

MATERIAIS DE COMPOSIÇÃO $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$ PARA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA FOTO-ASSISTIDA DE POLUENTES ORGÂNICOS**Ana Luiza de T. Fornazari^a, Sidney Aquino Neto^b, Adalgisa R. de Andrade^b, Douglas W. Miwa^c, Artur de J. Motheo^c e Geoffroy R. P. Malpass^{a,*}**^aDepartamento de Engenharia Química, Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, 38064-200 Uberaba – MG, Brasil^bDepartamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto – SP, Brasil^cInstituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 08/11/2015; aceito em 27/01/2016; publicado na web em 25/04/2016

MATERIALS OF COMPOSITION $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$ FOR PHOTO-ASSISTED ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS. Electrochemical methods are an interesting and clean alternative for the abatement of toxic organic pollutants. This paper details the study of the synthesis of electrode materials of nominal composition $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$ ($X = 0; 0.05; 0.10; 0.20$ e 0.30) and their use as electrodes for degradation of organic pollutants using both electrochemical and photo-assisted electrochemical techniques. The results demonstrate that the materials produced are interesting from the point of view of organic removal. The application of simultaneous UV radiation with electrical current was capable of removing greater amounts of the organic load (>32% in <1 h) than the electrochemical technique alone.

Keywords: photo-assisted electrochemical degradation; formaldehyde; dimensionally stable anodes.

INTRODUÇÃO**Aspectos gerais**

Nas últimas duas décadas, o crescimento de pesquisas na área de tratamento de substâncias tóxicas por métodos eletroquímicos têm sido quase exponencial. A primeira revisão neste contexto foi publicada por Rajeshwar *et al.*,¹ em 1994, e desde então várias revisões estão sendo publicadas expondo os benefícios do tratamento eletroquímico,² na degradação anódica de poluentes,³⁻⁵ em processos catódicos, como recuperação de metais,^{6,7} são relativamente bem sucedidos, sendo implantados em escala industrial. Isso ocorre porque a maioria dos metais podem ser depositados em um grande espectro de materiais eletródicos e, como o valor agregado do metal é alto, a sua recuperação é viável. Por outro lado, em processos anódicos a degradação de muitas substâncias (especialmente orgânicas) é dificultada por mecanismos complexos de degradação e fenômenos de envenenamento da superfície do eletrodo. Além disso, a ausência de uma vantagem financeira clara faz com que o fator principal na escolha de um sistema de tratamento seja o custo que este acarreta. Neste sentido existe um grande esforço para desenvolver materiais eletródicos com elevada eficiência frente à degradação de substâncias orgânicas.

Dentre essas pesquisas, muita atenção tem sido direcionada para os eletrodos compostos de óxidos catalíticos (p.ex. RuO_2 , SnO_2 , IrO_2 e PbO_2) com muita ênfase em materiais que proporcionam a formação eletroquímica de agentes oxidantes fortes, tais como $\cdot OH$, O_3 e H_2O_2 . De forma genérica, estes materiais são denominados ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), nome originalmente aplicado para os eletrodos contendo RuO_2 que substituíram ânodos de grafite na indústria cloro álcali na década de 60.⁸

Métodos combinados

Recentemente a comunidade científica tem reconhecido que a eletroquímica em si não é necessariamente suficiente para mineralizar substâncias orgânicas complexas ou efluentes concentrados. Assim, o tratamento eletroquímico pode ser aplicado como um pré ou pós-tratamento (*polishing*), desenvolvendo tratamentos combinados como, por exemplo, tratamento eletroquímico seguido por biológico. Neste caso, o tratamento eletroquímico é utilizado para degradar moléculas resistentes à biodegradação, aumentando a eficiência e rapidez deste último.

Outra possibilidade é a combinação do tratamento eletroquímico à fotocatalise, que, dependendo da área, é conhecida como fotoeletrocatalise ou eletroquímica fotoassistida. Em fotocatalise pura, um semicondutor pode atuar como um fotosensibilizador na fase heterogênea para a degradação oxidativa de substâncias orgânicas em soluções aquosas.⁹

A fotocatalise é um processo baseado na absorção direta ou indireta de energia radiante, visível ou ultravioleta, por um fotocatalisador sólido (geralmente um semicondutor inorgânico). O fotocatalisador adsorve os reagentes e os produtos e absorve fótons simultaneamente.¹⁰ Os semicondutores (por exemplo; TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3) podem agir como fotocatalisadores para os processos redox devido às suas estruturas eletrônicas, que são caracterizadas por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, sendo a região entre elas chamada de *bandgap*.¹¹

A absorção de fótons com energia igual ou superior ao *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador e sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxirredução com espécies adsorvidas (H_2O , $OH\cdot$, O_2 e compostos orgânicos).¹² Os elétrons excitados da banda de condução e as lacunas da banda de valência podem sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície da partícula do semicondutor onde podem sofrer recombinação

*e-mail: geoffroy@icte.uftm.edu.br

externa e dissipar a energia absorvida na forma de calor ou participar de reações de oxidação com a água ou OH⁻ adsorvidos para gerar radicais [•]OH.¹¹

A aplicação de um potencial anódico externo com a simultânea irradiação UV sobre um material semiconductor permite forçar a separação das espécies carregadas aumentando a eficiência do processo fotocatalítico.⁶

Há diversas pesquisas recentes aplicando a técnica de degradação eletroquímica fotoassistida para remoção de diversas espécies orgânicas (corantes),^{13,14} pesticidas^{15,16} e efluente real da indústria têxtil¹⁷ empregando ADE comerciais (composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂). O intuito de empregar este material é a tentativa de acoplar a atividade eletrocatalítica do RuO₂ com as propriedades fotocatalíticas do TiO₂. Contudo, o uso destes materiais em reatores de grande escala representa um avanço na área de engenharia e não à de química, sendo que os eletrodos empregados foram desenvolvidos (e otimizados) nas décadas de 60 e 70 e, assim, não demonstram nenhum avanço na área de materiais. Além disso, pode-se dizer que estes eletrodos não possuem a melhor possibilidade para a degradação eletroquímica fotoassistida sendo que o RuO₂ tende a levar a degradação incompleta^{12,18} e, também, o TiO₂ se encontra na fase cristalina rutilica sendo que a melhor orientação para fins fotocatalíticos é a anatase. Sendo um grande incentivo para pesquisas de novos materiais para serem empregados em sistemas de degradação eletroquímica fotoassistida.

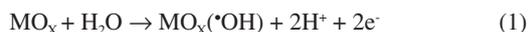
A utilização dos eletrodos de TiO₂ e PbO₂

Os chamados processos oxidativos avançados (POA) – ou *advanced oxidation processes*, em inglês – representam um conjunto de processos cuja finalidade é efetuar a degradação total de substâncias químicas perigosas. Este campo de pesquisa, atualmente, é de intenso interesse, reunindo as mais diversas disciplinas na busca por métodos efetivos para o tratamento/degradação de substâncias danosas à saúde e ao meio ambiente. Tais técnicas podem ser usadas individualmente (p.ex. eletroquímico, fotocatalise) ou em conjunto com outros processos (p.ex. eletroquímico/biológico, fotoeletroquímico). O fator comum é o intuito da formação *in situ* do radical hidroxila, [•]OH.¹⁹

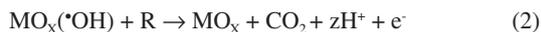
O processo de oxidação via radicais hidroxila pode ocorrer por três mecanismos, basicamente: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica. Também podem ocorrer reações paralelas, como a geração de H₂O₂, diminuindo a velocidade da degradação do composto em questão.²⁰

Em seus respectivos campos de pesquisa tanto o TiO₂ quanto o PbO₂ são fortes catalisadores. Eletroquimicamente, de acordo com a classificação de Comninellis,¹⁸ o PbO₂ é um material eletrotróico do tipo *não-ativo*.

O mecanismo de degradação envolve a formação de um radical hidroxila adsorvido por meio da descarga de H₂O (em meio ácido) ou HO⁻ (em meio básico)(ver Eq.1).



onde MO_x é o óxido em seu estado normal (por ex.: SnO₂). Em seguida o MO_x([•]OH) pode reagir com espécies no meio reacional (ver Eq. 2):



Um eletrodo que tem esse tipo de comportamento é denominado *não ativo*, e exemplos típicos são os eletrodos de SnO₂ e PbO₂. A formação do radical é proposta como o motivo para a alta atividade observada frente à degradação de substâncias orgânicas.¹⁸

Por outro lado, o TiO₂ tem sido empregado extensivamente na área de fotocatalise, na forma de um pó em suspensão em solução

ou imobilizado sobre um substrato inerte (p.ex. Si ou C). A literatura mostra diversos processos de oxidação de compostos orgânicos sobre materiais semicondutores como, por exemplo, corantes da indústria têxtil,^{21,22} poluentes na fase gasosa²³ e até na remoção simultânea de substâncias orgânicas e íons metálicos dissolvidos em meio aquoso.^{6,7}

Assim, a preparação de eletrodos com misturas de óxidos de chumbo e titânio visa aproveitar as propriedades dos dois materiais; o poder eletrocatalítico de PbO₂ e fotocatalítico de TiO₂. O trabalho de Krishna *et al.*, nos anos 90, mostrou a possibilidade de produzir misturas de PbO₂ e TiO₂ a partir de diferentes métodos.²⁴ Os eletrodos foram constituídos com misturas de β-PbO₂ e TiO₂ por meio de uma reação no estado sólido e obtiveram diferentes espécies dependendo das razões dos óxidos usados na síntese. Quando o TiO₂ foi utilizado majoritariamente, a espécie Pb_xTi_{1-x}O₂ foi observada. Ao se utilizar o método sol gel, obtiveram TiO₂ dopado com Pb (5 e 10%) que resultou também na formação de Pb_xTi_{1-x}O₂. Foi observado que o TiO₂ com incorporação de 0; 5 e 10 % de Pb resultou em *band gaps* de 3,14; 3,05 e 2,74 eV, respectivamente, reduzindo assim a energia (comprimento de onda) necessária para ativar o catalisador.²⁴

O estudo eletroquímico, via planejamento fatorial, da remoção da carbamazepina (CBZ), fármaco psicotrópico amplamente consumido e já detectado em corpos d'água, foi realizado utilizando um eletrodo de ADE (Ti/PbO₂) e de diamante dopado com boro (DDB). As variáveis estudadas foram: densidade de corrente (1 a 2 A), tempo de degradação (60 a 120 min), fluxo de recirculação (167 a 333 ml min⁻¹) e tipo de eletrodo. O tempo de eletrólise e a densidade de corrente foram os principais parâmetros que afetaram a remoção da CBZ. O ponto ótimo determinado foi quando utilizou-se o eletrodo do tipo ADE (Ti/PbO₂), densidade de corrente de 1,37 A, tempo de degradação de 101 min e fluxo de recirculação de 232 ml min⁻¹, alcançando uma remoção de 88 ± 1,2% de CBZ.²⁵

A remoção da aspirina, anti-inflamatório largamente utilizado, em soluções aquosas, foi realizada através da oxidação anódica, empregando eletrodos de PbO₂, diamante dopado com boro (DDB) e Ti/DDB como ânodos. A completa mineralização da aspirina foi alcançada quando utilizado os eletrodos de DDB e Ti/DDB.²⁶

Um eletrodo de Ti/α-PbO₂/β-PbO₂ foi utilizado para a degradação eletroquímica do 2-clorofenol. A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram que este eletrodo apresentou uma morfologia de “couve-flor” com aglomerados de pequenos cristais de β-PbO₂. Na condição ótima, determinada por meio de um planejamento experimental, 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, temperatura em 35 °C e aplicando uma densidade de corrente de 20 mA cm⁻² obteve-se 100 % de remoção de 2-clorofenol em 180 min.²⁷

Para desenvolver uma metodologia para a preparação de eletrodos de óxidos os seguintes requisitos devem ser atendidos: construção rápida e simples; suporte metálico barato e com boa condutividade elétrica; o recobrimento dos óxidos devem ter uma espessura fina e alta atividade eletrocatalítica e, por fim, o eletrodo deve alcançar uma alta estabilidade química e física. Os eletrodos de óxidos podem ser preparados a partir da eletrodeposição anódica, deposição química a vapor ou, mais comumente utilizado, pela técnica de decomposição térmica. A técnica utilizada neste estudo consiste na decomposição térmica de cloretos dos respectivos metais sobre um suporte de titânio metálico e, quando comparada com as outras técnicas citadas, proporciona uma maior estabilidade física ao eletrodo e maior área superficial, devido à formação de micro rachaduras no recobrimento do eletrodo, caracterizando a sua morfologia, conhecida como “barro rachado”.²⁸

Recentemente vem sendo estudado a deposição de partículas de óxidos em nanotubos de carbono para a sua utilização como ânodos em degradações eletroquímicas, como feita no estudo de Moura *et al.*,²⁹ no qual eletrodos de disco de Ti/TiO₂-nanotubos/PbO₂, com

elevada área geométrica (65 cm^2), foram sintetizados com sucesso e utilizados para a degradação de um efluente sintético contendo 250 mg L^{-1} do corante *Acid Blue 113* (AB 113) em uma célula de fluxo. Mais de 85% de matéria orgânica foi removida aplicando-se as seguintes densidades de corrente: 20, 40 e 60 mA cm^{-2} e remoção da cor em 60%, 90% e 100%, respectivamente.

Sendo assim, o que se propõe nesse artigo é estudar a oxidação eletroquímica e eletroquímica fotoassistida do formaldeído utilizando eletrodos de $Ti/Ti_xPb_{1-x}O_2$, visando o desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes industriais. A escolha de moléculas pequenas como formaldeído se dá principalmente pela experiência dos autores na área de eletrodegradação desta espécie, tanto em nível de estudo fundamental de mecanismo,³⁰⁻³² quanto no estudo de efluentes reais da indústria.³³

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos eletrodos

Os eletrodos com composição nominal de $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$ foram preparados com diferentes razões molares ($X = 0; 0,05; 0,10; 0,20$ ou $0,30$) pela técnica de decomposição térmica de cloretos dos respectivos metais sobre um suporte de titânio metálico. O procedimento adotado englobou-se basicamente de duas etapas:

1. Pré-tratamento do suporte de titânio ($\phi = 1 \text{ cm}$): Desengorduramento com isopropanol, e ataque químico em solução 10% de ácido oxálico em ebulição (5 min). Esta etapa é importante para remover a camada de óxido de titânio (TiO_2) superficial que é um isolante.
2. Deposição da camada ativa: As soluções precursoras ($TiCl_4$ e $Pb(NO_3)_2$, ambas $0,20 \text{ mol dm}^{-3}$) em HCl (1:1 v/v), foram aplicadas por pincelamento ao suporte de Ti. O eletrodo foi transferido para uma mufla e submetido a uma temperatura de 500°C , por 10 minutos, sob um fluxo de oxigênio ($5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Depois do resfriamento, o eletrodo foi pesado para controlar a massa do óxido depositado. O processo foi repetido até que a espessura de camada desejada fosse atingida, a qual, neste trabalho, foi estabelecida em $2 \mu\text{m}$.³⁴ Teoricamente, uma camada de $2 \mu\text{m}$ será atingida quando a massa de óxido atingir o valor calculada da seguinte maneira:

$$\text{Massa (g)} = \text{Volume de camada (cm}^3) [\%I.d(I) + \%II.d(II)]$$

onde %I e %II são as proporções molares dos óxidos da mistura binária e “d” denota suas densidades.

Eletrólise galvanostática e voltametria cíclica

Todas as medidas de voltametria cíclica e as eletrólises galvanostáticas foram realizadas em uma célula eletroquímica de um só compartimento. O eletrodo de trabalho utilizado foi um disco ($\phi = 1 \text{ cm}$) de um ânodo dimensionalmente estável (ADE) com ambos os lados expostos à solução. Os contras eletrodos foram duas chapas de Pt ($20 \times 20 \text{ mm}$) cada uma posicionada paralelamente ao lado do eletrodo de trabalho. Os potenciais apresentados são relativos ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Para o ERH foi utilizado um *luggin* de vidro, contendo ácido sulfúrico ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$), onde foi inserido o eletrodo de referência. O *luggin* foi fechado na sua extremidade inferior com um fio de platina atravessando o vidro fechado, assim, fazendo uma conexão entre as duas soluções. Para os ensaios de voltametria cíclica foi utilizado uma janela de potencial de 0,4 a 1,6 V e uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . O eletrólito suporte foi $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e os dados apresentados a seguir foram

obtidos da primeira varredura, em todos os casos. Uma lâmpada de UV (9 W) de baixa pressão foi inserida na célula nos experimentos onde o efeito de irradiação simultânea foi investigado.

Instrumentação

As medidas de voltametria cíclica (VC) e potencial (durante a eletrólise potenciostática) foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB SPGSTAT30.

As concentrações dos compostos orgânicos foram monitoradas utilizando-se um cromatógrafo líquido da Shimadzu LC-10AD VP com detectores de UV (SPD-10A) e de índice de refração (RID-10A). Os intermediários e produtos finais da reação foram identificados pela comparação de seus tempos de retenção com os de padrões comerciais puros e as concentrações foram calculadas por curvas de calibrações com os mesmos padrões. Foi utilizada uma coluna HPX-87H (BIORAD) mantida a 30°C , e uma solução de ácido sulfúrico ($3,33 \text{ mmol dm}^{-3}$) como fase móvel. O cromatógrafo foi operado em modo isocrático, com uma vazão de $0,6 \text{ mL min}^{-1}$, volume de injeção de $20 \mu\text{L}$. O detector de UV, com detecção em 210 nm, foi utilizado para as análises do ácido fórmico e, para o monitoramento de metanol e formaldeído, foi utilizado o detector de índice de refração.

As análises de Carbono Orgânico Total (COT) foram realizadas em um equipamento Shimadzu (TOC-CPH – Total Organic Analyser). As análises de COT foram realizadas antes e após cada degradação com o intuito de avaliar a remoção total dos compostos orgânicos presentes.

As análises de Absorção Atômica (AA) foram realizadas no final das eletrólises usando um equipamento Perkin Elmer, modelo PINAACLE 900 T.

As análises morfológicas dos eletrodos foram efetuadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX) em um microscópio Zeiss (Modelo 940) acoplado a um Zaf 4flf Link Analytical system.

Reagentes e soluções

Os seguintes reagentes (Mallinckrodt) foram usados sem purificação prévia: formaldeído (solução 37% H_2CO com metanol 12,51% H_3COH), ácido fórmico (94,3% HCOOH), ácido sulfúrico (97,5% H_2SO_4), e sulfato de sódio (99,9% Na_2SO_4).

Todas as soluções foram preparadas com água proveniente de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, resistência nominal $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos de PbO/TiO_2 foram preparados utilizando o método de decomposição térmica de soluções precursoras. Foram obtidos cinco eletrodos com composição nominal de $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$ (onde $X = 0; 0,05; 0,10; 0,20$ e $0,30$). Estes eletrodos foram caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX).

Análise ex-situ

A Figura 1 apresenta as imagens de MEV dos cinco eletrodos obtidos. Pode ser observado que no caso do eletrodo contendo somente TiO_2 (Figura 1A), a aparência observada é típica deste tipo de material, apresentando a chamada morfologia de “barro rachado”.³⁵ Ao adicionar óxido de chumbo na mistura precursora, observa-se

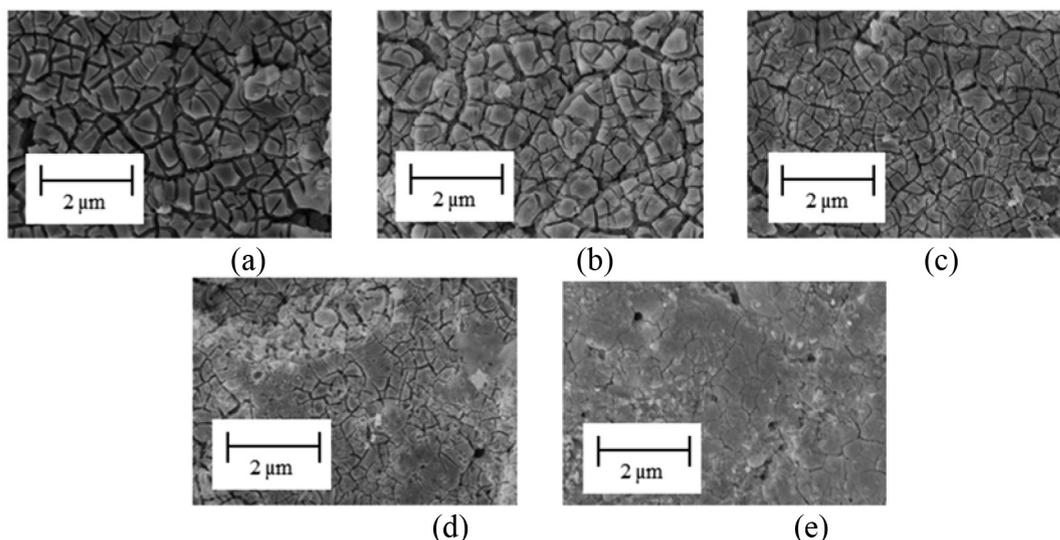


Figura 1. Imagens de MEV dos eletrodos de composição nominal $Ti/Pb_xTi_{1-x}O_2$. Mag: 5000 x. Razão teórica de PbO_2 (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 20 e (e) 30 %

que a morfologia ainda apresenta o mesmo formato, mas que há um fechamento sucessivo da estrutura para os materiais de 0,05; 0,10 e 0,20 de PbO_2 .

Nas análises de EDX são observados os picos correspondentes ao Ti e, onde foi incorporado, Pb. Observa-se o oxigênio em todos os espectros e também pode ser constatada a presença de pequenas quantidades de Cl devido à sua presença na mistura precursora ($TiCl_2$). Adicionalmente pode-se observar, que as razões de Ti:Pb se alteram conforme suas razões nos precursores. Quantitativamente, é constatado que estes materiais apresentam um enriquecimento de Pb, como pode ser observado na Tabela 1. Estas observações são consistentes com dados publicados pelos autores,³⁶ onde o enriquecimento por Pb é observado para eletrodos de composição $Ti/Ru_{0,3}Pb_{(0,7-x)}Ti_xO_2$. De acordo com estes autores,³⁶ o Pb enriquece a superfície, assim, possivelmente blindando a presença de Ti.

Tabela 1. Comparação entre as razões teórica e real, determinado por EDX, de PbO_2 na mistura de óxido utilizada

Composição teórica (%)	Composição real (%)
0	0
5	6
10	21
20	29
30	34

Caracterização *in-situ*: Ausência de orgânicos

A caracterização *in-situ* foi realizada por meio da técnica de Voltametria Cíclica (VC) nas regiões de potencial entre as reações de desprendimento eletroquímico de gases (H_2 e O_2) – neste caso na região de 0,40 a 1,60 V vs. ERH. A Figura 2a apresenta uma amostra dos eletrodos nesta faixa de potencial e observa-se que o eletrodo de 5% PbO_2 apresenta a maior carga ($Q / C cm^{-2}$) e isso pode ser visto quantitativamente na Figura 2b. Provavelmente, esta carga maior se deve à maior área superficial indicada pela análise de MEV (Figura 1b). Evidentemente, pela análise de MEV o eletrodo de TiO_2 (sem PbO_2 – Figura 1a) também apresenta uma elevada área, mas este material é, na verdade, menos condutor que o TiO_2 “dopado” com pequenas quantidades de PbO_2 .

Quando a voltametria cíclica é efetuada com a irradiação simultânea de luz UV, para todos os materiais, há um efeito considerável,

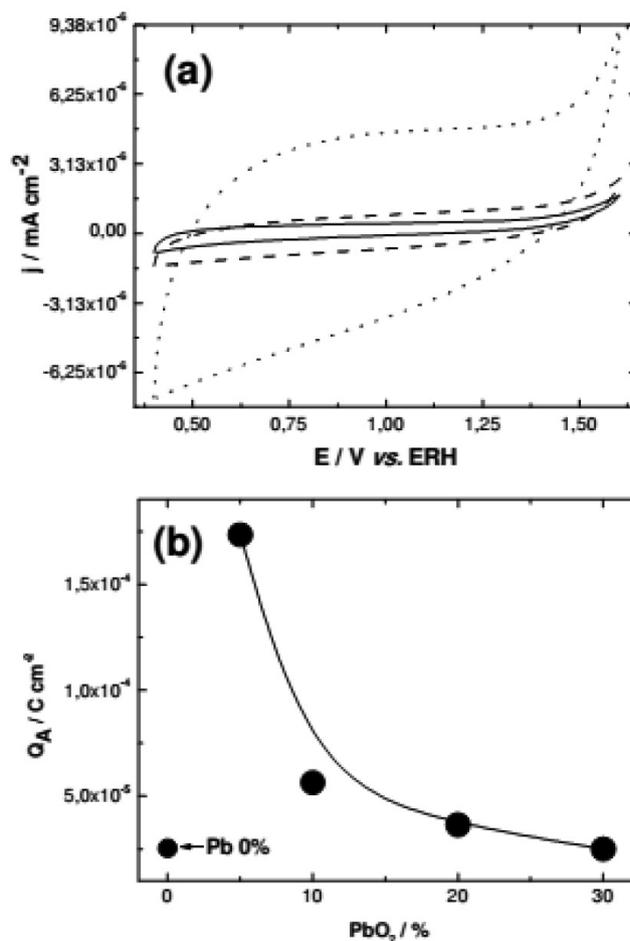


Figura 2. (a) Voltamogramas cíclicos de (—) Ti/TiO_2 ; (···) $Ti/Pb_{0,05}Ti_{0,95}O_2$ e (---) $Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O_2$, (b) Variação da carga anódica ($Q_A - C cm^{-2}$) em função da composição do eletrodo. Em ambos os casos eletrólito suporte: $0,10 mol dm^{-3} Na_2SO_4$ e $v = 50 mV s^{-1}$.

cuja extensão varia para cada material (Figura 3). No caso de Ti/TiO_2 (sem PbO_2) há um salto na corrente comparado com o mesmo experimento sem irradiação (Figura 3a), indicando a natureza fotoativa do TiO_2 semiconductor. Ao aumentar a quantidade de PbO_2 presente na mistura precursora, o deslocamento na corrente

diminui (Figura 3b), indicando uma redução na foto-atividade do material – provavelmente devido às mudanças na estrutura da rede cristalina do TiO_2 .

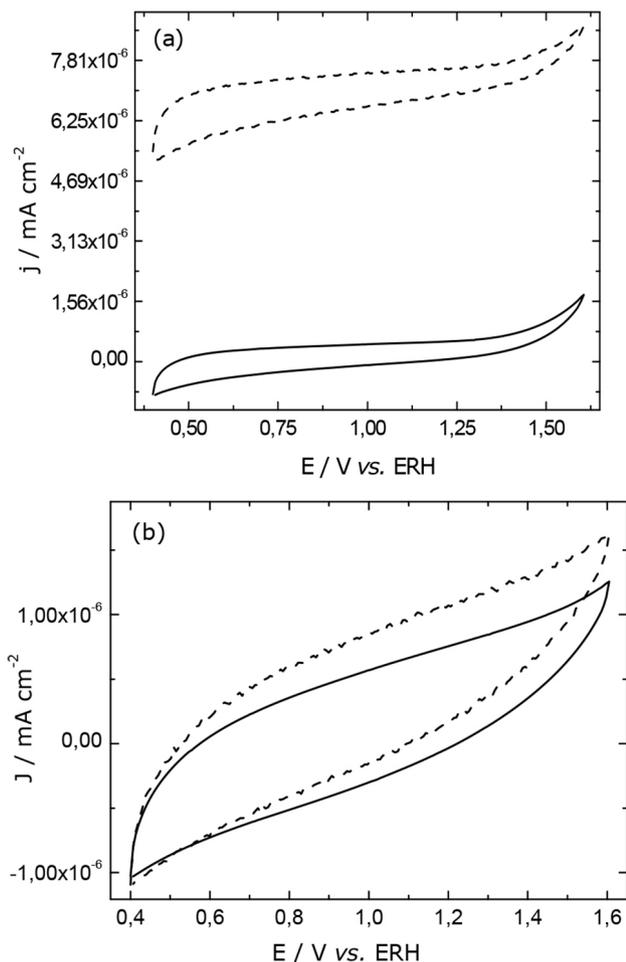


Figura 3. Voltamogramas cíclicos de (a) Ti/TiO_2 e (b) $\text{Ti/Pb}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$. Ambos os casos – Eletrólito suporte: $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; (—) sem irradiação e (---) com irradiação

Caracterização in-situ: Presença de orgânico

A Figura 4 apresenta o efeito da presença de formaldeído ($0,10 \text{ mol dm}^{-3}$) no voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/TiO_2 (sem PbO_2). Observa-se que há uma diminuição considerável na corrente anódica na região $> 1,3 \text{ V}$, provavelmente devido à adsorção/interação de formaldeído na superfície do eletrodo. Foi observado que, ao remover o eletrodo da solução contendo formaldeído e recolocar em uma solução contendo apenas o eletrólito suporte ($0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$), o perfil voltamétrico retorna ao normal. Tais observações foram feitas para todas as composições, mas a diminuição da corrente anódica é menor quando se aumenta a concentração de PbO_2 na mistura do óxido.

Ao irradiar a superfície do eletrodo com luz UV ocorre um salto na corrente de forma análoga como a observada para a irradiação na ausência do eletrólito suporte (Figura 5). Novamente, a extensão deste salto é dependente da composição do eletrodo e do teor de PbO_2 na mistura do óxido. Esta observação é exemplificada na Figura 5 e estes resultados indicam que há uma grande possibilidade que os materiais estudados apresentarão atividade catalítica elevada frente à degradação de substâncias orgânicas e esta possibilidade será estudada na próxima seção.

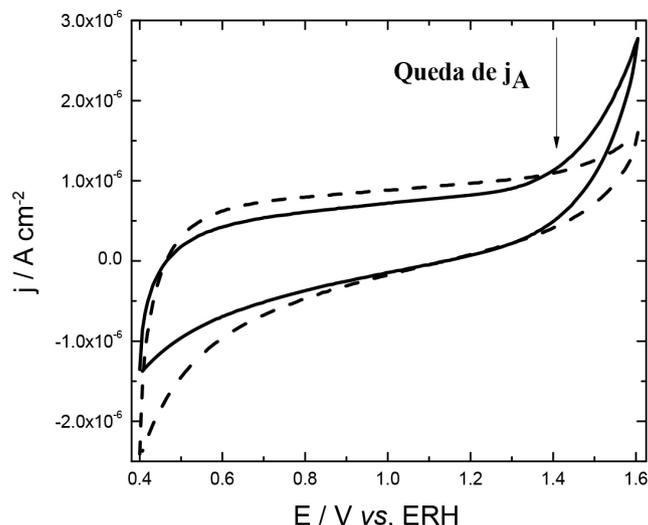


Figura 4. Voltamogramas cíclicos de Ti/TiO_2 em (—) $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e (---) $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ formaldeído}$. Ambos os casos: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

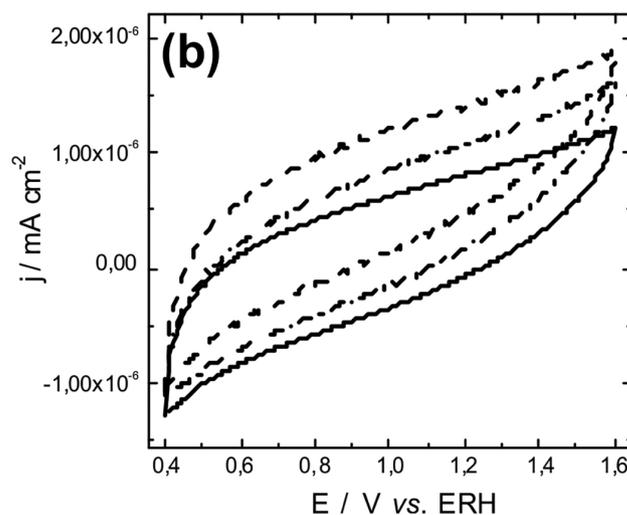
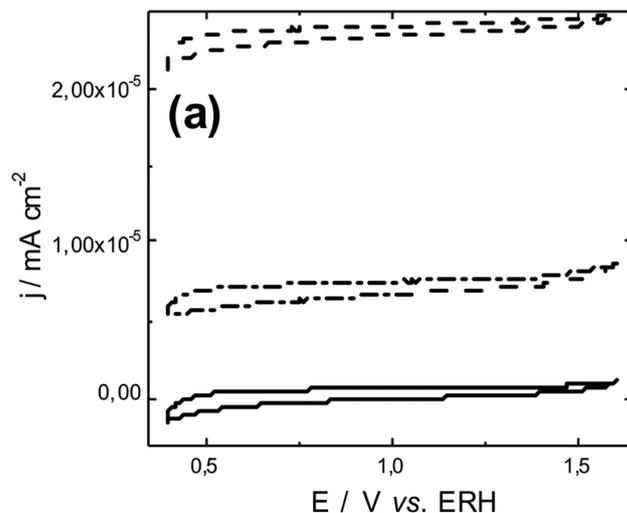


Figura 5. Voltamogramas cíclicos de (a) Ti/TiO_2 e (b) $\text{Ti/Pb}_{0,10}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_2$ em (—) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ formaldeído}$ sem luz; (---) $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ com luz e (---) $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ formaldeído}$ com luz, com $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Degradação de formaldeído

Nesta parte do trabalho foi investigada a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida de soluções de formaldeído-metanol sobre os eletrodos de $\text{Ti/Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$. Foi utilizado um potencial de 2.0 V vs. ERH por 60 min. A Figura 6 mostra o perfil concentração-tempo para a remoção de formaldeído e metanol. A partir da Figura 6 observa-se a remoção de formaldeído e metanol acompanhada pela formação de ácido fórmico a qual está em acordo com trabalhos anteriores.^{31,32} De forma geral, a remoção das espécies inicialmente presentes (formaldeído e metanol) por via eletroquímica obedece a uma cinética de 1ª ordem, conforme observações feitas na literatura.^{24,32,37} Ao aplicar o método foto-assistido, foi observado que há uma melhora na taxa de degradação. Para ambas as técnicas, o principal produto de degradação é ácido fórmico.

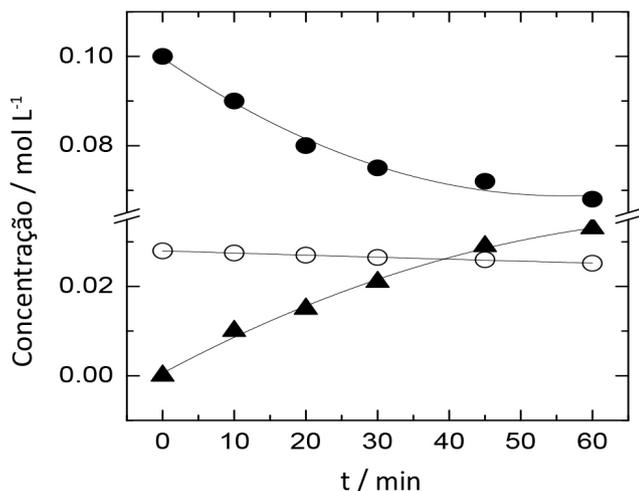


Figura 6. Perfil da concentração vs. tempo para a degradação de soluções de formaldeído-metanol a 2.0 V vs. ERH. Sendo que: (●) formaldeído, (○) metanol e (▲) ácido fórmico

A Figura 7a e 7b mostram a extensão de remoção de formaldeído e a porcentagem de mineralização das amostras realizadas pela técnica de COT, respectivamente, em função da composição do eletrodo. Observa-se que a maior taxa de remoção é quando se usa o eletrodo sem PbO_2 na sua composição. De fato, a maior extensão de remoção de metanol/formaldeído é sempre para o eletrodo de Ti/TiO_2 (0% PbO_2) empregando o tratamento foto-assistido. Os resultados indicam que há uma maior conversão dos reagentes para CO_2 quando o método foto-assistido é empregado. O mecanismo de oxidação do formaldeído é simples e bem fundamentado na literatura, sendo o ácido fórmico o principal produto de oxidação, mas também havendo a formação de metanol e, quando ocorre a mineralização dos compostos orgânicos, há a geração de CO_2 .³²

CONCLUSÃO

O acoplamento dos processos oxidativos avançados, eletroquímico + fotocatalise, geralmente denominado de eletroquímico foto-assistido alcançou melhores resultados de remoção de formaldeído quando comparado apenas com o tratamento eletroquímico e maior mineralização das amostras. Observou-se também que o eletrodo com maior eficiência, em ambos os tratamentos, foi o eletrodo composto apenas por titânio. Os materiais produzidos são interessantes do ponto de vista de degradação de substâncias orgânicas. A aplicação simultânea de irradiação UV resultou em um aumento considerável na remoção do conteúdo orgânico do sistema. Em estudos de voltametria

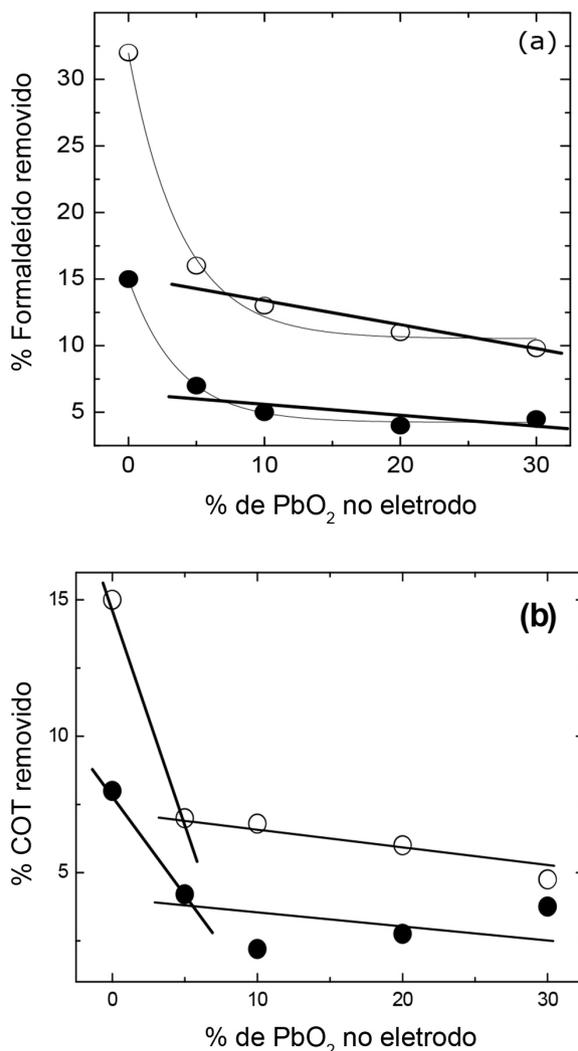


Figura 7. (a) Extensão da remoção de formaldeído e (b) Extensão da remoção de COT, ambos em função da composição do eletrodo. Potencial de eletrólise 2,0 V vs. ERH, onde, (○) degradação foto-assistida e (●) degradação eletroquímica

cíclica mostram que os materiais apresentam uma boa estabilidade, sem perda do perfil após uso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG (BPD-00595-14; APQ-01833-12) e CNPq (475730 / 2012-7; 420287 / 2013-2; 306360 / 2012-8). Este trabalho é um projeto de pesquisa colaborativo de membros da Rede Mineira de Química (RQ-MG), apoiado pela FAPEMIG (Project: CEX - RED-00010-14).

REFERÊNCIAS

- Rajeshwar, K.; Ibanez, J. G.; Swain, G. M.; *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 1077.
- Juttner, K.; Galla, U.; Schmieder, H.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2575.
- Martinez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; *Appl. Catal., B* **2015**, *166-167*, 603.
- Martinez-Huitle, C. A.; Ferro, S.; *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *12*, 1324.
- Panizza, M.; Cerisola, G.; *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6541.
- Chang, J.-H.; Ellis, A. V.; Yan, C.-T.; Tung, C.-H.; *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *68*, 216.

7. Chaudhary, A. J.; Donaldson, J. D.; Grimes, S. M.; Hassan, M.; Spencer; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2000**, *75*, 353.
8. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2377.
9. Vinodgopal, K.; Kamat, P.V.; *ChemTech.* **1996**, *26*, 18.
10. Herrmann, J. M.; *Catal. Today* **1999**, *53*, 115.
11. Bila, D. M.; Azevedo, E. B.; Dezotti, M. *Em Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*; Dezotti, M.; E-papers: Rio de Janeiro, 2008, cap.4.
12. Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W.F. *Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos*, Campinas: UNICAMP, 2004.
13. Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; *Appl. Catal., B* **2006a**, *62*, 193.
14. Catanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 983.
15. Malpass, G. R. P.; Miwa, D.W.; Gomes, L.; Azevedo, E. B.; Vilela, W. F. D.; Fukunaga, M.T.; Guimarães, J. R.; Bertazzoli, R.; Machado, S. A. S.; Motheo, A. J.; *Water Sci. Technol.* **2010**, *62*, 2729.
16. Malpass, G. R. P.; Miwa, D. W.; Miwa, A. C. P.; Machado, S. A. S.; Motheo, A. J.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 224.
17. Alves, P. A.; Malpass, G. R. P.; Johansen, H. D.; Azevedo, E. B.; Gomes, L. M.; Vilela, W. F. D.; Motheo, A. J.; *Water Sci. Technol.* **2010**, *61*, 491.
18. Comninellis, Ch.; Pulgarin, C.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 108.
19. Huang, C. P.; Dong, C.; Tang, Z.; *Waste Manage.* **1993**, *13*, 361.
20. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D.; Oliveira, M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 400.
21. Padovan, R. N.; Azevedo E. B.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2015**, *32*, 99.
22. Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J-H.; *Appl. Catal., B* **2002**, *39*, 75.
23. Guillard, C.; Bui, T-H.; Felix, C.; Moules, V.; Lina, B.; Lejeune, P.; *Chimie* **2008**, *11*, 107.
24. Krishna, K. M.; Sharon, M.; Mishra, M. K.; *Chem. Phys.* **1992**, *162*, 401.
25. García-Gómez, C.; Drougi, P.; Zaviska, F.; Seyhi, B.; Gortáres-Moroyoqui, P.; Buelna, G.; Neira-Sáenz, C.; Estrada-Alvarado, M.; Uolla-Mercado, R. G.; *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *732*, 1.
26. He, Y.; Huang, W.; Chen, R.; Zhang, W.; Lin, H.; Li, H.; *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *156B*, 124.
27. Zhang, Q.; Guo, X.; Cao, X.; Wang, D.; Wei, J.; *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 975.
28. Trasatti, S.; Lodi, G. Em: *Electrodes of conductive metallic oxides. Part A and B*; Trasatti, S., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1980-1981.
29. Moura, D. C.; Cerro-López, M.; Quiroz, M. A.; Silva, D. R.; Martínez-Huitle, C. A.; *RSC Advances* **2015**, *5*, 31454.
30. Batista, E. A.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 843.
31. Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 65.
32. Malpass, G. R. P.; Motheo, A. J.; *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 1351.
33. Fornazari, A. L. T.; Malpass, G. R. P.; Miwa, D. W.; Motheo, A. J.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2012**, *223*, 4895.
34. Garavaglia, C. M. M.; Trasatti, S.; *Surf. Technol.*, **1984**, *23*, 41C.
35. Trasatti, S. Em *Electrochemistry of Novel Materials*; Trasatti, S., eds.; Jacek Lipkowski e Philip N. Ross: New York, 1994, cap. 5.
36. Cestarolli, D. T.; De Andrade, A. R.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 4137.
37. Malpass, G. R. P.; Miwa, D.W.; Miwa, A. C. P.; Machado, S. A. S.; Motheo, A. J.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7120.