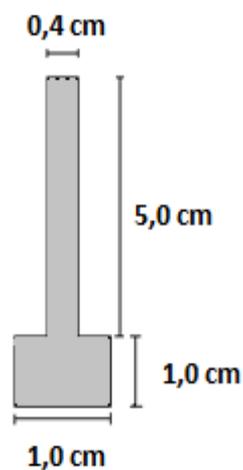


Figura 6- Esquema do suporte de titânio utilizado.

Levando em consideração a espessura do suporte de titânio de 0,1 cm, a área geométrica calculada foi de 7,0 cm².

O diagrama de blocos da Figura 7 demonstra o procedimento realizado para a síntese dos eletrodos.

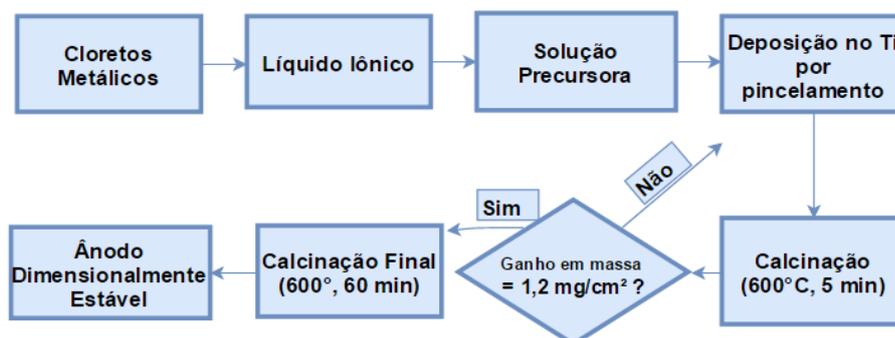


Figura 7- Diagrama de blocos esquematizando o procedimento de síntese dos eletrodos via líquido iônico.

A solução precursora é transferida para o substrato via pincelamento e encaminhada para um forno mufla, onde atingirá a temperatura desejada (500, 550 e 600°C) durante 5 minutos, numa velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹. Após a calcinação, este procedimento é repetido até que se obtenha um ganho mássico de 1,2 mg cm⁻², quando então uma calcinação final a 600°C durante 60 minutos é realizada.

O objetivo do tratamento térmico é, a partir de reações de combustão em altas temperaturas, formar os óxidos cristalinos semicondutores (RuO₂ e Sb₂O₄).

Todos os eletrodos foram produzidos em triplicata, sendo calculado o erro padrão para o ganho mássico, verificando assim a reprodutibilidade de síntese.

4.5- Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada durante as caracterizações eletroquímicas e a eletrólise possui uma tampa de teflon com 4 orifícios para: eletrodo de trabalho (TE) de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2}, contra eletrodo (CE) de platina de 2 cm², eletrodo de referência (RE) Ag/AgCl e um borbulhador que irá inserir N₂ para remoção de O₂ ainda presente na solução. Um esquema do aparato pode ser observado na Figura 8.

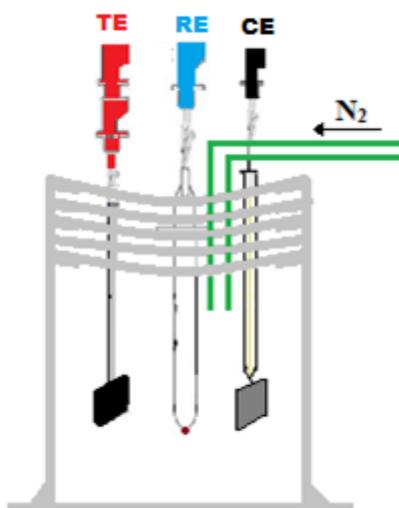


Figura 8- Esquema da célula eletroquímica utilizada, onde, TE - eletrodo de trabalho, RE - Eletrodo de Referência, CE - Contra Eletrodo e N₂ a entrada de nitrogênio.

4.6- Caracterização dos líquidos iônicos

Devido aos frequentes comentários observados na literatura acerca da influência do teor de água em composição nos LIs nas suas propriedades físico-químicas (Fukaya e Ohno, 2014; Martins *et al.*, 2013; Feng *et al.*, 2014), bem como da melhoria do processo de síntese de ADEs via LI devido a sua elevada viscosidade (Jara *et al.*, 2011), os líquidos iônicos utilizados neste trabalho foram caracterizados nestas duas propriedades.

As análises de teor de água foram realizadas em um titulador Karl Fischer Coulométrico (METTLER TOLEDO DL39) em triplicata, sendo calculado o erro padrão, enquanto a viscosidade foi medida em um reômetro (PHYSYCA MCR 301). Para as duas caracterizações, os LIs foram submetidos a um tratamento térmico prévio a 110 °C por 12 horas, a fim de eliminar moléculas de água presentes em composição.

4.7- Caracterização eletroquímica

Os eletrodos foram caracterizados eletroquimicamente através das técnicas de voltametria cíclica (VC), fator de morfologia, teste de vida acelerado e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Estas análises, bem como os experimentos de eletrólise, foram realizadas em uma célula eletroquímica de compartimento único composta por eletrodo de trabalho (ADE) de 2 cm², contra eletrodo de platina de 2 cm² e eletrodo de referência Ag/AgCl. Todos os testes foram realizados em um potenciostato/galvanostato (PGSTAT302N METROHM AUTOLAB), controlado pelo software Nova 2.1.

4.7.1- Voltametria Cíclica

Para gerar os voltamogramas cíclicos foi utilizada uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ no intervalo de potencial de 0,0 a 1,2 V, intervalo este situado entre as zonas de reação de desprendimento hidrogênio (RDH) e reação de desprendimento de oxigênio (RDO) do eletrodo. A fim de ativar a superfície do eletrodo, previamente foram realizados cinco ciclos com velocidades de varredura elevadas (300 mV s⁻¹).

4.7.2- Fator de Morfologia

Utilizando a metodologia desenvolvida por Da Silva *et al.*, (2001), foi realizado um estudo de capacitância para obtenção do fator de morfologia dos eletrodos sintetizados. Foram realizados voltamogramas em dez velocidades, cinco delas consideradas “lentas” (10 mV s⁻¹, 20 mV s⁻¹, 30 mV s⁻¹, 40 mV s⁻¹, 50 mV s⁻¹) e outras cinco consideradas “rápidas” (100 mV s⁻¹, 150 mV s⁻¹, 200 mV s⁻¹, 250 mV s⁻¹, 300 mV s⁻¹).

Após a obtenção destes voltamogramas, novos voltamogramas foram realizados em um selecionado intervalo capacitivo com amplitude de 0,2 V na varredura catódica, intervalo este onde não há variação de transferência de carga como observado na Figura 9.

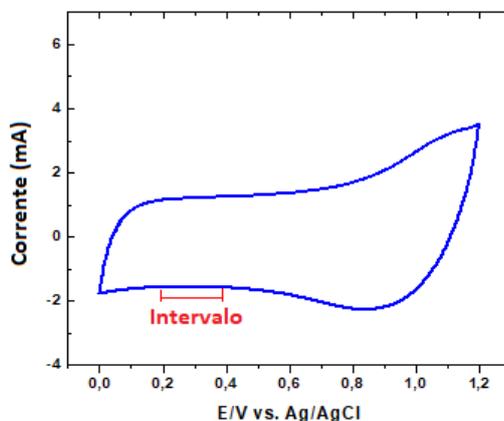


Figura 9- Exemplo de intervalo capacitivo utilizado de acordo com a metodologia de Da Silva *et al.*, (2001)

Os valores de carga anódica obtidos utilizando as velocidades de varredura baixas, fornecem valores para os sítios ativos internos e externos dos eletrodos, representando a capacitância total (C_T). Já as velocidades altas, fornecem valores dos sítios ativos mais externos da camada de óxidos, gerando o valor da capacitância externa (C_E). Por fim, o valor da capacitância interna C_i é obtido pela relação $C_T = C_i + C_E$.

Conhecendo os valores de C_i , C_E e C_T , é possível então determinar o fator de morfologia (ϕ) através da relação (Da Silva *et al.*, 2001):

$$(\phi) = \frac{C_i}{C_T} \quad (1)$$

4.7.3- Espectroscopia de impedância eletroquímica

A resistividade dos eletrodos foi analisada através de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica usando diagramas de Nyquist. Estes diagramas foram obtidos através de experimentos realizados numa faixa de frequência de 1000 Hz a 0,01 Hz, com uma distribuição logarítmica de 10 frequências por década e em meio ácido 0,5 M H₂SO₄.

4.7.4- Teste de vida acelerado

A fim de se analisar a estabilidade dos eletrodos sintetizados, testes de vida acelerados foram realizados, onde, valores de corrente muito superiores àquelas utilizadas durante a eletrólise (10, 20 e 30 mA cm⁻²), são aplicadas ao eletrodo de trabalho a fim de analisar o seu potencial durante a aplicação e assim prever o tempo de vida destes eletrodos.

Os eletrodos foram submetidos a uma densidade de corrente de 500 mA cm⁻² em eletrólito ácido, 0,5 M H₂SO₄. Observando os valores do potencial do ADE, quando este aumentou significativamente, chegando a um valor de aproximadamente 10 V, os testes foram encerrados.

4.7.5- Eletrólise

A degradação do corante *Reactive Yellow 186* foi realizada em 100 ml de solução contendo 100 mg L⁻¹ do corante em meio Na₂SO₄ 0,1M + 10 mM NaCl, sob agitação magnética constante e utilizando uma densidade de corrente de 10 mA cm². A remoção de cor do corante foi avaliada por análises de espectroscopia UV-vis em um espectrofotômetro DR-500 Hach UV-vis.

4.8- Caracterização Física

4.8.1- Difractometria de raios X

A difratometria de raios X busca identificar os óxidos metálicos formados no depósito após a sua síntese. Os dados de difração de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, de radiação $K\alpha$ do cobre e com faixa de varredura contínua de 2θ entre 20° e 80° , em 2° por minuto.

Os picos de intensidade registrados foram identificados de acordo com o banco de dados padronizado do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

4.8.2- Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia superficial dos eletrodos foi analisada via microscopia eletrônica em um microscópio da marca JEOL modelo JMC 5700 analisando imagens com ampliação de 500x e 2000x.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Titulação de Karl Fischer

A quantidade de água presente e os valores de viscosidade encontrados para os LIs deste estudo se encontram na Tabela 8.

Tabela 7- Viscosidade e teor de água na composição dos líquidos iônicos 2HEAA e (HMIM)HSO₄.

Líquido iônico	Teor de água (%)	Viscosidade (Pa. s)
2HEAA	2,09 ± 0,112	2,24
(HMIM)HSO ₄	1,85 ± 0,202	0,21

Os valores de teor de água encontrados após o tratamento térmico a 110 °C durante 12 horas foram de 2,09% e 1,85%, para os LIs 2HEAA e (HMIM)HSO₄, respectivamente. Estes valores condizem com teores de água encontrados em LIs analisados sem procedimentos especiais de secagem (Bonhôte *et al.*, 1996)

O LI 2HEAA apresentou viscosidade dez vezes maior (2,24 Pa. s) que a do (HMIM)HSO₄ (0,21 Pa. s). A melhoria do desempenho de síntese e das propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos sintetizados utilizando um líquido iônico como solvente sempre tem sido associada à elevada viscosidade deste composto se comparado com os solventes utilizados em outros métodos de síntese, como é o caso do etilenoglicol (0,02 Pa. s) e outros álcoois.

LIs higroscópicos, como é o caso daqueles produzidos com o cátion imidazólio, podem absorver água do ar durante o processo de produção e manuseio. Assim, elevados teores de água podem ser encontrados em amostras deste LI, ocasionando alterações nas propriedades físico-químicas (Wasserscheid e Welton, 2002).

Estudos anteriores nos quais foram sintetizados ADEs via método do LI (Jara *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014; Santos *et al.*, 2015; Santos *et al.*, 2016; Mello *et al.*, 2017), não foi avaliada a quantidade de água presente no líquido iônico.

5.2- Síntese dos eletrodos

A Tabela 9 mostra o ganho mássico dos eletrodos e seu respectivo erro padrão após o procedimento de síntese, para todas as temperaturas de calcinação e ambos LIs utilizados.

Tabela 8- Ganho mássico dos eletrodos sintetizados em 500, 550 e 600 °C e utilizando os líquidos iônicos 2HEAA e (HMIM)HSO₄.

Líquido iônico	Temperatura (°C)	Ganho Mássico (mg. cm ⁻²)
2HEAA	500	1,31 ± 0,025
2HEAA	550	1,84 ± 0,055
2HEAA	600	1,08 ± 0,075
(HMIM)HSO ₄	500	1,41 ± 0,036
(HMIM)HSO ₄	550	1,51 ± 0,040
(HMIM)HSO ₄	600	1,33 ± 0,054

Os eletrodos calcinados a 500 e 550 °C utilizando o LI 2HEAA exibiram um ganho mássico superior a 1,2 mg cm⁻² em apenas 3 deposições da solução precursora, enquanto os eletrodos produzidos com o LI (HMIM)HSO₄ necessitaram de 9 deposições para atingir o ganho mássico.

Uma explicação para este efeito seria a elevada viscosidade do LI 2HEAA determinada anteriormente, que favorece a transferência de uma maior quantidade de material eletroativo (rutênio e antimônio) por deposição, formando uma camada mais espessa da solução precursora no substrato (Jara *et al.*, 2011; Parra *et al.*, 2008)

O maior ganho mássico (1,84 mg cm⁻²) foi obtido na temperatura de 550 °C e utilizando o LI 2HEAA, sendo este um indicio de que esta temperatura de síntese seria a mais propicia para este LI, visando a redução no número de deposições e conseqüentemente o tempo e o consumo energético durante o processo de produção dos eletrodos. Diferentemente dos eletrodos sintetizados a 600°C com o LI 2HEAA, que obtiveram um baixo ganho mássico (1,08 mg cm⁻²), os eletrodos preparados a 500°C com este LI apresentaram um ganho de massa intermediário (1,31 mg cm⁻²), com três procedimentos de deposição térmica.

Nove deposições foram necessárias para que os eletrodos preparados utilizando o LI (HMIM)HSO₄ atingissem o ganho mássico desejado. Porém, estudos comprovam que ainda assim, outros métodos de síntese requerem mais etapas de deposição (10-15) para atingir valores de ganho mássico e carga voltamétrica semelhantes aos obtidos por eletrodos sintetizados com o LI (HMIM)HSO₄ (Jara *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014)

A temperatura de calcinação é uma variável fundamental durante a produção de ADEs (Tabela 8) visto que variações de apenas 50 °C durante o tratamento térmico foram capazes de originar mudanças nos valores de ganho mássico dos eletrodos. Este parâmetro possui relação direta com as propriedades eletroquímicas carga e área voltamétrica (Forti *et al.*, 2001) as quais serão discutidas a seguir.

5.3- Voltametria Cíclica

Na Figura 10 observa-se os perfis voltamétricos obtidos para os eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2} preparados utilizando os LIs 2HEAA e (HMIM)HSO₄.

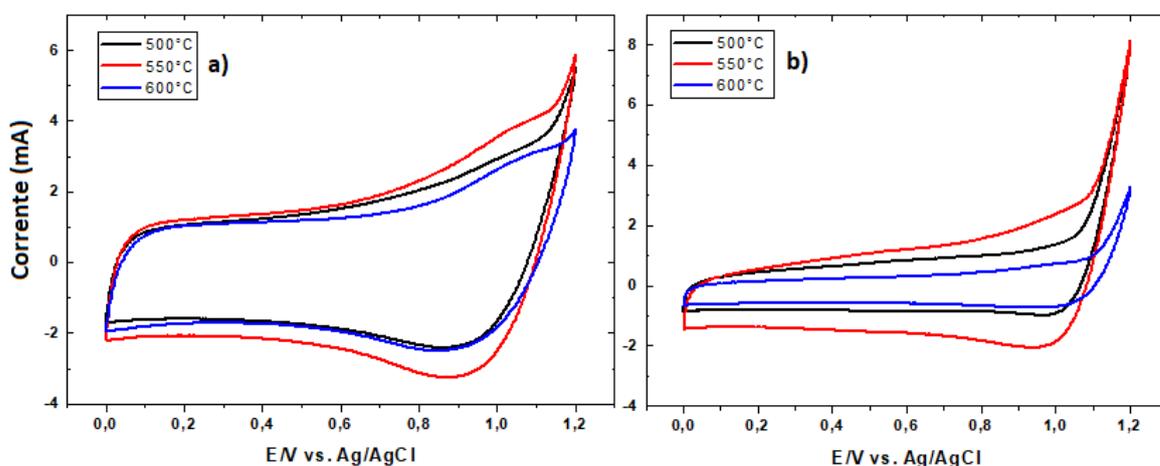


Figura 10- Voltamogramas cíclicos (5^o ciclo para comportamento estacionário) obtidos a 50 mV s⁻¹ em solução de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ para os eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2}, nas temperaturas de 500 (—), 550 (—) e 600 °C (—) e preparados com o líquido iônico 2HEAA (a) e HMIM(HSO₄) (b).

Observa-se o par redox Ru(III)/Ru(IV) entre 0,75 e 1,1 V para todos os eletrodos sintetizados neste trabalho, característico de eletrodos que possuem em sua composição a prevalência de rutênio (Santos *et al.*, 2015; Araújo *et al.*, 2017).

Os valores de carga voltamétrica obtidos pela integração das curvas de voltametria cíclica podem ser vistos na Tabela 10. A carga relaciona-se com a transferência de elétrons na superfície do eletrodo (Trasatti, 1991).

Tabela 9- Valores de carga anódica para eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0,2}$ nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C variando o líquido iônico.

Líquido Iônico	Temperatura (°C)	Carga (mC)
2HEAA	500	77,02
2HEAA	550	97,11
2HEAA	600	76,01
(HMIM)HSO ₄	500	36,81
(HMIM)HSO ₄	550	66,22
(HMIM)HSO ₄	600	22,11

Uma relação direta pode ser observada entre o ganho de massa e os valores de carga voltamétrica obtidos para todos os eletrodos sintetizados. O eletrodo calcinado na temperatura de 550 °C utilizando o LI 2HEAA, teve o maior ganho de massa e ao mesmo tempo apresentou o maior valor de carga (97,11 mC).

Maiores valores de carga voltamétrica para eletrodos que receberam um maior ganho mássico atribuem-se à presença de maior quantidade de compostos eletroativos depositados no substrato, especialmente o rutênio, ocasionando uma maior transferência de elétrons (Vazquez-Gomez *et al.*, 2006) durante a reação de oxidação/redução do Ru(III)/Ru(IV). Neste sentido, sabe-se que o método do LI favorece elevada quantidade de deposição bem como uma melhor distribuição dos precursores (Jara *et al.*, 2011)

Elevados valores de carga voltamétrica influenciam positivamente na eficiência dos eletrodos durante o processo de oxidação eletroquímica, sendo este um dos principais parâmetros estudados durante a caracterização eletroquímica de eletrodos formados por misturas de óxidos metálicos (Dubal *et al.*, 2013)

5.4- Fator de Morfologia

Os valores encontrados para C_T , C_E , C_i e (ϕ) para todos os eletrodos sintetizados podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 10- Capacitância total (C_T), capacitância interna (C_i), capacitância externa (C_e), e fator de morfologia ϕ , para os eletrodos sintetizados com o LI 2HEAA e o LI (HMIM)HSO₄ e de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2} nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C.

Temperatura (°C)	C_T mF cm ⁻²	C_e mF cm ⁻²	C_i mF cm ⁻²	Fator de morfologia (ϕ)
2HEAA – 500 °C	11,54	4,12	7,42	0,64
2HEAA – 550 °C	14,25	2,63	11,62	0,81
2HEAA – 600 °C	12,44	6,21	6,23	0,50
((HMIM)HSO ₄ – 500 °C	7,01	5,21	1,80	0,27
((HMIM)HSO ₄ – 550 °C	14,31	11,94	2,37	0,17
((HMIM)HSO ₄ – 600 °C	12,82	10,29	2,53	0,20

O valor do fator de morfologia pode variar de 0 a 1, sendo valores mais próximos a um aqueles que possuem maior influência dos sítios internos (Da Silva *et al.*, 2001). Nota-se (Tabela 4) que todos os eletrodos, exceto o eletrodo sintetizado a 500 °C com o LI (HMIM)HSO₄, apresentaram valores similares de capacitância total, variando entre 11 e 14 mF cm⁻². Porém, os eletrodos sintetizados com o LI (HMIM)HSO₄ a 550 e 600 °C apresentaram os maiores valores de capacitância externa, resultando em um menor fator de morfologia.

Mello *et al.*, (2017) determinaram o fator de morfologia de um eletrodo ADE comercial e de eletrodos sintetizados em laboratório utilizando o LI (HBIM)HSO₄ como solvente. O eletrodo comercial apresentou um fator de morfologia de 0,94 e valores menores foram obtidos para os eletrodos preparados via LI sintetizados a 500, 550 e 600 °C (0,71; 0,66 e 0,25 respectivamente). Os autores concluíram que a temperatura de síntese influencia a área eletroativa, onde temperaturas superiores a 550 °C reduzem o valor da carga voltamétrica, como foi observado neste estudo (Figura 10 e Tabela 9).

Observa-se uma relação direta entre ganho de massa, carga voltamétrica e fator de morfologia para o LI 2HEAA, isto é, o eletrodo calcinado a 550 °C apresenta os maiores valores para as três propriedades. Já os eletrodos sintetizados a 500 e 600°, apresentaram valores menores, porém proporcionais entre as propriedades citadas.

O eletrodo produzido com o LI 2HEAA e na temperatura de 550°C apresentou um fator de morfologia ($\varphi = 0,81$) próximo ao encontrado por Mello *et al.*, (2017) para um eletrodo comercial de composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7} ($\varphi = 0,94$), o qual já é usado na indústria em processos de oxidação eletroquímica.

5.5- Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 11 mostra os diagramas de Nyquist obtidos para todos os eletrodos sintetizados no potencial de início da RDO de cada eletrodo determinado por voltametria linear (Carvalho e Andrade, 2006).

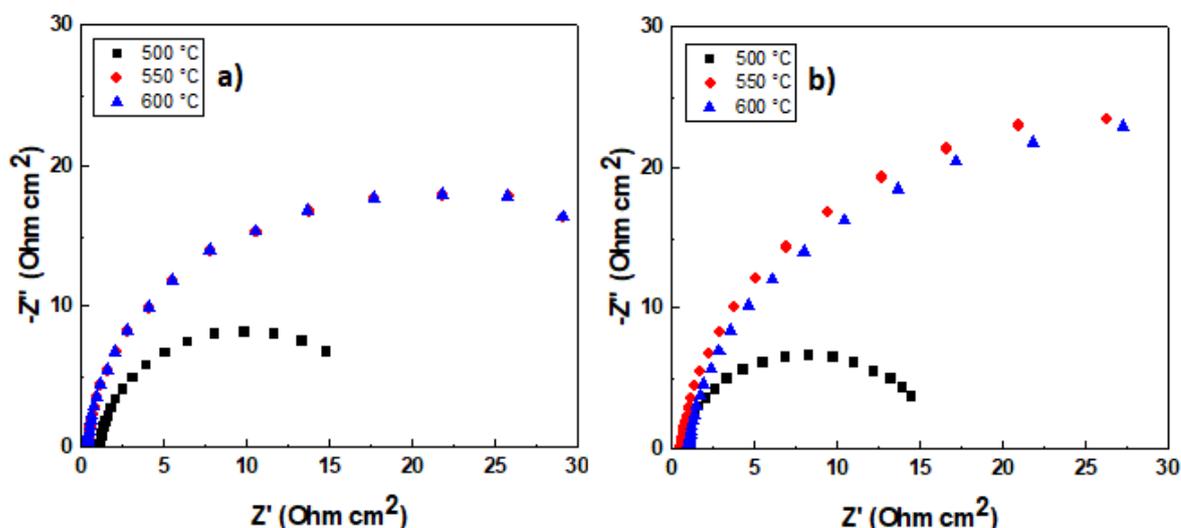


Figura 11- Diagramas de Nyquist obtidos no potencial da RDO em meio H₂SO₄ 0,5M para eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0,8}-(Sb₂O₄)_{0,2} e preparados com: a) O líquido iônico 2HEAA e b) O líquido iônico (HMIM)HSO₄ a 500 (preto), 550 (vermelho) e 600 °C (azul).

Os menores valores de impedância foram observados para os eletrodos sintetizados a 500 °C para ambos líquidos iônicos, já eletrodos preparados em temperaturas maiores apresentaram um arco com maior amplitude, indicando uma maior resistência à transferência de carga através da camada eletroativa (Carvalho e Andrade, 2006).

Este fenômeno também foi observado por Yue *et al.* (2017), que sintetizaram eletrodos de composição Ti/RuO₂-TiO₂ utilizando cinco diferentes temperaturas de calcinação (200, 300, 400, 500 e 600 °C) e perceberam que a resistência à transferência de carga dos eletrodos, reduz gradualmente com o aumento da temperatura de calcinação e atinge o mínimo a 400 °C. No entanto, temperaturas acima de 400 °C provocam um aumento significativo da impedância.

Eletrodos preparados com ambos líquidos iônicos e a 500 °C apresentaram uma amplitude do arco de Nyquist semelhantes. Porém, temperaturas superiores (550 e 600 °C), forneceram um menor valor na amplitude do arco para os eletrodos preparados com o LI 2HEAA, indicando uma menor resistividade à transferência de carga.

5.6- Caracterização Física

A Figura 12 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para os eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2} sintetizados utilizando o LI 2HEAA (a) e o LI HMIM(HSO₄) (b) nas três faixas de temperatura (500, 550 e 600°C).

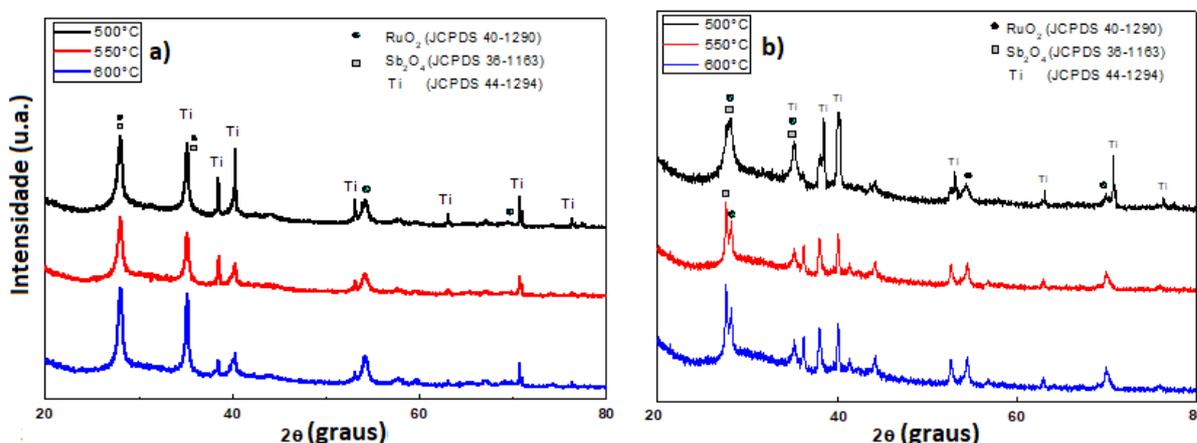


Figura 12- Padrões de difração de raios X de eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2} sintetizados utilizando o LI 2HEAA (a) e o LI HMIM(HSO₄) (b), a 500 (—), 550 (—) e 600 °C (—).

A identificação das fases presentes foi realizada comparando-se os picos obtidos com os padrões existentes no banco de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), confirmando assim que houve a formação dos óxidos metálicos desejados para os eletrodos preparados com ambos LIs em todas as temperaturas de

calcinação. As fases identificadas foram RuO₂ tetragonal (JCPDS 40-1290) e Sb₂O₄ tetragonal (JCPDS 36-1163).

Os resultados obtidos para os eletrodos preparados com o LI (HMIM)HSO₄ foram semelhantes aos eletrodos preparados usando o LI 2HEAA, o que era esperado, já que os óxidos metálicos formados são os mesmos para todos os eletrodos, diferenciando-se apenas na intensidade do pico referente a cada composto identificado.

Adicionalmente, observa-se nos padrões de difração, a presença de picos relacionados ao titânio (JCPDS 44-1294), sendo este referente ao substrato utilizado. A intensidade deste pico está relacionada com a pequena espessura da camada de óxidos depositada, permitindo ainda, uma grande absorção/difração dos raios X pelo substrato de titânio. Eletrodos preparados a 550 °C com ambos LIs apresentaram menores picos referentes ao substrato (Ti), indicando que esta temperatura promoveu um melhor recobrimento.

Observam-se picos nos padrões de difração mais intensos e definidos de RuO₂ (JCPDS 40-1290) e Sb₂O₄ (JCPDS 36-1163) para os eletrodos sintetizados com o LI 2HEAA, indicando maior cristalinidade, e também picos menos intensos referentes ao titânio (JCPDS 44-1294), sugerindo que houve um melhor recobrimento do substrato utilizando este LI.

O uso de líquidos iônicos durante a decomposição térmica favorece a formação dos óxidos metálicos devido a suas elevadas temperaturas de combustão, porém temperaturas superiores a 600 °C podem vir a prejudicar o processo de síntese, já que estas condições promovem a oxidação do titânio, formando uma camada isolante de TiO₂ entre o substrato e a camada de óxidos, que prejudica sua aderência (Vercesi *et al.*, 1991)

As Figuras 13 e 14 exibem as micrografias dos eletrodos de Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2} sintetizados com os LIs 2HEAA e HMIM(HSO₄), calcinados por 1 h a 500 (a), 550 (c) e 600 °C (e) com magnificação de 500x e a 500 (b), 550 (d) e 600 °C (f) com magnificação de 2000x.

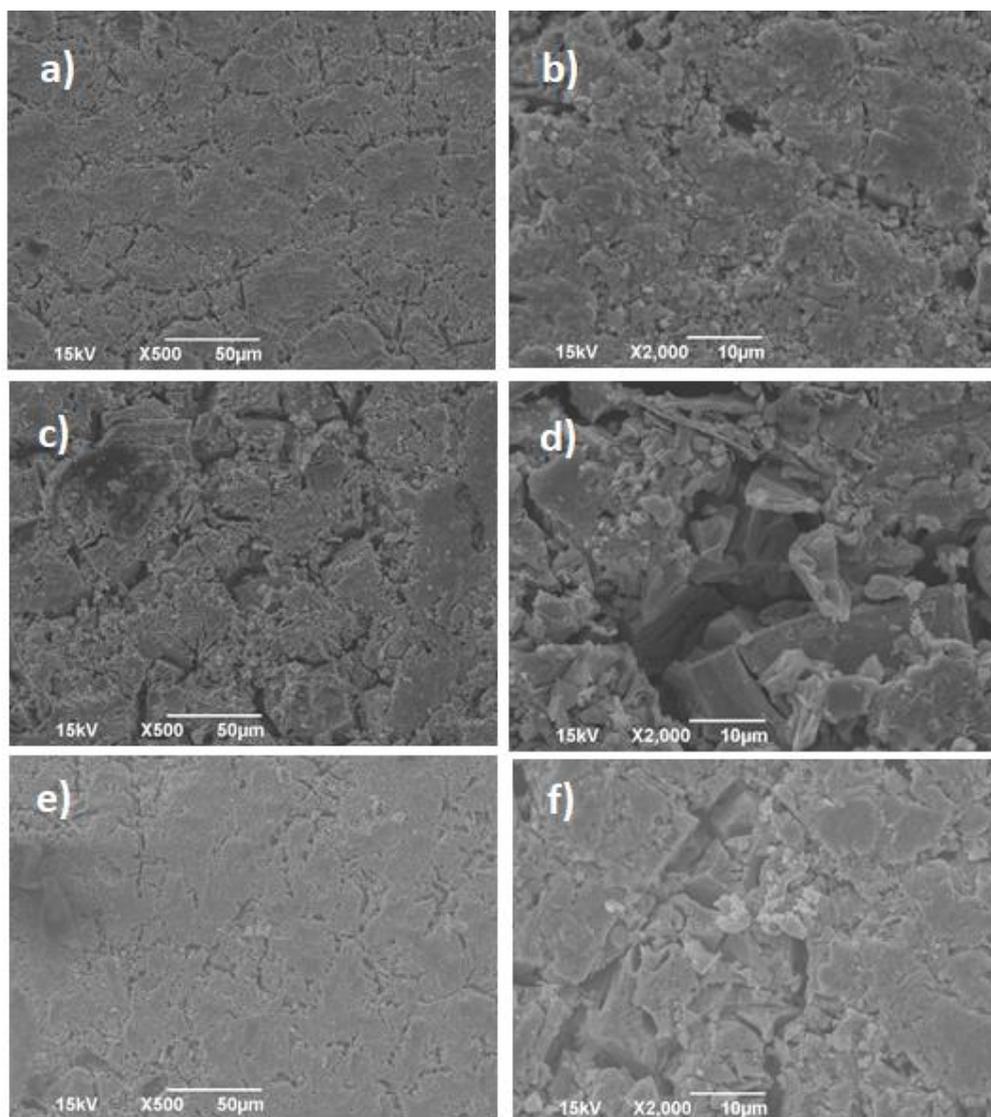


Figura 13- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos sintetizados com o LI 2HEAA e de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}/(\text{Sb}_2\text{O}_4)_{0.5}$ calcinados por 1h a 500 (a), 550 (c) e 600 °C (e), com magnificação de 500x e 500 (b), 550 (d) e 600 °C (f) com magnificação de 2000x.

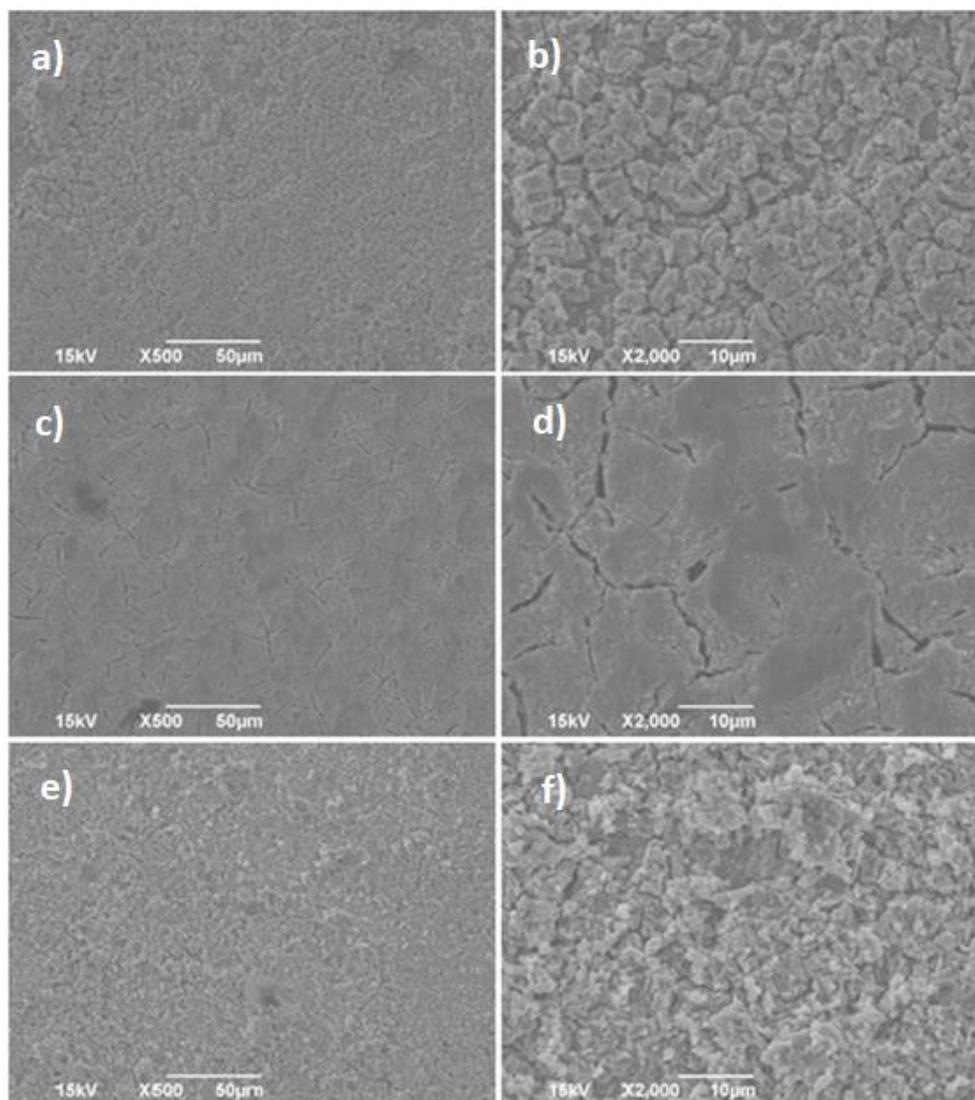


Figura 14- Imagens de microscopia eletrônica de varredura de eletrodos sintetizados com o LI HMIM(HSO₄) e de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.5} calcinados por 1h a 500 (a), 550 (c) e 600 °C (e), com magnificação de 500x e 500 (b), 550 (d) e 600 °C (f) com magnificação de 2000x.

Observando-se as micrografias das Figuras 13 e 14, fica evidente que diferentes temperaturas de calcinação promovem estruturas superficiais distintas para os óxidos formados. Além disso, é possível confirmar que toda a superfície do substrato foi revestida pelos filmes de óxidos, apresentando uma aparência bastante porosa, especialmente o eletrodo preparado a 550 °C com o LI 2HEAA.

Diferentemente de eletrodos preparados por outros métodos de decomposição térmica (Pechini e sol-gel), que apresentam uma estrutura semelhante a um aspecto de “barro rachado”, os filmes sintetizados utilizando o método do líquido iônico apresentaram uma estrutura mais compacta e com fissuras pouco definidas (Santos *et al.*, 2014).

É possível notar uma diferença na estrutura do filme de acordo com o líquido iônico selecionado. As micrografias referentes aos eletrodos sintetizados com o LI 2HEAA demonstram uma morfologia com poros maiores, promovendo uma maior área interna que se correlaciona com uma maior atividade catalítica apresentada pelos eletrodos preparados com este LI (Malpass *et al.*, 2009).

Esta maior atividade catalítica é comprovada nos experimentos de caracterização eletroquímica dos eletrodos sintetizados (Tabela 9), onde os eletrodos preparados com o LI 2HEAA apresentaram maiores valores de carga voltamétrica e área eletroativa.

5.7- Teste de vida acelerado

Figura 15 mostra os testes de tempo de vida obtidos em condições drásticas de eletrólise (500 mA cm^{-2} e H_2SO_4 0,5 M), para os eletrodos preparados utilizando os líquidos iônicos 2HEAA (a) e HMIM(HSO_4) (b).

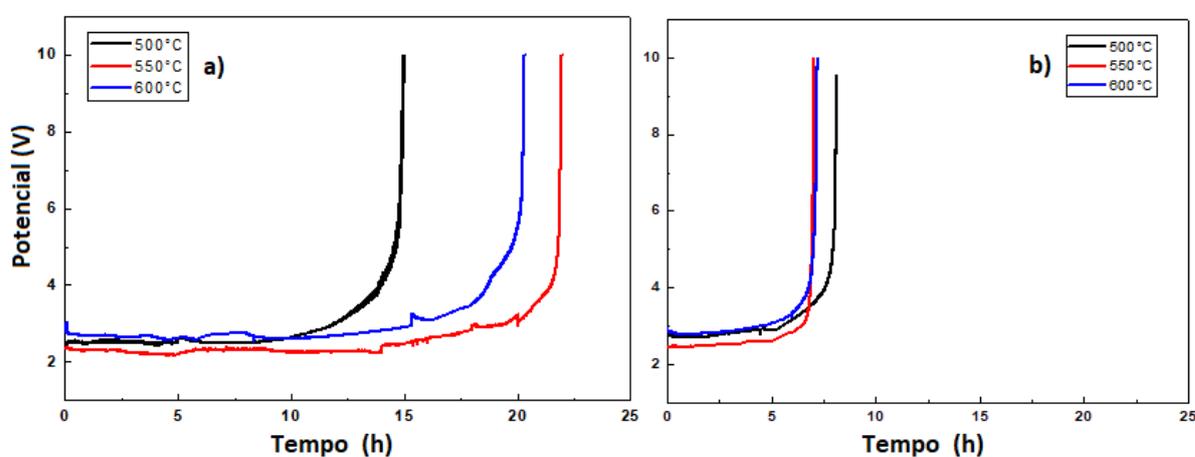


Figura 15- Teste de vida acelerado para os eletrodos preparados utilizando os líquidos iônicos 2HEAA (a) e (HMIM) HSO_4 (b), nas temperaturas de 500 (—), 550 (—) e 600 °C (—) em meio ácido H_2SO_4 0,5 M, aplicando densidade de corrente de 500 mA.cm^{-2} .

O eletrodo sintetizado a 550 °C com o LI 2HEAA apresentou o maior tempo de vida, mantendo seu potencial constante por aproximadamente 22 horas. Já os eletrodos calcinados a 500 e 600°C, também foram capazes de operar em potencial constante, mostrando tempos de vida útil de 15 e 20 horas, respectivamente.

Os eletrodos produzidos com o (HMIM) HSO_4 , apresentaram tempos de vida útil similares, variando entre 6 e 8 horas de operação em condições extremas, porém, estes foram

menos estáveis que os eletrodos sintetizados com o LI 2HEAA. Este fato pode ser devido a uma menor aderência dos óxidos metálicos promovida pelo LI (HMIM)HSO₄, bem como com a menor cristalinidade observada nos resultados de difratometria de raios X.

O aumento abrupto no potencial na etapa final dos testes de tempo de vida indica que a resistividade do eletrodo aumentou, ocasionada pela geração de uma camada de óxidos não condutiva entre o substrato e o revestimento eletrocatalítico. A criação desta camada faz com que os óxidos de rutênio e de antimônio, previamente aderidos via decomposição térmica, se desprendam (Ribeiro *et al.*, 2008).

Desta forma, a desativação do eletrodo foi associada ao desgaste do material eletroativo, sendo possível observar o escurecimento do eletrólito, bem como a presença de precipitado de cor preta, associado ao rutênio. Este mesmo mecanismo de desativação do ânodo foi observado anteriormente por Chen *et al.*, (2012) em eletrodos de composição Ti/Ru_{0.3}Sn_{0.7}O₂.

Outro indício de que houve a desativação através da perda de material eletroativo foi a drástica redução da área voltamétrica para todos os eletrodos, como se observa nos voltamogramas cíclicos realizados após os testes de vida para os eletrodos calcinados a 550 °C (Figura 16).

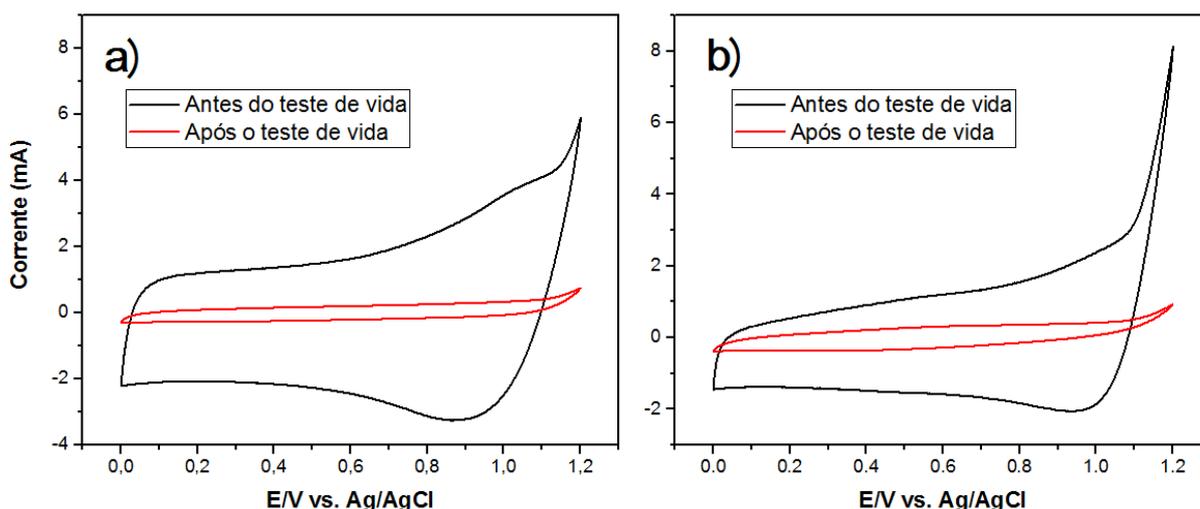


Figura 16- Voltamogramas cíclicos obtidos a 50 mV s⁻¹ em solução de 0,1 mol L⁻¹ Na₂SO₄ dos eletrodos de composição Ti/(RuO₂)_{0.8}-(Sb₂O₄)_{0.2} preparados com: a) LI 2HEAA na temperatura de 550 °C e b) LI (HMIM)HSO₄ na temperatura de 550 °C, antes (—) e após (—) os testes de vida acelerados.

A carga voltamétrica antes e depois do teste de vida acelerado para o eletrodo de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0.2}$ sintetizado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ com o LI 2HEAA foi $97,11\text{ mC}$ e $8,73\text{ mC}$, respectivamente (redução de 91%). Similarmente, para os eletrodos sintetizados a $550\text{ }^\circ\text{C}$ com o LI $(\text{HMIM})\text{HSO}_4$, o valor da carga passou de $66,22\text{ mC}$ para $10,44\text{ mC}$, resultando em uma redução de 85% .

5.8- Eletrólise

A remoção da concentração do corante Reactive Yellow 186 observada por espectroscopia UV-Vis após a aplicação de 10 mA cm^{-2} por 120 minutos, utilizando os eletrodos sintetizados com os LIs 2HEAA (a) e $\text{HMIM}(\text{HSO}_4)$ (b), pode ser observada na Figura 17.

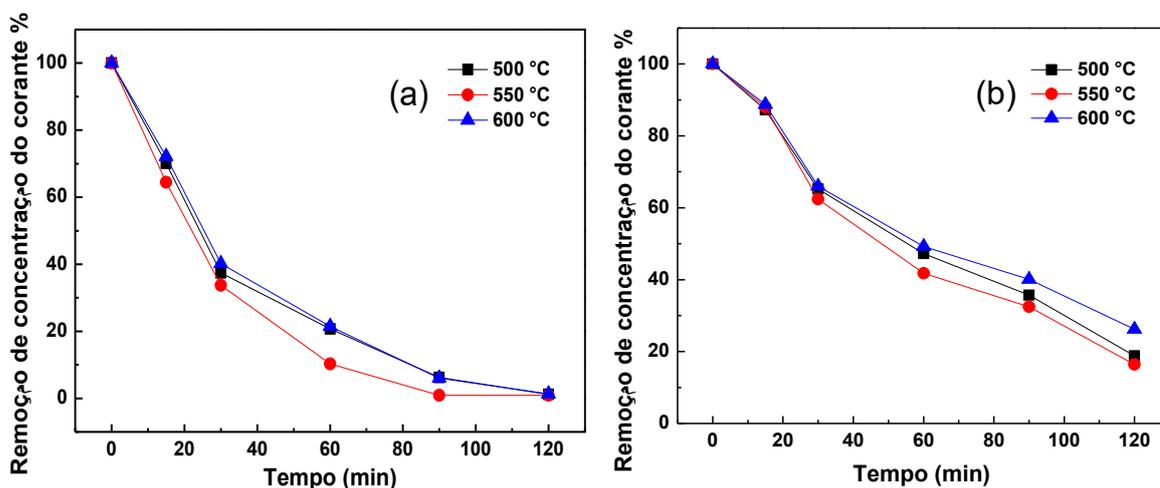


Figura 17- Análise da remoção de cor *Reactive Yellow 186* por espectroscopia de UV/Vis, aplicando uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} em eletrólito $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{ }0,1\text{M} + 10\text{ mM NaCl}$, com eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_4)_{0.2}$ preparados com o LI 2HEAA (a) e o LI $\text{HMIM}(\text{HSO}_4)$ (b), a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (—), $550\text{ }^\circ\text{C}$ (—) e $600\text{ }^\circ\text{C}$ (—).

Todos os eletrodos preparados utilizando ambos líquidos iônicos e nas três temperaturas removeram a cor da solução eletrolisada. Os eletrodos preparados utilizando o LI 2HEAA foram capazes de remover 100% a cor em 120 minutos de degradação. Já os eletrodos preparados utilizando o LI $\text{HMIM}(\text{HSO}_4)$ foram capazes de remover $81,2$; $83,6$; e $74,0\%$ (500 , 550 e $600\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente) a cor para o mesmo tempo de reação.

A maior eficiência dos eletrodos preparados com o LI 2HEAA está relacionada com a sua maior capacidade de transferir carga e com a sua morfologia mais porosa, promovendo

uma maior área para as reações de oxirredução (Forti *et al.*, 2001). Essas características foram comprovadas nos experimentos de voltametria cíclica, fator de morfologia e MEV.

Possivelmente, caso o tempo de degradação fosse estendido, os eletrodos sintetizados com o LI HMIM(HSO₄) também atingiriam uma remoção de 100%. Adicionalmente, uma comparação da remoção de cor do eletrodo mais eficiente entre ambos LIs (550 °C) pode ser visualizada na Figura 18, onde observa-se que quanto utilizado na eletrólise o eletrodo produzido com o LI 2HEAA este foi capaz de remover 90,73% da cor em apenas 60 minutos, enquanto que o eletrodo produzido com o LI HMIM(HSO₄) removeu 83,67% em 120 minutos.

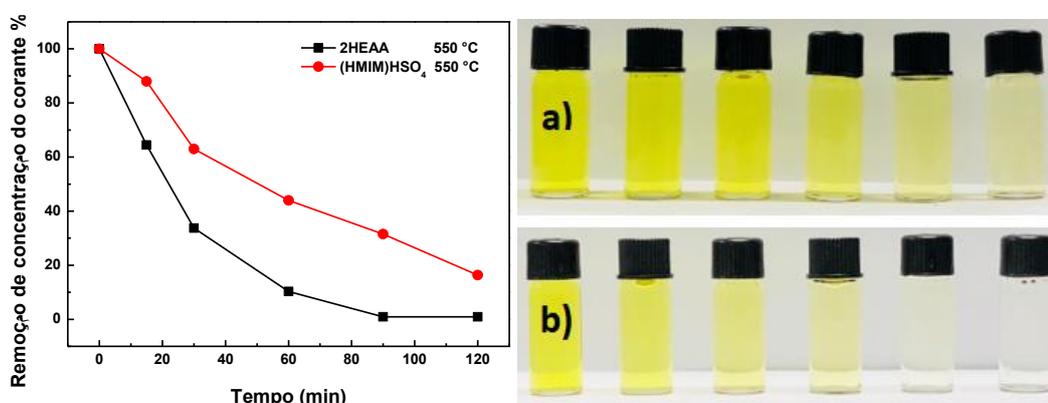


Figura 18- Comparação entre a remoção de cor para os eletrodos sintetizados a 550 °C com os líquidos iônicos 2HEAA (a)(—) e HMIM(HSO₄) (b)(—).

Uma pequena quantidade de NaCl (10 mmol L⁻¹) foi adicionada ao eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, buscando uma maior eficiência durante a degradação do *Reactive Yellow 186*. A presença de íons de cloro promove não apenas a quebra dos grupos funcionais do composto orgânico, mas também uma maior taxa de mineralização devido à formação de radicais cloro em solução. Pequenas quantidades de NaCl em solução levam a uma melhoria na eficiência, no entanto, sabe-se que, com o aumento da concentração desse sal, esse efeito é reduzido (Montanaro e Petrucci, 2009).

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, foi avaliada a influência do tipo de líquido iônico e da temperatura de calcinação (500, 550 e 600 °C) na síntese de eletrodos de composição $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}-(\text{Sb}_2\text{O}_4)_{0,2}$. A temperatura de calcinação e o tipo de líquido iônico afetaram claramente as propriedades físicas e eletroquímicas dos eletrodos sintetizados. O revestimento da superfície do substrato para os eletrodos preparados usando temperaturas mais altas (600 °C) foi ineficaz. Em geral, os eletrodos calcinados a 550 °C usando ambos LIs mostraram propriedades melhoradas em todas as análises de caracterização física e eletroquímica. Os eletrodos sintetizados utilizando o LI 2HEAA apresentaram melhores propriedades eletroquímicas (carga, morfologia e impedância) em relação aos eletrodos sintetizados utilizando o LI (HMIM)HSO₄, assim como maior estabilidade eletroquímica. Além disso, os eletrodos fabricados com o uso do LI 2HEAA foram mais efetivos na remoção do corante modelo estudado. Apenas três etapas de tratamento térmico foram suficientes para produzir os eletrodos utilizando o LI 2HEAA como solvente, enquanto aqueles preparados com (HMIM)HSO₄ necessitaram de nove etapas, exigindo maior tempo de preparo e conseqüentemente maior custo de produção. Este fato está intimamente relacionado à maior viscosidade do LI 2HEAA, dez vezes maior que a do (HMIM)HSO₄, que proporciona maior transferência de massa nas etapas de produção. Líquidos iônicos viscosos são, portanto, bastante promissores para serem aplicados como solventes no processo de produção de eletrodos ADEs por meio de métodos de decomposição térmica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHRENS, S., PERITZ, A., STRASSNER, T., Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs): The Next Generation of Ionic Liquids, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, p. 7908-7910, 2009
- ALVARÉZ, V. H., MATTEDI, S., HIMARTIN-PASTOR, M., AZNAR, M., IGLESIAS, M. Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion, *Fluid Phase Equilibria*, vol. 299, p. 42-50, 2010.
- ALVARÉZ, V.H., MATTEDI, S., HIMARTIN-PASTOR, M., AZNAR, M., IGLESIAS, M., Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate + (water, methanol, or ethanol)}, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol 43, p. 997-1010, 2011
- AN, H., LI, Q., TAO, D., CUI, H., XU, X., DING, L., SUN, L., ZHAI, J., The synthesis and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes: the influence of morphology caused by different electrochemical deposition time, *Applied Surface Science*, vol. 258, p. 218-224, 2011
- ANDANSON, J., BORDES, E., DEVÉMY, J., LEROUX, F., AGILIO, A., PÁDUA, H., GOMES, M.F.G., Understanding the role of co-solvents in the dissolution of cellulose in ionic liquids, *Green Chemistry*, vol. 5, p. 2528-2538, 2014
- ANDRADE, L. S., ROCHA-FILHO, R., C., BOCCHI, N., BIAGGIO, S., R., Study of the effect of precursor salts on the electrocatalytic properties of Ti-SnO₂/Sb electrodes prepared by thermal decomposition, *Química Nova*, vol. 27, 2004
- AQUINO, J.M., ROCHA-FILHO, R.C., SAÉZ, C., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A., High efficiencies in the electrochemical oxidation of an anthraquinonic dye with conductive-diamond anodes, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, p. 8842-8450, 2014
- ARAÑA, J., ZERBANI, D., MELIÁN, J. H., SOUSA, D. G., DÍAZ, O. G., RODRÍGUEZ, J. D. Effect of additives in photocatalytic degradation of commercial azo dye Lanaset Sun Yellow 180. *Photochemical e Photobiological Sciences*, vol. 12, p. 703-708, 2013
- ARAPOGLOU, A., VLYSSIDES, A., ISRAILIDES, C., ZORPAS, A., Detoxification of methylparathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 98, p. 191-199, 2003

- ARAUJO, A., PANOSSIAN, Z., LOURENÇO, Z., Cathodic protection for concrete structures, *Journal of IBRACON de Estruturas e Materiais*, vol. 6, p. 178-193, 2013
- ARAÚJO, D.T., GOMES, M.A., SILVA, R.S., ALMEIRA, C.C., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., EGUILUZ, K.I.B, SALAZAR-BANDA, G.R., Ternary dimensionally stable anodes composed of RuO₂ and IrO₂ with CeO₂, SnO₂, or Sb₂O₃ for efficient naphthalene and benzene electrochemical removal, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 47, p. 547-561, 2017
- BARNHILL, W.C., QU, J., LUO, H., MEYER, H.M, MA, C., CHI, M., PAPKE, B.L., Phosphonium-Organophosphate Ionic Liquids as Lubricant Additives: Effects of Cation Structure on Physicochemical and Tribological Characteristics, *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 24, p. 22585-22593, 2014
- BARRETO, J.P.P.B, SANTOS, E.V.S., OLIVEIRA, M.N., SILVA, D.R.S., SOUZA, J.F.S., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., Electrochemical mediated oxidation of phenol using Ti/IrO₂ and Ti/Pt-SnO₂-Sb₂O₅ electrodes, *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 4, p. 259-270, 2014
- BLOMGREN, G. E., JONES, S. D.; In *Proceedings of the 7th International Symposium on Biotechnology*, vol. 68, p. 351-356, 1997
- BONHÔTE, P., DIAS, A., PAPAGEORGIU, N., KALYANASUNDARAM, K., GRÄTZEL, M., Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts, *Inorganic Chemistry*, vol. 35, p. 1168-1178, 1996
- BRILLAS, E., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 166-167, p. 603-643, 2015
- BRUGUERA-CASAMADA, C., SIRÉS, IGNASI, BRILLAS, E., ARAUJO, R.M., Effect of electrogenerated hydroxyl radicals, active chlorine and organic matter on the electrochemical inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using BDD and dimensionally stable anodes, *Separation and Purification Technology*, vol. 178, p. 224-231, 2017
- CARNEIRO, J.F., SILVA, J.R., ROCHA, R.S., RIBEIRO, J., LANZA, M.R.V., Morphological and Electrochemical Characterization of Ti/M_xTi_ySn₂O₂ (M = Ir or Ru) electrodes prepared by the polymeric precursor method, *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 6, p. 364-378, 2016
- CARVALHO, L.A., ANDRADE, A.R., Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, *Química Nova*, vol. 29, p. 796-804, 2006

- CHEN, C., SU, A., YEH, C., YU, J., LU, Y., JUNG, G., Electrochemical generation of ozone: comparison of IrO₂ series with Pt/SnO₂ anode support in solid membrane cell, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 1, p. 3351-3363, 2016
- CHEN, R., TRIEU, V., ZERADJANIN, A.R., NATTER, H., TESCHNER, D., KINTRUP, J., BULAN, A., SCHUHMANN, W., HEMPELMANN, R., Microstructural impact of anodic coatings on the electrochemical chlorine evolution reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, p. 7392-7399, 2012
- CLEVELAND, V., BINGHAM, J., KAN, E., Heterogeneous Fenton degradation of bisphenol A by carbon nanotube-supported Fe₃O₄, *Separation and Purification Technology*, vol. 133, p. 388-395, 2014
- COMNINELLIS CH, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica Acta*, vol. 39, p. 1857-1862, 1994
- COMNINELLIS, CH, PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 21, p. 703-708, 1991
- CORREA-LOZANO, B., COMNINELLIS, CH., DE BATTISTI, A., Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, p. 970-974, 1997
- 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
- CRANDALL, R.S., FAUGHNAM, B.W., Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages, *Applied Physics Letters*, vol 28, p. 95-97, 1976
- DA SILVA, L.M., DE FARIA, L.A., BOODTS, J.F.C., Determination of the morphology factor of oxide layers, *Electrochimica Acta*, vol. 47, p. 395-403, 2001
- DING, H., FENG, Y., LIU, J., Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition, *Materials Letters*, vol. 61, p. 4920–4923, 2007
- DUAN, X., MA, F., YUAN, Z., CHANG, L., JIN, X., Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 44, p. 95-102, 2013
- DUBAL, D.P., GUND, G.S., HOLZE, R., JADHAV, H., LOKHANDE, H.S., PARK, C.J., Solution-based binder-free synthetic approach of RuO₂ thin films for all solid state supercapacitors, *Electrochim Acta*, vol. 103, p. 103–109, 2013
- DUPEYRON, S.; ASTRUC, M.; MARBACH, M., Analytical Aspects of Phenolic Compounds, *Analysis*, vol. 23, p. 474–476, 1995.

- DUPONT, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids, *Journal of Brazilian Chemical Society*, vol. 15, p. 341-350, 2004
- EL-GHENYMY, A., RODRÍGUEZ, R.M., BRILLAS, E., OTURAN, N., OTURAN, M.A., Electro-Fenton degradation of the antibiotic sulfanilamide with Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells. Kinetics, reaction intermediates, and toxicity assessment, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, p. 8368-8378, 2014
- FEDEROV, A. Y., SINGIRTSEV, I. N., VOLCHENKO, E. V., SHUB, G. M.. Microbial treatment of wastewaters containing cumene hydroperoxide, *Applied Biochemistry and Microbiology*, vol. 34, p. 232-236, 1998
- FENG Y., CUIA Y., LOGANB B., LIUA Z., Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol, *Chemosphere*, vol. 70, p. 1629-1636, 2008
- FENG, G., JIANG, X., QIAO, R., KORNY SHEV, A.A., Water in Ionic Liquids at Electrified Interfaces: The Anatomy of Electrosorption, *ACS Nano*, vol 11, p. 11685–11694, 2014
- FERNÁNDEZ, J., GENNERO DE CHIALVO, M. & CHIALVO, Preparation and electrochemical characterization of Ti/Ru_xMn_{1-x}O₂ electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, p. 513-520, 2002
- FORTI, J.C., OLIVI, P., ANDRADE, A.R., Characterisation of DSA®-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor, *Electrochimica Acta*, vol. 47, p. 913-920, 2001
- FREEMANTLE, M, Green 'designer solvents' find additional effective uses, now for enzyme catalysis and in classic organic syntheses, *Chemical & Engineering News*, vol. 79, p. 21-25, 2001
- FUKAYA, Y., OHNO, H., Hydrophobic and polar ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, p. 4066-4072, 2013
- FUKUNAGA, M. T., Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise FotoAssistida. 2003. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003
- GARBELLINI GS, SALAZAR-BANDA GR, AVACA LA., Effects of ultrasound on the degradation of pentachlorophenol by boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta*, vol. 28, p. 405–415, 2010
- GATTRELL, M., KIRK, D.W., The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 68, p. 997-1003, 1990

- GEBBIE, M.A., VALTINER, M., BANGUY, X., FOX, E.T., HENDERSON, W.A., ISRAELACHVILI, Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions, *National Academy of Sciences*, vol. 110, p. 9674-9679, 2013
- GELFOND, N.V., MOROZOVA, N.B., IGUMENOV, I.K., FILATOV, E.S., GROMILOV, S.A., SHUBIN, Y.V., DANILOVICH, V.S., Structure of Ir and Ir-Al₂O₃ coatings obtained by chemical vapor deposition in the presence of oxygen, *Journal of Structural Chemistry*, vol. 51, p. 82-91, 2010
- GHANDI, K., A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 4, p. 44-53, 2014
- GILLES, V., SOARES, T.F., DE ANDRADE, A.R., RIBEIRO, J., Estudos eletroquímicos da oxidação do poluente orgânico persistente 4-clorofenol, *Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas*, vol. 8, 2014
- GIRALDO, A.L., ERAZO-ERAZO, E.D., FLÓREZ-ACOSTA, O.A, SERNA-GALVIS, E.A., TORRES-PALM, R.A., Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO₂ anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components, *Chemical Engineering Journal*, vol. 279, p. 103-114, 2015
- GONÇALVES, I.C., SANTOS, W.T.P., FRANCO, D.V., DA SILVA, L.M., Fabrication and characterization of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ and study of oxygen evolution from the electrolysis of electrolyte-free water in a solid polymer electrolyte filter-press cell: Possibilities for the combustion of organic pollutants, *Electrochimica Acta*, vol. 121, p. 1-14, 2014
- GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J., LUQUE, S., ÁLVAREZ, J. R. AND COCA, J., Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fiber contactors, *J. Memb. Sci.*, vol. 213, p. 181-193, 2003
- GONZÁLEZ-MUÑOZ, M.J, LUQUE, S., ÁLVAREZ, J.R, COCA, J., Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *Journal of Membrane Science*, vol. 213, p. 181-193, 2003
- GOYAL, A., SRIVASTAVA, V.C., Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode, *Chemical Engineering Journal*, vol. 325, p. 289-299, 2017
- GREAVES, T.L., DRUMMOND, C.J., Protic Ionic Liquids: Properties and Applications, *Chemical Reviews*, vol. 108, p. 206-237, 2008
- GUERRA, R, Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents, *Chemosphere*, vol. 44, p. 1737, 2001

- HAIPOUR, R.A, AEIB, B. R., RUOHOA, A.E., A mild and efficient method for preparation of azides from alcohols using acidic ionic liquid [H-NMP]HSO₄, *Tetrahedron Letters*, vol. 50, p. 708-711, 2008
- HAN, D., ROW, K.H., Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology, *Molecules*, vol. 15, p. 2405-2426, 2010
- HITZ C., LASIA A., Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 500, p. 213-222, 2001
- HU, Y., JIN, J., WU, P., ZHANG, H., CAI, C., Graphene–gold nanostructure composites fabricated by electrodeposition and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction and glucose oxidation, *Electrochimica Acta*, vol. 56, p. 491-500, 2010
- HURWITZ, G., PORNWONGTHONG, P., MAHENDRA, S., HOEK, E.M.V., Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation, *Chemical Engineering Journal*, vol. 240, p. 235-243, 2014
- IGLESIAS, M., OLIVEIRA, E.N., FERREIRA, C.M., GUERRA, I.R., SERRA, J.S., MATTEDI, S. Viscosities of protic ionic liquids: 2-hydroxy ethylammonium formate, 2-hydroxy ethylammonium acetate and 2-hydroxy diethylammonium acetate, 24th ESAT, European symposium on applied thermodynamics, Santiago de Compostela, Spain, 2009
- JARA, C. C., SALAZAR-BANDA, G. R., ARRATIA, R. S., CAMPINO, J. S., AGUILERA, Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent, *Chemical Engineering Journal*, vol. 171, p. 1253-1262, 2011
- JEONG, H., JIN, M., RA, E.J., SHEEM, K.Y, HAN, G.H., AREPALLI, S., LEE, Y.H., Enhanced Electric Double Layer Capacitance of Graphite Oxide Intercalated by Poly(sodium 4-styrenesulfonate) with High Cycle Stability, *ACS Nano*, vol. 4, p.1162-1166, 2010
- KARLSSON, R.K.B., CORNELL, A., Selectivity between oxygen and chlorine evolution in the chlor-alkali and chlorate processes, *Chemical Reviews*, vol. 116, p. 2982-3028, 2016
- KENNEDY J.F., LIA, W.Y., JINB A.X.,LIUA, C.F., SUNA, C.F, R.C., R.C., ZHANGA, A.P., Homogeneous modification of cellulose with succinic anhydride in ionic liquid using 4-dimethylaminopyridine as a catalyst, *Carbohydrate Polymers*, vol. 78, p. 389-395, 2009
- KHALEEL, A., AL-ZUHAIR, S., AL-MAMARY, S., PARVIN, M., KHAN, A.H., Structural, Textural, and Catalytic Properties of Ti(IV)-Fe(III) Mixed Oxides Prepared by a Modified Sol-Gel Route, *Chemistry Select*, vol. 2, p. 791-799, 2017
- KRASTANOV, A., ALEXIEVA, Z., YEMENDZHIEV, H., Microbial degradation of phenol and phenolic derivatives, *Engineering in life Sciences*, vol. 14, p. 76-87, 2013

- KUNZ, W.; HACKL, K., The hype with ionic liquids as solvents, *Chemical Physics Letters*, vol. 661, p. 6-12, 2016
- LABIADH, L., BARBUCCI, A., CERISOLA, G., GADRI, A., AMMAR, A., PANIZZA, M., Role of anode material on the electrochemical oxidation of methyl Orange, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 10, p. 3177-3183, 2015
- LEE, Y., ZHANG, X., ZHANG, W., CHANG, M., LIN, C., CHANG, K., YU, Y., WANG, J.T., CHANG, C., LI, L., LIN, T., Synthesis of Large-Area MOS_2 Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition, *Advanced Materials*, vol. 24, p. 2320-2325, 2012
- LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa, *Química Nova*, vol. 26, p. 123-129, 2003.
- LI, J., The effect of ruthenium content on the service lifetime of $\text{Ti/RuO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ DSA for oxygen evolution, *Hkust Scholarly Publications*, p. 1-109, 2016
- LI, J., YANG, L., LI, F., XUE, WEI., WANG, Y., Hydration of cyclohexene to cyclohexanol over SO_3H -functionalized imidazole ionic liquids, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 114, p. 173-183, 2015
- LI, M., FENG, C., Electrochemical degradation of phenol using electrodes of $\text{Ti/RuO}_2\text{-Pt}$ and $\text{Ti/IrO}_2\text{-Pt}$, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, p. 455-462, 2009
- LI, T., JOSHIA, M.D., RONNING, D.R., ANDERSON, J.L., Ionic liquids as solvents for in situ dispersive liquid-liquid microextraction of DNA, *Journal of Chromatography*, vol. 1272, p. 8-14, 2013
- LIU, Y., LIU, H., MA, J., LI, J., Preparation and electrochemical properties of Ce-Ru-SnO_2 ternary oxide anode and electrochemical oxidation of nitrophenols, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 213-214, p. 222-229, 2012
- LUNA, A.J., NASCIMENTO, C.A.I, FOLETTO, E.L., MORAES, J.E.F., CHIAVONE-FILHO, O., Photo-Fenton degradation of phenol, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol mixture in saline solution using a falling-film solar reactor, *Environmental Technology*, vol. 3, p. 364-371, 2013.
- MABBOTT, G.A., An introduction to cyclic voltammetry, *Journal of Chemical Education*, vol. 60, p. 697, 1983.
- MALPASS, G.R.P, MIWA, D.W., MACHADO, S.A.S., MOTHEO, A.J., Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 156, p. 170-177, 2008

- MALPASS, G.R.P, MIWA, D.W., MIWA, A.C.P., MACHADO, S.A.S., MOTHEO, A.J., Study of photo-assisted electrochemical degradation of carbaryl at dimensionally stable anodes (DSA®), *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, p. 224-229, 2009
- MARTELLI, G.N., ORNELAS, R., FAITA, G., Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities, *Electrochimica Acta*, vol. 39, p. 1551-1558, 1994
- MARTINS, V.L., NICOLAU, B.G., URAHATA, S.M., RIBEIRO, M.C.C., TORRESI, R.M., Influence of the Water Content on the Structure and Physicochemical Properties of an Ionic Liquid and Its Li⁺ Mixture, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 117, p. 8782-8792, 2013
- MATON, C., DE VOSA, N., STEVENS, C.V., Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, p. 5963-5977, 2013
- MATTHEWS, R.P., WELTONA, T., HUNT, P.A., Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, p. 3238-3253, 2014
- MELLO, R., SANTOS, L.H.E., PUPO, M.M.S., EGUILUZ, K.I.B, SALAZAR-BANDA, G.R., MOTHEO, A.J., Alachlor removal performance of Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anodes prepared from ionic liquid solution, *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 21, p. 1-10, 2017
- MISHRA, V.S, KUMAR, V., MOHAJARI, V., JOSHI, J. T. B., Wet Air Oxidation, *Industrial Engineering Chemical Research*, vol. 34, p. 2-48, 1995
- MOREIRA, F.C., GARCIA-SEGURA, S., VOLAR, V.J.P., BOAVENTURA, R.A.R., BRILLAS, E., Decolorization and mineralization of sunset yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 143, p. 877-890, 2015
- MOUSSET, E.,FRUNZO, L., ESPOSITO, G., HULLEBUSCH, E.D., OTURANA, N., OTARUNA, M.A., A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, p. 189-198, 2016
- OCHIAI T., IIZUKA Y., NAKATA K., MURAKAMI T., TRYK A. D., FUJISHIMA A., KOIDE Y, MORITO Y., Efficient electrochemical decomposition of perfluorocarboxylic acids by the use of a boron-doped diamond electrode, *Diamond and Related Materials*, vol. 20, p. 64-67, 2011
- OLIVEIRA-SOUSA, A., DA SILVA, M.A.S., MACHADO, S.A.S., AVACA, L.A., LIMA-NETO, P., Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti:IrO₂-coated electrodes, *Electrochimica Acta*, vol. 45, p. 4467-4473, 2000

- OSTONEN, A., OJALA, L.S., UUSI-KYYNY, P., PENTTILÄ, A., ALOPAEUS, VI., A comprehensive study of CO₂ solubility in aqueous 2-HEAA and MEA + 2-HEAA solutions – Measurements and modeling, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 42, p. 296-306, 2015
- PANIZZA, M., CERISOLA, G., Applicability of electrochemical methods to carwash wastewaters for reuse. Part 1. Anodic oxidation with diamond and lead dioxide anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 638, p. 28-32, 2010
- PARIDA, K. M., PRADHAN, A. C., Fe/meso-Al₂O₃: An efficient photo-Fenton catalyst for the adsorptive-degradation of phenol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 49, p. 8310-8318, 2010
- PARRA, R., RODRÍGUEZ-PÁEZ, J.E., VARELA, J.A., CASTRO, M.S., The influence of the synthesis route on the final properties of SnO₂-based varistors, *Ceramics International*, vol. 34, p. 563-571, 2008
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. *Holos*, vol. 5, p. 98–106, 2013.
- PÉREZ, T., LÓPEZ, R.L., NAVA, J.L., LÁZARO, I., VELASCO, G., CRUZ, R., RODRÍGUEZ, I., Electrochemical oxidation of cyanide on 3D Ti–RuO₂ anode using a filter-press electrolyzer, *Chemosphere*, vol. 177, p 1-6, 2017
- PERIC, B., SIERRA, J., MARTÍ, E., CRUAÑAS, R., GARAU, M.A., ARNING, J., BOTTIN-WEBER, U., STOLTE, S., (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 261, p. 99-105, 2013
- PERIC, B., SIERRA, J., MARTÍ, E., CRUAÑAS, R., GARAU, Quantitative structure–activity relationship (QSAR) prediction of (eco)toxicity of short aliphatic protic ionic liquids, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 115, p. 257-262, 2015
- PHALTANE, S.A., VANALAKAR, S.A, BHAT, T.S, PATIL, P.S., SARTALE, S.D., KADAM, L.D., Photocatalytic degradation of methylene blue by hydrothermally synthesized CZTS nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 256, p. 1-6, 2017
- PLECHKOVAA, N.P., SEDDON, K.R., Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chemical Society Reviews*, vol. 37, p. 123-150, 2007
- PROFETI, D., SERVAT, K., HAHN, F., KOKOH, K.B, OLIVI, P., Eletrocatalytic oxidation of ethanol on Sn(1-x)Ir(x)O₂ electrodes in acid medium, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 38, p. 837-843, 2008.
- RAJESHWAR K., IBANEZ G., SWAIN M., Electrochemistry and the environment, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 24, p. 1077-1091, 1994

- REISFELD, R., SCHIMIDT, H., Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol–Gel Glasses, Structure and Bonding, vol. 77, p. 207-256, 1992
- RIBEIRO, B.D., SANTOS, A.G., MARRUCHO, I.M., Biocatalysis in Ionic Liquids, White Biotechnology for Sustainable Chemistry, Capítulo 6, 2015.
- RIBEIRO, J., MOATS, M.S., ANDRADE, R.A., Morphological and electrochemical investigation of RuO₂–Ta₂O₅ oxide films prepared by the Pechini–Adams method, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 38, p. 767-775, 2008
- ROCHA, J.H.B. Tecnologia eletroquímica como tratamento alternativo de efluentes derivados da indústria textil e petroquímica. Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2014.
- ROSANTE, C.A.; MATTOS-COSTA, F.I.; AVACA, L.A. Oxidação eletroquímica de fenol em eletrodos de Ru_{0,3}Ti_(0,7-x)Sn_xO₂/Ti derivados de sol-gel, XIII SIBAE, 1998.
- SAKKA, S., YOKO, T., Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol–Gel Glasses, Springer, p. 89, 1992.
- SALIMI, A., KAMALEDDIN, A., KAYATIYAN, G.R., Preparation and electrocatalytic properties of a nickel pentacyanonitrosylferrate modified carbon composite electrode by two-step Sol-gel technique: improvement of the catalytic activity. Electrochimica Acta, vol. 49, p. 413-422, 2004
- SANTANA, M.H.P., DA SILVA, L.M., FREITAS, A.C., BOODTS, J.F.C., FERNANDES, K.C., DE FARIA, L.A., Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122, Journal of Hazardous Materials, vol. 164, p. 10-17, 2009
- SANTOS, I.D.S., GABRIEL, S.B., AFONSO, J.C., DUTRA, A.J.B.D., Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb electrode by Pechini's method for phenol oxidation, Mat. Res, vol. 14, p. 408-416, 2011
- SANTOS, T.E.S., SILVA, R.S., JARA, C.C., EGUILUZ, K.I.B., SALAZAR-BANDA, G.R., The influence of the synthesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl, Materials Chemistry and Physics, vol. 148, p 39-47, 2014
- SANTOS, T.E.S., SILVA, S.R., EGUILUZ, K.I.B., SALAZAR-BANDA, G.R., Development of Ti/(RuO₂)_{0,8}(MO₂)_{0,2} (M^{1/4}Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method, Materials Letters, vol. 146, p 4-8, 2015
- SANTOS, T.E.S., SILVA, S.R., MENSES, C.T., EGUILUZ, K.I.B., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., SALAZAR-BANDA, G.R., Unexpected enhancement of electrocatalytic nature of

- Ti/(RuO₂)_x–(Sb₂O₅)_y anodes prepared by the ionic liquid-thermal decomposition method, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, p. 3182-3187, 2016
- SAVALL, A., *Electrochemical Treatment of Industrial Organic Effluents*, *Chimia*, vol. 49, p. 23-27, 1995.
- SEDDON, K.R., *Ionic liquids for clean technology*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 68, p. 351-356, 1997
- SHAO, D., YAN, W., LI, X., YANG, H., XU, H., A Highly Stable Ti/TiH_x/Sb–SnO₂ Anode: Preparation, Characterization and Application, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, p. 3898-3907, 2014
- SHELDON, R.A., *Fundamentals of Green Chemistry: Efficiency in Reaction Design*, *Chemical Society Reviews*, vol. 41, p. 1437-1451, 2012
- SIERRA, J., MARTÍ, E., OLMOS-GONZÁLES, INGLESIAS, R., CRUAÑAS, R., GARAU, M.A., Effect of new ammonium based ionic liquids on soil microbial activity., 5th Society of Environmental Toxicology and Chemistry World Congress, Australia, p. 3-7, 2008
- SILVA, L.S.R., LÓPEZ-SUÁREZ, F.E., PEREZ-CADENAS, M., SANTOS, S.F., DA COSTA, L.P., EGUILUZ, K.I.B., SALAZAR-BANDA, G.R., Synthesis and characterization of highly active Pb_x@Pt_y/C core-shell nanoparticles toward glycerol electrooxidation, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 198, p. 38-48, 2016
- SIN, J., LAMA, S., SATOSHI, I., LEE, K., MORAMED, A.R., Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148-149, p. 258-268, 2014
- SINGIRTSEV, I. N., VOLCHENKO, E. V., KORZHENEVICH, V. I., GUMENYUK, A. P., FEDOROV, A. YU., Microbial degradation of components of sewage from phenol production facilities., *Applied Biochemistry and Microbiology*, vol. 36, p. 150-159, 2000
- SMIGLAK, M., PRINGLE, J.M., LU, X., HAN, L., ZHANG, S., GAO, MACFARLANE, H.D.R, ROGERS, R.D., *Ionic liquids for energy, materials, and medicine*, *Chemical Communications Home*, vol. 50, p. 9228-9250, 2014
- SONI, B.D., PATEL, U.D., AGRAWAL, A., RUPARELIA, J.P., Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and continuous operation, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 17, p. 11-21, 2017
- SONWANE, G., MAHAJAN, V., Effective degradation and mineralization of real textile effluent by sonolysis, photocatalysis, and sonophotocatalysis using ZnO nano catalyst, *Nanochemistry Research*, vol. 1, p. 258-263, 2016

- SOPAJ, F., RODRIGO, M.A., OTURANA, N., PODVORICAB, F.I., PINSOND, J., OTURANA, M. A., Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin, *Chemical Engineering Journal*, vol. 262, p. 286-294, 2015
- STEINRÜCK, H.P., WASSERSCHIED, P., Ionic Liquids in Catalysis, *Catalysis Letters*, vol. 145, p. 380-397, 2014
- SUZUKI, H., ARAKI, S., YAMAMOTO, H., Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 7, p. 54-60, 2015
- TELES, J.J.S., FARIA, E.R., FRANCO, D.V., DA SILVA, L.M., Inner and Outer Surface Areas, Electrochemical Porosity, and Morphology Factor of Mixed Oxide-Covered Mesh Electrodes with a Nominal Composition of MOME-Sn_{0.5}Ir_xRu_(0.5-x)O₂, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, p. 1755-1773, 2017
- TIMUR, S., PAZARLIOGLU, N., PILLOTON, R., TELEFONCU, A., Thick film sensors based on laccases from different sources immobilized in polyaniline matrix, *Sensors and Actuators*, vol. 92, p. 132-136, 2004
- TOMLINSON, S.R., KEHR, C.W., LPEZ, M.S., SCHLUP, J.R., ANTHONY, J.L., Solubility of the Corn Protein Zein in Imidazolium-based Ionic Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, p. 2293-2298, 2014
- TRASATTI, S., Electrocatalysis: understanding the success of DSA, *Electrochimica Acta*, vol. 45, p. 2377-2385, 1999
- TRINCHI, A., LI, T.X., WLODARSKI, W., KACILIUS, S., PANDOLFI, L., RUSSO, S.P., DUPLESSIS, J., VITICOLI, S., Investigation of Sol-gel prepared Ga-Zn oxide thin films for oxygen gas sensing, *Sensors and Actuators A*, vol. 108, p. 263-271, 2003
- VAZQUEZ-GOMEZ, L., FERRO, S., BATTISTI, A., Preparation and characterization of RuO₂-IrO₂-SnO₂ ternary mixtures for advanced electrochemical technology, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 67, p. 34-40, 2006
- VERCESI, P.G., ROLEWICZ, J., COMNINELLIS, C., Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal, *Termochimica Acta*, vol. 176, p. 31-47, 1991
- VERMA, A. K., DASH, R. R., BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, vol. 93, p. 154-168, 2012.
- WALDEN, P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, *Bulletin de l'Academie Imperiale des Sciences de Saint-Petersbourg*, vol. 8, p. 405-422, 1914

- WASSERSCHIED, P., WELTON, T., Ionic liquids in synthesis, 2° ed, Alemanha, Wiley-VCH Editora, 2008
- WEINGÄRTNER, H., (Liquid+liquid) phase equilibria in electrolyte solutions. Effect of pressure on closed-loop behavior of (a tetra-alkylammonium salt+water), The Journal of Chemical Thermodynamics, vol. 29, p. 1409-1415, 1997
- WU, M., OUYANG, Y., ZHAO, K., MA, Y., WANG, M., LIU, D., YANYU, S., JIN, P., A novel fabrication method for titanium dioxide/activated carbon fiber electrodes and the effects of titanium dioxide on phenol degradation, Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, p. 3646-3653, 2016
- YE, C., WEIMIN LIU, CHENA. Y. YUA. L., Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant, UK: The Royal Society of Chemistry, vol. 21, p 2244-2245, 2001
- YUE, H., LINGZHI, X., FENG, C., Efficiently electrochemical removal of nitrite contamination with stable RuO₂-TiO₂/Ti electrodes, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 206, p. 683–691, 2017