

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DA OXIDAÇÃO DO POLUENTE ORGÂNICO PERSISTENTE 4-CLOROFENOL

V. Gilles¹, T. F. Soares¹, A. R. De Andrade² e J. Ribeiro^{1*}

¹UFES - Univ Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil

²Departamento de Química, FFCLRP, USP – Univ de São Paulo, Ribeirão Preto, SP, Brasil

RESUMO

O presente trabalho trata da preparação e caracterização de eletrodos do tipo Anodos Dimensionalmente Estáveis, ADE[®], para degradação de compostos orgânicos. Os eletrodos foram preparados pela decomposição térmica de precursores poliméricos a 450 °C, com as seguintes composições nominais: Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%). As análises por difração de raios X mostraram a existência de Pt apenas na forma metálica com estrutura cúbica de face centrada. Os óxidos de rutênio e estanho apresentaram estrutura tetragonal e formaram soluções sólidas para concentrações de RuO₂ ≥ 30 %. As micrografias obtidas mostraram morfologia de barro-rachado para os eletrodos com alta porcentagem de rutênio. As análises por Voltametria cíclica realizadas em meio ácido na presença do 4-Clorofenol, 4-CF, evidenciaram o aparecimento de um pico anódico próximo a 1,0 V vs Ag/AgCl(KCl-3,0 mol/L) sendo proporcional a concentração do 4-CF. Teste de eletrólise mostraram que os eletrodos Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) são consideravelmente mais eficientes. Os resultados obtidos por Impedância Eletroquímica mostraram que o eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) tem menor resistência de transferência de carga.

Palavras-chave: 4-Clorofenol, ADE, Impedância Eletroquímica

ELECTROCHEMICAL STUDIES OF THE OXIDATION OF PERSISTENT ORGANIC POLLUTANT 4-CHLOROPHENOL

ABSTRACT

This paper aimed to prepare and characterize type electrodes dimensionally stable anodes, DSA[®] for degradation of organic compounds. The electrodes were prepared by thermal decomposition of polymeric precursor at 450° C with the following nominal compositions: Ti/Pt(30%) RuO₂(10%)SnO₂(60%), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%), and Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%). The analysis by X-ray diffraction showed the presence of Pt on the metallic form with a face-centered cubic structure. Oxides of ruthenium and tin showed tetragonal structure and solid solutions formation at concentrations of ≥ 30% RuO₂.

* josimar.ribeiro@ufes.br

The micrographs showed mud-cracked morphology for the electrodes with a high % atom of ruthenium. The analyzes carried out by cyclic voltammetry in an acid medium in the presence of 4-chlorophenol, 4-CF, showed the appearance of an anodic peak near 1.0 V vs. Ag/AgCl (KCl, 3.0 mol/L) being proportional to 4-CF concentration. Electrolysis test showed that the electrodes Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%), and Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) are considerably more efficient. The results obtained showed that the electrochemical impedance electrode Ti/Pt(30%)RuO₂ (35%)SnO₂(35%) has a lower charge transfer resistance.

Keywords: 4-Chlorophenol, DSA[®], Electrochemical Impedance.

INTRODUÇÃO

Devido aos altos índices de desenvolvimento industrial, os meios hídricos têm sofrido com acúmulo de poluentes de diversos tipos. Dentre os mais variados compostos que podem ser considerados poluentes, destacamos os organoclorados, que são compostos que apresentam átomos do Cl em sua estrutura orgânica. Clorofenóis (CF) são um exemplo de uma classe de compostos organoclorados que podem ser encontrados como produtos/subprodutos de indústrias. Essas substâncias são utilizadas usualmente como fungicidas, herbicidas, inseticidas e preservantes de madeira (SHARMA et al., 2010). Outras indústrias como tratamento e manufatura de plásticos e couro, refino de petróleo, clareamento de papel, cosméticos e tratamento de água (cloração) produzem clorofenóis como efluentes (Sharma et al, 2010) (KOUMANOVA et al, 2005).

Toda a preocupação com a classe descrita se deve ao fato de que CF e alguns de seus subprodutos apresentaram alta toxicidade, efeitos carcinogênicos e por serem, também, bioacumulativos em cadeias animais (devido à lipossolubilidade) (Czaplicka, 2006).

O 4-clorofenol (4-CF) é um dos clorofenóis que recebe mais atenção devido a algumas características bem interessantes em estudos de degradação: a molécula é pequena e simples, apresenta

difícil mineralização (transformação em CO₂ e H₂O) e baixa taxa de degradação anaeróbica (Sharma et al, 2010). Por esses motivos, o 4-CF é tido como um composto modelo para estudos de degradação eletroquímica de clorofenóis em meio aquoso.

Anodos Dimensionalmente Estáveis, ADE, podem ser usados para tratar efluentes contaminados por 4-CF.

Os ADE são constituídos por uma mistura de óxidos de metais de transição, tais como, o óxido de rutênio (RuO₂) que é um dos materiais ativos mais utilizados na confecção desse tipo de eletrodos. Essa capacidade catalítica é atribuída aos diversos graus de oxidação possíveis para o óxido de rutênio (Burke & Whelan, 1979) (Coteiro et al, 2006) (Ribeiro et al, 2011). Motheo & Malpass 2003, sugerem que a atividade frente a orgânicos se dá pela capacidade de mediar a oxidação da espécie com óxidos de estados de oxidação altos (MO_x → MO_{x+1}). O óxido de estanho é frequentemente usado como modulador porque produz um efeito sinérgico com o RuO₂ catalítico aumentando a estabilidade do recobrimento cerâmico quando comparado com outro óxido modulador (TiO₂) (COTEIRO et al., 2006), além de aumentar o tempo de vida útil do eletrodo (COTEIRO e ANDRADE, 2007). O presente trabalho objetivou a sintetização

e caracterização de eletrodos do tipo Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ e avaliar sua atividade

eletrocatalítica frente a oxidação do 4-clorofenol.

MATERIAL E MÉTODO

O suporte de titânio metálico foi inicialmente jateados com microesfera de vidro, e posteriormente limpos com água deionizada fervente por 20 min, e depois desengraxamento em álcool isopropílico (Cinética, PA) por 20 min no ultrassom modelo Thornton T14. Finalmente, os eletrodos foram submetidos a um ataque químico para a remoção de impurezas e do TiO₂ da superfície: as placas foram fervidas por 10 min em solução aquosa de ácido clorídrico (Merck) 5% (v/v) e posteriormente mais 10 min de fervura em solução aquosa de ácido oxálico (ProQuimios) 10% (m/v).

Os eletrodos com composição nominal:

Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%),
Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) e
Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) foram preparados pela decomposição térmica de precursores poliméricos. Nessa técnica resinas dos metais (Pt, Ru e Sn) são misturados nas proporções desejadas e, posteriormente, a mistura é depositada por pincelamento na base metálica de Ti. O resíduo do solvente da resina foi evaporado com um jato de ar quente. O eletrodo é então levado a uma estufa pré-aquecida a 130°C por 5 min para polimerização da resina. Após a etapa de polimerização, o eletrodo é levado a mufla a 450°C por mais 5 min para calcinação. Essas etapas são repetidas até obter a massa desejada de 2,0 mg cm⁻². Finalmente, o eletrodo é calcinado novamente em uma mufla por mais 1h a 450°C.

Os padrões de difração de raios X foram obtidos em um Difrátômetro Shimadzu modelo XRD 6000 com radiação K α Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com 2θ variando de 10 a 90°. As análises de MEV e EDX foram realizadas em um Microscópio Eletrônico Shimadzu SSX-550 com sistema de EDX acoplado. Foram obtidas imagens com ampliação entre 100 e 2000 vezes.

As análises eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato da AUTOLAB modelo 302N com sistema GPES/FRA. A célula eletroquímica confeccionada em polietileno tendo como contraeletrodo uma placa de carbono (2 cm x 3 cm) e como eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹). O eletrólito suporte usado foi H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Antes de qualquer medida eletroquímica, os eletrodos foram ativados por voltametria cíclica entre o intervalo de potencial de -0,2 a 1,2 V vs Ag/Ag/Cl(KCl 3,0 mol L⁻¹) por 50 ciclos.

As curvas voltamétricas cíclicas foram obtidas com janela de potencial entre -0,15 a 1,3 V vs Ag/Ag/Cl(KCl 3,0 mol L⁻¹) com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. A carga voltamétrica (Q) foi calculada pela integração do pico anódico entre 0,8 e 1,2 V com auxílio do software GPES. Entre as varreduras voltamétricas na presença do 4-CF (5 mmol L⁻¹, 10 mmol L⁻¹, 25 mmol L⁻¹ e 50 mmol L⁻¹), a superfície dos eletrodos foram limpos em condições galvanostáticas (200 mA cm⁻²) por 5 min.

Foram realizados estudos de degradação eletrolítica do material 4-CF. Para estes ensaios utilizou-se uma

corrente constante com densidade de 200 mA cm⁻² por um período de 5h em 50,00 mL de uma solução contendo 3 mmol L⁻¹ de 4-CF e eletrólito suporte. Em intervalos de 1h, retiraram-se alíquotas de 0,5 mL da solução para análise. A alíquota era então diluída para se adequar ao tamanho da cuba do analisador.

A análise da composição de 4-CF foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-Vis, sendo utilizado um espectrofotômetro

CARY UV/Vis da Varian e comprimento de onda $\lambda = 279,0$ nm.

Por fim, realizou-se um estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) com auxílio do software FRA do Potenciostato/Galvanostato. Os dados foram obtidos no modo potenciostático em três diferentes valores: -0,02; 0,50 e 1,00 V vs Ag/Ag/Cl(KCl 3,0 mol L⁻¹) utilizando um conjunto de 60 pontos entre 10 kHz e 5 mHz e amplitude de sinal de 5 mV p/p.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos de EDX e DRX dos eletrodos

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos por EDX para os eletrodos investigados nesse estudo. Como podemos observar os valores obtidos experimentalmente se aproximam do esperado. De maneira geral, observou-se uma diminuição no teor de Pt. Tal fato pode ser explicado pelo fato de a técnica medir somente a superfície do eletrodo, sugerindo uma migração da Pt para o interior da camada depositada. Foi observado também um acréscimo de Sn em todas as superfícies comparado ao valor esperado. De forma geral, esse acréscimo pode ser esperado uma vez havendo a segregação da Pt para o interior da camada anódica deveria de haver um composto que a substituísse na superfície. Esse substituto seria o Sn por ser o metal mais abundante em todas as composições. Outro fato importante é que não se observou perda de Sn como é apresentado por outros métodos de preparação já resultando em um sucesso na escolha da metodologia de preparação.

A Figura 1 mostra a microscopia eletrônica de varredura obtidas para o Sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂. Observa-se uma homogeneidade na superfície do eletrodo que tem baixo teor de RuO₂. Por

outro lado, o eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) apresenta uma superfície recoberta por falhas e ranhuras. Essa morfologia é denominada barro rachado e é característica de superfícies ricas em óxido de rutênio (Trasatti, 1987).

A Figura 2 mostra o padrão de difração de raios X, DRX, do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ em função da composição nominal. Para todas as composições investigadas, um bem-definido pico Ti metálico é observado. Picos característicos da platina com estrutura cubica de face centrada (CFC) aparece em todos os padrões de DRX (grupo especial Fm-3m), o qual mostra que todos os eletrodos apresentam uma fase estrutura distorcida da Pt, ou seja, formação de solução sólida, com planos de reflexão (111), (200), (220) e (311). Os filmes finos mostram também planos de reflexões para o RuO₂ e SnO₂ com estrutura rutilica (110, 101, 200 e 211, JCPDS—40-1290 para o óxido de rutênio). Um individual pico de SnO₂ pode ser observado em todos os padrões de DRX. Contudo, uma solução sólida substitucional pode ser formada entre os óxidos de rutênio e estanho (De Faria *et*

al, 1997) pois o raio iônico do Ru^{4+} e Sn^{4+} são similares.

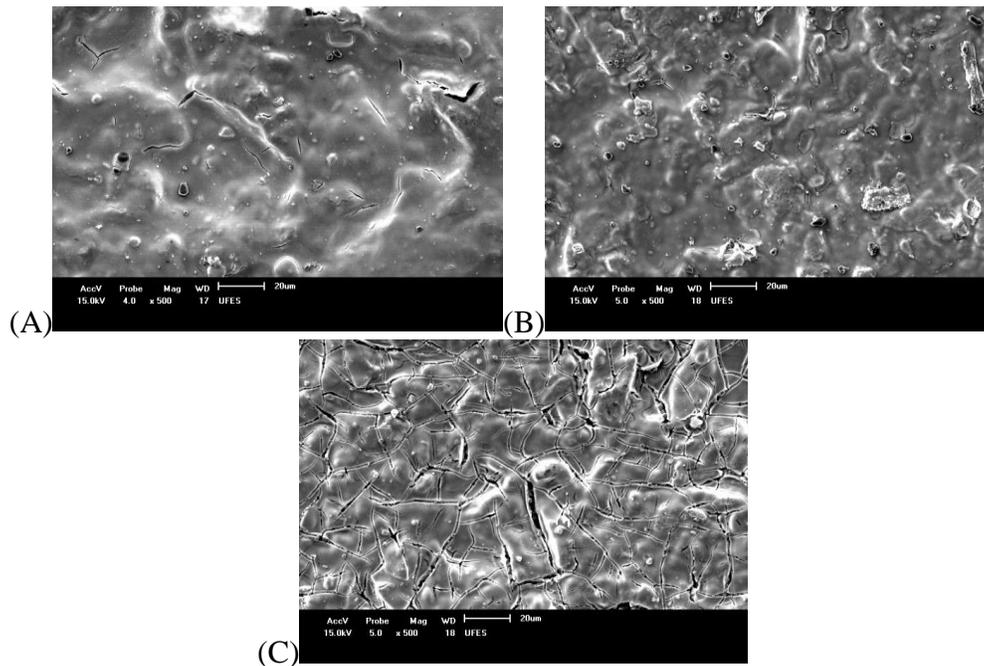


FIGURA 1 - Microscopias eletrônicas de varredura para os eletrodos ternários (A) Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%), (B) Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) e (C) Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) com ampliação de 500x.

TABELA 1 - Comparação entre as proporções teóricas dos metais presentes nos eletrodos com as obtidas experimentalmente por Espectroscopia de Energia Dispersiva.

| Eletrodos | Teórico (Experimental)/% atômica | | |
|--|----------------------------------|---------|---------|
| | Pt | Ru | Sn |
| Ti/Pt(30%)RuO ₂ (10%)SnO ₂ (60%) | 30 (23) | 10 (10) | 60 (67) |
| Ti/Pt(30%)RuO ₂ (30%)SnO ₂ (40%) | 30 (20) | 30 (15) | 40 (65) |
| Ti/Pt(30%)RuO ₂ (35%)SnO ₂ (35%) | 30 (14) | 35 (37) | 35 (49) |

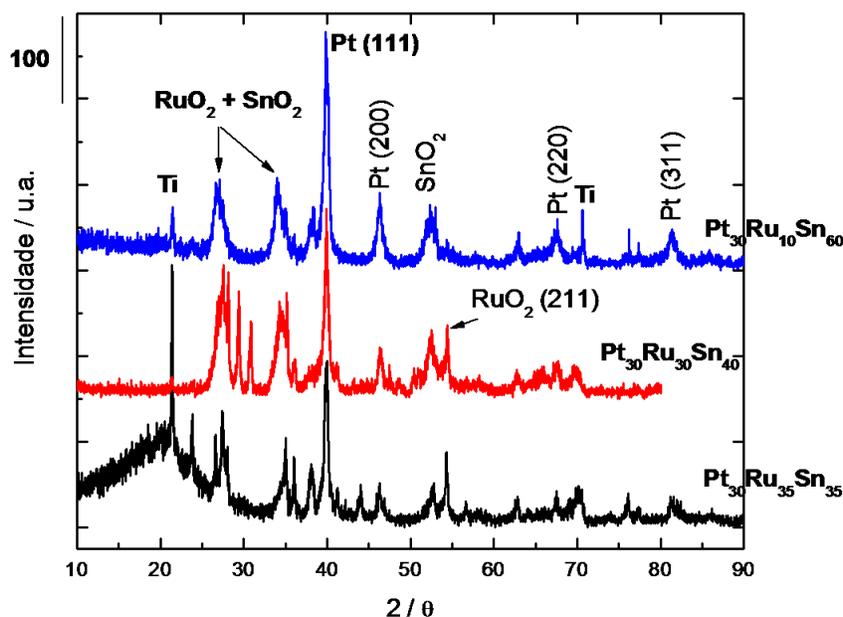


FIGURA 2 – Padrão de difração de raios X do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂.

Estudos Eletroquímicos do Sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂

A Figura 3 mostra o voltamograma obtidos para o Sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ em meio de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Observa-se uma pequena diferença na corrente de pico (*i_p*) da região referente à oxidação da Pt. Na região de potencial entre 0,2 e 0,8 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), observa-se uma elevação na corrente proporcional ao aumento de óxido de rutênio. Atribui-se tal feito a reação redox do par Ru(III)/Ru(IV). É possível também observar que o eletrodo com baixo conteúdo de Pt (Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) - 14 % pela análise de EDX) apresentou a menor densidade de corrente na região de adsorção de hidrogênio. Determinadas as características dos eletrodos sintetizados, iniciou-se o estudo da atividade desses frente ao composto 4-clorofenol.

Utilizando-se da técnica voltamétrica, podemos avaliar a sensibilidade do eletrodo em meio aquoso que contém a molécula orgânica que se deseja estudar.

A Figura 4 mostra os resultados obtidos por voltametria cíclica do Sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ na presença do 4-CF. É possível observar um pico de oxidação entre os potenciais 0,90 e 1,10 V vs eletrodo de referência. Há pequena variação no potencial de pico (*E_p*) enquanto observa-se maior variação na *i_p*. Essa variação pode ser um parâmetro utilizado na avaliação qualitativa da capacidade catalítica dos eletrodos, sendo os eletrodos que apresentam as maiores densidades aqueles que possivelmente são os mais ativos. É importante ressaltar que a observação anterior é válida apenas para casos onde as concentrações do 4-CF são iguais.

Outro fato que se observa é a diminuição da intensidade do pico de adsorção de hidrogênio. Tal fenômeno foi observado em todos os eletrodos testados. Uma possível explicação para o observado é que as moléculas do composto orgânico envenenam os sítios electrocatalíticos do eletrodo.

A Figura 5 mostra o estudo representativo por VC do comportamento do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ em função da concentração do 4-CF. Como podemos

ver, i_p é proporcional a concentração do organoclorado em solução, como pequena variação do potencial de pico. Os valores de E_p e i_p para o sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ em função das concentrações do 4-CF são mostrados na Tabela 2. Observa-se que existe uma tendência do aumento da densidade de corrente em função do aumento da concentração do 4-CF, com exceção, ao eletrodo com 40 % de SnO₂, que apresentou saturação acima de 25 mmol L⁻¹ do 4-CF.

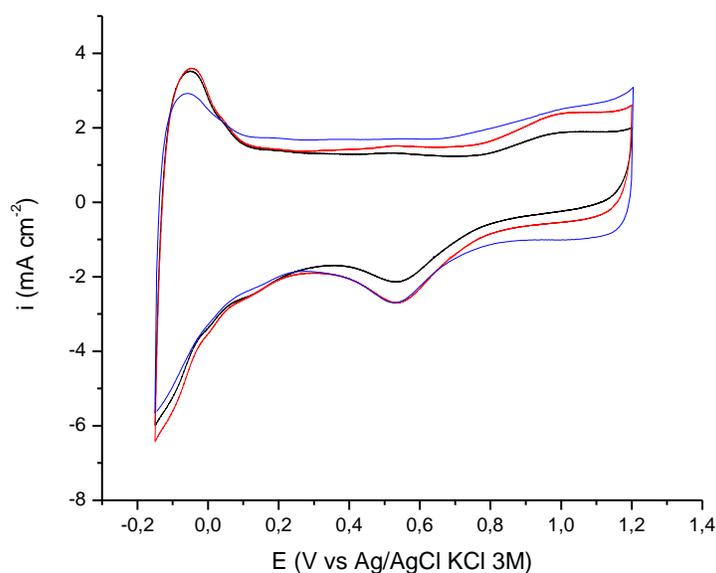


FIGURA 3 – Voltamogramas cíclicos em solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ após ativação (hidratação) para os eletrodos Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) (linha preta), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) (linha vermelha) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) (linha azul) ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

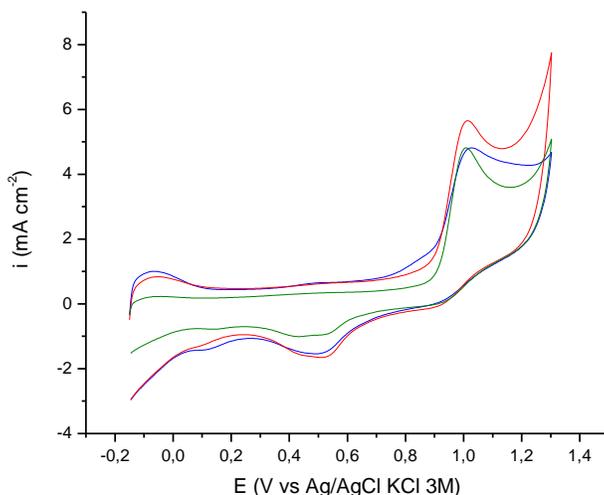


FIGURA 4 – Comparativo entre os voltamogramas cíclicos dos eletrodos Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) (linha azul), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) (linha vermelha) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) (linha verde) em meio de solução 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 10 mmol L⁻¹ de 4-CF ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

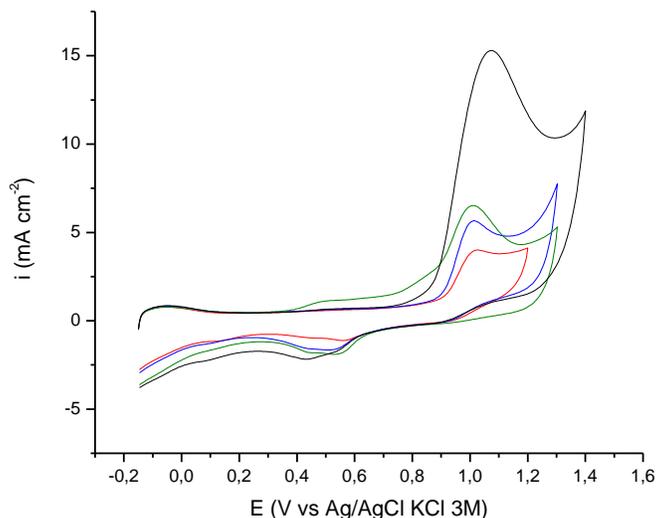


FIGURA 5 – Voltamogramas cíclicos representativo do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ em diferentes concentrações de 4-CF: 5 mmol L⁻¹ (vermelho), 10 mmol L⁻¹ (azul), 25 mmol L⁻¹ (verde) e 50 mmol L⁻¹ (preto). Eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) em solução ácida 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$).

TABELA 2 – Valores obtidos para densidade de corrente de pico (i_p) e potencial de pico (E_p) referentes às voltametrias realizadas em soluções ácidas na presença de 4-CF com diferentes concentrações.

| Concentração (mmol L ⁻¹) | Ti/Pt(30)RuO ₂ (10)SnO ₂ (60) | | Ti/Pt(30)RuO ₂ (30)SnO ₂ (40) | | Ti/Pt(30)RuO ₂ (35)SnO ₂ (35) | |
|---|---|------------------------------|---|------------------------------|---|------------------------------|
| | E_p (V) | i_p (mA cm ⁻²) | E_p (V) | i_p (mA cm ⁻²) | E_p (V) | i_p (mA cm ⁻²) |
| 5 | 1,02 | 2,47 | 1,02 | 3,09 | 1,01 | 3,31 |
| 10 | 1,01 | 3,83 | 1,01 | 4,56 | 1,01 | 5,15 |
| 25 | 1,02 | 6,78 | 1,02 | 8,73 | 1,01 | 8,19 |
| 50 | 1,02 | 8,78 | 1,02 | 7,88 | 1,01 | 14,09 |

Para uma melhor visualização do pico de oxidação do 4-CF foi feita uma normalização da densidade de corrente subtraindo a corrente referente ao eletrólito suporte e a Figura 6A mostra o perfil representativo do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂. É possível observar o efeito da diminuição do potencial para o início da reação de oxidação do 4-CF e também a pequena variação do E_p .

Nota-se também que o pico não é totalmente simétrico, sendo que a densidade de corrente do lado direito (maiores potenciais) não decai da mesma forma que aumenta do lado esquerdo, esse comportamento pode ser explicado pelo início da reação de formação e desprendimento de oxigênio (RDO) que já se processa em potenciais maiores que 1,1 V.

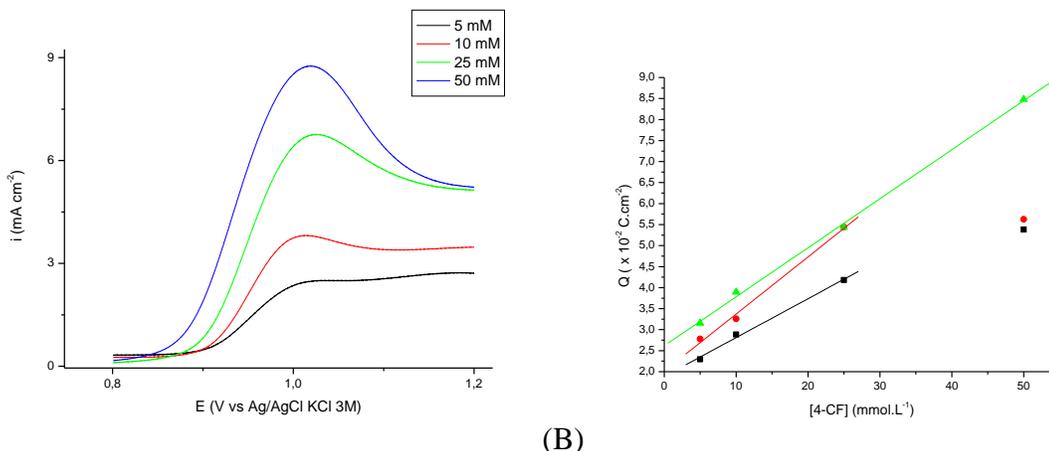
Nota-se que para baixas concentrações de 4-CF (5 e 10 mmol L⁻¹ de 4-CF) a RDO fornece correntes da mesma intensidade a da oxidação do fenol não sendo notado a forma geométrica de um pico.

A carga de oxidação foi obtida pela integração da curva e os dados são mostrados na Tabela 3. Quando

gráficamos a densidade de carga em função da concentração do 4-CF para os diferentes eletrodos, observamos uma tendência linear em baixa concentração de 4-CF (veja Figura 6B) para todos as composições investigadas, contudo, somente o eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂ (35%) apresentou tendências lineares em toda a faixa de concentração investigada. Acredita-se que a queda no acréscimo das correntes se dê por causa da saturação dos sítios ativos dos eletrodos.

Outro grande resultado retirado desse contexto é a não inversão das cargas para o eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) como havia sido apresentado anteriormente pela análise da densidade de corrente de pico. Isso mostra que ainda que a corrente caia, o eletrodo ainda tem um pequeno acréscimo na quantidade de 4-CF oxidado.

Observa-se ainda que o Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) alcança uma densidade de carga muito superior aos demais sendo, portanto um forte indício de sua grande capacidade eletrocatalítica para oxidação do 4-CF.



(A) Voltamograma para o eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) em diferentes concentrações de 4-CF em meio ácido e com normalização dos valores de i_p por desconto da corrente de hidratação ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$). (B) Cargas anódicas vs. concentração do 4-CF em meio ácido. Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) (■ preto), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) (● vermelha) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) (▲ verde).

TABELA 3 – Densidades de cargas para os eletrodos sintetizados em função da concentração de 4-CF em meio ácido. Cargas obtidas por integração dos voltamogramas entre os potenciais 0,8 e 1,2V.

| Concentração (mmol/L) | Ti/Pt(30)RuO ₂ (10)SnO ₂ (60) (x 10 ⁻² C/cm ²) | Ti/Pt(30)RuO ₂ (30)SnO ₂ (40) (x 10 ⁻² C/cm ²) | Ti/Pt(30)RuO ₂ (35)SnO ₂ (35) (x 10 ⁻² C/cm ²) |
|-----------------------|--|--|--|
| 5 | 2,293 | 2,766 | 3,155 |
| 10 | 2,885 | 3,258 | 3,892 |
| 25 | 4,181 | 5,440 | 5,435 |
| 50 | 5,392 | 5,625 | 8,480 |

Para realizar a confirmação da capacidade real de oxidação dos eletrodos, foi realizada a eletrólise do 4-CF. Partindo de uma solução de 4-CF com 3 mmol L^{-1} de concentração, iniciaram-se as eletrólises por períodos de 5h em 200 mA cm^{-2} . Para cada eletrodo foi elaborada uma curva de calibração.

As alíquotas retiradas tiveram volume calculado baseando em alteração máxima de 10% do volume da célula eletroquímica, sendo de 0,50 mL por alíquota para um reator de 50 mL. Devido ao baixo volume, as alíquotas sofrem

diluição de 4 vezes para adequação ao volume da cuba do espectrofotômetro.

Foram realizados os mesmos procedimentos de diluição nos padrões utilizados na confecção das curvas.

O perfil de oxidação do 4-CF para os diferentes eletrodos investigados são apresentados na Figura 7. Percebe-se que o eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) apresentou uma rápida degradação do 4-CF na primeira hora de eletrólise, chegando a obter 10 % de oxidação,

enquanto os demais eletrodos não passaram de 5 %.

Ao fim das 5h, ambos os eletrodos Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) alcançaram 45 % de oxidação, enquanto o eletrodo Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) obteve 25 %. Tais resultados podem ser encarados de forma positiva. Coteiro e Andrade (2007) obtiveram 45 % de redução de Carbono Orgânico Total (COT) sob condições de 100 mA cm⁻², durante 6h em uma célula de filtro de prensa.

A máxima degradação foi obtida nos eletrodos com alta percentual de RuO₂, confirmando o esperado e observado na literatura (Coteiro & Andrade, 2007). A adição de quantidades similares de óxido de rutênio e de estanho forneceu uma rápida degradação inicial, sendo útil para adequações rápidas. A platina pareceu não influenciar significativamente na eletrólise do composto organoclorado, sendo possivelmente mascarada pela adição de dois materiais que apresentaram desempenho mais pronunciado.

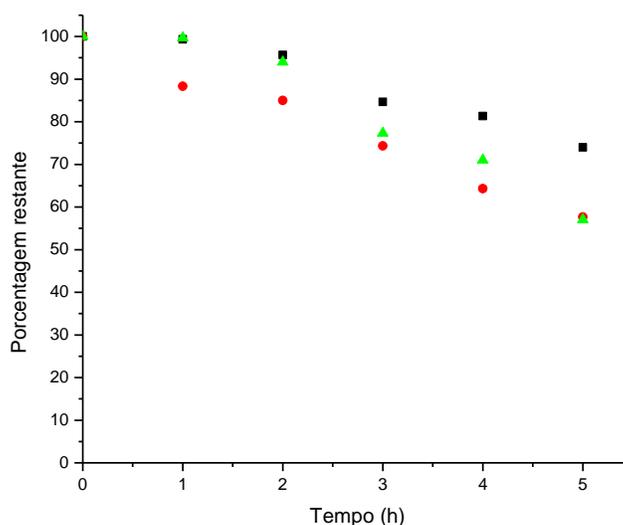


FIGURA 7 – Perfil da oxidação do 4-CF em função do tempo de eletrólise para o sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂. ($i = 200 \text{ mA cm}^{-2}$, solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H₂SO₄, $A = 2 \text{ cm}^2$, $[4\text{-CF}]_0 = 3 \text{ mmol L}^{-1}$). Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) (■ preto), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) (● vermelha) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) (▲ verde)]

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A Figura 8 mostra o diagrama de Nyquist obtido para o sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ em três diferentes potenciais. Observa-se em todos os potenciais uma tendência capacitiva, ou seja, uma reta com ângulo de inclinação próximo a 90°. Contudo, no potencial 0,5 V é possível observar o surgimento do início de um

semicírculo. O complexo comportamento obtido nesse estudo, provavelmente tem origem no processo de carregamento da dupla camada elétrica e também de processo pseudocapacitivo do material.

A Figura 9 mostra o diagrama de Bode para o sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ em meio ácido. Observa-se que para os dois

potenciais menores, a inversão do ângulo de fase ocorre na mesma frequência (0,1 Hz) enquanto que para 1,0 V a inversão se dá em $\log(f) = -1,5$ que corresponde a

aproximadamente 0,03 Hz. É possível observar para todos os potenciais e eletrodos investigados uma única constante de tempo.

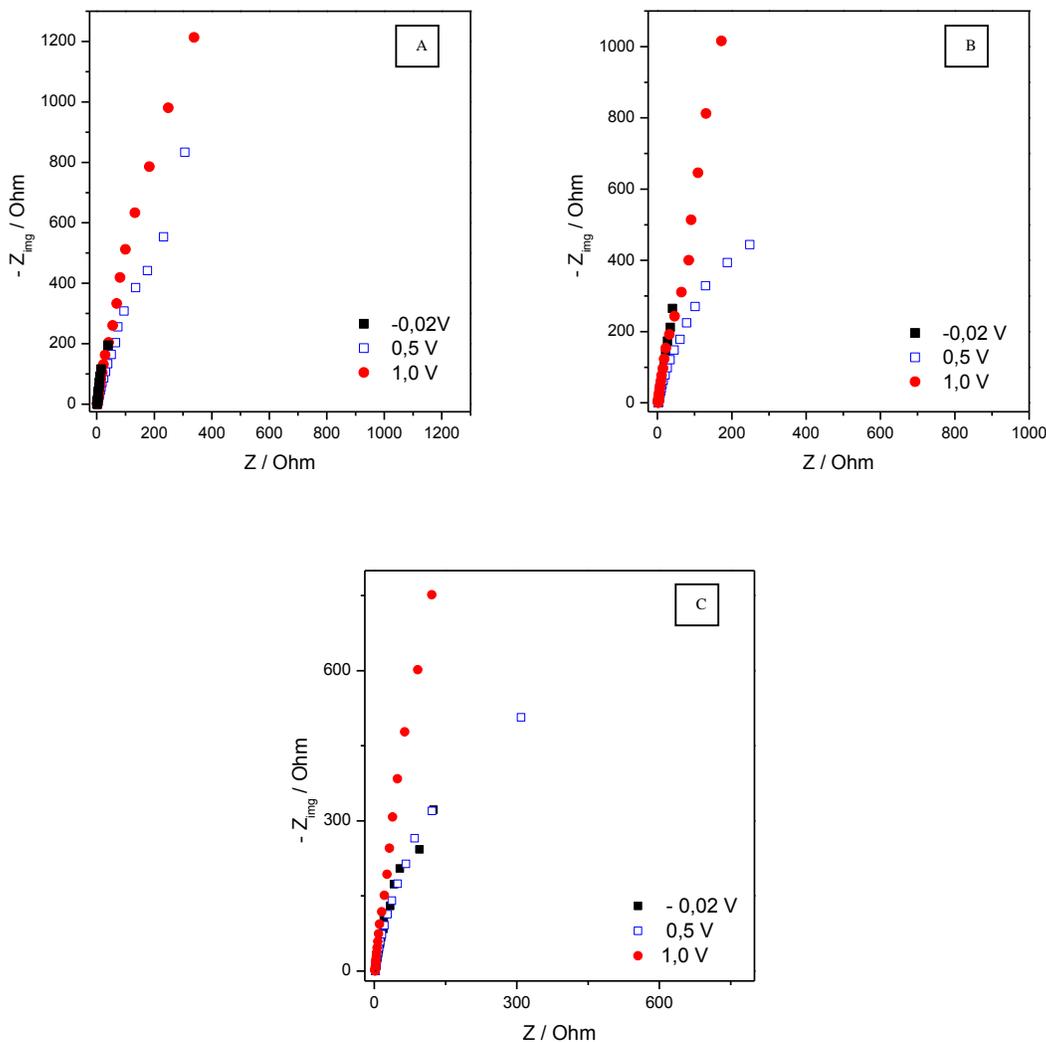


FIGURA 8 – Diagrama de Nyquist para os eletrodos Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) (A), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) (B) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) (C), em diferentes potenciais. $10 \text{ kHz} > f > 5 \text{ mHz}$ e amplitude 5 mV.

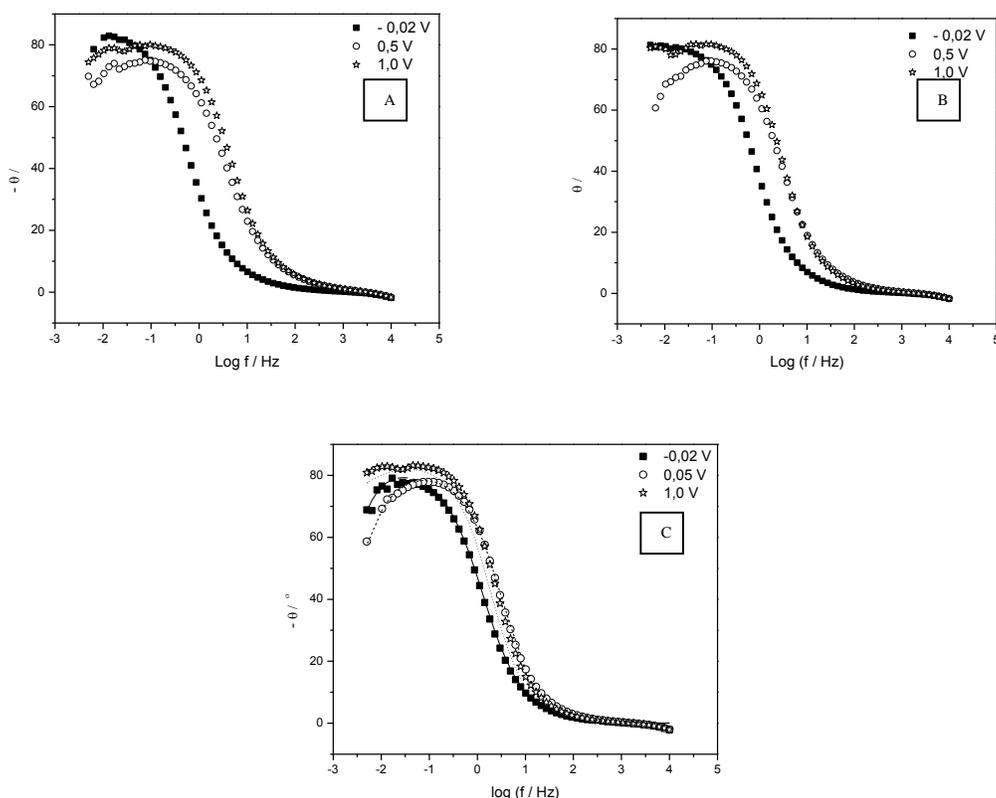


FIGURA 9 – Diagrama de Bode para os eletrodos Ti/Pt(30%)RuO₂(10%)SnO₂(60%) (A), Ti/Pt(30%)RuO₂(30%)SnO₂(40%) (B) e Ti/Pt(30%)RuO₂(35%)SnO₂(35%) (C), em diferentes potenciais. 10 kHz > f > 5 mHz e amplitude 5 mV.

Baseado na análise do comportamento do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ pelos diagramas de Nyquist e Bode, e usando a informação sobre a natureza eletroquímica do sistema, foi proposto o

seguinte circuito equivalente para simular os dados experimentais de impedância eletroquímica, o qual é apresentado na Figura 10. E os parâmetros simulados são mostrados na Tabela 4.

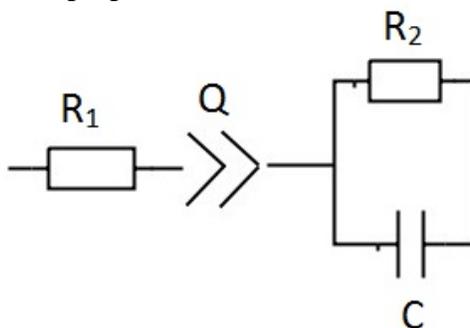


FIGURA 10 – Circuito equivalente utilizado para simular a curva experimental de impedância dos eletrodos do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂.

TABELA 4 – Parâmetros obtidos pela simulação do sistema Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ utilizando o circuito equivalente RQ(RC) apresentado na Figura 10.

| E(V) | Dado | Pt(30)RuO ₂ (10)SnO ₂ (60) | Pt(30)RuO ₂ (30)SnO ₂ (40) | Pt(30)RuO ₂ (35)SnO ₂ (35) |
|-------|----------------------|--|--|--|
| -0,02 | R ₁ (Ohm) | 1,987 | 2,112 | 1,912 |
| | Q | 0,7498 | 0,2881 | 0,1957 |
| | n | 0,4743 | 0,7451 | 0,7432 |
| | R ₂ (Ohm) | 1086 | 1634 | 735 |
| | C (mF) | 134,6 | 138,3 | 113,0 |
| 0,5 | R ₁ (Ohm) | 2,054 | 2,114 | 1,918 |
| | Q | 0,04219 | 0,05124 | 0,06455 |
| | n | 0,7913 | 0,8206 | 0,8479 |
| | R ₂ (Ohm) | 571 | 345 | 408 |
| | C (mF) | 73,3 | 75,6 | 71,3 |
| 1,0 | R ₁ (Ohm) | 2,052 | 2,117 | 1,930 |
| | Q | 0,4668 | 0,09406 | 0,07189 |
| | n | 0,8022 | 0,8073 | 0,9104 |
| | R ₂ (Ohm) | 3124 | 4550 | 2070 |
| | C (mF) | 32,7 | 37,0 | 69,3 |

Podemos conferir a cada um desses parâmetros sentido físico na constituição do eletrodo. A resistência R₁ está associada a resistência da solução, mostrando pouca variação em função do material eletrodico e potencial estudado, como esperado. Ao elemento de fase constante, Q, está associado a interface Ti/Pt-camada de óxido, o qual se assemelha a um capacitor, porém engloba um fator n que é o desvio da idealidade do capacitor puro. Assim, quando n é próximo de 1, o elemento Q se torna similar a um capacitor ideal C, e quando o valor de n se aproxima de 0, entende-se que Q se aproxima do comportamento de um resistor puro.

Por fim, o sistema em paralelo (R₂C) foi relacionado aos fenômenos referentes à resistência de transferência de carga, R_{tc}, e a dupla camada elétrica, C_{dc}. Como podemos observar pela análise da Tabela 4, os valores de C, diminuiu com o aumento do potencial para todos os eletrodos investigados. E a resistência de transferência de carga apresenta os menores valores para todos os eletrodos investigado no potencial 0,5 V.

CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que é possível preparar eletrodo contendo Ti/Pt-RuO₂-SnO₂ pelo método da decomposição térmica de precursores poliméricos. Dados de EDX e MEV mostraram que a superfície do material tem característica de barro rachado, o qual é esperada para esse tipo de eletrodos compostos por RuO₂. Resultados de DRX mostraram a presença da fase cúbica para a platina metálica e tetragonal para os óxidos de rutênio e estanho, com formação de solução sólida entre eles.

As análises eletroquímicas na presença do 4-CF evidenciaram a relação

proporcional entre a concentração do material orgânico e a densidade de corrente e carga do 4-CF em função do eletrodo investigado. O eletrodo que apresentou a melhor atividade eletrocatalítica foi o que tinha na sua composição maior percentual de RuO₂. Dados de eletrólise mostraram maior eficiência de remoção do 4-CF em eletrodos com % Ru \geq 30. Finalmente, resultados preliminares de impedância evidenciaram que eletrodos ricos em rutênio apresentam menor resistência de transferência de carga para potencial 0,5 V vs. Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPES, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BURKE, L. D., WHELAN, D. P. Behavior of Ruthenium Anodes in Base. *J. Electroanal. Chem.*, **103** (2), p. 179-183, 1979.
- COTEIRO, R. D. *et al* Effect of Solvent on the Preparation and Characterization of DSA® - Type Anodes Containing RuO₂-TiO₂-SnO₂. *J. Braz. Chem. Soc.*, **17** (4), p. 771-779, 2006.
- COTEIRO, R. D., De ANDRADE, A. R. Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru_{0.3}M_{0.7}O₂ (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency. *J. Appl. Electrochem.*, **37**, p. 691-698, 2007.
- CZAPLICKA, M. Photo-degradation of 4-chlorophenol in the aqueous solution. *Sci. Total. Environ.*, **21**, p. 45-59, 2006.
- De FARIA, L. A., BOODTS, J. F. C., TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of Ru + Ce + Ti mixed oxide electrodes for the Cl₂ evolution reaction. *Electrochim. Acta*, **42**, p. 3525-3530, 1997.
- KOUMANOVA, B., PEEVA-ANTOVA, P., YANEVA, Z. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon – kinetic study. *J. University of Chemical Techn. and Metallurgy*, **40**, p. 203-208, 2005.
- MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J. The Galvanostatic Oxidation of Aldehydes to Acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ Electrodes Using a Filter-Press Cell. *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (1), p. 65-70, 2003.
- RIBEIRO, J. *et al* XAS characterization of the RuO₂-Ta₂O₅ system local (crystal) structure. *Mater. Chem. Phys.*, **125**, p. 449-460, 2011.
- SHARMA, S., MUKHOPADHYAY, M., MURTHY, Z. V. P. Degradation of 4-Chlorophenol in Wastewater by Organic

Oxidants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, p. 3094-3098, 2010.

TRASATTI, S. Progress in understanding the mechanism of chlorine evolution at oxide electrodes. *Electrochim. Acta*, **32**, p. 369-375, 1987.