



Raul Sebastião Figueiredo

**Confecção e caracterização de eletrodos tridimensionais de
PbO₂ e PbO₂/SnOx produzidos por anodização para
decomposição de compostos orgânicos.**

94/2013

**CAMPINAS
2013**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

Raul Sebastião Figueiredo

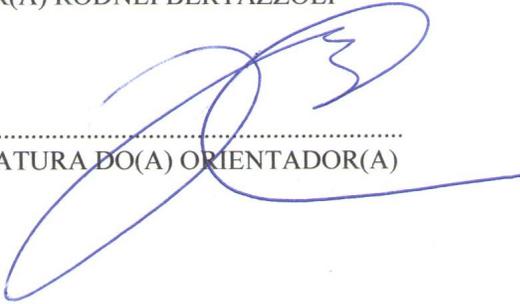
**Confecção e caracterização de eletrodos tridimensionais de PbO_2
e $PbO_2/SnOx$ produzidos por anodização para decomposição de
compostos orgânicos.**

Orientador: Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica, na Área de Materiais e processos de Fabricação.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO(A) ALUNO(A)
RAUL SEBASTIÃO FIGUEIREDO, E ORIENTADA PELO(A)
PROF(A). DR(A) RODNEI BERTAZZOLI

.....
ASSINATURA DO(A) ORIENTADOR(A)

A large, stylized handwritten signature in blue ink is written over the signature line. The signature is highly cursive and appears to be the name of the supervisor, Rodnei Bertazzoli.

**CAMPINAS
2013**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F469c Figueiredo, Raul Sebastião, 1981-
Confecção e caracterização de eletrodos tridimensionais de PbO₂ e PbO₂/SnO_x produzidos por anodização para decomposição de compostos orgânicos / Raul Sebastião Figueiredo. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Rodnei Bertazzoli.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fármacos. 2. Diazepam. 3. Corantes. 4. Reatores químicos. 5. Eletrodo semicondutor. I. Bertazzoli, Rodnei, 1965-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Preparation and characterization of three-dimensional electrodes of PbO₂ and PbO₂/SnO_x produced by anodizing for decomposition of organic compounds

Palavras-chave em inglês:

Drug

Diazepam

Dyes

Chemical reactors

Semiconductor electrode

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora:

Rodnei Bertazzoli [Orientador]

Haroldo de Araújo Ponte

Carlos Alberto Martinez Huitle

Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza

Célia Marina de Alvarenga Freire

Data de defesa: 28-08-2013

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

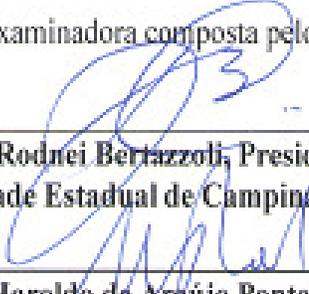
TESE DE DOUTORADO

**Confecção e caracterização de eletrodos tridimensionais de PbO_2
e $PbO_2/SnOx$ produzidos por anodização para decomposição de
compostos orgânicos.**

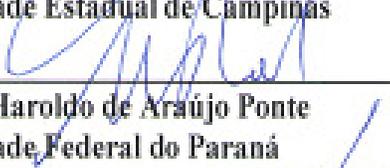
Autor: Raul Sebastião Figueiredo

Orientador: Rodnei Bertazzoli

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:



Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte
Universidade Federal do Paraná



Prof. Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle
Universidade Federal do Rio Grande Norte



Prof. Dr. Marcos Roberto de Vasconcelos Lanza
Universidade de São Paulo



Prof. Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire
Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 28 de agosto de 2013.

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa, meu pai, minha mãe, minha irmã, meu sogro e minha sogra, minha cunhada e meu concunhado, minhas afilhadas e a Deus.

A minha esposa Natália que sem ela, tenho certeza que nada disso teria acontecido. Sempre ao meu lado, com um sorriso cheio de energia positiva, mostrando que em todo caminho a ser percorrido, haveria pedras, porém com dedicação, perseverança e respeito, todos esses obstáculos seriam superados.

Ao meu pai Abrahão e minha mãe Lurdinha só tenho a agradecer por tudo que me proporcionaram (educação, carinho, afeto, conselhos, broncas, compreensão e o mais importante sempre estiveram ao meu lado para me guiar).

Minha irmã Bruna, uma pessoa maravilhosa, que com ela, apesar de ser mais nova, me ensinou muito o que é ser companheiro e amigo de verdade.

Meu sogro José Arnaldo e minha sogra Celeida duas pessoas surpreendentes que me adotaram como filho, em todos os sentidos.

Minha cunhada Ana Carolina e meu concunhado Vagner pessoas de suma importância para o meu crescimento pessoal.

Minha afilhada Isabela, uma princesa, que tanto amo e também a Elisa, outra princesa que veio nos encher alegria.

Não poderia esquecer, de três pessoas que além de avós, foram muito mais que isso. A vó Egle, que foi morar com Deus, mas me ensinou muito enquanto estava entre nós. A vó Jamile uma protetora, e ao vô Tião um **HOMEM** que neste momento, não encontrei palavras para descreve-lo devido o quão é especial.

E a Deus que por mais difícil que fosse o caminho ele sempre estava ao meu lado mostrando o lado positivo das dificuldades.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr Rodney Bertazzoli pela oportunidade, orientação e compartilhamento de seus conhecimentos.

Aos membros do laboratório de Engenharia Eletroquímica que passaram e que ainda permanecem neste lab, pela amizade e ensinamentos traçados nestes anos.

A todos os professores que de forma direta ou indireta contribuíram para que este trabalho tornasse concreto.

Aos técnicos e mecânicos que contribuíram para a conclusão deste trabalho.

A minha família, meus pais, meus sogro e sogra e amigos.

Às criaturas magníficas chamadas Nina, Theo e Laika que por mais bravo e estressado que chegasse em casa, eles estavam ali, olhando para o jardim com seu rabinhos dançantes, fazendo com que todo o problema fosse esquecido.

Enfim, a todos que sempre estiveram ao meu lado.

Um muito obrigado

“Só há duas maneiras de viver a vida: a primeira é vivê-la como se os milagres não existissem. A segunda é vivê-la como se tudo fosse milagre”.

Albert Einstein

Resumo

FIGUEIREDO, Raul Sebastião, *Confecção e caracterização de eletrodos tridimensionais de PbO_2 e $PbO_2/SnOx$ produzidos por anodização para decomposição de compostos orgânicos*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Campinas, 2013. Tese (Doutorado)

Este trabalho investiga o desempenho do chumbo anodizado e de uma mistura de óxidos de chumbo / estanho para uso em processos de eletro-oxidação. Os eletrodos foram preparados por anodização do chumbo e ligas de chumbo/estanho previamente laminados na forma de placas para obter os filmes de óxido. A camada ativa era constituída por uma película de PbO_2 e $PbO_2/SnOx$ formado durante a aplicação de uma densidade de corrente de 15 mA.cm^{-2} , o qual a polarização foi invertida a cada 1 hora , durante o processamento , a 65° C em $10\% (v/v)$ H_2SO_4 solução.

A morfologia dos revestimentos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios-X, que foi usada para identificar as fases presentes nas camadas de anodizadas. Voltametria cíclica foi realizada para obter o intervalo de potencial entre o hidrogênio e as reações de desprendimento de oxigênio. Área ativa dos eletrodos também foi determinada usando a equação Cottrell aplicada à reação de oxidação do ferro em uma solução de ferrocianeto de potássio.

Os filmes formados foram utilizados para a eletro-oxidação do glicerol em que a concentração de carbono orgânico total foi seguido.

Na sequência, esponjas de chumbo foram preparadas por prensagem do chumbo derretido em meio a partículas de cloreto de sódio. Três porosidades de esponjas foram obtidas por meio de três tamanhos de partículas de $NaCl$. Depois, o cloreto de sódio foi removido em água por 24 h. As esponjas foram então anodizadas em ácido sulfúrico e montadas em um reator eletroquímico de fluxo de compartimentado único com placas paralelas. O reator foi usado para experimentos de eletro-oxidação em correntes constantes para a degradação dos compostos orgânicos corante

laranja 2- naftol e diazepam em soluções. As variáveis estudadas foram porosidade ânodo, vazão e densidade de corrente.

O decaimento da concentração dos compostos orgânicos e de carbono orgânico total foram seguidos e análises da cinética foram realizadas . Foram calculadas as constantes de velocidade de ordem zero e de pseudo-primeira ordem.

O reator através de dados obtidos de transferência de massa, pode ser correlacionando com parâmetros adimensionais como Re, Sh e números Sc .

A técnica utilizada para a obtenção de eletrodos porosos PbO_2 provou ser eficiente. A maioria das experiências mostrou 85 % de conversão de compostos orgânicos para o CO_2 após 1 h de tratamento, a baixos valores de densidades de corrente.

Palavras Chave: $PbO_2/SnOx$, β - PbO_2 , Eletrodo tridimensional de PbO_2 , Fármaco diazepam, Corante laranja 2 – naftol, Reator eletroquímico.

Abstract

FIGUEIREDO, Raul Sebastião, *Preparation and characterization of three-dimensional electrodes of PbO₂ and PbO₂/SnO_x produced by anodizing for decomposition of organic compounds*, Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, University of Campinas, 2013. Thesis (Ph.D.)

This work investigates the performance of anodized lead and lead/tin alloy for using in electro-oxidation processes. The electrodes were prepared by anodizing lead and lead/tin alloy rolled plates to obtain the oxide films. The active layer was constituted by a film of PbO₂ and PbO₂/SnO_x formed during the application of a current density of 15 mA.cm⁻² which polarity was inverted every 1 h during the processing at 65 °C in a 10% (v/v) H₂SO₄ solution.

The coatings morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and the X-ray diffraction was used to identify the phases present in the layers. Cyclic voltammetry was used to obtain the potential interval between the hydrogen and oxygen evolution reactions. Active area of the electrodes was also determined using Cottrell equation applied to the oxidation reaction of iron in a potassium ferrocyanide solution.

The films were used for the electro-oxidation of glycerol during which the total organic carbon concentration was followed.

In the sequence, lead sponges were prepared by pressing molten lead with sodium chloride particles. Three different sponges' porosities were obtained by using three NaCl particules sizes. After, sodium chloride was removed in water by 24 h.

The sponges were then anodized in sulfuric acid and mounted in a single compartmented flow electrochemical reactor with parallel plates. The reactor was used for electro-oxidation experiments at constant currents for the degradation of an orange dye 2-naphtol solution and a diazepam solution. Variables were anode porosity, flow rate and current density.

The concentration decay of the organic compounds and of total organic carbon was followed and kinetic analysis was performed. Zero and first order rate constants were calculated.

Mass transfer figures of merit of the reactor were obtained by correlating dimensionless parameters such as Re, Sh and Sc numbers.

The technique used for obtaining porous PbO₂ electrodes proved to be efficient. Most of the experiments showed 85% of conversion of organic compounds to CO₂ after 1 h of processing, at low values of current densities.

Keywords: PbO₂/SnO_x, β-PbO₂, PbO₂ Electrode three-dimensional, Drug diazepam, Dye Orange 2 - naphthol, electrochemical reactor.

Lista de Figuras

3.1 Curva de calibração do diazepam	22
3.2 Método da dissolução do diazepam	23
3.3 (A) Curva de calibração do Diazepam via Uv-Vís. (B) Curva de calibração do diazepam via CLAE	24
3.4. Formato dos eletrodos para os estudos voltamétricos.	26
3.5 Célula de compartimento único encamisada	26
3.6 Molde cilíndrico (A), prensa hidráulica (B).	29
3.7 Comparação das três diferentes granulometrias dos eletrodos.	31
3.8. Contato no eletrodo esponja para anodização	32
3.9. Sulco onde o efluente passa para encontrar com o eletrodo poroso	33
3.10. Placas de Ti como coletor de corrente no eletrodo esponja de chumbo	34
3.11. Vedação do reator	34
4.1. Cronopotenciometria obtida durante a anodização do Pb a densidade de corrente constante de 15 mA.cm^{-2} em H_2SO_4 10% v/v.	37

4.2 Difratoograma de Raios-X do Pb sem sofrer anodização	38
4.3 Difratoograma da anodização do chumbo evidenciando o β -PbO ₂	39
4.4. Cronopotenciometria obtida durante a anodização do Pb a corrente alternada de $\pm 15 \text{ mA.cm}^{-2}$ em H ₂ SO ₄ 10 % v/v, a 65°C.	40
4.5. Difratoograma de Raios- X da anodização do chumbo de forma alternativa, evidenciado em vermelho a fase β PbO ₂ .	42
4.6. Imagens obtidas por MEV do Pb A) sem anodização e B) após a anodização	43
4.7. Diagrama de fases Pb/Sn (Transformação de fases de materiais metálicos)	44
4.8. Anodização do Pb e ligas Pb/Sn em H ₂ SO ₄ 10 % v/v a 15 mA.cm ⁻² alternado.	46
4.9. Difratometria das ligas Pb/Sn anodizado.	47
4.10. Eletrodo com 10% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).	48
4.11. Eletrodo com 20% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).	48
4.12. Eletrodo com 30% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).	49
4.13. Eletrodo com 40% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).	49
4.14. Eletrodo com 50% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).	49

4.15. Comportamento da correntes vs tempo durante pulso de potencial de 1V vs. Ag/AgCl. 1mmol Ferrocianeto de potássio em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl a 50 mv.s ⁻¹ .	54
4.16. Corrente da figura 4.16 no tempo em torno de 15s.	55
4.17. Voltametria cíclica para obtenção da janela de RDH e RDO para os eletrodos de Pb e de β-PbO ₂ . Velocidade de varredura 50 mV.s ⁻¹ , solução H ₂ SO ₄ 10% (v/v).	56
4.18. Voltametria cíclica para o estudo do comportamento dos pares redox do PbO ₂ após 50 ciclos, em H ₂ SO ₄ 10% (v/v) na velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ .	58
4.19. Ensaio potenciomtrico a 100 mA.cm ⁻² por um tempo de 28h em meio H ₂ SO ₄ 10% (v/v).	60
4.20. Ensaio voltamétrico das camadas de PbO ₂ /SnO _x em H ₂ SO ₄ 10% v/v.	61
4.21. Espectro de absorção do Diazepam em solução de K ₂ SO ₄ , pH 3, e sua estabilidade por 48h.	64
4.22. Espectro de absorção do corante e sua estabilidade em meio acido por 24 h.	65
4.23. Voltametria linear iniciando em 1V, seguindo para potenciais mais negativos em K ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ + 100 ppm de glicerol pH 3.	66
4.24. Voltametria cíclica iniciando em 1V, seguindo para potenciais mais negativos em K ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ e K ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ com 100 ppm do corante laranja 2- naftol.	66

4.25. Voltametria linear sentido esquerda para direita em K_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ pH 3 e 6 e K_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ + 50 ppm de diazepam pH 3 e 6.	67
4.26. (A) Potencial em função do tempo durante a oxidação do glicerol a 30 mA.cm ⁻² . (B) Ampliação dos valores de potencial para o intervalo de tempo mostrado.	69
4.27. Degradação do glicerol em eletrodos com diferentes % de Sn. Solução de K_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ , no tempo de 4 h a densidade de corrente de 30 mA.cm ⁻²	70
4.28. Perfil potencial/tempo durante a oxidação do corante Laranja 2-naftol por 4 h em K_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 3, utilizando eletrodo de PbO_2 .	72
4.29. Decaimento da concentração normalizada do COT do corante Laranja 2- naftol em eletrodo de PbO_2 . Solução de K_2SO_4 0,1 mol.L ⁻¹ , no tempo de 4 h a densidade de corrente de 30 mA.cm ⁻² .	73
4.30. Eletroxidação do Diazepam: comparação do potencial do anodo para os valores de densidade de corrente e de pH, conforme mostrado.	74
4.31. Concentração do diazepam via Uv.vis após as degradações nas densidade de correntes de 30 e 50 mA.cm ⁻² variando o pH 3 e 6 a partir da figura 3A.	75
4.32. Análise de COT da oxidação do diazepam em diferentes pH 3 e 6 e densidade de corrente de 30 e 50 mA. cm ⁻² .	76
5. Intervalo de área específica (A) e área geométrica (B) em função da porosidade.	78

- 5.1. Média do potencial de eletrodo resultante da aplicação da densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2} em função da vazão da solução. Solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ e 100 mg.L^{-1} de laranja 2-naftol, pH 3. 79
- 5.2. Quebra da ligação cromófora acompanhada via UV-vis no comprimento de onda de 485 nm, para todos os eletrodos. Outras condições experimentais na figura 5.1 80
- 5.3. Decaimento normalizado do COT no processo de degradação do Corante laranja 2-naftol a 30 mA.cm^{-2} em meio de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3. 81
- 5.4. Gráfico $\ln [C(t)/C(0)]$ vs. tempo para as diferentes porosidades (A) e $\ln [COT(t)/COT(0)]$ vs. tempo para as porosidade 6 e 8 ppc (B). Solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3, 100 mg.L^{-1} de corante. 83
- 5.5. Gráfico da $COT_{(t)}-COT_{(0)}$ vs. tempo para o eletrodo de 4 ppc (dados da figura 5.3) 86
- 5.6. Densidades de corrente resultantes da aplicação do potencial de 3V para todas porosidades e 4V para porosidade de 8 ppc a 100 L.h^{-1} . Solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com 100 mg.L^{-1} de diazepam, pH 3. 88
- 5.7. Comparação no decaimento da concentração do fármaco diazepam entre as diferentes porosidades a 100 L.h^{-1} via UV-vís. Aplicando 3V para todas porosidades e 4V para porosidade de 8 poros por centímetro linear. 89
- 5.8. Comparação no decaimento da concentração do fármaco diazepam entre as diferentes porosidades a 100 L.h^{-1} via CLAE. $E= 3\text{V}$ para todas

porosidades e 4V para porosidade de 8 ppc.	90
5.9. Comparação no decaimento da concentração do fármaco diazepam entre as diferentes porosidades a 100 L.h ⁻¹ via COT. E= 3V para todas porosidades e 4V para porosidade de 8 ppc.	90
5.10. Análise da absorvância do diazepam no comprimento de onda 230 nm para todas as esponja via Uv-vis. Figura (A) 100 L.h ⁻¹ e figura (B) 50L.h ⁻¹ .	94
5.11. Gráfico de ln[C(t)/C(0)] vs. tempo para as diferentes correntes aplicadas. (A) 100 L.h ⁻¹ (B) 50 L.h ⁻¹ .	95
5.12. Comparação entre as porosidade dos eletrodos no decaimento do diazepam via CLAE na corrente de 30 mA.cm ⁻² .	97
5.13. Comparação entre as porosidade dos eletrodos no decaimento do diazepam via CLAE na corrente de 50 mA.cm ⁻² .	100
5.14. Decaimento da concentração de COT a 30 mA cm ⁻² em função do tempo de eletrólise para todos eletrodos porosos. Solução de K ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 3.	100
5.15. Decaimento da concentração de COT a 50 mA cm ⁻² em função do tempo de eletrólise para todos eletrodos porosos. xxii SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ , pH 3.	100
5.16. Decaimento da concentração normalizada do diazepam via CLAE para o eletrodo de 4 ppc nas densidades de corrente e vazões conforme destacado nas figuras A e B.	103
5.17. Decaimento da concentração de COT em função do tempo durante a eletrólise da solução contendo diazepam, para as densidades de corrente e vazões utilizadas.	

Lista de Tabelas

1. Solubilização do Comprimido	21
2. Composição teórica e real das ligas Pb-Sn preparadas para anodização. Porcentagem das fases calculadas usando a regra da alavanca a partir da % real de Sn na liga.	45
3. Composição pontual de cada elemento eletrodo 10 % Sn	50
4. Composição pontual de cada elemento eletrodo 10 % Sn	50
5. Composição pontual de cada elemento eletrodo 10 % Sn	51
6. Composição pontual de cada elemento eletrodo 10 % Sn	52
7. Composição pontual de cada elemento eletrodo 10 % Sn	52
8. Constantes de velocidade de degradação da concentração de COT do corante laranja 2-naftol obtidas da figura 5.4 B.	85
9. Constantes de velocidade de degradação da concentração do corante laranja 2-naftol via Uv-vis obtidos da figura 5.4 A	85
10. Obtenção da constante de degradação do COT eletrodo 4 ppc.	86
11. Eficiência energética da degradação do corante laranja 2 naftol	87
12. Eficiência energética na degradação do diazepam aplicando potencial	91
13. Constantes de velocidade de degradação do COT da solução de diazepam para os potenciais	

mostrados a 100 L.h^{-1} .	92
14. Potencial resultante da aplicação de 30 mA.cm^{-2} na degradação do diazepam no reator utilizando esponjas com diferentes porosidades	93
15. Potencial resultante da aplicação de 50 mA.cm^{-2} na degradação do diazepam no reator utilizando as diferentes porosidades das esponjas	93
16. Constantes cinéticas do decaimento da concentração do diazepam via Uv-vis	96
17. Comparação da velocidade do decaimento do diazepam via CLAE a 30 e 50 mA.cm^{-2}	98
18. Eficiência energética no decaimento da concentração do diazepam via CLAE	99
19. Cinética do decaimento do diazepam via COT para as densidades de correntes de 30 e 50 mA.cm^{-2} nas porosidades de 4 e 6 ppc a 50 L.h^{-1} .	101
20. Eficiência energética do decaimento do diazepam em função da concentração do COT para densidade de 30 mA.cm^{-2} .	101
21. Constantes de velocidade do decaimento da concentração do fármaco via CLAE para o eletrodo de 4 ppc e densidade de correntes de 50 , 75 e 125 mA.cm^{-2} .	103
22. onstantes cinéticas do decaimento da concentração de COT para a solução contendo diazepam.	105
23. Dados inseridos na equação 5 , 6 e 7 para a obtenção da equação característica do reator operando sob controle por transporte de massa.	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ppc - Poros por centímetro.
COT - Carbono orgânico total.
CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência.
ADS – Anodos dimensionalmente estáveis
EPH – Eletrodo padrão de hidrogênio
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
DRX - Difractometria de raios-X
RDO – Reação de desprendimento de Oxigênio
UV-vís – Espectroscopia UV-vis
DDB – Diamante dopado com boro
PbO₂ – Dióxido de Chumbo
β- PbO₂ – Beta PbO₂
α- PbO₂ – alfa PbO₂
mA.cm⁻² – Densidade de corrente
M – Mol.L⁻¹
FC – Fibra de carbono
Pt – Platina
FEG – Field emission gun
CI - Carbono Inorgânico
CT – carbono Total
Ag/AgCl – Eletrodo prata cloreto de prata
Sh – Sherwood
Sc – Schmidt
Re – Reynolds
K app – Constante aparente
Km – Coeficiente transporte de massa

L – Comprimento característico

μ - Viscosidade dinâmica

ρ - Densidade

D – Coeficiente de difusão

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
Objetivos	7
2. REVISÃO DA BIBLIOGRAFICA	8
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Reagentes e soluções	20
3.2. Preparo do chumbo (Pb) e ligas de chumbo-estanho (Pb/Sn) para confeção dos eletrodos planos.	25
3.3. Obtenção dos óxidos PbO ₂ e SnO ₂	26
3.4. Caracterização morfológica dos eletrodos.	27
3.5. Caracterização eletroquímica dos eletrodos	27
3.6. Separação granulométrica do sal pelo processo de peneiramento para preparo dos eletrodos esponjas.	28
3.7. Fusão e prensagem do chumbo.	28
3.8 Determinação de poros por centímetros	30
3.9 Anodização das esponjas.	32
3.10 Confeção do reator.	33
3.11 Contatos elétricos.	33
3.12 Degradação (eletrodo planar e eletrodo esponja).	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37

4.1. Técnicas de anodização do chumbo e caracterização das camadas de PbO ₂ .	37
4.2. Anodização de ligas Pb-Sn e caracterização das camadas de PbO ₂ /SnO ₂ .	43
4.3 Determinação da área ativa do eletrodo de óxido de chumbo.	53
4.4 Estudos Voltamétricos do eletrodo de PbO ₂ planos.	55
4.5 Teste de vida.	59
4.6. Estudo de possíveis oxidação e redução dos compostos: Glicerol, Corante laranja 2-naftol e o fármaco diazepam.	62
4.7. Degradação do Glicerol utilizando eletrodos de PbO ₂ e PbO ₂ /SnO _x planos.	67
4.8 Degradação do Corante Laranja 2-naftol usando eletrodo de PbO ₂ plano.	71
4.9 Degradação dos Diazepam em eletrodo de PbO ₂ plano.	73
5. Degradação de compostos orgânicos usando um reator de fluxo com eletrodo tridimensional de PbO ₂ .	77
5.1. Degradação do corante Laranja 2- naftol.	78
5.2 Experimentos de eletro-oxidação do diazepam.	88
5.3 Ensaio a potencial constante.	88
5.4. Degradação do diazepam a densidade de corrente constante.	92
5.CONCLUSÕES	110
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
7. APÊNDICE	123

1 Introdução

O planeta Terra tem passado por transformações drásticas devido à utilização de seus recursos naturais de forma irracional. Nesta última década, a população tem sofrido com inúmeras catástrofes naturais em todo o mundo. De acordo com o IBGE, a população nacional aumenta 1,2 % ao ano (consulta realizada dia 22/11/2012 no link http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=1866&id_pagina=1), aumentando assim a demanda por alimentos, água potável e outros produtos os quais estão relacionados com a qualidade de vida das pessoas. Para se ter uma ideia, o consumo individual de água do brasileiro é maior do que a média mundial conforme revelou a Organização Mundial de Saúde (consulta realizada dia 22/11/2012 http://www.sabesp.com.br/CalandraWeb/CalandraRedirect/?temp=2&temp2=3&proj=sabesp&pub=T&nome=Uso_Racional_Agua_Generico&db=&docid=DAE20C6250A162698325711B00508A40). De acordo com a organização, para higiene e consumo geral um ser humano precisa de cerca de 110 litros de água por dia, no entanto, no Brasil, são gastos 220 litros diários ou até mais sendo esta água descartada para o esgoto.

Nesta média, descartamos diariamente cerca de $5,18 \times 10^{10}$ litros de água que demandam tratamento. Caso esta água não fosse tratada, em pouco tempo não teríamos mais água potável para o consumo humano. Pensando nisso, os tratamentos são utilizados para diminuir as concentrações de poluentes, a carga orgânica e o potencial patogênico contido na água, evitando assim um colapso nos recursos hídricos.

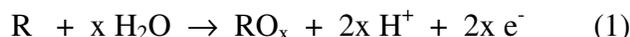
O tratamento utilizado com mais frequência segundo Buitrón & Gonzáles 1996 E Mohn *Et Al* 1999 é o tratamento biológico, no qual os efluentes são direcionados para diversos tanques, permanecendo por tempos pré-determinados. Nos tanques, colônias de micro-organismos alimentam-se da matéria orgânica promovendo a oxidação destes compostos, formando CO_2 e H_2O , tornando assim a água potável. Porém, o tratamento biológico não apresenta uma solução completa para compostos com baixa biodegradabilidade ou recalcitrantes, dificultando assim a remoção de toda a carga orgânica.

Com a dificuldade para a decomposição dos compostos recalcitrantes, os processos eletroquímicos de eletro-oxidação apresentam-se como alternativa, sendo aquele que ocorre com evolução simultânea de oxigênio, podendo ser uma das alternativas para a remoção da matéria orgânica mais persistente. Esse tipo de processo envolve a formação de radicais hidroxilas (OH^\bullet) que possuem alto poder oxidante que ao entrar em contato com a matéria orgânica esta tende a ser decomposta.

A chave para um tratamento eletrolítico eficaz é fortemente baseada na escolha do material do anodo. Os principais pré-requisitos são: a elevada resistência à corrosão e estabilidade físico-química em altos potenciais positivos. Quando essas propriedades são necessárias, os anodos dimensionalmente estáveis (ADS[®]), como aqueles desenvolvidos por Beer em 1972 e por De Nora *et al* em 1973 para a indústria de cloro e soda, são os candidatos naturais.

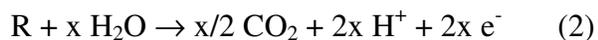
A designação ADS (dimensionally stable anodes) denota uma classe de eletrodos de óxido, preparados por decomposição térmica de precursores inorgânicos ou poliméricos, onde um substrato de titânio é coberto por óxidos metálicos. Os revestimentos incluem TiO_2 , IrO_2 , RuO_2 e Ta_2O_5 em combinações como $(\text{TiO}_2)_x / (\text{RuO}_2)_y$ e $(\text{IrO}_2)_x / (\text{Ta}_2\text{O}_5)_y$. Alguns eletrodos tipo DSA podem receber adições de SnO_2 e Sb_2O_5 (Correa-Lozano & Comninellis 1997).

A oxidação eletroquímica com evolução simultânea de oxigênio é uma reação que ocorre através da transferência de um átomo de oxigênio da água para o produto de oxidação. O processo geral da transferência de oxigênio pode ser representado pela equação genérica:



onde R é um composto orgânico.

Para alguns tipos de eletrodos, a reação de oxidação pode levar direto à formação de dióxido de carbono. Essa mineralização é conhecida como reação de combustão e pode ser representada como:



Nos eletrodos de óxido, o mecanismo proposto por Fotí *et al* em 1997 e Simond *et al* em 2009 para a eletro-degradação de compostos orgânicos tem início com a descarga da água que leva à formação de radicais hidroxila (OH^\bullet) que adsorvem na superfície do eletrodo, de acordo com a equação 3.

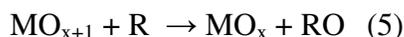


onde o MO_x representa o eletrodo de óxido.

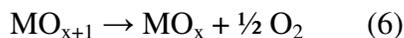
Na sequência, ocorre a transferência do oxigênio para o eletrodo de óxido como uma espécie $\text{MO}_x\text{-O}$ (ou MO_{x+1}) conforme abaixo (equação 4):



Quando isso ocorre o eletrodo é considerado como um eletrodo ativo, pois a superfície participa da reação mantendo o oxigênio quimicamente adsorvido e disponível para a oxidação dos compostos orgânicos de acordo com a equação 5:

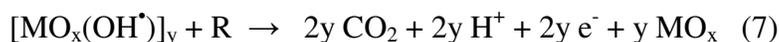


A espécie MO_{x+1} também é responsável pela evolução simultânea de oxigênio como mostrado abaixo:

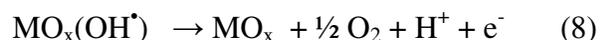


Dependendo da natureza do eletrodo de óxido, uma segunda rota de reação pode ser considerada na qual o composto orgânico é mineralizado de acordo com a equação 2.

A reação de combustão, representada pela equação 7, é comum nos eletrodos que contenham PbO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5 ou que sejam feitos de diamante sintético dopado com boro:



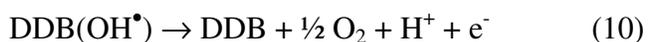
Para esses tipos de eletrodos, os radicais hidroxilas não interagem com o revestimentos de óxido, permanecendo fisicamente adsorvidos e disponíveis para a reação de combustão. Esses eletrodos são considerados como eletrodos não-ativos. Contudo, a evolução de oxigênio também é um processo simultâneo:



Conforme já relatado, esses eletrodos foram desenvolvidos e patenteados na década de 1970, tendo entrado em operação quase que imediatamente nas células de eletrólises para a produção industrial de cloro e soda. Apenas na década de 1990 eles foram descobertos na academia e popularizados em processos de oxidação de compostos orgânicos (Trasatti, 2000). Ainda hoje são objetos de estudo e têm encontrado novas aplicações em processos de eletrossíntese (Rocha *et al* 2010 E 2011).

Por outro lado, os eletrodos revestidos com diamante dopado com boro (DDB) também têm apresentado propriedades eletroquímicas extremamente atrativas. Apresentam uma ampla faixa de potencial para a descarga da água (aproximadamente de 3,5 V vs. EPH (Martin *et al.*, 1996) ou também uma janela de 3,6 V em meio de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (Tröster *et al*, 2002). Além da ampla janela, também possuem uma alta estabilidade química e física em meio ácido, tornando um excelente material para várias aplicações eletroquímicas (Xu *et al*, 1997; Fryda *et al*, 1999; Pleskov, 2002; Tröster *et al*, 2002; Yoshimura *et al*, 2002; Rychen *et al*, 2003; Muna *et al*, 2004).

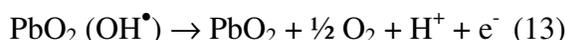
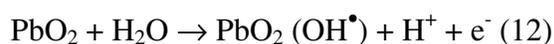
Na superfície do eletrodo de DDB a formação do radical hidroxila, pode ser representada pelas equações de 9 a 11:



Por essa razão, a aplicação de anodos DDB para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, para a purificação de água e para o tratamento efluentes apresenta uma série de vantagens. Processos que aplicam anodos de DDB podem ser considerados ambientalmente amigáveis, pois são métodos limpos nos quais é possível destruir compostos orgânicos tóxicos em meio aquoso, impedindo que os mesmos se acumulem nesses ambientes (Fryda *et al*, 1999; Tröster *et al*, 2002; Kraft *et al*, 2003; Polcaro *et al*, 2003; Ouattara *et al*, 2004).

O crescimento do filme de DDB pode ser realizado a partir de misturas diluídas de vapor de um hidrocarboneto (por exemplo, metano) em hidrogênio a partir de alguns métodos CVD (chemical vapor deposition). Métodos muito usados são o de crescimento da fase vapor assistida por filamento aquecido ou por descarga de micro-ondas (Xu *et al*, 1997; Fryda *et al*, 1999; Tröster *et al*, 2002). Substratos de Si do tipo p podem ser utilizados para o crescimento do filme de diamante (Xu *et al*, 1997; Tröster *et al*, 2002), como também outros materiais como titânio, nióbio, tântalo e tungstênio (Perret *et al*, 1999; Fryda *et al*, 1999; Pleskov *et al*, 2001; Fisher *et al*, 1998; Diniz *et al*, 2003; Santana, tese defendida 2005).

Com características eletroquímicas semelhantes o eletrodo de PbO₂ também representa a classe de eletrodos não ativos, sendo que o processo de geração de radicais hidroxilas e a combustão de compostos orgânicos são representados pelas equações de 12 a 14, conforme abaixo:



Nesses eletrodos a evolução de oxigênio é deslocada para potenciais mais positivos que aqueles obtidos nos eletrodos do tipo ADS, aproximando-se dos valores observados para o filme de DDB (Alves *et al*, 2004; Laurindo *et al*, 2000; Cestarolli & Andrade, 2003). Além disso, um estudo comparativo foi realizado para oxidação de 2-naftol utilizando anodos de DDB, Ti/PbO₂ e Ti/Ti_{0,5}-Ru_{0,45}-Sn_{0,05}O₂ (Panizza & Cerisola, 2003). Foi observado que o 2-naftol polimeriza-se

na superfície desses anodos a partir de aproximadamente 0,8 V vs. EPH até o potencial de evolução do oxigênio. Em polarizações na região de desprendimento de oxigênio, foi observado que o filme polimérico formado na superfície dos eletrodos nos processos de degradação era removido das superfícies do DDB e do Ti/PbO₂, restaurando a atividade desses anodos, no entanto, o mesmo não foi observado para o anodo de Ti/Ti_{0,5}-Ru_{0,45}-Sn_{0,05}O₂. A eficiência no processo de eletro-oxidação e de remoção da carga orgânica foi similar para os dois primeiros e superior ao desempenho dos eletrodos de Ti/Ti_{0,5}-Ru_{0,45}-Sn_{0,05}O₂. Além do desempenho semelhante, a preparação dos eletrodos de PbO₂ é mais fácil e rápida, além de empregar materiais mais baratos quando comparado aos eletrodos de DDB, como será destacado no próximo capítulo.

O PbO₂ pode ser descrito como um óxido não estequiométrico, que possui em sua estrutura química molécula de H₂O que pode ser representada da seguinte forma: PbO₂ - δ(xH₂O), onde o índice “2 - δ” indica o grau de desvio da estequiometria. O PbO₂ pode ser preparado utilizando duas técnicas: por eletrodeposição e oxidação do próprio substrato de Pb. Em ambas as técnicas de obtenção podem ser encontradas as duas diferentes formas cristalográficas: a forma ortorrômbica α-PbO₂ (do tipo columbita) e a forma tetragonal β-PbO₂ (do tipo rutilica). A principal diferença entre estas estruturas é a forma na qual as unidades hexacoordenadas PbO₆ se empacotam. (Pohl & Ricket, 1981)

Na forma β-PbO₂ as celas unitárias vizinhas compartilham bordas opostas, resultando na formação de cadeias lineares octaédricas. Já na forma α-PbO₂ as celas unitárias vizinhas compartilham bordas não opostas, resultando na formação de cadeias na forma de zigue-zague. A obtenção deste óxido comparado com os demais já mencionados possui fatores importantes como, baixo custo, excelente condutividade elétrica, elevado sobrepotencial para o processo da RDO sendo semelhante a do diamante e boa resistência aos processos de corrosão anódica (Costa e da Silva 2012).

Tendo em vista todas as características do eletrodo de PbO₂, este tem mostrado ser uma alternativa para a sua utilização em processos de degradação de poluentes orgânicos, produção de ozônio e de clorato (Hill, 1982).

Porém, ainda é possível produzir esses eletrodos de forma mais simples e a um custo menor. Tradicionalmente o β-PbO₂ é depositado sobre substrato de titânio com uma camada

intermediária de platina que, além de promover boa aderência, garante a boa condutividade do conjunto impedindo o crescimento do filme de TiO_2 no substrato durante a deposição anódica do PbO_2 (Aquino *et al*, 2010).

Objetivos

Produção de eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ e PbO_2/SnOx pela anodização direta de substratos de chumbo laminados;

Acompanhar o decaimento da concentração do COT do composto orgânico glicerol nos ensaios a densidades de corrente constante utilizando como eletrodos os filmes crescidos de PbO_2 e PbO_2/SnOx ;

Produção de eletrodos tridimensionais com as melhores composições dos óxidos formados;

Projetar e montar um reator eletroquímico tipo filtro-prensa utilizando os eletrodos tridimensionais;

Testar os eletrodos tridimensionais de $\beta\text{-PbO}_2$ com diferentes porosidades na degradação de diferentes classes de compostos orgânicos, como corante Laranja 2- naftol, glicerol e o fármaco diazepam.

2 Revisão Bibliográfica

Os filmes de β -PbO₂ podem ser produzidos via deposição em diferentes substratos e via oxidação do próprio Pb. Os diferentes substratos podem ser planares de diferentes geometrias e tamanhos e também podem ser tridimensionais (tipo esponja) sendo este último, muito interessante devido à grande área superficial.

Em 1959, Ruetschi *et al* prepararam filmes de PbO₂ via eletrodeposição em platina para estudar este óxido. O PbO₂ foi obtido a partir de uma solução contendo acetato de chumbo em meio básico ajustado com KOH. A priori o óxido de chumbo foi precipitado e dissolvido em ácido perclórico para, posteriormente ser depositado em uma haste de platina por vários dias a 1 mA. cm⁻². Neste trabalho foram obtidas as duas fases do óxido de chumbo e estudadas a variação do potencial em função da corrente aplicada em eletrodos contendo ambas as fases.

Um ano mais tarde, em 1960, o mesmo autor e colaboradores determinaram que o PbO₂ é um óxido não estequiométrico, possuindo uma composição química que pode ser representada da seguinte forma: PbO₂- δ (xH₂O), onde o índice “2 - δ ” indica o grau de desvio da estequiometria ideal, e “xH₂O” representa a quantidade de água presente na estrutura do óxido.

Tendo uma elevada condutividade, entre $2,5 \times 10^3$ a $1,1 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Mindt em 1968 mostrou uma dependência do grau de não estequiometria do óxido hidratado. O PbO₂ é classificado como sendo um condutor do tipo metálico com elevada densidade eletrônica (10^{20} a $10^{21} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Simon em 1975, Haishen Kong *et al* em 2012 e vários outros autores prepararam eletrodos utilizando diversas variáveis. Assim sendo a composição e a morfologia da fase do PbO₂ obtido via processos eletroquímicos dependem de vários parâmetros, tais como: tipo de substrato, a técnica eletroquímica utilizada e condições de deposição, incluindo se a solução é ácida ou básica e presença de agentes de formação.

Os filmes de PbO₂ eletrodepositados podem ser obtidos na forma tetragonal β -PbO₂ ou na forma ortorrômbica α -PbO₂. A primeira forma pode ser obtida a partir de banhos eletrolíticos em meio ácido, enquanto a segunda pode ser obtida a partir de soluções ácidas ou alcalinas.

Ortorrômico α -PbO₂ é uma estrutura compacta, com contato fechado entre as partículas, enquanto tetragonal β -PbO₂ é uma estrutura porosa aberta (Simon *et al* 1975).

A diferença essencial está na maneira com que os octaedros se empacotam. Na forma β -PbO₂, as bordas dos octaedros vizinhos estão com as bordas opostas, o que resulta na formação de cadeias lineares de octaedros. Cada cadeia está relacionada com a próxima, através de compartilhamento de arestas (cantos). Na forma α -PbO₂, as faces dos octaedros de arestas vizinhas não opostas de tal maneira que correntes em zig-zag são formadas. Cada cadeia é conectada por meio de compartilhamento de aresta (Carr e Hampson, 1972).

Do ponto de vista experimental tem-se que a eletrodeposição do PbO₂ efetuada em meio ácido origina preferencialmente a forma “beta”, enquanto que a forma “alfa” é prevalente em soluções básicas. Os eletrodos de PbO₂ obtidos por eletrodeposição são caracterizados por sua forma compacta e de coloração cinza-escuro (Pohl E Ricket, 1981, Hill, 1982) .

Os filmes de β -PbO₂ possuem uma estrutura mais porosa, enquanto que o filme de α -PbO₂ possui uma estrutura mais compacta devido ao melhor contato entre as suas partículas. (Irikura, 2008).

Diversos substratos, eletrólitos e mecanismo de formação do PbO₂ são apresentados na literatura. Em 1959, Ruetchi *et al* utilizou platina como substrato e acetato de chumbo como fonte do metal. Mais tarde, em 1968, Littauer & Shereir estudaram a deposição anódica do PbO₂ via oxidação de íons Pb²⁺ em uma solução de 0,5 M de NaCl saturada com PbCl₂ onde também o substrato foi a platina. Em 1981 Stevens e Gilroy, depositaram o PbO₂ em um substrato de Ti. O Ti foi lavado e lixado para a retirada de possíveis óxidos de Ti e posteriormente guardado mergulhado em etanol. Como fonte de íons Pb foi utilizado a solução de 0,5 M Pb(NO₃)₂ + HNO₃ em meio contendo NaF 4,5 x 10⁻² M.

As deposições do PbO₂ em Pt e carbono vítreo foram realizadas por Barradas e Contractor em 1982 a fim de comparar o comportamento dos dois substratos. Os estudos confirmam que a eletrocristalização de PbO₂ ocorre por meio de nucleação em 3 dimensões sobre carbono vítreo e muito provavelmente também em platina. Os dados sobre a platina contém ruído considerável de processos químicos simultâneos dificultando a análise do filme. No entanto, se a incorporação for lenta, mesmo no estado estacionário, proporciona um método para separar as energias de ativação, associados à nucleação e constantes de velocidade de crescimento.

Porém, em 1981, Comninellis e Plattner, concluíram um trabalho, mostrando as vantagens de utilizar o Ti ao invés do grafite, devido a boa estabilidade eletroquímica, podendo ser utilizado várias vezes e a possibilidade de confeccionar células mais compactas. Mas a utilização do Ti tem como problema a sua passivação e para contornar este problema uma alternativa foi o preparo de um filme de ouro intercalando o substrato de Ti e o PbO_2 . O substrato de Ti é primeiro decapado em HCl 20% a quente por 30 minutos e o filme de ouro é depositado logo em seguida. Uma solução de 350 g.L^{-1} de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 30 g.L^{-1} de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a 65°C na densidade de corrente de 25 mA.cm^{-2} é utilizado para a obtenção do filme de PbO_2 . Com a utilização do filme de ouro há um decréscimo na resistência do eletrodo.

O ouro sendo um metal nobre e de alto custo fez com que Hine *et al*, em 1984, propusesse a utilização do titânio como substrato devido às propriedades químicas e mecânicas, comercialização e preço aceitável, mas também destacou a necessidade da não formação do óxido de Ti e propôs uma camada intermediária composta por RuO_2 , TiO_2 depositada termicamente. O substrato de Ti é decapado em ácido oxálico a quente e logo em seguida as soluções contendo os metais Ru e Ti são pinceladas na superfície do Ti e posteriormente calcinado a 500°C por 3 minutos resolvendo os problemas de formação de óxido de Ti.

Apesar dos bons resultados obtidos por Hine em 1984, Kotz, em 1987, utilizou a platina para o preparo da camada intermediária. Kotz e Stuck platinizaram o substrato de Ti e posteriormente depositaram o filme de PbO_2 via oxidação anódica, utilizando uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Neste trabalho, o dióxido de chumbo foi crescido para a geração de O_3 .

No ano de 1992, Comninellis utilizou eletrodos de Ti/ PbO_2 de modo a comparar com eletrodos do tipo DSA a decomposição do Fenol .

Em 1998, Polcaro *et al* prepararam eletrodos de Ti/ PbO_2 via eletrodeposição para a eletrooxidação do 2 clorofenol em reator tipo prensa. De modo a comparar o desempenho do eletrodo de PbO_2 , foi preparado via deposição térmica um outro tipo de eletrodo contendo o SnO_2 . O óxido de chumbo foi preparado sob o Ti previamente lixado, desengordurado em uma solução de NaOH 40% e uma solução de H_2SO_4 e HNO_3 a quente, foi imerso para posteriormente ser enxaguado com água. Para a retirada do TiO_2 formado, a decapagem em ácido oxálico a quente foi realizada. O filme foi depositado a densidade de corrente de 100 mA.cm^{-2} por 30 minutos em uma solução contendo 0,1 M HNO_3 , 0,5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e 0,4 M NaF. Boa eficiência

foi obtida nas análises de COT para ambos eletrodos, sendo que a mineralização de compostos orgânicos com PbO_2 foi superior a 80%.

A deposição do óxido de chumbo pode ser realizada, aplicando corrente constante em um substrato mergulhado numa solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{HNO}_3$ na temperatura de 65°C relatado por Andrade em 2006. O tempo de deposição se dá de acordo com a espessura da camada desejada. Este processo ocorre por deposição anódica.

Filmes de PbO_2 sobre diferentes substratos foram obtidos também por Andrade em 2006. Os substratos de Ti-Pt, ADE, Pb e FC foram preparados utilizando a densidade de corrente 20 mA cm^2 na temperatura de 65°C . Com exceção do Pb, o crescimento dos filmes de PbO_2 foram realizados sob agitação magnética e em solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 M e HNO_3 0,1 M. O tempo de preparo de cada eletrodos foi de 34 minutos.

Outra forma de melhorar a atividade dos filmes de PbO_2 eletrodepositados, é intercalar entre o substrato de Ti e o PbO_2 filmes mistos de diferentes compostos ($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$) método este proposto por Kong *et al* 2012. Para uma melhor aderência dos filmes, o substrato foi submetido ao jateamento de areia e posteriormente decapado em de ácido clorídrico 10% em ebulição e posteriormente lavado em ultra-som por 5 min em água MilliQ. O Ti foi revestido com os óxidos binários pela técnica de deposição térmica, e posteriormente o filme de PbO_2 utilizando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 65°C durante 2 h. O eletrólito foi composto de 0,5 M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 0,04 \text{ NaF M}$ e 0,1 M de HNO_3 . Os filmes formados de PbO_2 foram pesados e cada revestimento obteve se 0,163, 0,154, e 0,150 g, respectivamente. Um eletrodo de Ti/PbO_2 sem camada intermédia feita no mesmo método foi usado como referência, o peso do revestimento é de cerca de 0,140 g.

Anterior a Andrade, Laurindo *et al* (2000) estudaram o comportamento de eletrodos preparados via decomposição térmica e deposição do PbO_2 . A forma de preparo do eletrodo por decomposição térmica utilizou a solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1,5 M a qual foi pincelada no substrato de Ti e aquecida por 60°C por 5 minutos (evaporar água) e posteriormente a temperatura foi elevada para 550° por 1 hora para obtenção do PbO. O PbO_2 foi pela anodização do PbO em diferentes metodologias para obter o melhor resultado de PbO_2 . Ensaio voltamétricos foram realizados e os eletrodos preparados por decomposição térmica mostraram mais estabilidade na região do PbO_2 segundo diagrama de Pourbaix.

Abaci, S *et al* (2005) estudaram a oxidação do fenol para a formação da benzoquinona em eletrodos de PbO₂ contendo as fases alfa e beta. O filme contendo a fase β foi eletrodepositado utilizando uma solução contendo 6 M H₂O, 100 mM Pb(ClO₄), 0,1 de perclorato tetrabutílamônio dissolvido em acetonitrila. A densidade de corrente foi de 50 mA.cm⁻² por 66 segundos. A fase α foi preparada em uma solução contendo 100 mM Pb(ClO₄) a densidade de corrente de 4 mA.cm⁻² por 828 segundos. As fases foram determinadas via difratometria de raios-X. Ensaio voltamétricos foram realizados em solução contendo fenol para estudar o comportamento dos eletrodos. Ambas as fases comportaram-se de forma semelhante no decorrer da voltametria, diferenciando apenas as correntes obtidas para a fase β, que foram maiores. Das fases e misturas apresentadas e estudadas, a fase β foi a mais eficiente na oxidação do fenol para benzoquinona, tendo um rendimento em torno de 74% contra 61% da fase α.

Bu-ming *et al* (2013) estudaram o depósito de PbO₂ na fase α em alumínio. O filme foi obtido em solução de 4 mol.L⁻¹ de NaOH, pH 14, com HPbO₂ nas correntes de 1 a 5 mA.cm⁻² e nos tempos de 1 a 3 h, tendo como melhor resultado a corrente de 2 mA.cm⁻².

Shuang Songa *et al* (2010) apresentam ensaios de degradação do corante vermelho reativo195 utilizando eletrodos de SnO₂ e PbO₂. O óxido de estanho é preparado termicamente, já o filme do óxido de chumbo é preparado via deposição utilizando solução de Pb(NO₃)₂. O eletrodo foi estudado utilizando a técnica de voltametria cíclica a fim de acompanhar os picos de oxidação de redução que ocorrem na superfície dos eletrodos. O corante foi dissolvido em eletrólito suporte de Na₂SO₄, variando o pH, a concentração do corante, a densidade de corrente e a introdução de diferentes concentrações de NaCl. Os ensaios de degradação mostraram que a densidade de corrente de 20 mAcm² foi a mais adequada. Maiores valores não promoveram remoções mais significativas. Com a introdução do NaCl a velocidade de descoloração aumentou viabilizando este processo individual. As amostras foram analisadas via CG-MS e compostos nitrogenados não foram encontrados.

Sirés, *et al* (2010) compararam a eletrodeposição do PbO₂ utilizando metassulfonato de chumbo em ácido metassulfônico e nitrato de chumbo com ácido nítrico, variando a temperatura (10 a 60°C) e a densidade de corrente (5 e 50 mA.cm⁻²). O substrato utilizado para o preparo deste eletrodo foi uma placa de carbono, com 3 mm de espessura e superfície com 4 cm x 0.9

cm. Os filmes foram preparados sob agitação magnética de 300 rpm e a espessura dos filmes foram de 1.9 um para a menor corrente utilizada e 18 um para a maior corrente utilizada, com tempo de deposição de 10 minutos. Difratoformas de raio-X foram apresentados evidenciando que a temperatura de 60°C define melhor a formação da fase β -PbO₂ para ambos os eletrodos. Os eletrodos preparados com o nitrato de chumbo mostraram a formação predominante fase beta. Já para os eletrodos preparados a partir do metassulfonato de chumbo era composto de uma mistura das fase, mas que não comprometeu o desempenho do eletrodo.

Os autores Zheng, Y *et al* (2011) estudaram o comportamento de eletrodos compostos por óxido de Sn, Sb, Ru, Pb na fase alfa e beta. Os óxidos foram obtidos a partir de soluções precursoras SnCl₄, SbCl₃, RuCl₃ em meio de ácido clorídrico. Os eletrodos foram preparados sob Ti (decapado) no qual as soluções precursoras preparadas foram pinceladas sobre o substrato de Ti e aquecido de modo a evaporar os solventes. Foram pincelados 5x cada substrato para posteriormente serem calcinados por 60 min a 500°C para a obtenção do filme intermediário Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂. O PbO₂ foi obtido via redução e oxidação em solução de NaOH + PbO para a fase alfa e solução de Pb(NO₃)₂ + HNO₃ para a fase beta. Os óxidos foram caracterizados por MEV/FEG e por raio-X. O eletrodo pronto foi submetido a testes de vida a 4 A.cm⁻² e H₂SO₄ 0,5 M e resistiu por 59 h. Foram testados dois compostos orgânicos para ensaios de decomposição. O Fenol e o 4-clorofenol, o primeiro composto obteve 94% de decaimento de COT enquanto o segundo 85% de decaimento. Os resultados mostraram que a pré-camada de SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂ em substrato de Ti desempenhou um papel importante como pré camada.

Os filmes de PbO₂ formados via anodização de amostras de chumbo são obtidos sob corrente constante em diversos meios. O eletrólito suporte mais comum é H₂SO₄ 10% v/v na temperatura de 65°C. Martinez *et al* (2005) compararam a oxidação do ácido oxálico utilizando os eletrodos de DDB e o Pb/PbO₂. O eletrodo de óxido de chumbo é preparado aplicando 50mA.cm⁻²² por 1 hora a um substrato de Pb, em H₂SO₄ 10 %. Os eletrodos foram estudados em um reator no qual, utilizando solução de ferrocianeto de potássio em diferentes concentrações obteve o coeficiente de transporte de massa (2,97x10⁻⁵ m.s⁻¹). Os eletrodos apresentados obtiveram eficiências semelhantes na oxidação do ácido oxálico.

Zourab *et al* (2009) estudaram a degradação do herbicida 2,4D, puro e comercial, utilizando o eletrodo de Pb/PbO₂. O substrato foi submetido à lixamento em diferentes

granulometrias decrescentes e passou por um processo de decapagem e polimento. Para decapagem foi utilizado uma solução contendo 50 g.L⁻¹ de hidróxido de sódio, 20 g.L⁻¹ de carbonato de sódio, 20 g.L⁻¹ tri-sódio ortofosfato, 2 g.L⁻¹ de H₂SO₄ e uma outra contendo 400 g.L⁻¹ ácido nítrico e 5 g.L⁻¹ de ácido fluorídrico. Finalizando a decapagem, o substrato foi polido quimicamente em solução de ácido oxálico 100 g.L⁻¹ por 5 minutos a quente. O Pb foi anodizado em meio contendo ácido oxálico 100 g.L⁻¹ por 30 minutos a 100 mA.cm⁻². Os ensaios eletroquímicos foram realizados variando a corrente de 0 a 60 mA.cm⁻² e à temperatura de 10 a 60°C. As soluções foram preparadas com o 2,4 D comercial e padrão contendo 100 mg.L⁻¹. O eletrólito suporte foi outra variável neste trabalho, sendo utilizados NaCl, CaCl₂, KCl, Na₂CO₃, NaF, NaI, Na₃PO₄ e Na₂SO₄ no qual a concentração utilizada foi até a obtenção de uma condutividade de 250 mS.cm⁻¹, com pH em 6. Nos ensaios eletroquímicos o NaCl mostrou ser mais eficiente na remoção do composto orgânico devido à formação de cloro e ao menor consumo energético.

Outro estudo utilizando o eletrodo de Pb/PbO₂, obtido pela anodização de chumbo, foi encontrado, o qual utiliza o composto orgânico *p*-nitrofenol. Os testes variaram a temperatura (20 e 60°C) e densidade de corrente (10, 20, 30 mA.cm⁻²). Nos ensaios de degradação a corrente intermediária mostrou melhor eficiência mineralizando 94% do composto em meio ácido e 97 % em meio básico. A melhor temperatura, para o meio ácido foi 20°C e em meio básico 70°C (Quiroz *et al* 2005).

Monahov *et al* (2000) estudaram a influencia da Ag em eletrodos de PbO₂. A prata foi introduzida como elemento de liga até o ponto eutético (2,5%) para, a seguir, amostras da liga serem anodizadas. Os eletrodos com diferentes concentrações de Ag foram testados nas temperaturas de 20, 30, 60 e 70°C em ensaios de voltametria cíclica, de 1,1 a 1,4 V vs Hg/Hg₂SO₄ a 1 e 100 mV.s⁻¹, por 3h, sendo que a temperatura de 70°C e a concentração de 0,56 % mostrou melhor estabilidade.

Yamamoto *et al* (1996) mostrou os produtos formados em um eletrodo de Pb anodizado em uma solução de H₂SO₄ (0,5 e 1 M). Utilizando a técnica de voltametria cíclica, variou o potencial de 1 a 1,85 V vs EPH e apontou picos de oxidação e redução conforme os ciclos voltamétricos iam sendo realizados. Os picos de oxidação foram relativos à formação do PbO₂ nas fase α e β sendo que a primeira fase desapareceu após os 7 primeiros ciclos. O pico de

redução seria as fases formadas na oxidação voltando a ser o PbSO_4 que foi detectado quando a janela de potencial tendia para valores mais negativos. Nota-se também que, com o aumento da janela para valores mais negativos, há tendência da formação apenas da fase β na oxidação.

Awad e Galwa (2005) utilizaram o eletrodo de Pb/PbO_2 para degradação dos corantes ácido azul 120 (CI 26400) e o básico marrom 4 (CI 21010) (ácido e básico) utilizando NaOH e H_2SO_4 em diferentes concentrações de NaCl . O substrato de chumbo primeiro foi desengraxado com acetona e depois com uma solução de 50 g.L^{-1} de NaOH , 20 g.L^{-1} de NaCO_3 , 20 g.L^{-1} ortofosfato trivalente e 2 g de H_2SO_4 . Após o desengraxe, o substrato foi submetido à decapagem utilizando uma solução de 400 g.L^{-1} de ácido clorídrico) e 5 g.L^{-1} de ácido fluorídrico. Após todo o processo o substrato foi polido quimicamente em ácido oxálico por 5 minutos. O filme de PbO_2 foi crescido a corrente constante de 100 mA.cm^{-2} em ácido oxálico por 30 minutos. Alguns parâmetros foram variados como temperatura, pH e tempo de eletrólise. A degradação obteve melhor desempenho utilizando como eletrólito o NaCl seguido por NaOH e posteriormente H_2SO_4 .

Petersson I *et al* (1998) compararam a formação dos filmes de óxido de chumbo em diferentes eletrólitos. Como já apresentados em outros trabalhos este comprovou que o filme da fase alfa é mais compacto e o da fase beta é mais rugoso. Porém, dependendo do cátion utilizado no eletrólito suporte, as características dos filmes podem ser modificadas. Quando utiliza-se cátion maiores como o K, há uma diminuição na fase α aumentando a mistura das duas fases. Os eletrodos são preparados utilizando o Pb 99,9 % de pureza o qual é imerso em uma solução de 8M HNO_3 para a decapagem da superfície e imediatamente lavado em água deionizada. Os eletrodos são catodicamente tratados em $1,5 \text{ mA}$ por 30 minutos em $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,05 \text{ M XCLO}_4$ ($\text{X}=\text{H, Li, Na, K}$), e posteriormente o eletrodo é anodizado e reduzido a 10 mA.cm^{-2} até formar os filmes nas espessuras desejadas.

Martinez-Huitle *et al* (2009) utilizaram os eletrodos de DDB, Pb/PbO_2 e Ti/IrO_2 na decomposição do composto ácido cloranílico variando a densidade de corrente ($6,3\text{-}12,5\text{-}50 \text{ mA.cm}^{-2}$) e a temperatura ($30, 60, 80^\circ\text{C}$) do sistema no qual os eletrodos foram colocados em paralelo com áreas de 635 cm^2 (anodo e catodo) e sob fluxo de 165 L.h^{-1} . Os resultados mostraram uma semelhança entre os eletrodos de diamante e PbO_2 no decaimento de COT, obtendo os melhores resultados.

Aquino *et al* (2010) testaram a utilização do eletrodo PbO₂ sob Ti e sob Ti platinizado. A deposição de ambos ocorreu em solução de Pb(NO₃)₂ 0,1M e HNO₃ 0,1M. A única diferença nas soluções foi na concentração do lauril sulfato de sódio que foi de 1 g.L⁻¹ para o Ti e 0,5 g.L⁻¹ para Ti platinizado. Na decomposição do corante amarelo (CI 15985) em diferentes temperaturas (10, 25, 40°C) e pHs (3, 7, 11) os eletrodos mostraram semelhança no decaimento da absorbância e do COT na degradação do corante.

Devilliers *et al* 2003 prepararam eletrodos em óxido de chumbo aplicando potenciais de 1,8 V vs Hg/HgSO₄/H₂SO₄ em H₂SO₄ 3M. Os estudos voltamétricos do eletrodo mostraram a formação de PbSO₄ dependendo do potencial a ser aplicado. Esse eletrodo foi preparado para a oxidação do Cr(III) a Cr(VI) utilizados nas indústrias, como agente oxidante. O eletrodo de β-PbO₂ mostrou eficiência no processo devido a conversão de 78% do reagente em produto.

Os eletrodos tridimensionais podem ser alternativas para melhorar os processos de degradação de compostos orgânicos, devido a sua grande área superficial, que entra em contato com os meios a serem tratados.

Costa e Da Silva (2012) prepararam eletrodos de PbO₂ porosos, utilizando tecidos de grafite, sobre os quais o filme de PbO₂ foi obtido a partir de uma solução de 0,1 M de Pb(NO₂)₃ + 0,001 M de HNO₃, na temperatura de 50°C por 8,4 minutos a densidade de corrente constante de 40 mA. A obtenção da fase β foi predominante segundo análises de raio-X. De acordo com os autores é possível obter filmes de PbO₂ em diferentes geometrias possibilitando uma melhoria nos processos eletroquímicos.

Também utilizando substratos de grafite, porém na forma de esponja, Czerwinski e Zelazowska (1997) estudaram processos eletroquímicos em eletrodos do tipo esponja de carbono vítreo reticulado com filmes de PbO₂. Os autores depositaram o filme de PbO₂, utilizando o Pb(NO₃)₂ a 60 °C por 20 e 30 minutos à densidade de corrente de 1.5 e 2 mA.cm⁻², e para caracterizar os filmes formados foi realizada difratometria de raio-X. Dois eletrodos foram preparados para este estudo: CVR/PbO₂ e CVR/Pt/PbO₂. Os ensaios foram realizados via voltametrias cíclicas em diferentes eletrólitos (NaOH, Na₂B₄O₇, H₂SO₄) e os potenciais de oxidação e redução foram encontrados para os diferentes eletrodos.

Em 1993 Tissot e Fragnère prepararam eletrodos de CVR recoberto com o PbO₂ para oxidação de compostos cianídricos. Um pré-tratamento do substrato antes da deposição do filme

foi realizado, o qual, foram aplicados 100 A.m^{-2} por 3 minutos em solução de 10% NaOH na temperatura ambiente. A fase $\beta\text{-PbO}_2$ foi obtida via deposição anódica a 100 A.m^{-2} por 75 minutos, onde o eletrodo de trabalho ficou entre os catodos de aço inoxidável. O eletrólito constituiu de: 0,25 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0,041 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e 1 M HNO_3 . Bons resultados foram encontrados no processo de oxidação do CN^- .

O grupo de Arredondo Valdez *et al* a Ponce de Leon em 2012, prepararam eletrodos de carbono vítreo reticulado recobertos TiO_2 e $\text{CuO/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para oxidação do fármaco paracetamol. Bons resultados foram obtidos, devido a melhora do transporte massa decorrente da porosidade dos eletrodos

Um ano antes em 2011, Recio *et al* e o grupo de Ponce de Leon depositaram filme de PbO_2 em CVR utilizando como fonte de Pb o $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ e $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Nas concentrações de 1 e 0,2 mol, a solução foi preparada para o processo de deposição que ocorreu a corrente de 2,5 A por 30 minutos a 60°C . A boa aderência e qualidade do filme foram testadas na oxidação do corante metil-laranja removendo a cor na primeira hora e 45% da carga orgânica em 2h.

Em contra partida, a utilização dos eletrodos porosos possuem um limitante, devido alguns fatores. Segundo Lanza e Bertazzoli (2000) há uma espessura limite dos eletrodos porosos devido à profundidade da penetração da corrente. A densidade de corrente mantém-se constante até 1,5-2,0 mm, dependendo da porosidade do material. Mesmo assim, é inegável a vantagem da utilização de um eletrodo tridimensional pela área maior de reação que ele propicia.

Pelo que pôde ser observado através da análise da literatura disponível sobre o assunto, observa-se que o filme de $\beta\text{-PbO}_2$ é eficiente em processos de eletro-oxidação de compostos orgânicos, sendo comparável ao desempenho do filme de diamante dopado com boro. No entanto, é muito mais barato que o DDB, de fácil preparação, seja por deposição anódica ou por anodização, e ainda permite a sua utilização em eletrodos tridimensionais. A aplicação mais comum nesse caso é a deposição sobre esponjas de carbono vítreo reticulado, um material que devido à sua alta área superficial e pela alta velocidade de transferência de massa que propicia, viabilizou os projetos de reatores eletroquímicos para processos de oxidação e redução. Porém, ainda é possível tornar esse processo mais barato pelo crescimento de filmes de PbO_2 pela anodização de esponjas de chumbo, que é uma das propostas deste trabalho.

O corante laranja 2-naftol, glicerol e diazepam foram os compostos orgânicos escolhidos para testar a eficiência das esponjas de PbO_2 . Estes foram escolhidos por serem de grupos distintos e serem bastante utilizados nas suas respectivas funções.

O corante usado é do grupo ácido e corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação. (Abrahant, 1977, Alcântara *et al* 1996, Peters *et al* 1975, Venkataraman 1970 e 1974). Este composto pode ser bastante prejudicial quando descartados em corpos aquáticos, pois a sua alta concentração prejudica processos naturais de fotossíntese dos micro-organismo contidos nos corpos aquáticos.

Já o glicerol ou glicerina é um composto atóxico que pode ser utilizado como matéria prima para a produção de diversos produtos, por exemplo, cosméticos. É de grande utilidade como lubrificante de equipamentos processadores de alimentos, e também pode ser utilizado como uma possível fonte energética. (Rossi *et al* 2012 e Albarelli *et al* 2011). Ultimamente, o glicerol vem ganhando um espaço especial nos assuntos sobre química verde. Em busca de novas alternativas para os combustíveis fósseis, altamente poluentes e de fontes cada vez mais escassas, um dos principais substitutos para os combustíveis fósseis tem sido o biodiesel. A produção de biodiesel por catálise ácida, que é a mais utilizada hoje em dia devido ao seu alto rendimento, produz como subproduto uma grande quantidade de glicerol que não pode ser descartada na natureza (Marciniuk, dissertação de mestrado 2007). Com o maior investimento na produção dessa forma de combustível alternativo, cada vez mais aumentam as reservas do glicerol.

Normalmente o glicerol é produzido por vias fermentativas ou químicas em processos bem pouco complexos. Mas se a produção de biodiesel continuar aumentando como vem, em breve essa será a principal fonte de glicerina. Rossi *et al* 2012 e Albarelli *et al* 2011 tem conduzido pesquisas a fim de descobrir novas aplicações para o glicerol. Essa tem sido uma

grande preocupação, pois se não houver o que fazer com todo esse produto produzido, acabará se tornando um fardo para o meio ambiente, indo contra o principal motivo da produção de biodiesel.

E por último, um medicamento muito utilizado para atuar sobre a ansiedade e tensão, um ansiolítico do grupo dos Benzodiazepínicos, o diazepam que é uma das drogas mais vendidas para fins antidepressivos.

Alguns estudos realizados por Halling-Sorensen em 1998 mostram que, resíduos destes benzodiazepínicos como o diazepam já pode ser detectado na concentração de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ em efluente de ETE e 10 ng.L^{-1} em águas superficiais . Outro estudo de ecotoxicidade crônica realizado pelos autores Pascoe, Karntanut e Muller em 2003 mostrou que a concentração de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de diazepam inibiu a regeneração dos pólipos do cnidário *Hydra vulgaris*.

Tendo em vista o alto consumo dos compostos orgânicos mencionados neste capítulo, estes serão utilizados nos processos de degradação eletroquímica a corrente constante em reator tipo filtro-prensa, utilizando os eletrodos tridimensionais de PbO_2 .

3 Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e soluções.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. Para o preparo das soluções, foi utilizada água deionizada em um deionizador da marca QUIMIS modelo Q842-210.

A solução para a decapagem do chumbo e do estanho foi preparada a partir de 400 ml HNO_3 (Chemco) e 5 ml de HF (SYNTH).

Para o processo de anodização foi utilizada uma solução de H_2SO_4 10 % (v/v) preparada com água deionizada.

A solução de ferricianeto de potássio com concentração de 1 mmol.L^{-1} em meio de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foram utilizadas para determinar a área ativa do eletrodo.

Para a degradação dos compostos orgânicos, os mesmos foram preparados em soluções de K_2SO_4 (Synth) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (eletrólito suporte).

As soluções contendo os compostos orgânicos foram preparadas na concentração de 100 mg.L^{-1} .

Para os estudos da degradação do fármaco diazepam, foram adquiridas algumas caixas do remédio da marca Ache. O nome comercial do medicamento utilizado é Valium o qual contém 10 mg de princípio ativo por comprimido. Cada comprimido é composto de lactose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$), amido de milho, indigo carmim ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$), estearato de magnésio ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{MgO}_4$) de 0,5 a 5% e o diazepam ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}$).

O indigo de carmim é utilizado nos comprimidos como corante para diferenciar as versões do medicamento que contém 5 e 10 mg do princípio ativo.

O estearato de magnésio é um composto hidrofóbico que é utilizado para retardar a dissolução instantânea do comprimido, fazendo com que o mesmo não dissolva ao entrar em contato com o líquido utilizado para tomar o remédio.

Para o preparo das soluções a partir dos comprimidos, foi necessário um estudo para avaliar a melhor dissolução do sal de interesse:

Tabela 1. Solubilização dos Comprimidos.

Comprimido diazepam 10 mg	H ₂ O	Solução K ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹	1 ml H ₂ SO ₄ 10% (v/v) e 24 mL H ₂ O	Metanol
Inteiro	XXX	XXX	XX	X
Triturado	XX	XX	X	X

X - Dissolução rápida (10 minutos)

XX - Dissolução mediana (1h)

XXX - Dissolução demorada (24h)

A Tabela 1 mostra as melhores formas de dissolução do medicamento para obter o máximo do princípio ativo de cada comprimido. O método escolhido para a dissolução do composto foi a solução de H₂SO₄ 10% (v/v) pelo fato de já ser este um dos reagentes utilizados para ajuste do pH do eletrólito de suporte.

As amostras contendo padrão e a diluição de comprimidos foram injetadas em um cromatógrafo líquido de alta eficiência, para determinar os parâmetros para as análises. Como pode ser visto na Figura 3.1 o composto diazepam é detectado no tempo de 6.65 minutos.

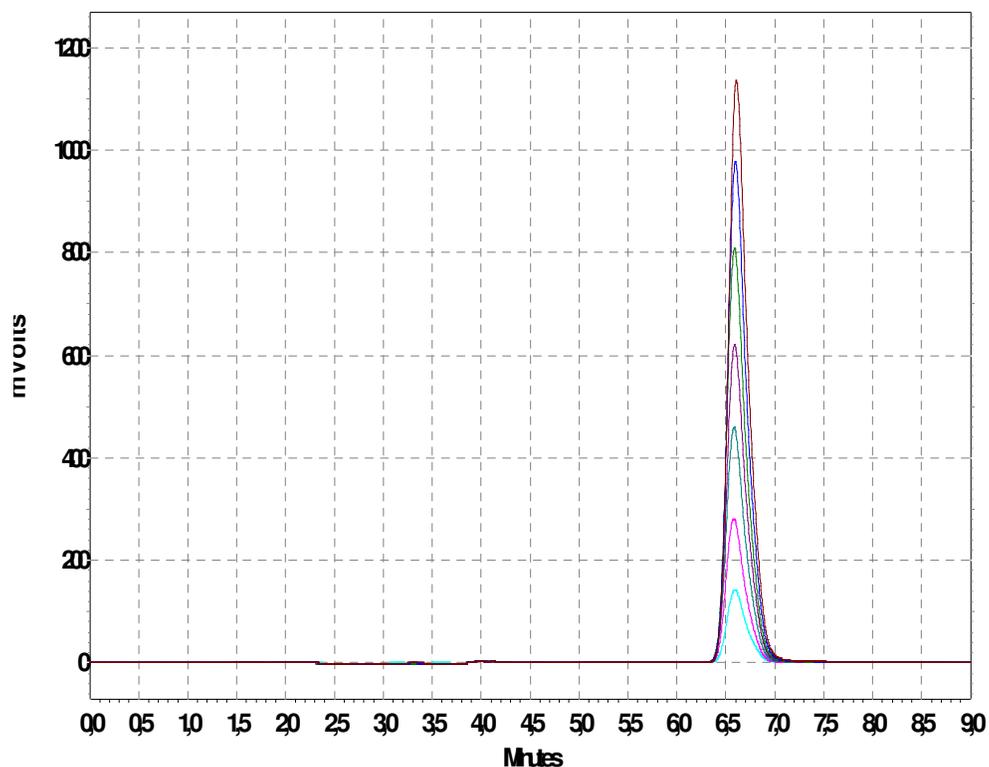


Figura 3.1 Curva de calibração do diazepam

A Figura 3.1 mostra que o diazepam eluiu em 6,65 minutos podendo ser destacado pela injeção de padrões para a construção da curva de calibração. A coluna utilizada nas análises via CLAE foi uma C18 fase reversa, e como eluente foi utilizado uma solução de metanol:acetonitrila:água (45:25:30) com vazão de 0,8 mL por minuto no comprimento de onda de 230nm.

Após encontrado o método de análise do diazepam, ensaios para determinar a melhor dissolução dos comprimidos foram realizadas a fim de obter o melhor método de extração do composto. A Figura 3.2 compara a concentração do fármaco após 24 h da extração e o padrão do fármaco.

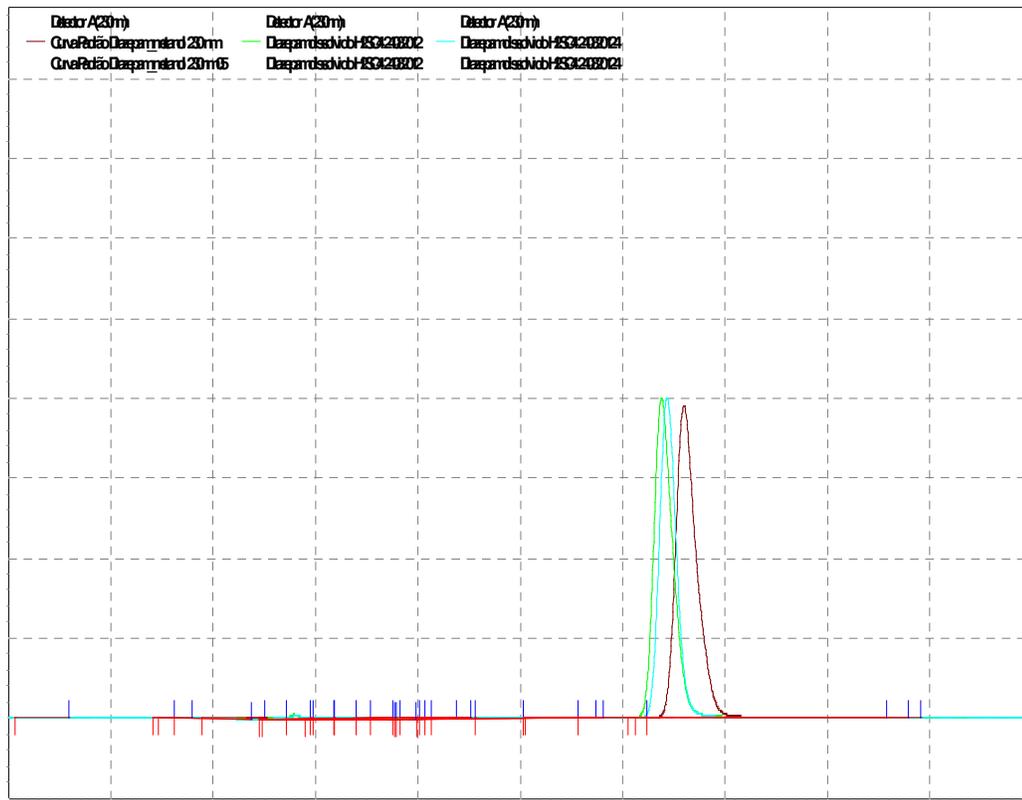


Figura 3.2 Método da dissolução do diazepam.

A Figura 3.2 mostra três picos, que estão relacionados com o fármaco diazepam. Os picos em azul estão relacionados com a injeção do composto diazepam dissolvido em 1 ml de H_2SO_4 10% v/v e após 10 minutos diluído em água deionizada em balão de 25 ml. Como são dois picos em azul, o primeiro foi injetado logo no término do preparo da solução já o segundo foi injetado após 1 h do preparo da solução. O pico em vermelho é o padrão que foi preparado. Este teste mostra que após 1 hora o composto não sofreu oxidação, devido à extração ocorrer em meio ácido e também nota-se que a eluição do diazepam resultante do comprimido acontece antes, isso ocorre devido o princípio ativo do comprimido estar em meio de outros compostos acarretando nesta diferença de eluição.

Os métodos de dissolução foram comparados mediante uma curva de calibração preparada com o padrão do diazepam dissolvido em metanol. Os padrões foram então analisados via Uv-Vís (Figura 3.3A) para determinar o comprimento de onda do diazepam e posteriormente foram

injetados no cromatógrafo líquido de alta eficiência, obtendo a Figura 3.3B. Vale ressaltar que todas as soluções foram filtradas em filtro com porosidade de 28 μm antes de cada análise.

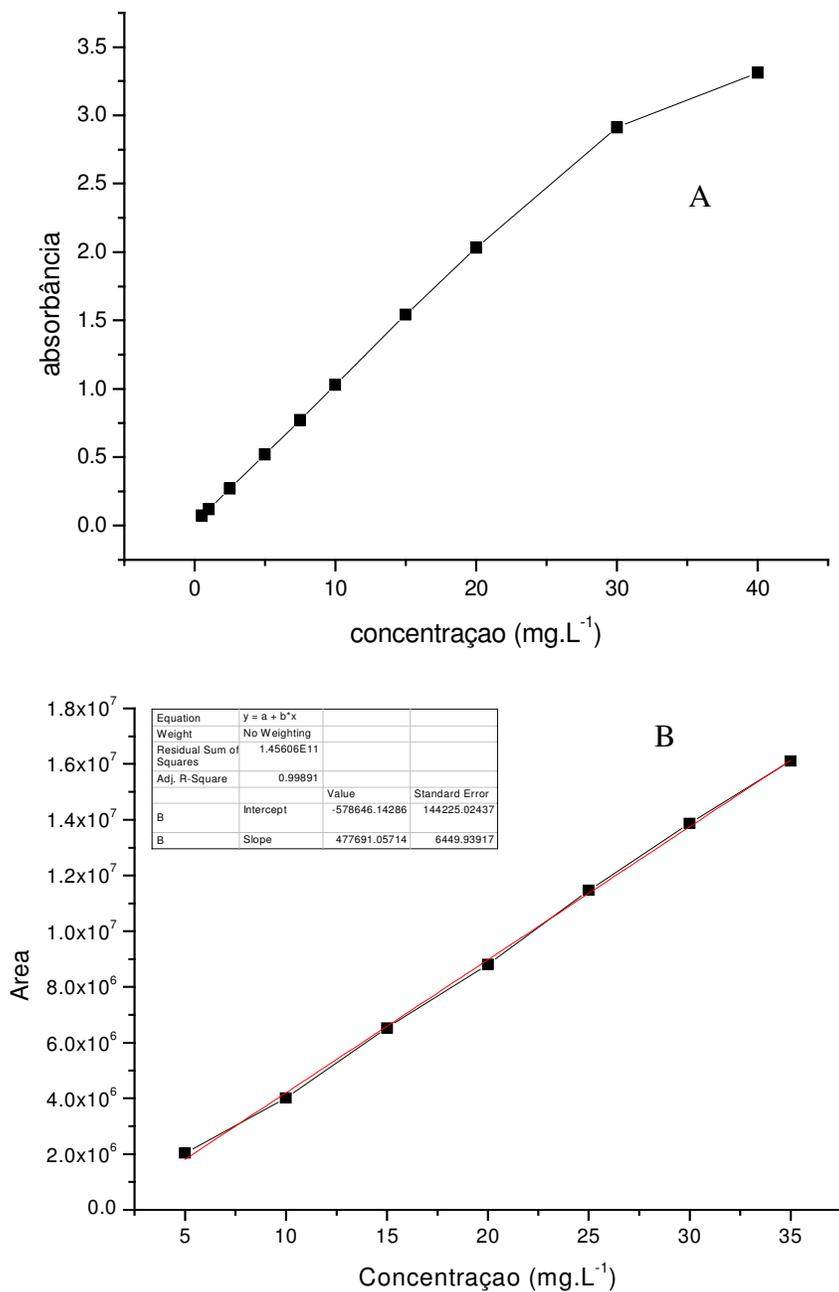


Figura 3.3 (A) Curva de calibração do diazepam via Uv-Vís. (B) Curva de calibração do Diazepam via CLAE.

Para a realização das análises via CLAE foi utilizada, como fase estacionária, uma coluna Luna 5 μ C-18 fase reversa (250 X 4,60 mm) (Phenomex) e, como fase móvel, utilizou-se metanol:acetonitrila:água em uma proporção de 45:25:30 com fluxo de 0,8 mL.min⁻¹ no comprimento de onda de 230 nm a 30°C.

3.2. Preparo do chumbo (Pb) e ligas de chumbo-estanho (Pb/Sn) para confecção dos eletrodos planos.

O chumbo com pureza de 99,96% foi fundido utilizando uma mufla da marca EDG modelo 3000, com programação de temperatura. A programação foi de 20°C por minuto até atingir a temperatura desejada de 400°C, permanecendo nesta temperatura por 20 minutos para garantir a fusão das 100 gramas do chumbo contido em um cadinho de porcelana.

Para a confecção das ligas foram pesadas quantidades de Pb e Sn, de forma que as proporções de estanho, em porcentagem de massa, fossem alcançadas (10, 20, 30, 40, 50% m/m). As misturas foram então decapadas e enxaguadas com água deionizada e secas com fluxo de nitrogênio. Os metais foram então colocados em um tubo de pirex, com uma das extremidades fechada. Utilizando um sistema de vácuo especial, foi aplicado vácuo no tubo por 30 minutos. Posteriormente, foi injetado argônio, de forma que os tubos fossem lacrados mantendo esta atmosfera interna. O processo de fusão das ligas ocorreu da mesma forma já mencionada para o chumbo.

Após atingir a temperatura ambiente, o chumbo e as ligas foram laminados em um laminador de jóias da marca Coelho de 1,5 cv até atingirem a espessura de +/- 0,5 mm. Estas lâminas foram cortadas de acordo com o tamanho do eletrodo desejado.

Os eletrodos foram preparados no formato mostrado na figura 3.4. O cabo para contato elétrico foi isolado com teflon para delimitar a área reacional..

A área reacional do eletrodo consistiu de um quadrado de 2 por 2 cm resultando em uma área de 8 cm² somando as duas faces, como pode ser visto na Figura 3.4



Figura 3.4. Formato dos eletrodos para os estudos voltamétricos.

3.3. Obtenção dos óxidos PbO_2 e SnO_2 .

Os ensaios potenciométricos foram realizados utilizando um sistema contendo três eletrodos: como contra eletrodo foi utilizada uma placa de platina, com área de $55,55 \text{ cm}^2$, área esta maior que o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência foi um Ag/AgCl , e os eletrodos de trabalho foram o Pb e o Pb/Sn .

A célula eletroquímica foi confeccionada em vidro pirex encamisado (Figura 3.2), devido à necessidade do aquecimento da solução de H_2SO_4 10% (v,v) na temperatura de 65°C , para a formação do óxido na fase desejada.



Figura 3.5 Célula de compartimento único encamisada

Como mostrado na Figura 3.5 a célula foi encamisada com entrada e saída para que a troca de calor ocorresse sem ter contato com o eletrólito. O banho termostaticado utilizado para manter a temperatura desejada foi da marca Nova Ética modelo 521-2D com programação de 0 a 100°C.

3.4. Caracterização morfológica dos eletrodos

Para as caracterizações morfológicas dos filmes formados foram utilizadas as técnicas de Difractometria de raios-X, Espectrometria de Fluorescência e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Utilizando destas técnicas, foi possível determinar as composições das ligas (Espectrometria de Fluorescência), as fases dos óxidos formados (Difractometria de raios-X) e acompanhar as características morfológicas dos filmes formados (Microscopia Eletrônica de Varredura).

3.5. Caracterização eletroquímica dos eletrodos.

Ensaio voltamétricos foram realizados para determinar parâmetros importantes relacionados à superfície dos eletrodos.

Usando a técnica de voltametria cíclica (50 mV.s^{-1}), foi possível obter informações de forma rápida sobre as reações eletroquímicas que ocorreram na superfície dos eletrodos de PbO_2 e SnO_x . A voltametria cíclica consiste na varredura de potencial partindo de um potencial inicial, passando por um potencial de inversão e indo para um potencial final, esta variação de voltagem aplicada ao eletrodo de trabalho (PbO_2 e $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$), gera um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (Platina) que é convertido em sinais eletrônicos por um software.

A cronoamperometria consiste na aplicação de potencial constante no eletrodo de trabalho, ocorrendo um fluxo de elétrons entre o eletrodo de trabalho e contra eletrodo em função de um tempo. Assim sendo, é possível determinar se o processo é regido por transporte de massa ou de carga devido o perfil do gráfico obtido. Esta técnica foi utilizada para determinar a área ativa do eletrodo.

A amperometria foi a técnica utilizada para determinar o tempo de trabalho (teste de vida do eletrodo) do filme formado. Este teste consiste em aplicar densidades de correntes bem acima

do usual ($100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$) de modo que as reações paralelas são favorecidas. Neste caso uma grande quantidade de bolhas são formadas na superfície do eletrodo podendo causar lixiviação na superfície do eletrodo rompendo o filme formado.

3.6. Separação granulométrica do sal pelo processo de peneiramento para preparo dos eletrodos esponjas.

O sal utilizado para obter a granulometria desejada foi o cloreto de sódio. Este sal foi escolhido por ser de fácil acesso, baixo custo e de fácil dissolução o que facilitaria sua retirada quando a esponja já estivesse pronta (Robert *et al* 2009). Um outro fator importante da escolha deste sal é seu ponto de fusão que está em torno de $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura de fusão do sal escolhido necessita ser maior que a temperatura de fusão dos metais Pb (327°C) e Sn ($231 \text{ }^\circ\text{C}$), garantindo que apenas os metais iriam se fundir nos preparos das esponjas. O cloreto de sódio foi então separado utilizando a técnica de separação por peneiramento em peneiras granulométricas. As peneiras granulométricas da marca Granutest foram selecionadas de modo que as granulometrias fossem de 1 a 1,4, 1,4 a 1,7, 2 a 2,3 mm ou 4, 6 e 8 poros por centímetro linear. Este tipo de peneira possibilita o encaixe entre elas, formando uma coluna com as peneiras. As peneiras foram então encaixadas uma a uma de forma que a de maior granulometria ficasse na parte superior (lembrado que o processo de peneiramento é descendente) e a de menor granulometria na parte inferior.

O sal a ser separado foi adicionado na parte superior e a coluna de peneiras sofreu um processo de vibração vigorosa por 1 minuto. O sal retido em cada peneira foi utilizado para produzir as esponjas.

3.7. Fusão e prensagem do chumbo.

As esponjas foram preparadas em um molde cilíndrico de aço com 62 mm de diâmetro e 77 mm de comprimento. No centro deste molde, há um orifício passante de 25 mm de diâmetro em todo o comprimento do cilindro formando um tubo. Na parte inferior do cilindro, foi colocado um êmbolo que serviu de tampa, sendo esta do mesmo diâmetro do orifício (25 mm de

diâmetro). Na parte superior do cilindro outro embolo foi utilizado para a prensagem do sal e do metal fundido (Figura 3.6 A). A prensa da marca Ribeiro de 15 toneladas (Figura 3.6B) foi utilizada para aplicar 5 toneladas, de modo que o metal em seu estado líquido ocupasse os espaços vazios formados pelo sal contido no molde.



Figura 3.6 Molde cilíndrico (A), prensa hidráulica (B).

A esponja foi preparada com a pesagem de 20 g de sal, já na granulometria desejada, e posteriormente dividida em duas partes. A primeira parte (10 g) foi colocada no molde e em seguida os 100 gramas do chumbo foram adicionados. Sob esta camada de chumbo, o restante do sal (10g) foi adicionado formando um sanduíche (sal-chumbo-sal). Este conjunto foi então para a mufla da marca EDG modelo 3000 para que fossem aquecidos até a temperatura de 400°C. Para atingir esta temperatura, uma rampa foi realizada de forma que a temperatura subisse 10°C por minuto, e ao atingir a temperatura de 400 °C permanecesse por 20 minutos. Após os 20 minutos, o molde foi retirado da mufla e prensado rapidamente, aplicando 5 toneladas. O sistema ficou sob pressão até atingir a temperatura ambiente, para que a mistura sal e chumbo fossem retirados do molde.

Após o molde esfriar, a mistura de sal e chumbo foram retiradas e cortadas, utilizando uma serra Starret, em lâminas de 1 cm de comprimento. Para a separação do sal, foram utilizados 10 litros de água da torneira, armazenados em um béquer. O conjunto sal e chumbo foram então colocados dentro deste recipiente (béquer), ficando imerso na água por 24h. Este tempo foi

necessário para retirar todo sal contido na estrutura porosa formada.. Após as 24 h, o chumbo estava isento de sal, obtendo então a estrutura porosa. Esta estrutura foi retirada da água e lavada por 3 vezes em água deionizada, obtida através de um sistema de osmose reversa da marca Quimis modelo Q842-210 e seca utilizando nitrogênio gasoso para minimizar a oxidação da superfície da esponja.

3.8 Determinação de poros por centímetro.

Para utilizar as esponjas na forma de eletrodos a área superficial desta estrutura é um aspecto importante, pois todo o processo de obtenção do óxido, está relacionado com a área. Assim sendo, a área superficial das esponjas foram determinadas medindo uma área de 1 cm^2 no centro de cada esponja e contando a quantidade de orifícios presentes nesta área pré determinada de 1 cm^2 .

Assumindo então que cada orifício das esponjas é um cubo, foi então determinada a área superficial de cada parede deste cubo, de acordo com a granulometria do sal utilizado (lembrando que não entraram nos cálculos da área de cada cubo as paredes superior e inferior). Tendo em vista a irregularidade do sal previamente separado, foi calculada uma média para cada granulometria (1 a 1,4= 1.2 mm, 1.4 a 1.7= 1.55 mm, 2 a 2,3= 2.15 mm) ou seja, a área de cada parede do cubo foi a média obtida para as diferentes granulometrias. Obtendo a área de cada parede, esta foi então multiplicada por 4, e em seguida, estas áreas foram multiplicadas pela quantidade de orifícios contidos na área de 1 cm^2 .

Para se adequar a um sistema de medidas, assumiu-se que cada granulometria fossem convertidas em poros por centímetro linear. Deste modo, foram contados os poros em uma linha de 1 cm, sendo possível obter a unidade de poros por centímetro.

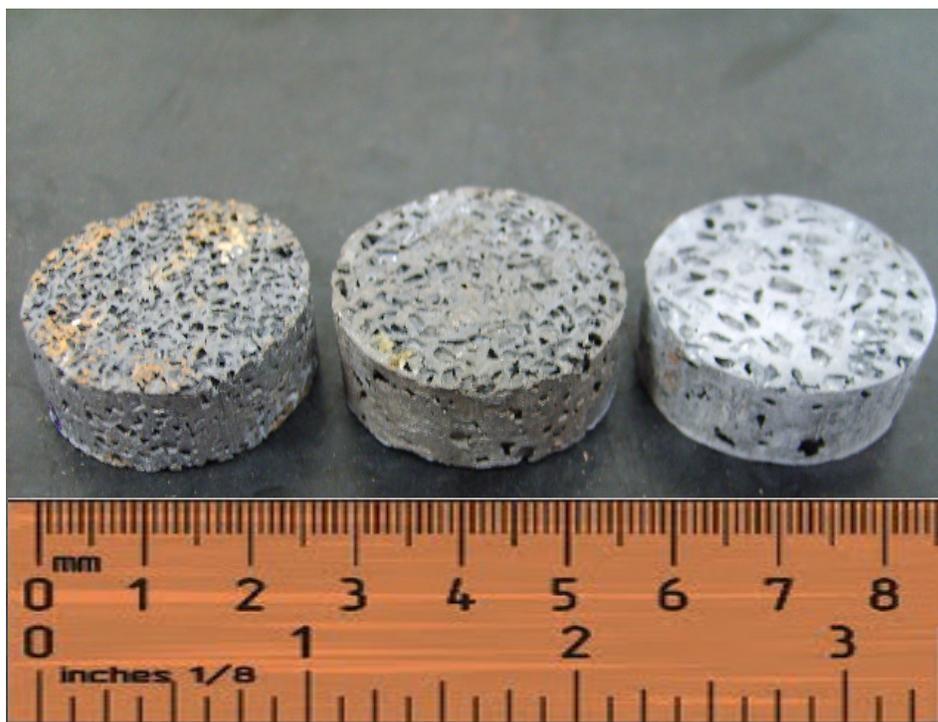
Para o eletrodo de 1 a 1,4 mm ou 8 poros por centímetro, a área calculada de cada orifício foi de 0.057 cm^2 , sendo um total de 42 orifícios em 1 cm^2 obtendo então uma área de 2.42 cm^2 . Assumindo o diâmetro de 2.5 cm da esponja e comprimento de 1 cm, têm-se a área total de $100 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$. Levando em conta o trabalho de Lanza e Bertazzoli (2000) que mostra uma limitação do campo elétrico em 2 mm de profundidade na estruturas porosa, temos então uma área relativa de 20 cm^2 .

Para o eletrodo de 1,4 a 1,7 ou 6 poros por centímetro linear, a área calculada para um orifício foi de $0,096 \text{ cm}^2$, sendo que em 1 cm^2 contém 24 orifícios, totalizando uma área de $2,12 \text{ cm}^2$ por cada cm^2 do eletrodo. A área total desta esponja é de $73 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ e ou 13 cm^2 segundo Lanza e Bertazzoli (2000).

Para o eletrodo de 2 a 2,3 mm ou 4 poros por centímetro linear, a área calculada para um orifício foi de $0,185 \text{ cm}^2$, sendo que em 1 cm^2 contém 11 orifícios, totalizando uma área de $2,03 \text{ cm}^2$ por cada cm^2 do eletrodo. A área total desta esponja é de $50 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ e ou 10 cm^2 .

As áreas superficiais de todas as esponjas mantiveram-se semelhantes, sendo de $2,41 \text{ cm}^2$ para a esponja de 1 a 1,4 mm (8 ppc), $2,12 \text{ cm}^2$ para a esponja de 1,4 a 1,7 mm (6 ppc) e $2,03 \text{ cm}^2$ para a esponja de 2 a 2,3 mm (4 ppc).

As esponjas de 4, 6 e 8 poros por centímetro linear podem ser vistas na Figura 3.7, mostrando as diferenças granulométricas entre os eletrodos.



1 a 1,4 mm (8 ppc) 1,4 a 1,7 mm (6 ppc) 2 a 2,3 mm (4 ppc)

Figura 3.7 Comparação das três diferentes granulometrias dos eletrodos.

Como pode ser visto na Figura 3.8, o método empregado no preparo dos eletrodos é eficaz para obtenção das esponjas. Uma forma de comprovar a permeabilidade destes eletrodos e comprovar que os poros são interligados por canais, foi injetado água na superfície superior das esponjas e o líquido escoou pela parte inferior das esponjas comprovando a ligação entre os orifícios. Os eletrodos possuem uma estrutura porosa homogênea, não possuindo espaços sem orifícios. Assim sendo, este método mostrou-se bastante interessante para desenvolver eletrodos tridimensionais de diferentes geometrias e tamanhos.

3.9 Anodização das esponjas.

As anodizações das esponjas foram realizadas utilizando o mesmo método já mencionado para os eletrodos planares. As esponjas foram fixadas em um fio de titânio, utilizando um parafuso do mesmo metal do fio confeccionado pelo processo de usinagem. Foi utilizado este metal devido a sua estabilidade quando o óxido é formado na sua superfície, não havendo interferência no processo de anodização do chumbo. Como pode ser visto na Figura 3.8.



Figura 3.8. Contato no eletrodo esponja para anodização

3.10 Confeção do reator.

Os materiais utilizados para a confecção do reator eletroquímico foram placas de acrílico com medidas de 125 mm de comprimento, 95 de largura e 11 mm de espessura, sendo utilizadas duas destas placas colocadas em paralelo e parafusadas uma na outra. No centro das placas, foi feito um sulco de 7 mm de profundidade e 86 mm de comprimento que serviu de canal de entrada e saída para a solução. A largura do sulco inicia em 11 mm, alarga até 25,6 mm e volta a ter 11 no final do comprimento (Figura 3.9). Foi necessário esta variação na largura do sulco devido a diferença dos diâmetros dos tubos de entrada/saída (7 mm interno e 11 mm externo) e do eletrodo (25 mm).

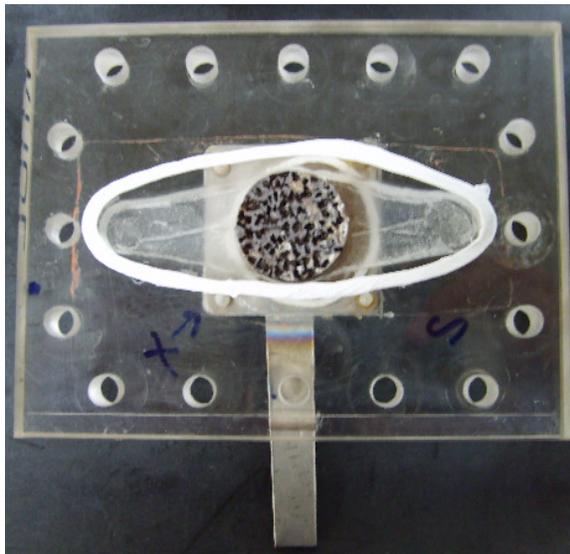


Figura 3.9. Sulco onde o efluente passa para encontrar com o eletrodo poroso

3.11 Contatos elétricos.

Para garantir uma melhor distribuição da corrente elétrica no eletrodo, o mesmo foi fixado em uma placa de Ti, sendo este utilizado como dissipador de corrente. A corrente foi aplicada em uma extensão da placa de Ti para ser transferida para o eletrodo de PbO_2 . O eletrodo foi parafusado no centro da placa de Ti, utilizando um parafuso também de Ti. Foi utilizado o Ti por este sofrer o processo de passivação não perdendo material para o meio líquido. A placa de Ti que

o eletrodo foi fixado tinha 40x40mm e foi fixada na placa de acrílico, por 4 parafusos nas pontas da placa de Ti, como apresentado na Figura 3.11.

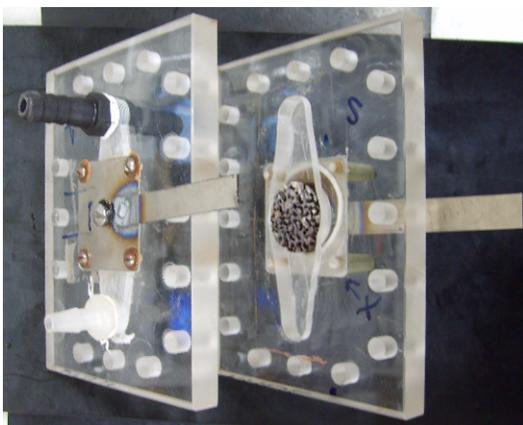


Figura 3.10. Placas de Ti como coletor de corrente no eletrodo esponja de chumbo

O sistema do reator eletroquímico constituía de uma bomba centrífuga, de um registro para controlar a vazão de um rotâmetro para garantir a vazão desejada, do reator e do reservatório de vidro encamisado. O reservatório necessitou ser encamisado devido o controle da temperatura em 25°C causados pelas reações na superfície do eletrodo. O sistema reacional pode ser visto na Figura 3.11.

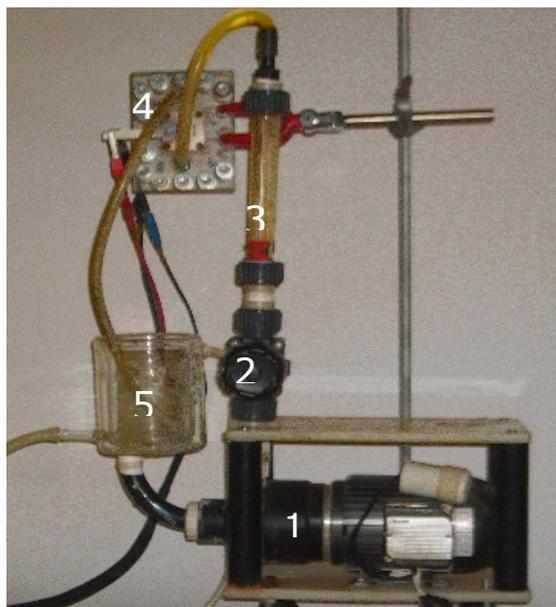


Figura 3.11. Reator eletroquímico, 1- Bomba centrífuga, 2 - Válvula para controle de vazão, 3- Rotâmetro, 4- Reator eletroquímico e 5- Reservatório.

Os ensaios utilizando o reator eletroquímico foram variando as vazões em 50 e 100 L.h⁻¹, de modo a determinar a melhor vazão para esta configuração de reator.

3.12 Degradação (eletrodo planar e eletrodo esponja).

Para determinar a eficiência dos filmes crescidos nos substratos de Pb e Pb/Sn, foram preparados eletrodos planares contendo área de 8 cm² de modo a realizar ensaios potenciométricos para comparar os resultados e definir o melhor filme a ser empregado nos eletrodos tridimensionais. Foram realizados ensaios a densidade de corrente constante de 30 mA.cm⁻² em batelada com agitação mecânica. Os compostos orgânicos: corante laranja 2 naftol, glicerol e o fármaco diazepam foram escolhidos para acompanhar os testes de eficiência de cada filme formado, sendo acompanhado via UV-VIS CLAE e COT.

As soluções preparadas para os ensaios potenciométricos de glicerol e do corante foram preparadas dissolvendo uma porção do composto puro em meio ao eletrólito suporte já preparado.

A dissolução do fármaco foi mais complexa, pelo fato do composto ativo ser obtido por meio de comprimidos. Os comprimidos foram triturados e dissolvidos em 1 ml de uma solução de H₂SO₄ 10% v/v e agitados por 15 s e posteriormente foi adicionado à solução de K₂SO₄ 0,1 M que serviu como eletrólito suporte, completando o volume para 200 mL no balão volumétrico e agitando por 10 minutos em ultrassom. Esta técnica foi escolhida por ser rápida e tão eficiente quanto à técnica de deixar por 24 h o comprimido dissolvendo em solução.

Os compostos orgânicos, ao passarem pelo processo potenciométrico, foram analisados via UV-VIS (diazepam e corante), CLAE (diazepam) e COT (corante, glicerol e diazepam).

UV-VIS

A espectrofotometria é um processo de medida que basicamente emprega as propriedades dos átomos e moléculas de absorver e/ou emitir energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético. A porção do espectro eletromagnético compreendida entre 400 e 750 nm é denominada região do visível. Esta região é utilizada com frequência na determinação de inúmeras substâncias que formam soluções coloridas. Já a região do ultravioleta estende-se de

200 a 400 nm e há muitos compostos que absorvem radiação nesta região do espectro. A espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma técnica analítica que se baseia na absorção da radiação nesta faixa de energia por substâncias que possuem elétrons excitáveis. (Skoog, D.A *et al*, 2007).

CLAE

A oxidação dos fármacos durante os processos de degradação foi verificada por meio do decaimento de sua concentração a qual foi monitorada pela técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE-UV) em fase reversa com detecção por absorção no ultravioleta. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo da marca Shimadzu com detector UV-Vis coluna Luna 5 μ C-18 fase reversa (250 X 4,60 mm) (Phenomex) mantida em forno a 30° C. As condições cromatográficas utilizadas foram: fase móvel metanol:acetonitrila:água (45:25:30), vazão 0,8 mL.min⁻¹ e comprimento de onda de detecção 230 nm.

COT

A mineralização dos compostos, conversão a dióxido de carbono e água, foi monitorada por determinações de carbono orgânico total em um analisador de carbono TOC 5000A – Shimadzu. Para a determinação de carbono total, a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a 680°C e sofre oxidação catalítica a CO₂. Para a determinação de carbono inorgânico, a amostra injetada reage com ácido fosfórico 25%, sendo que todo carbono inorgânico é convertido a CO₂ e detectado por absorção no infravermelho não dispersivo. O COT é dado pela subtração de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI). Curvas de padronização foram construídas com o sal biftalato de sódio nas quais os padrões de CI e CT foram preparados e injetados para a construção da curva de calibração do carbono orgânico total. As amostras foram analisadas após a retirada de alíquotas de 1,00 mL, e diluídas 5x para o não comprometimento do equipamento devido às concentrações de sal utilizadas como eletrólito suporte.

4 Resultados e discussões

4.1. Técnicas de anodização do chumbo e caracterização das camadas de PbO₂.

De acordo com a literatura, os métodos de anodização para a obtenção do PbO₂ são realizados aplicando densidades de correntes que variam de 10 a 100 mA.cm⁻² em tempos de 30 minutos a 2 horas de anodização (Quiroz, M, A *et al* 2005, Zourab S *et al* 2009, Vazquez-Gomez L *et al* 2012). A obtenção do filme de PbO₂ consiste na aplicação de uma densidade de corrente constante positiva, por um determinado período de tempo. Na anodização à densidade de corrente constante foi escolhido a densidade de corrente de 15 mA.cm⁻² devido a esta obter uma maior quantidade da fase desejada. O comportamento do potencial vs. tempo pode ser visto na Figura 4.1 :

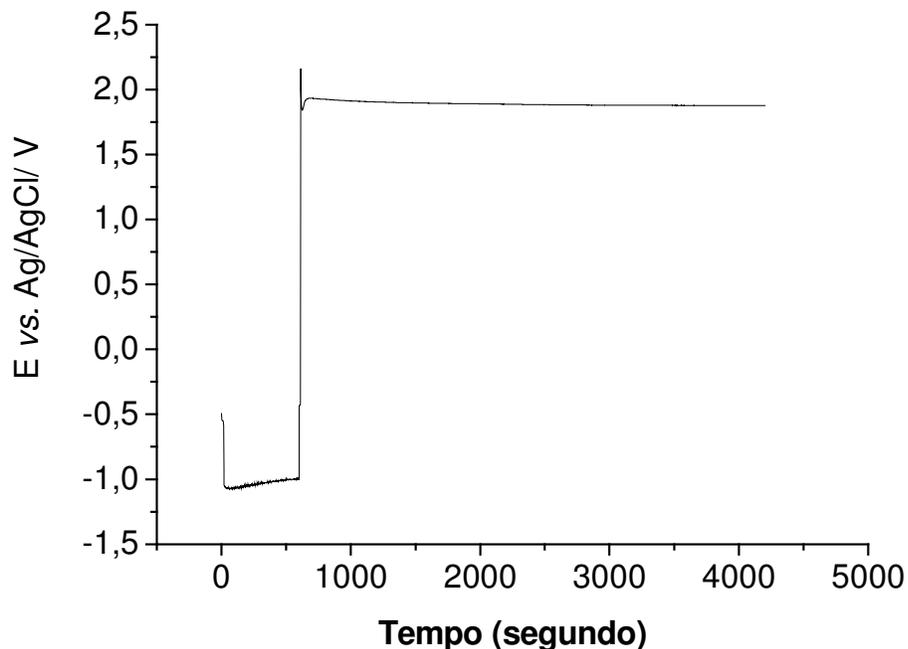


Figura 4.1. Cronopotenciometria obtida durante a anodização do Pb a densidade de corrente constante de 15 mA.cm⁻² em H₂SO₄ 10% v/v.

Como pode ser notado na Figura 4.1, o início do processo de anodização foi precedido pela aplicação de uma corrente catódica de 15 mA.cm^{-2} que resultou em um potencial negativo em torno de -1V por 10 minutos. Este procedimento foi necessário para a redução da superfície. Após esse tempo, a corrente é invertida para 15 mA.cm^{-2} para obter de forma controlada o filme de PbO_2 durante 60 minutos a 65°C , em meio de H_2SO_4 10% v/v.

Tendo o filme formado, foi realizada a difratometria de raios-X para determinar as fases cristalinas do dióxido de chumbo formado. Primeiro foi realizado uma difratometria de raios-X no chumbo previamente decapado em uma solução de ácido nítrico e ácido fluorídrico, enxaguado com água deionizada e seco com nitrogênio. A difratometria do Pb pode ser vista na Figura 4.2.

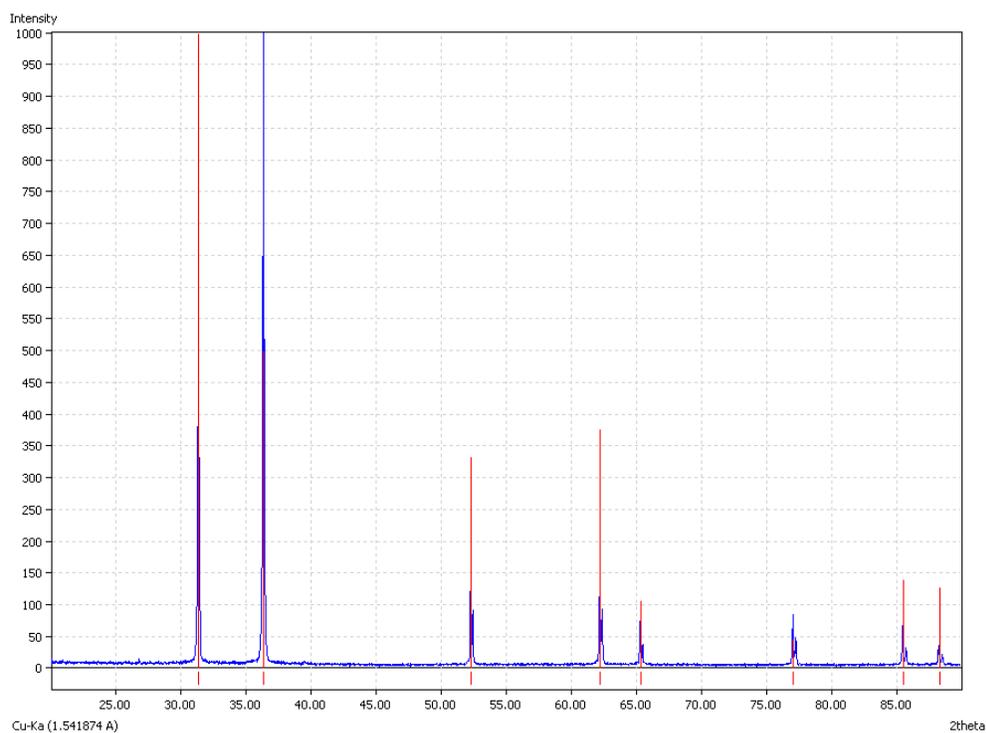


Figura 4.2 Difratoograma de Raios-X evidenciando o Pb sem sofrer anodização

O difratograma mostra os picos característicos do chumbo que foram obtidos na região 2θ entre 20 e 90 graus. Como pode ser visto na Figura 4.2, os picos em torno de 32, 36, 52 e 62 graus são característico do Pb, segundo as linhas em vermelho. As linhas em vermelho são os picos relacionados ao chumbo da ficha catalográfica. A ficha catalográfica é uma referência da fase que se deseja. Para garantir a existência da fase, relaciona-se os 3 picos mais intensos da

ficha catalográfica com o difratograma. A sobreposição dos picos obtidos no difratograma em azul com os picos da ficha catalográfica em vermelho caracterizam a formação da estrutura desejada.

A Figura 4.3 mostra a ficha catalográfica para a fase β -PbO₂ e o difratograma do eletrodo obtido pela anodização da Figura 4.1. Tendo em vista os traços da ficha catalográfica (picos em vermelho) e o difratograma da anodização é possível notar os picos que caracterizam a fase desejada de β -PbO₂ nos ângulos 24,5, 32 e 54.

Conhecendo-se os picos relacionados ao Pb, foi então realizado a difratometria de raio- X para os eletrodos que passaram pelo processo de anodização. O difratograma de raio-X da anodização, apresentado na figura 4.3 para a camada de PbO₂, mostra um crescimento de picos em outros ângulos, caracterizando uma formação de outras fases.

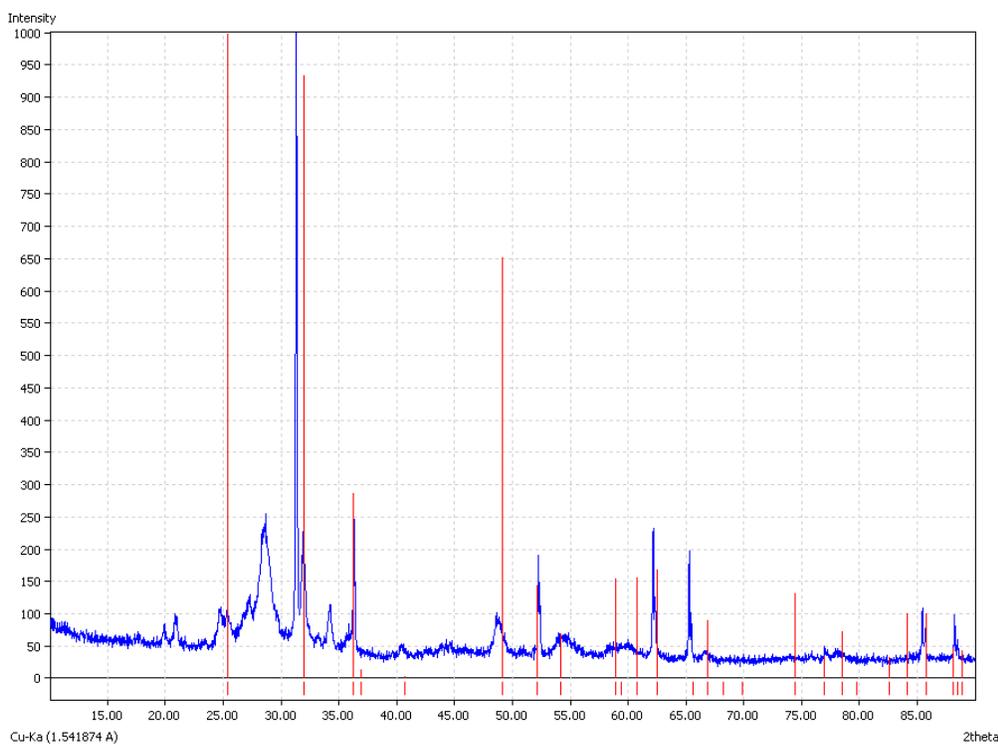


Figura 4.3 Difratograma da anodização do chumbo evidenciando o β -PbO₂.

Analisando o difratograma de raios-X da Figura 4.3 é possível observar um aumento na quantidade de picos quando comparado com a Figura 4.2. O aumento de picos do difratograma

esta relacionado com a formação de novas fases após o processo de oxidação. Tendo em vista o objetivo de formar a fase β -PbO₂, o difratograma 4.3 possui os picos referentes da ficha catalográfica desta fase e comparando com o difratograma do eletrodo preparado segundo a Figura 4.1,. Ao comparar o difratograma com a ficha catalográfica, notamos que os picos de interesse (25.4, 32 e 48) não apresentam boas intensidades, e não são simétricos, simetria esta relacionada com a cristalinidade das fases formadas. Assim pode se concluir que este método de anodização, pouco favorece a formação da fase desejada. Levando-se em conta a baixa intensidade e pouca assimetria dos picos da fase desejada utilizou-se então outra forma de anodizar o substrato de chumbo.

O procedimento de anodização foi alterado para a forma de anodização a corrente alternada. Este procedimento consiste em fazer com que o eletrodo de trabalho ora fosse catodo, ora fosse anodo utilizando 15 mA.cm⁻². A Figura 4.4 mostra o perfil de potencial vs. tempo obtido nessas condições onde o último tempo é para a oxidação da superfície. O método de alternância de corrente ao ser comparado com método a corrente constante mostrou através da difratometria de raios-X (Figura 4.5) um aumento nos picos no ângulo da fase desejada (β -PbO₂) e uma simetria dos picos tornando assim esta a técnica utilizada para o preparo dos eletrodos deste trabalho.

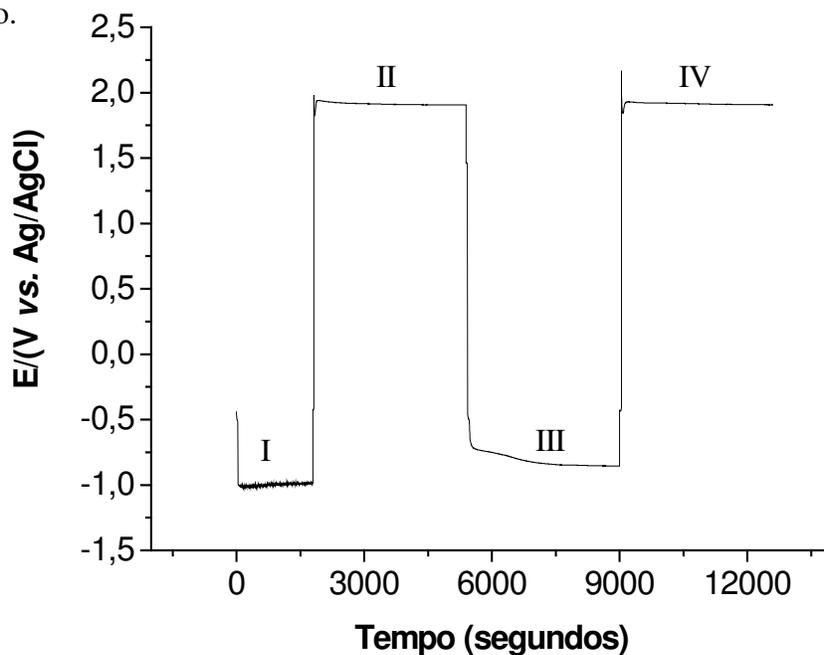


Figura 4.4. Cronopotenciometria obtida durante a anodização do Pb a corrente alternada de $\pm 15 \text{ mA.cm}^{-2}$ em H₂SO₄ 10 % v/v, a 65°C.

Como pode ser notado na Figura 4.4, o processo de anodização alternando a corrente foi precedido pela aplicação de uma corrente catódica de 15 mA.cm^{-2} por 600 s (I) para a remoção da camada de óxido formada pelo contato com o ar atmosférico e 3600 s (III) para a redução da camada formada pela oxidação da aplicação da corrente anódica de 3600 s (II), e por fim a oxidação novamente para a obtenção do filme de PbO_2 por 3600 s (IV). A corrente aplicada resultou em um potencial negativo em torno de -1V para ambas inversões catódicas e em torno de 2V para a corrente anódica. A temperatura utilizada foi de 65°C , sendo esta favorável à fase desejada. Os eletrodos anodizados na forma alternada foram então caracterizados via difratometria de raios-X para comprovar a formação da fase desejada. A difratometria de raios-X no eletrodo contendo o filme de óxido na superfície formado por anodização alternada mostrou uma grande quantidade de picos em outros ângulos. A existência desses picos já foi relatada na literatura por Petersson *et al* em 1998, retratando as várias composições formadas nas anodizações em meio de H_2SO_4 . Essas fases foram relatadas por Andrade (2009), Abaci e Yildiz (2009) e Pavlov e Monahov em 1998.

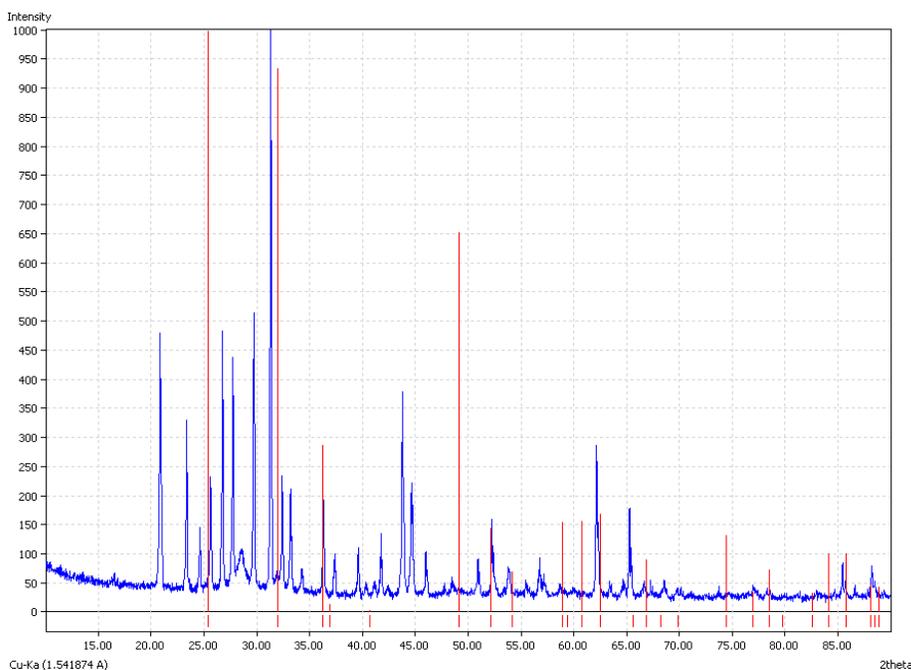


Figura 4.5. Difratoograma de raios-X da anodização do chumbo de forma alternada evidenciando em vermelho a fase $\beta\text{-PbO}_2$.

Conforme visto no difratograma da Figura 4.5, as linhas em vermelho evidenciam fase β - PbO_2 . Se compararmos com a Figura 4.3, é nítida a maior intensidade dos picos relacionados à fase desejada e a simetria concluindo que a anodização do Pb utilizando a corrente alternada é uma boa técnica. O difratograma possui também outros picos que são de fases formadas em função do eletrólito usado (H_2SO_4). Os outros picos encontrados no decorrer do difratograma de raios-X é uma mistura de fases α , PbO e PbSO_4 , fases estas confirmadas pela ficha catalográfica destas fases.. Os resultados aqui encontrados condizem com os resultados obtidos por Petersson *et al* 1998, onde foi estudado o crescimento de filmes de óxido de chumbo via anodização em meio a H_2SO_4 .

Tendo em vista a obtenção de uma estrutura mais cristalina e com intensidade maior a técnica apresentada na figura 4.4 foi a utilizada em todo o trabalho daqui pra frente.

Usando então a técnica de anodização à corrente alternada, a camada obtida foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para visualizar as características da superfície formada após o processo de anodização.

A Figura 4.6 A mostra a imagem da Microscopia Eletrônica de Varredura do eletrodo de chumbo sem o processo de anodização, apenas decapado. Já a Figura 4.6 B mostra a imagem do MEV do eletrodo decapado e anodizado.

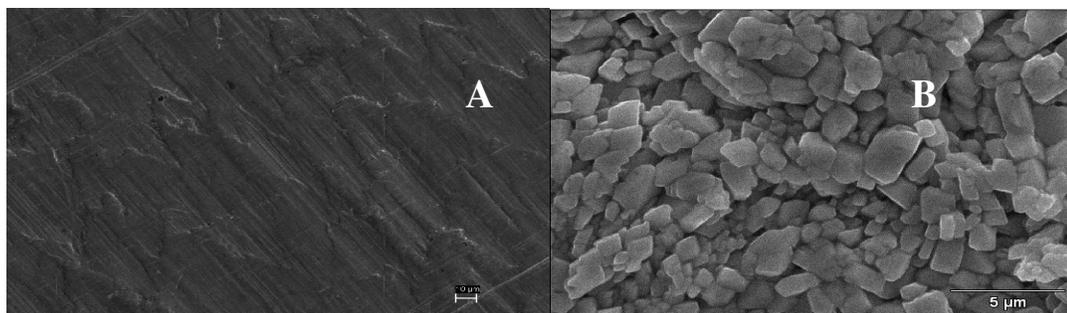


Figura 4.6. Imagens obtidas por MEV do Pb sem anodização (A) e após a anodização (B).

Na Figura 4.6, a imagem da esquerda (A) mostra a superfície do chumbo sem o processo de anodização. Como pode ser visto, as irregularidades da superfície na forma de ondas e linhas verticais, são decorrentes do processo de laminação que o Pb foi submetido para obtenção das laminas. Já a imagem da direita (B) mostra o chumbo após o processo de anodização. O filme

formado após a anodização apresenta como característica relevante a superposição de grãos que garante o recobrimento de toda a superfície do substrato. A natureza rugosa deste filme representa uma grande área superficial que se obtém quando o Pb é anodizado, fato este mencionado por Sirés *et al* (2010).

4.2. Anodização de ligas Pb-Sn e caracterização das camadas de PbO₂/SnO₂.

Foram também preparadas ligas de Pb/Sn até a composição de 50% Sn e posteriormente anodizadas a fim de estudar o comportamento eletroquímico de eletrodos de PbO₂/SnO₂. Eletrodos de SnO₂ também podem ser preparados via spray pirólise (Correa-Lozano *et al* 1997), decomposição térmica (Tanaka 2002) e deposição de vapor químico (Kim e Park 1991 e Andrade *et al* 2004) sendo cada um destes métodos descritos na literatura. Porém, métodos de preparo de filmes de PbO₂/SnO₂ via anodização é pouco encontrado na literatura.

As ligas de Pb/Sn foram preparadas nas proporções de 0 a 50% (m/m) Sn, para serem anodizadas e utilizadas como eletrodos. A Figura 4.7 mostra o diagrama de fases da liga Pb-Sn.

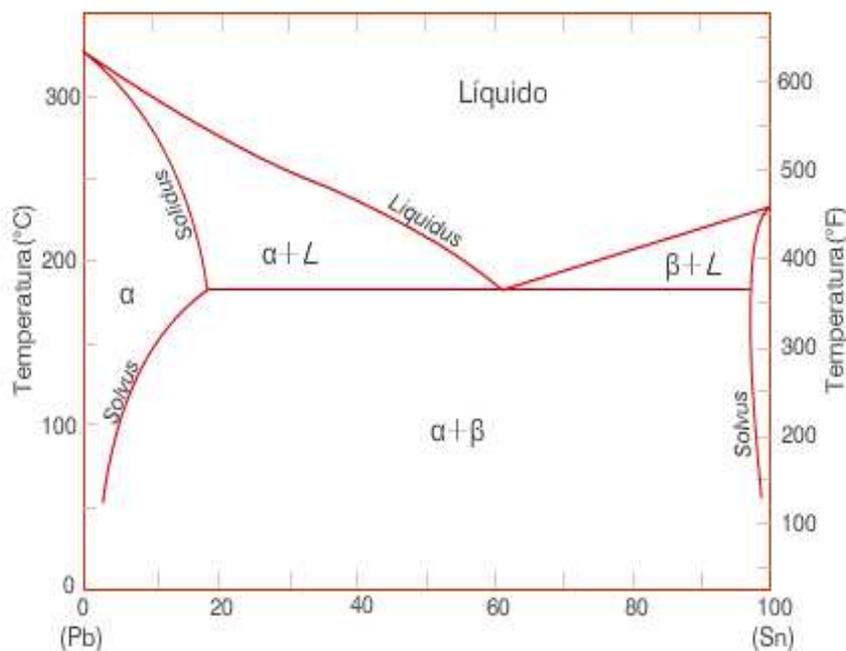


Figura 4.7. Diagrama de fases Pb/Sn (Transformação de fases em materiais metálicos).

Como pode ser visto na Figura 4.7, no diagrama de fases, o ponto eutético está em torno de 60% de estanho na composição da liga. O ponto eutético é o ponto onde a liga possui o menor ponto de fusão sendo este aspecto um facilitador para a obtenção das ligas.

Utilizando o diagrama de fases da Figura 4.7 e a regra da alavanca foi possível determinar as porcentagens das fases contidas nas diferentes composições das ligas, sendo mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Composição teórica e real das ligas Pb-Sn preparadas para anodização. Porcentagem das fases calculadas usando a regra da alavanca a partir da % real de Sn na liga.

% nominal Sn (m/m)	% real Sn (m/m)	% fase α (m/m)	% fase β (m/m)	% fase eutética (m/m)
10	9,9	91,0	9,0	
20	18,0	83,0	17	
30	28,5	55,0		45,0
40	42,0	32,8		67,2
50	48,5	22,1		77,9

A Tabela 2 mostra os resultados da regra da alavanca. Como se observa na Tabela 2 a primeira coluna relaciona a composição nominal, ou seja composição desejada das ligas. Já a segunda coluna, mostra a composição real das ligas, determinadas via Fluorescência de raios-X. A terceira, quarta e quinta coluna mostram a aplicação da regra da alavanca e a obtenção das fases nas ligas. A quinta coluna mostra a fase eutética nas ligas e pode ser visto que as ligas contendo as porcentagens nominais de 10 e 20% de Sn são ligas bifásicas ($\alpha + \beta$). Para teores maiores de Sn, a estrutura resultante é do tipo $\alpha +$ fase eutética sendo a última prevalecendo conforme aumenta a quantidade de Sn.

Essas ligas foram laminadas e anodizadas usando o processo de corrente alternada já mencionado no item 4.1.

Como apresentado no gráfico da Figura 4.8, os perfis potencial vs corrente são semelhantes ao dos óxidos formados apenas sobre o Pb. Porém, para as concentrações de 30, 40 e 50 de Sn observou-se um comportamento diferente.

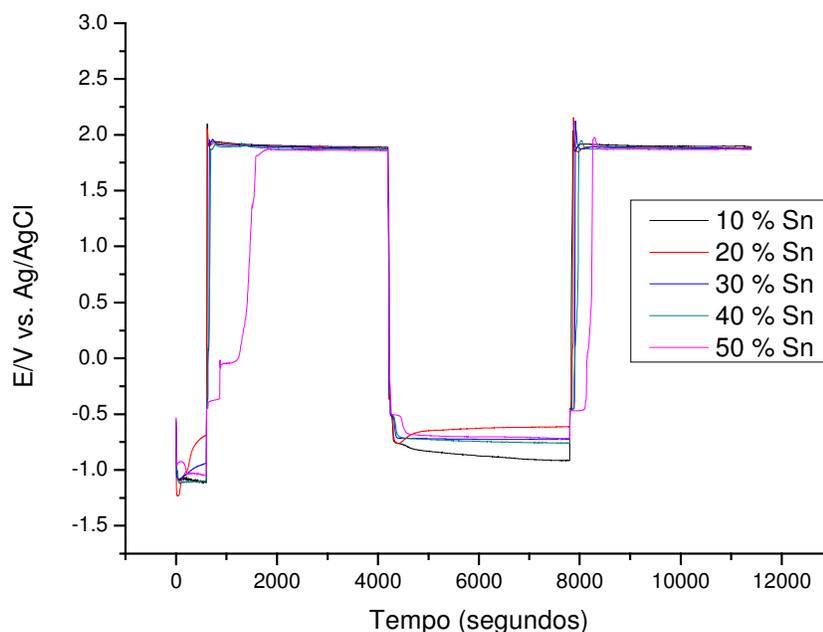


Figura 4.8. Anodização do Pb e ligas Pb/Sn em H_2SO_4 10 % v/v a 15 mA.cm^{-2} alternado.

Nessas composições a reversão da corrente foi acompanhada da formação de um pequeno patamar em torno de 0 V no primeiro ciclo e próximo de -0,5 V no segundo ciclo, que foram atribuídos à dissolução da fase eutética, principalmente das lamelas ricas em Sn.

As ligas foram caracterizadas por difratometria de raios-X para determinar as fases formadas após a anodização do substrato. Como pode ser visto na figura 4.9 o comportamento da intensidade dos picos e os ângulos não sofreram alterações com o aumento do teor de Sn, pois os picos característicos do óxido de estanho são muito próximos ao da fase $\beta\text{-PbO}_2$ tendo uma mistura dos óxidos de estanho, assumindo daqui pra frente como SnO_x .

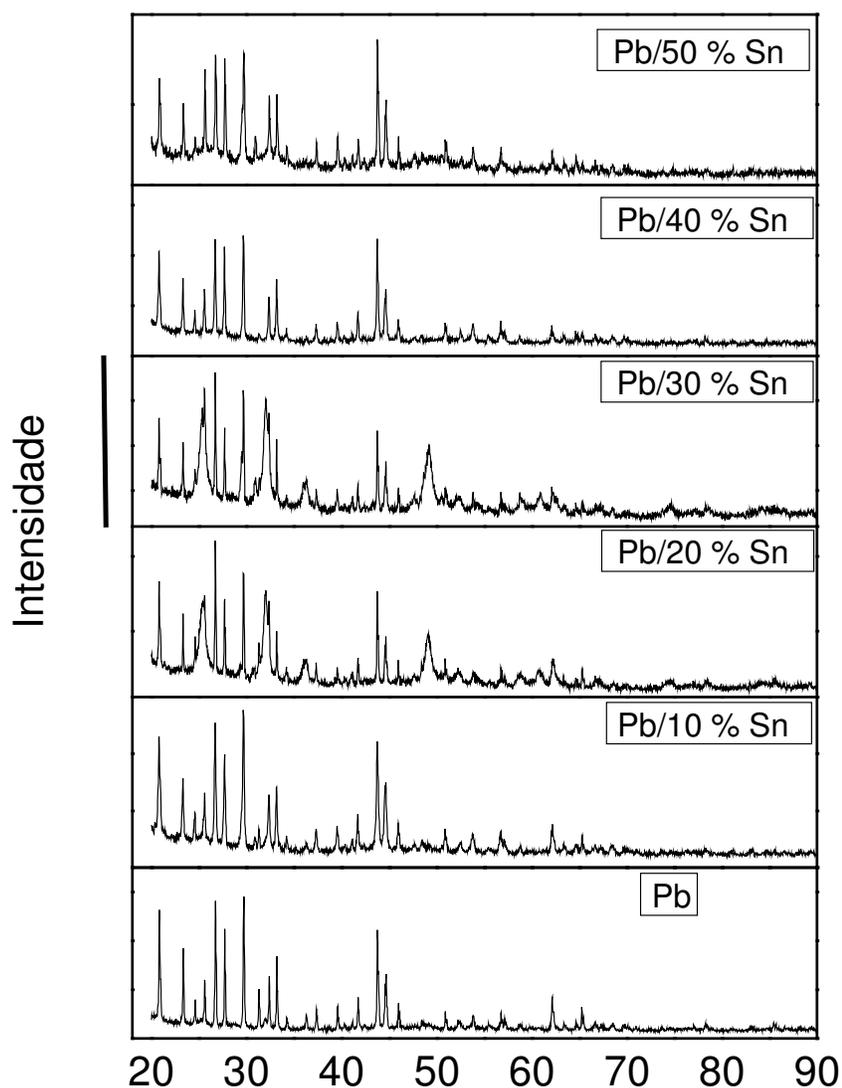


Figura 4.9. Difratometria das ligas Pb/Sn anodizado.

De acordo com a Figura 4.9, conforme foi aumentando a quantidade de Sn a fase β -PbO₂ (25.4°) foi perdendo a cristalinidade. Este ocorrido, pode estar relacionado com as diferenças entre os raios atômicos do Sn, e do Pb. Também nota-se a diminuição da intensidade com o aumento da porcentagem de Sn. A fase cassiterita, fase predominante do SnO₂ e do SnO, aparece junto com os picos da fase β -PbO₂ e PbSO₄ provocando a perda de cristalinidade da fase desejada do óxido de chumbo e não sendo possível determinar as fases separadas.

As ligas obtidas foram analisadas via MEV para visualizar a superfície dos eletrodos antes e após a anodização.

As Figuras 4.10 a 4.14 da esquerda (A) mostram as imagens das ligas de Pb/Sn sem o processo de anodização. Como pode ser visto, as irregularidades e estrias da laminação da superfície observado para o chumbo puro, não são mais observadas, devido uma mudança na estrutura causada pela introdução do Sn. Já nas Figuras 4.10 a 4.14 B à direita são apresentadas as superfícies após o processo de anodização.

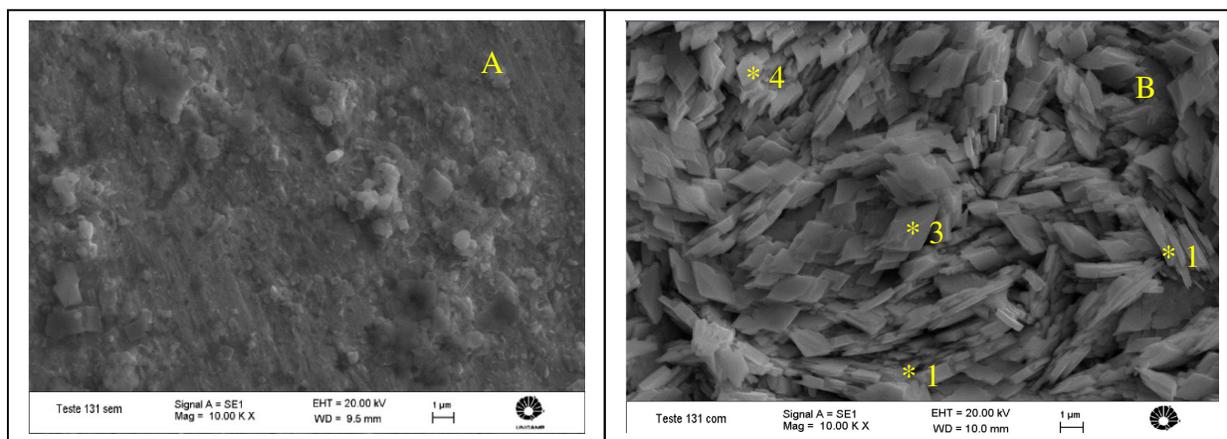


Figura 4.10. Eletrodo com 10% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).

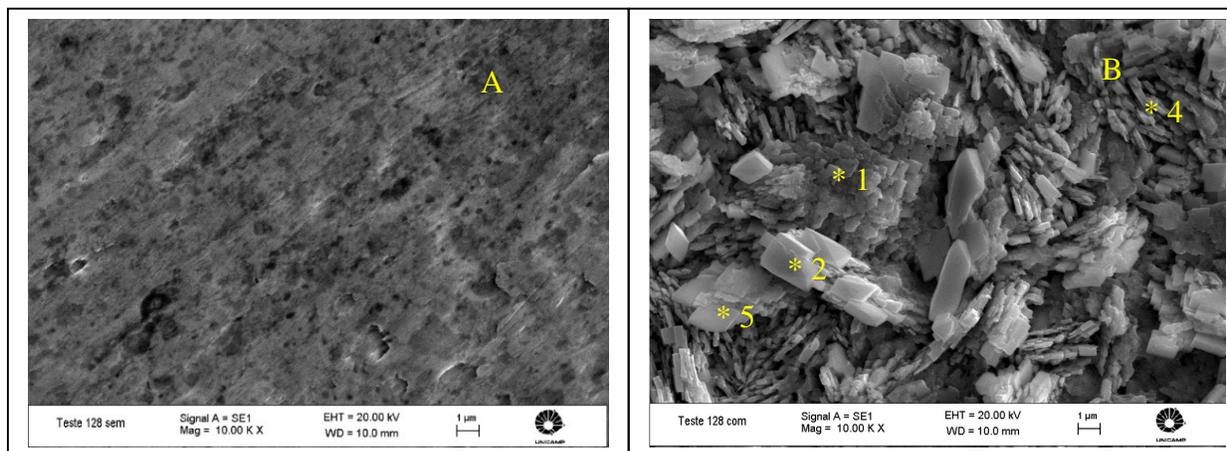


Figura 4.11. Eletrodo com 20% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).

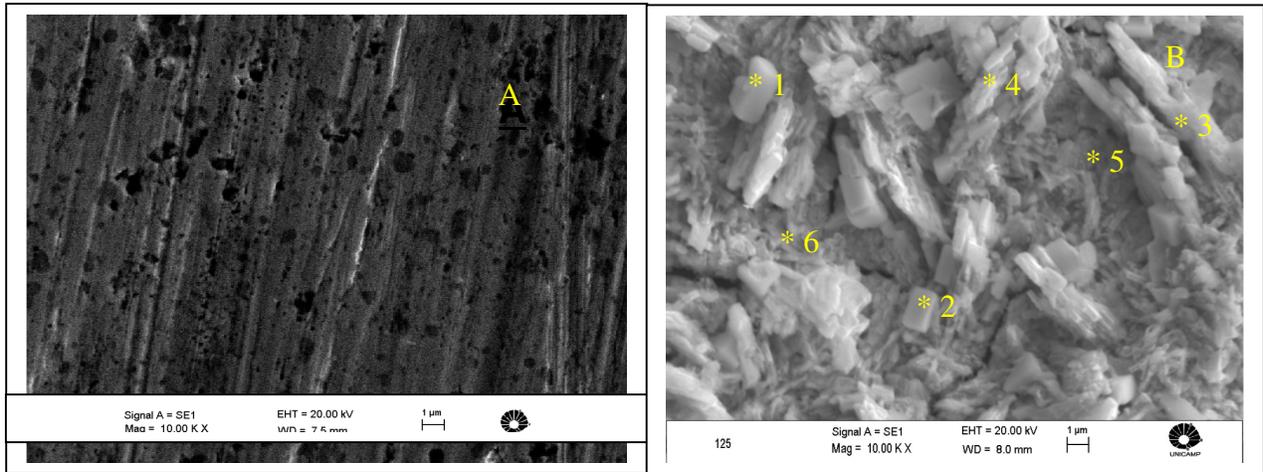


Figura 4.12. Eletrodo com 30% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).

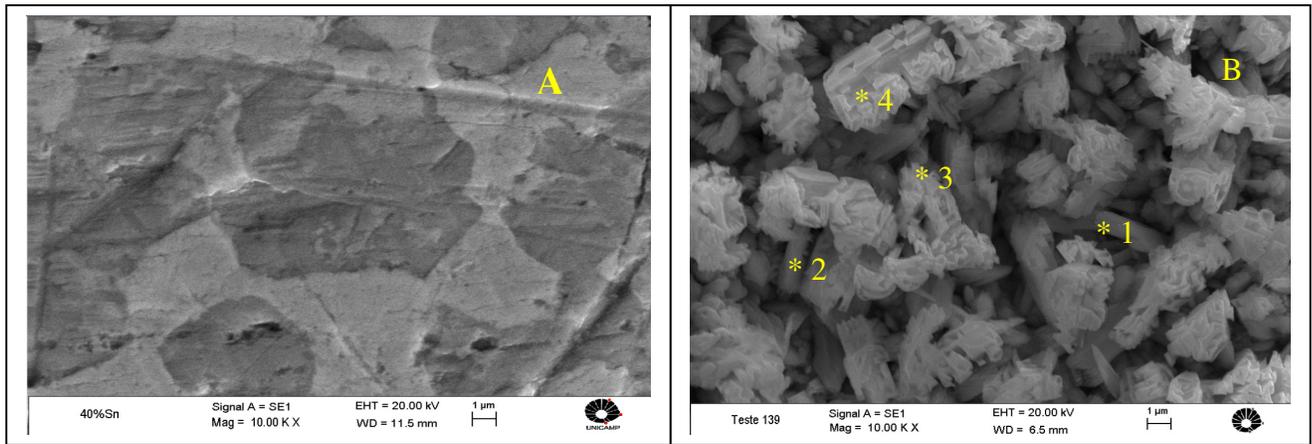


Figura 4.13 Eletrodo com 40% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).

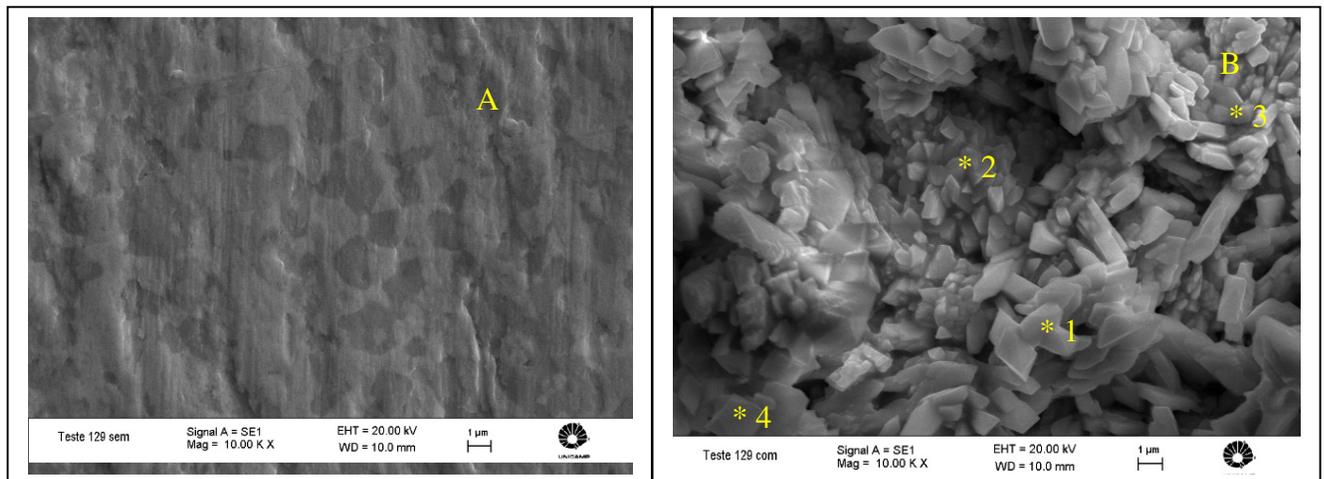


Figura 4.14. Eletrodo com 50% Sn sem anodização (A) e anodizado (B).

As Figuras de 4.10 a 4.14 foram obtidas com a ampliação na mesma magnitude para a comparação das superfícies. As camadas de óxidos formadas apresentam uma superfície bastante rugosa com características geométricas definidas, fazendo com que estes eletrodos possuam uma área ativa superior à área geométrica. As estruturas formadas possuem tamanhos de grãos em torno de 2 μm para todas as concentrações, resultando em um favorecimento no aumento da área ativa do eletrodo. A estrutura resultante da anodização da liga Pb-Sn com até 20% de Sn, caracterizada pela presença de duas fases ($\alpha + \beta$), apresenta-se diferente daquela obtida na ausência de Sn (vide Figura 4.6B). Com a adição de Sn, a estrutura em cubos do PbO_2 foi substituída por lâminas de $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$, muito embora as várias regiões apresentem diferentes teores de Sn.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados das análises dos pontos conforme numeração nas figuras 4.9 B e 4.10 B.

Tabela 3 Composição pontual de cada elemento eletrodo 10 % Sn

Ponto	O (% m/m)	Sn (% m/m)	Pb (% m/m)	Total (% m/m)
1	30.74	1.63	67.63	100.00
2	33.34	1.52	65.14	100.00
3	15.22	3.06	81.71	100.00
4	21.36	1.75	76.89	100.00

Tabela 4 Composição pontual de cada elemento eletrodo 20 % Sn

Ponto	O (% m/m)	Sn (% m/m)	Pb (% m/m)	Total (% m/m)
1	30.27	1.92	67.81	100.00
2	28.83	0	71.17	100.00
3	18.75	4.17	77.07	100.00
4	34.21	1.39	64.39	100.00
5	32.57	0	67.43	100.00

Na Tabela 3 é possível estimar também que a composição média entre os vários pontos selecionados para análise é de $2.41 \pm 1\%$ de SnO_2 e $78,6 \pm 9\%$ de PbO_2 . Essa análise foi feita considerando que a liga anodizada é $\alpha + \beta$, com uma porcentagem relativa de β muito pequena. Esse procedimento foi repetido para a liga com 20% de Sn, cujos resultados são mostrados na Tabela 4. Nesta tabela já se observa que a distribuição do Sn não é mais homogênea como na liga com 10% de Sn. A estimativa foi repetida para a tabela 4 utilizando os pontos 1, 3 e 4 que apresentou uma composição média de $3,06 \pm 1,86\%$ de SnO_2 e $78,03 \pm 7,5$ de PbO_2 . Nos pontos 2 e 5, a camada anodizada é composta por apenas PbO_2 . Mesmo considerando que na porcentagem de 20% de estanho já deve existir a fase eutética, esse ainda não possui significado quantitativo dentro do erro experimental das medidas, ou do posicionamento da sonda do EDS.

Quando o teor da fase eutética começa a aumentar, a partir de 30% Sn, as estruturas de lâminas perdem a definição, conforme a Figura 4.12B. Além disso, os componentes da camada anodizada apresenta-se de forma mais segregada, conforme mostra a Tabela 5. Nos pontos 1, 2, 3 e 4 o Sn não é detectado, caracterizando uma região com apenas PbO_2 . Esse resultado é provavelmente devido à anodização de grãos da fase α , enquanto os pontos 5 e 6, onde se observa a presença de PbO_2 e de SnO_2 , resultado da anodização da fase eutética.

Tabela 5. Composição pontual de cada elemento eletrodo 30 % Sn

Ponto	O(% m/m)	Sn(% m/m)	Pb(% m/m)	Total(% m/m)
1	26.13	0	73.87	100.00
2	29.53	0	70.47	100.00
3	28.54	0	71.46	100.00
4	15.19	0	84.81	100.00
5	12.80	3.12	84.07	100.00
6	5.78	1.67	92.54	100.00

A Figura 4.13B apresenta a camada anodizada da liga com 40% de Sn. Com essa quantidade de Sn, a liga apresenta uma quantidade maior da fase eutética (ver tabela 6), distribuída de forma mais homogênea, onde todos os pontos analisados apresentam teores mais

significativos de estanho. Por isso, e como resultado da anodização da fase eutética, todas as regiões analisadas apresentam os dois óxidos em sua composição.

Tabela 6. Composição pontual de cada elemento eletrodo 40 % Sn

Ponto	O(% m/m)	Sn(% m/m)	Pb(% m/m)	Total(% m/m)
1	33.23	4.51	61,26	100.00
2	22.93	8,53	68,53	100.00
3	10.56	56,92	33,52	100.00
4	28.97	18.40	52,63	100.00

Na Figura 4.14B, com teor de Sn de 50%, a análise é similar à da liga com 40% de Sn. Como resultado de maior quantidade da fase eutética e de sua distribuição mais homogênea, a porcentagem relativa entre os óxidos da camada anodizada tende a ser mais regular, conforme se observa na análise dos pontos da Tabela 4.7. Nesse caso foi possível estimar a composição média da camada anodizada como sendo $14,9 \pm 4,8$ % de SnO_2 e $67,3 \pm 11,3$ % de PbO_2 . Além disso a granulação da camada de óxido aparenta ser mais refinada do que aquela obtida com 40%Sn.

Tabela 7. Composição pontual de cada elemento eletrodo 50 % Sn

Ponto	O(% m/m)	Sn(% m/m)	Pb(% m/m)	Total(% m/m)
1	28.00	16.43	55.57	100.00
2	18.95	9.18	71.87	100.00
3	35.39	8.11	56.50	100.00
4	38.47	12.95	48.58	100.00

A obtenção das ligas e de seus respectivos óxidos foi possível, e suas estruturas ficaram semelhantes ao óxido contendo apenas chumbo, não perdendo a característica rugosa dos óxidos formados. Porém nas concentrações de 10 , 20 e 30 % as fases não estavam de forma homogênea. Para as maiores composições atingiu-se a homogeneidade.

4.3 Determinação da área ativa do eletrodo de óxido de chumbo.

Tendo em vista o aumento na rugosidade das superfícies após o processo de anodização das ligas, foram realizados ensaios a potencial constante (cronoamperometria) em um eletrodo contendo a superfície de PbO₂, para a obtenção aproximada da área ativa do eletrodo, a partir da equação de Cottrell (equação 1).

$$I_t = \frac{n F A C^* D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = B t^{-1/2} \quad (1)$$

Na equação 1, I_t é a corrente em um determinado tempo (s), n é o número de elétrons trocado na reação de oxidação ou redução, F é a constante de Faraday (96485 A.s), A é a área do eletrodo (cm²), C^* é concentração das espécies eletroativas, no caso [Fe₃(CN)₆]⁻³ (1 x 10⁻⁶ mol.cm⁻³) e D_0 é o coeficiente de difusão da espécie oxidada (3.93 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹).

A área ativa do eletrodo pode ser determinada pela técnica de pulso de potencial na região de controle da reação por transporte de massa (BARD, 5^o ed. New York, 1980 p 213-231). O transiente de corrente é registrado e relaciona-se com a concentração da espécie eletroativa e seu coeficiente de difusão da Figura 4.15:

Como já mencionado foi então aplicado um potencial constante de 1 V no eletrodo de PbO₂ em meio a solução de 0,1 mol.L⁻¹ de KCl contendo ferrocianeto de potássio 1 mmol.L⁻¹ pH 3 para obter o comportamento de I vs t , conforme apresentado na Figura 4.15.

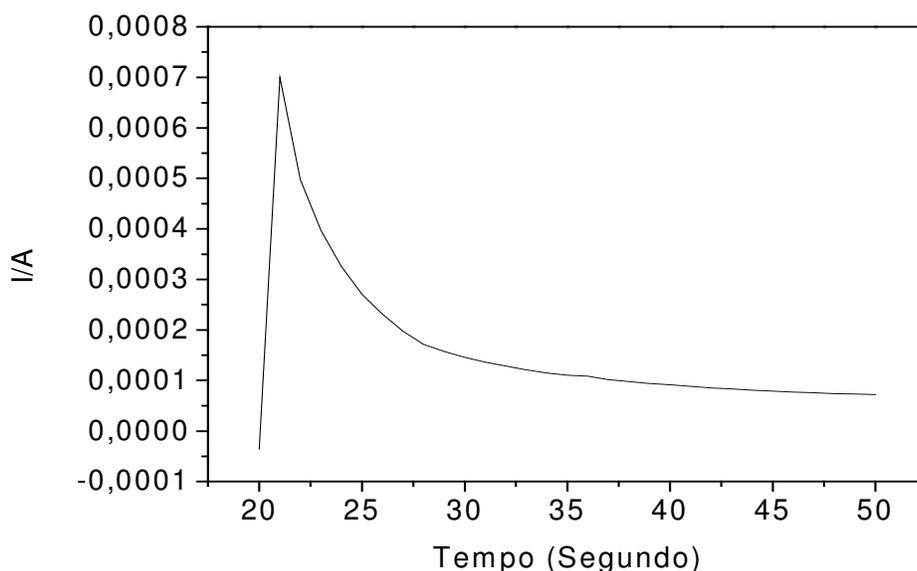


Figura 4.15. Comportamento da correntes vs tempo durante pulso de potencial de 1V vs. Ag/AgCl. 1mmol Ferrocianeto de potássio em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl a 50 mv.s⁻¹.

A Figura 4.16 foi obtida aplicando 1V no sistema após um periodo de 15 s de espera para a formação da dupla camada. Como pode ser visto, a cronopotenciometria determina a corrente fluindo do eletrodo de trabalho (PbO₂) vs. tempo (s). O fluxo de corrente pode então ser relacionado com o gradiente de concentração das espécies oxidadas na superfície do eletrodos de trabalho, relacionando com a equação de Cottrell. Da equação de Cottrell, há uma relação linear entre I e $t^{-1/2}$ sendo representado pela Figura 4.16.

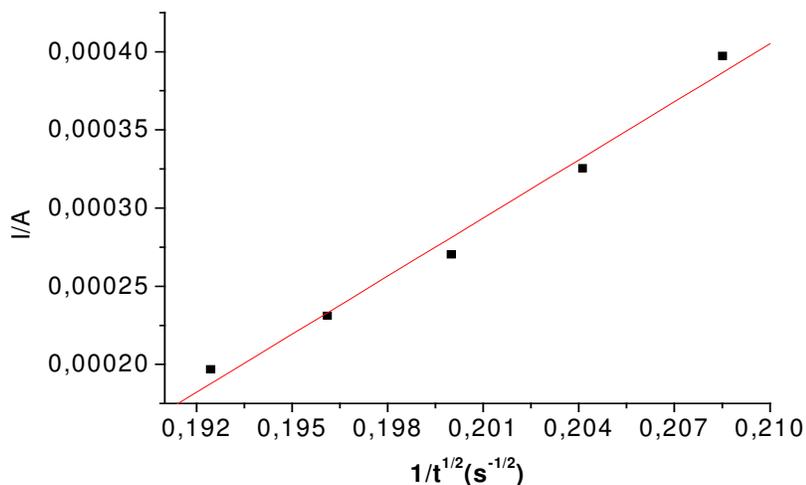


Figura 4.16. Corrente da figura 4.16 no tempo em torno de 15s.

Do coeficiente angular da Figura 4.16 é possível obter então o valor de B ($0,02 \text{ A}\cdot\text{s}^{0,5}$) que por sua vez, substituindo na equação de Cottrell (equação 1) e rearranjando, resulta em uma área real do eletrodo de 58 cm^2 , sendo 8 cm^2 a área geométrica.

4.4 Estudos Voltamétricos do eletrodo de PbO_2 plano.

Os ensaios voltamétricos utilizando os filmes crescidos são parâmetros de suma importância para a caracterização da superfície do eletrodo. A determinação do intervalo de potencial entre as reações de desprendimento de oxigênio e de hidrogênio, para a utilização de eletrodos em processos de mineralização. Este parâmetro é relevante, pois, quanto maior for o potencial de desprendimento de O_2 menor é a possibilidade da competição entre a formação dos radicais oxidantes e o desprendimento de oxigênio, sendo que este último compromete a eficiência do processo. Considerando que esses eletrodos são utilizados em processos de eletro-oxidação de compostos orgânicos, quanto mais ampla a janela mais interessante, devido a não competição com a evolução de oxigênio (Amadelli e Velichenko 2002). A Figura 4.17 mostra os resultados obtidos nas voltametrias cíclicas usando eletrodos de Pb e de PbO_2 , para efeito de comparação. A solução utilizada para ambos ensaios voltamétricos foi $\text{H}_2\text{SO}_4 10\% (v/v)$.

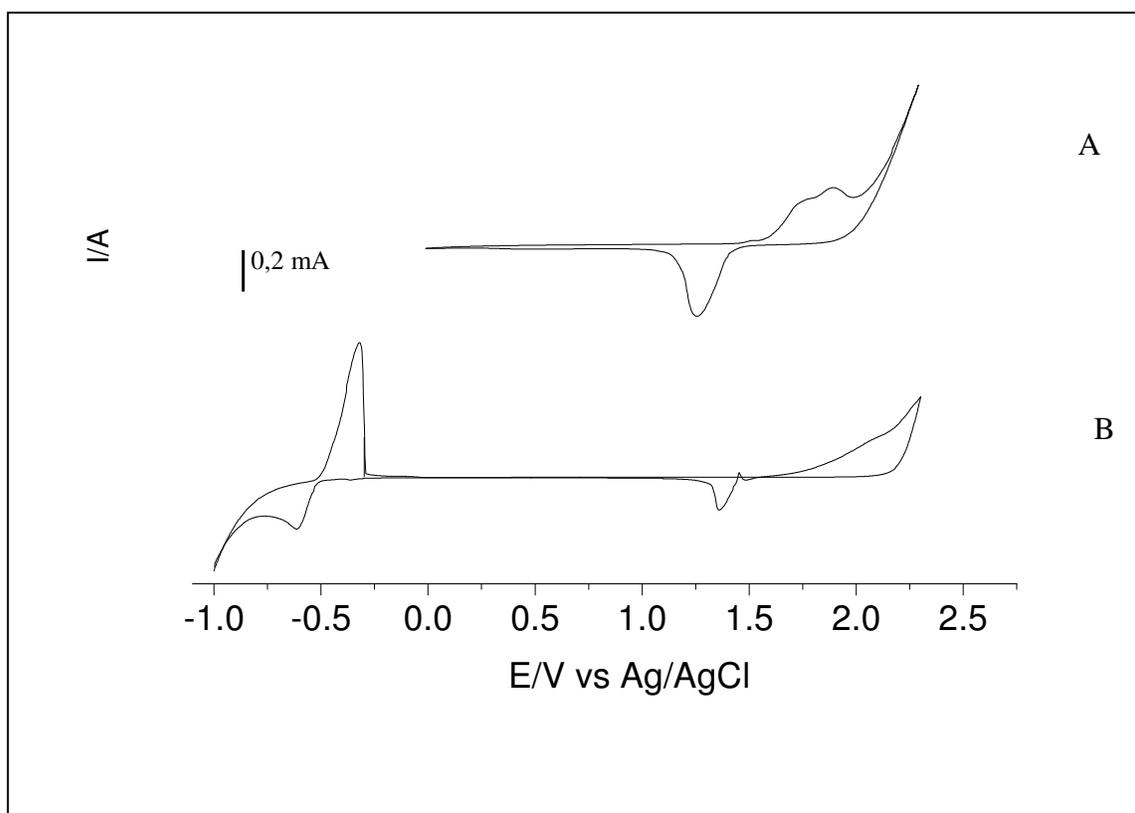


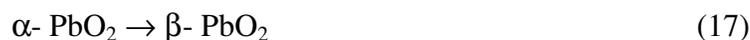
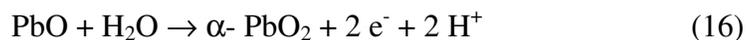
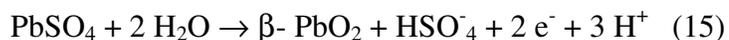
Figura 4.17. Voltametrias cíclicas para obtenção da janela de RDH e RDO para os eletrodos de Pb (B) e de β -PbO₂ (A). Velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹, solução H₂SO₄ 10 % (v/v), pH 3, temperatura de 25°C e área de 2 cm².

As voltametrias apresentadas na Figura 4.17 mostram os ensaios dos eletrodos de Pb sem o filme de PbO₂ (B) em meio de H₂SO₄ e com o filme de PbO₂ (A). O eletrodo de Pb, previamente decapado iniciou a varredura de potencial em -1 V, seguindo na direção de potenciais mais positivos. No decorrer da varredura, nota-se o aparecimento de um pico anódico em -0,70 V vs Ag/AgCl sendo característico da oxidação do Pb em PbSO₄ devido o eletrólito ser composto por sulfato, resultado este já relatado por Yamamoto *et al* 1996 e Peterson e colaboradores (1998). Seguindo o voltamograma, em torno de 2V, uma nova variação de corrente anódica é percebida sendo esta a oxidação do PbSO₄ a PbO₂. Na sequência, em 2,3 V a corrente tende a valores maiores, como resultado da reação de desprendimento do O₂. Após nova reversão para valores mais negativos, são observadas correntes de redução a partir do potencial de 1,4 V,

relacionado com a redução do PbO_2 em PbSO_4 e mais a frente, em $-0,6$ V, ocorre a redução do PbSO_4 para Pb (Peterson e colaboradores (1998)).

O comportamento dos eletrodos de PbO_2 são semelhantes ao do chumbo, se a janela de potencial for a mesma, pois nesses potenciais o filme formado seria modificado devido os processos catódicos uma possível redução em potenciais mais negativos, fato este não desejado. Com isso os ensaios dos óxidos foram iniciados em 0 V vs Ag/AgCl seguindo até $2,3$ V vs Ag/AgCl e finalizado a 0 V vs Ag/AgCl como apresentado na Figura 4.17 (A).

Como pode ser observada na figura 4.17 (A) o desprendimento do oxigênio tem início próximo a 2 V. Esta característica é muito relevante, pois, como já mencionado, eletrodos com janela em potencial mais elevados são mais eficientes nos processos eletroquímicos de oxidação devido a baixa competição da reação de desprendimento do O_2 . Analisando o comportamento voltamétrico da Figura 4.17 (A) é possível observar em $1,74$ e $1,88$ V vs Ag/AgCl dois picos anódicos, sendo estes podendo ser relacionados com uma transição das fases α para β (equação 17) (Pettersson e colaboradores, 1998).



Para um melhor entendimento da formação dos filmes de PbO_2 , foram realizadas 50 voltametrias cíclicas, sem intervalos, na região de formação do PbO_2 . Avaliando a Figura 4.18, observa se dois picos anódicos em $1,55$ V e $1,9$ V vs. Ag/AgCl. O pico em $1,55$ V vs. Ag/AgCl (III) é resultado da formação do $\text{PbO}(\text{OH})$, um intermediário da reação de oxidação do Pb (Souza *et al* em 1993).

Já os picos em $1,9$ V vs Ag/AgCl (IV) na Figura 4.18 são referentes as equações 15, 16 e 17 que formam a fase $\beta\text{-PbO}_2$

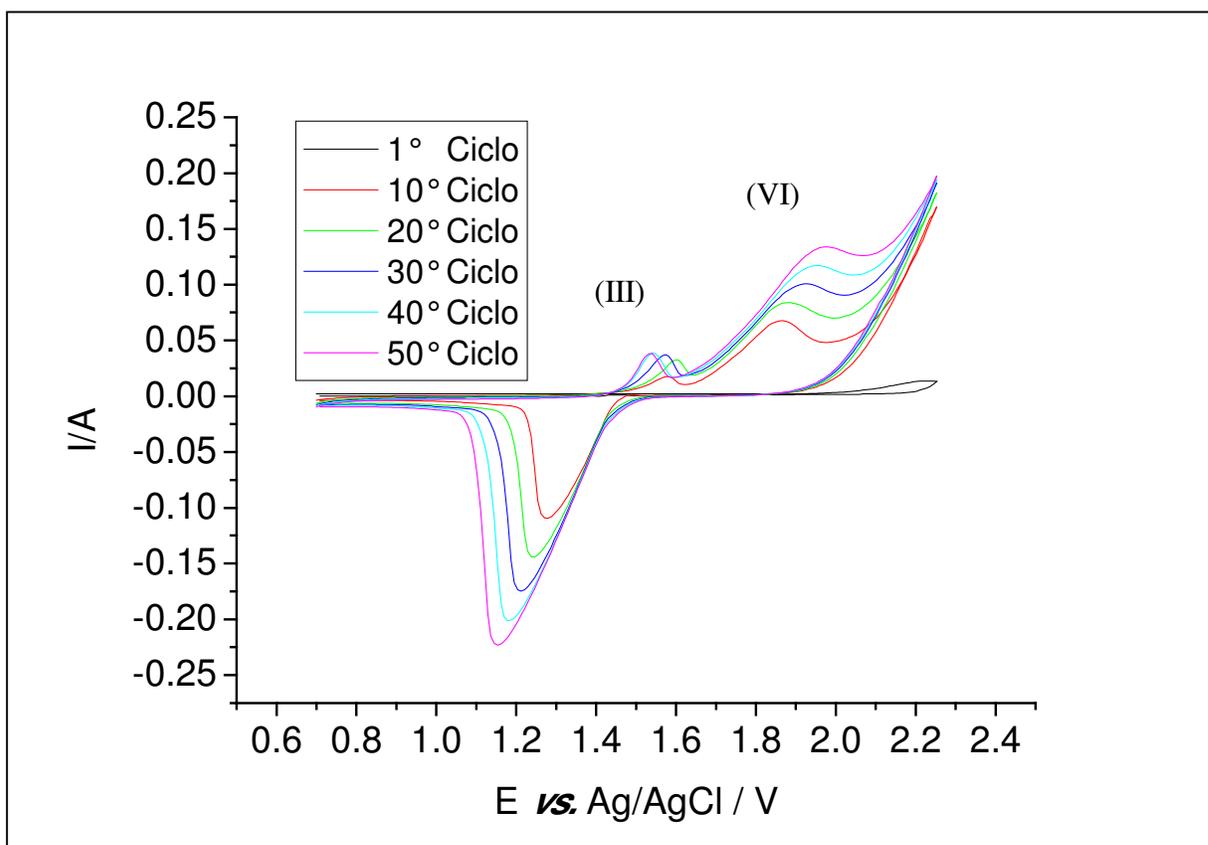


Figura 4.18. Voltametria cíclica para o estudo do comportamento dos pares redox do PbO_2 após 50 ciclos, em H_2SO_4 10% (v/v) na velocidade de varredura de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

A figura 4.18, além dos picos característicos da formação da fase desejada, mostra um crescimento na corrente próximo ao potencial da fase β , e uma estagnação da reação intermediária $\text{PbO}(\text{OH})$.

Com isso, é possível admitir que nos processos de degradação à corrente anódica constante, há um favorecimento na formação da fase de interesse, ou seja, a fase β que sempre estará presente de maneira predominante já que o potencial resultante dos processos à corrente constante fica em torno de 2 V vs Ag/AgCl .

4.5 Teste de vida do eletrodo.

Para comprovar o comportamento de um filme estável e homogêneo e com boa estabilidade química, foi realizado o teste de vida do eletrodo de PbO_2 para garantir que o filme formado tenha boa aderência e com o tempo não haja alterações, de forma a tornar os processos ineficientes energeticamente devido o desgaste ou ruptura do filme formado na superfície do substrato. Foi então realizado um ensaio de teste de vida no eletrodo de PbO_2 crescido no substrato de Pb. O teste de vida de um eletrodo é um ensaio muito importante para avaliar o desempenho de filmes formados em eletrodos novos. Relatado por Aquino *et al* (2010), esta técnica se dá pela aplicação de densidades de correntes bem acima da corrente usualmente utilizada em processos de eletro-oxidação, e neste caso foi utilizada a densidade de corrente de 100 mA.cm^{-2} em meio 10% v/v pH 1, sendo esta densidade de corrente escolhida devido ser 3 x maior que a densidade de corrente usual utilizada para eletrodos contendo filmes PbO_2 e o meio agressivo foi o H_2SO_4 . A aplicação de correntes anódicas elevadas e em meios agressivos (ácidos) gera uma grande turbulência na superfície do eletrodo devido à reação de desprendimentos de oxigênio, causando cavitação na superfície dos eletrodos expondo o substrato e em meios agressivos têm como característica atacar o filme quimicamente, mudando suas características. Este método mostra a qualidade de eletrodos com filmes depositados em substratos, onde ao ocorrer o rompimento do filme de trabalho, ocorre uma variação no potencial devido ao rompimento do filme. Sendo a variação de potencial maior que 10% do potencial inicial o eletrodo já está comprometido. Assim sendo, o teste de vida do eletrodo de PbO_2 pode ser visto na Figura 4.19.

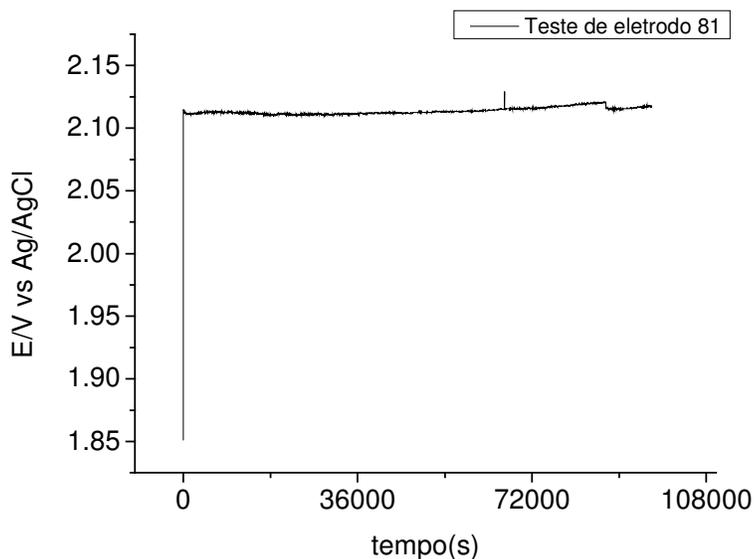


Figura 4.19. Ensaio potenciométrico a 100 mA.cm^{-2} por um tempo de 28 h em meio H_2SO_4 10% (v/v).

A Figura 4.19 mostra um ensaio à densidade de corrente constante de 100 mA.cm^{-2} em meio de H_2SO_4 10 % v/v. O óxido formado neste substrato de chumbo é muito estável, ficando por 28 h sem sofrer alterações de potencial no decorrer do ensaio. Neste ensaio é possível comprovar a boa estabilidade química do óxido de chumbo, não tendo variação significativa no potencial no decorrer do tempo. A variação percebida não passa de 1%, comprovando a boa estabilidade do filme de PbO_2 formado por anodização do Pb. Vale ressaltar que o filme de PbO_2 neste caso, pode sofrer rompimento, porém o rompimento não ser percebido pela variação do potencial, pois, se trata de substrato de Pb, e caso esteja acontecendo o rompimento do filme, este pode estar regenerado e formando uma nova camada de óxido.

Após o teste de vida do eletrodo, a solução foi analisada em um absorção atômica da marca Perkim Elmer modelo 3110 para determinar uma possível lixiviação do Pb para a solução, porém a concentração encontrada de íons Pb foi abaixo do limite de detecção do equipamento $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ estando de acordo com a resolução no. 357, de 2005 da CONAMA que permite um descarte de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de íons Pb sendo esse resultado condizente com estudos já realizados por Ciríaco *et al* (2009) e Andrade *et al* (2007).

Terminado os ensaios com o eletrodo com filme de PbO_2 , iniciaram os estudos das ligas de $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$

O mesmo tratamento foi realizado para os eletrodos das ligas podendo ser visto na Figura 4.20.

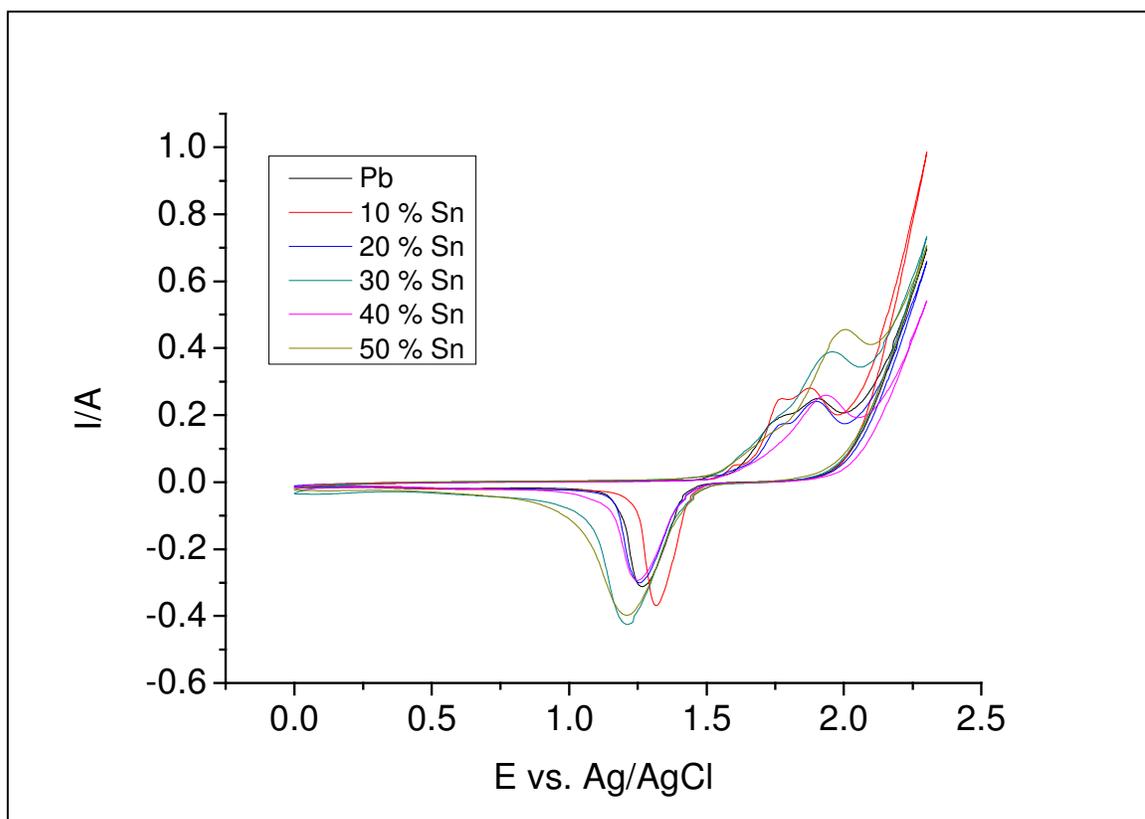


Figura 4.20. Ensaio voltamétrico das camadas de $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$ a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em H_2SO_4 10% v/v temperatura de 25°C .

A Figura 4.20 mostra o comportamento voltamétrico das ligas anodizadas em uma solução de 10% H_2SO_4 . O comportamento voltamétrico dos óxidos das ligas com composição a partir de 40% Sn, mostraram comportamento diferente nos picos anódicos no potencial em torno de 2 V vs Ag/AgCl . Ao comparar as concentrações de 40 e 50 % de Sn com as outras concentrações nota-se que o pico anódico relacionado com a formação da fase α - PbO_2 ($\pm 1,74 \text{ V}$ vs Ag/AgCl) não é mais visto. O desaparecimento deste pico, pode ser explicado devido ao óxido de estanho

(cassiterita) ter a mesma estrutura da fase β - PbO_2 (tetragonal), com isso há um aumento significativo nesta fase sobre ponto a fase α que é de estrutura ortorrômbica.

Visto até o presente momento, é possível obter óxidos de PbO_2 e SnO_x via anodização direta do substrato de Pb e Pb/Sn. As características morfológicas dos óxidos formados apresentaram semelhanças na obtenção de uma estrutura bastante rugosa. Já nos ensaios voltamétricos a semelhança é observada até 30 % de estanho, ocorrendo a formação de dois picos nos potenciais de 1.74 e 1.9 V vs Ag/AgCl referentes as fase α e β . O mesmo não ocorre com as composições de 40 e 50% prevalecendo apenas fase β .

Antes de iniciar os ensaios de eletro-oxidação, de modo a avaliar os revestimentos de PbO_2 e de $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$, foram realizados testes de oxidação química e ou redução eletroquímica, dos compostos orgânicos: glicerol, o corante Laranja 2 naftol e o fármaco diazepam. Este estudo garante que os compostos selecionados não sofram processos de redução por troca de elétrons dentro da região de estabilidade da água, assim garantindo que o processo de eletro-oxidação será o único responsável pela degradação dos compostos, no qual o ataque aos compostos orgânicos será pelos radicais hidroxilas formados na superfície dos óxidos. Por isso o próximo item relata esses ensaios.

4.6. Estudo de possíveis oxidações químicas e redução eletroquímica dos compostos: Glicerol, Corante laranja 2-naftol e o fármaco diazepam.

Os compostos orgânicos foram dissolvidos de modo a obter soluções com concentrações de 100 mg.L^{-1} em meio a K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ utilizado como eletrólito suporte. A influência do pH foi estudada para os compostos orgânicos corante e fármaco. Nos ensaios eletroquímicos, foram utilizados todos os compostos orgânicos, de modo a acompanhar no decorrer da varredura cíclica ou linear, em potenciais mais negativos para a determinação de picos de redução dos compostos orgânicos, comprometendo a avaliação da eficiência dos anodos.

Para avaliar a influência do pH, foram preparadas três soluções de cada composto na concentração de 100 mg.L^{-1} em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A análise via Uv-Vis foi realizada após o

preparo das soluções em pH 3. Passado o tempo de 24h as soluções foram novamente analisadas. O corante mostrou que não sofreu alteração na cor levando em conta o comprimento de onda de 485 nm..

O glicerol foi analisado via COT por não ser detectado na faixa de comprimento de ondas do equipamento. Assim ao ser analisado via COT, também não mostrou nenhuma variação de concentração do carbono orgânico total. Mas vale ressaltar que a molécula do glicerol pode ter sido quebrada, não sendo possível determinar via COT.

Já o fármaco diazepam, o pico característico do composto na análise por UV-Vis reduziu em torno de 16% em 48 h. Ao mesmo tempo em que houve redução do fármaco via Uv-Vis não houve redução correspondente na análise do COT, sendo assim a molécula matriz sofreu oxidação, porém manteve-se a carga orgânica inicial.

A Figura 4.21 mostra o espectro da análise do UV-Vis do diazepam para os tempos já citados após a preparação da solução. Desse experimento, onde foram realizadas as varreduras das soluções contendo o fármaco nos comprimentos de onda de 200 a 750 nm, foram obtidos os comprimentos de onda referentes ao diazepam em torno 335 nm, em 254 referente aos anéis aromáticos contido na molécula. Este ensaio serviu também para obter o comprimento de onda a ser utilizado na CLAE, devido o detector ser Uv-vis.

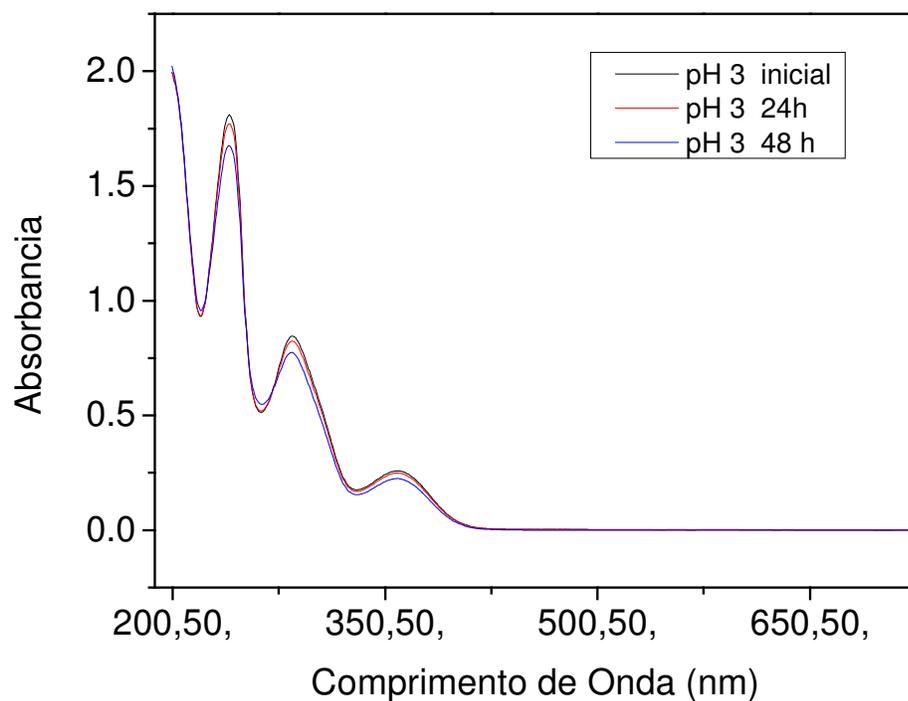


Figura 4.21. Espectro de absorção do diazepam em solução de K₂SO₄, pH 3, e sua estabilidade por 48h.

O mesmo procedimento foi adotado para o corante Laranja 2 naftol, conforme mostrado na figura 4. 22. Neste caso o comprimento característico da ligação cromófora está no comprimento de onda em torno de 485 nm. Para o corante o pH pouco afetou a cor, não alterando o espectro UV-Vis.

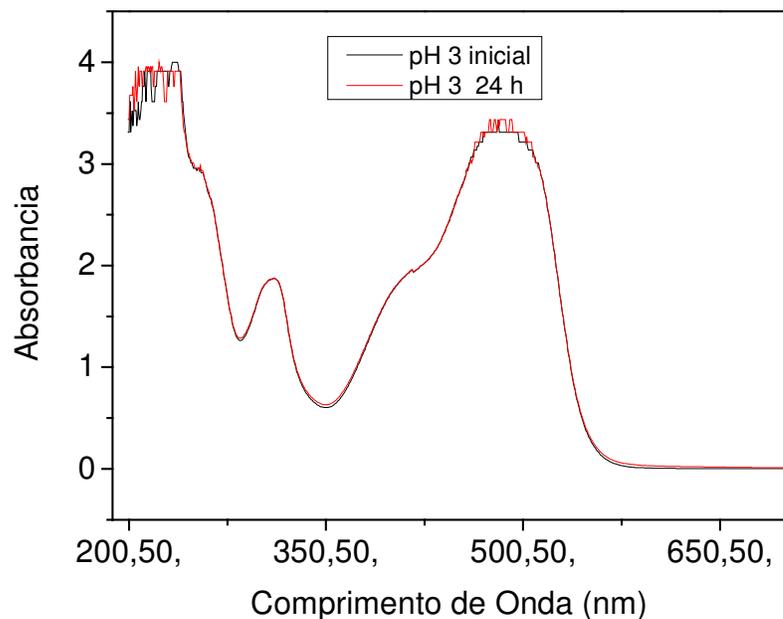


Figura 4.22. Espectro de absorção do corante em pH 3 no início da preparação da solução e após 24h do preparo.

O composto glicerol não foi possível ser analisado via espectro de UV-Vís, sendo este analisado via COT. A solução do glicerol foi preparada em meio K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo a concentração inicial de 100 mg.L^{-1} . Nas análises do COT inicial foi quantificado em 96 mg.L^{-1} , sendo que após 24 h uma outra análise do COT foi realizada quantificando em 92 mg.L^{-1} . Sendo assim uma variação pequena, estando dentro do erro do equipamento.

As figuras 4.23 a 4.25, apresentam os ensaios voltamétricos para determinar possíveis reduções dos compostos orgânicos na superfície do catodo de CVM de platina. Os compostos orgânicos (glicerol, corante Laranja 2 naftol e diazepam) foram preparados com concentração de 100 mg.L^{-1} em meio de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ que serviu como eletrólito suporte. Para os ensaios borbulhou-se por 20 minutos N_2 , para a retirada do oxigênio dissolvido na solução de modo a evitar a interferência da sua reação de redução para a formação de peróxido de hidrogênio.

Como pode ser visto, não aparecem picos de redução para os compostos glicerol (Figura 4.23) e o diazepam (Figura 4.25). Para o azo-corante aparecem dois pares redox, com valores de

corrente muito baixos. Ambos podem estar relacionados com alguma impureza do eletrólito suporte, já que se repetem.

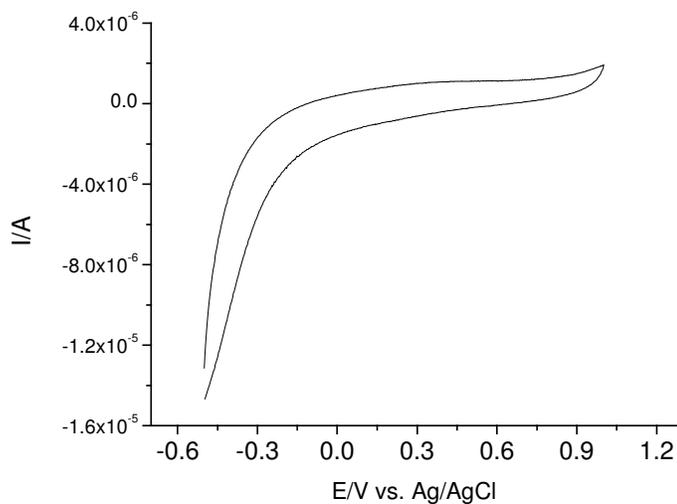


Figura 4.23. Voltametria linear iniciando em 1V, seguindo para potenciais mais negativos em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 100 mg.L^{-1} de glicerol, pH 3 a 50 mV.s^{-1} .

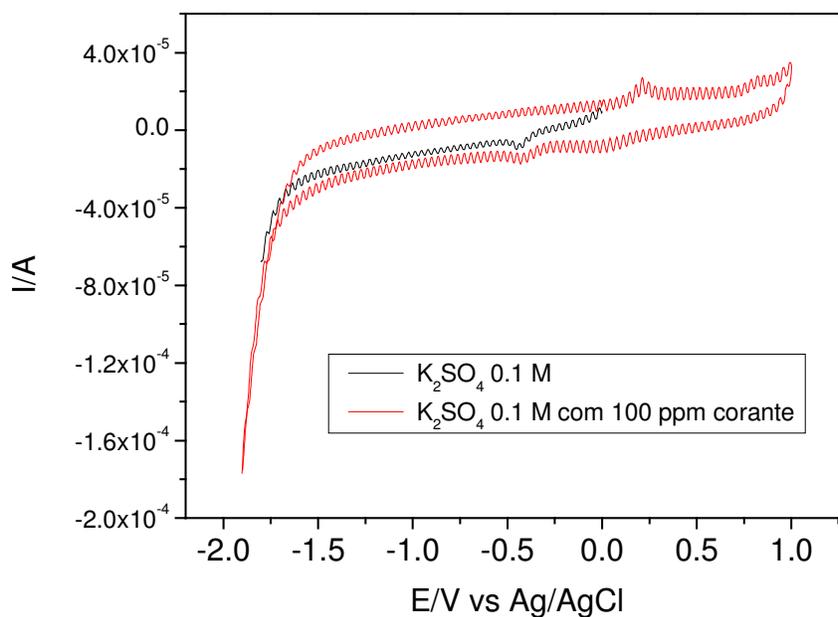


Figura 4.24. Voltametria cíclica iniciando em 1V, seguindo para potenciais mais negativos em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e com 100 ppm do corante laranja 2- naftol a 50 mV.s^{-1} .

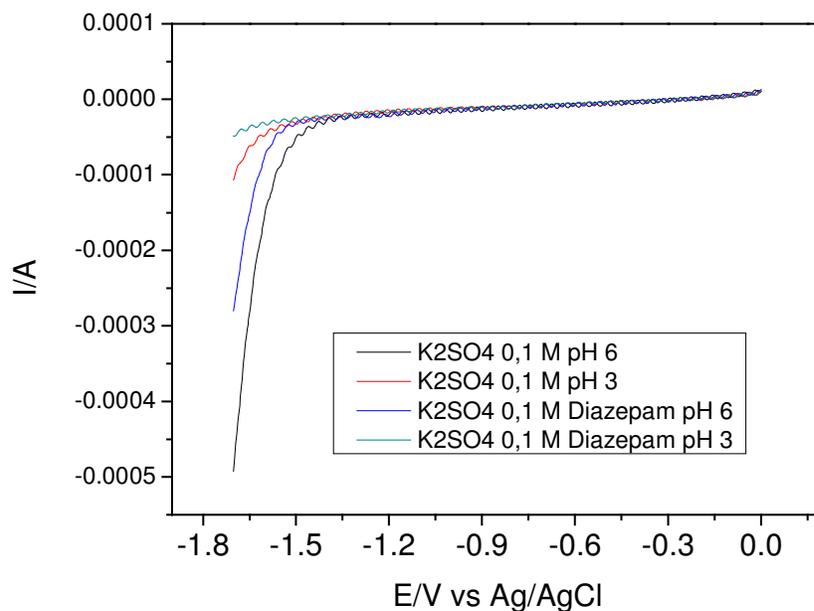


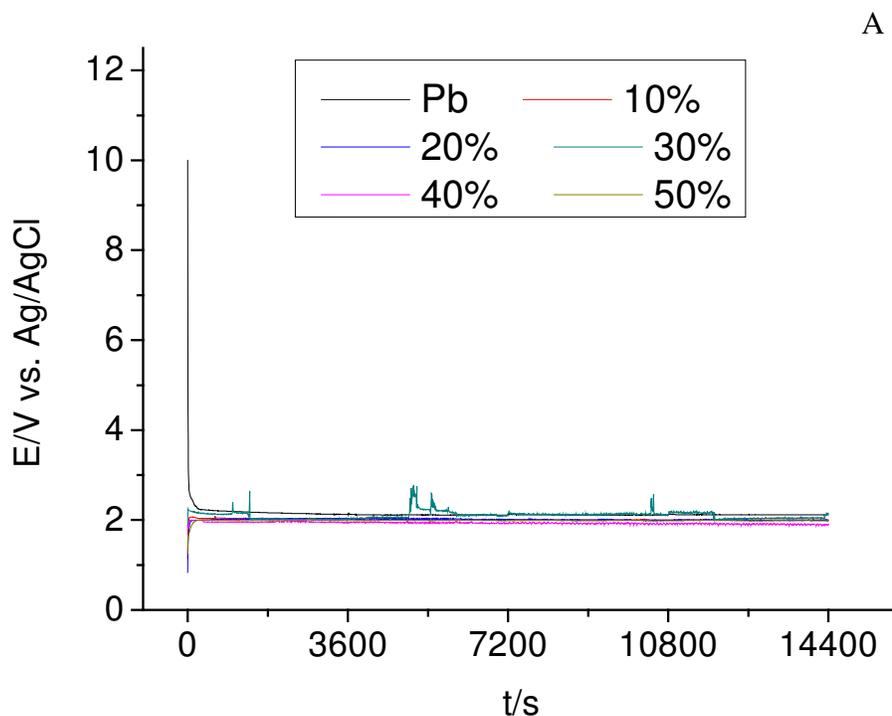
Figura 4.25. Voltametria linear sentido esquerda para direita em K_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹pH 3 e 6 + 100 mg.L⁻¹ de diazepam pH 3 e 6 a 50 mV.s⁻¹.

Finalizados os testes para acompanhar o comportamento dos compostos orgânicos dissolvidos no eletrólito suporte em pH 3 e tempo de 24h, os resultados mostraram que nenhum dos compostos analisados foram afetados pelo meio em que foram dissolvidos, sendo assim a diminuição da cor, a diminuição da concentração do princípio ativo e da concentração do COT serão atribuídos aos processos de oxidação, resultado da formação de radicais hidroxila nos óxidos preparados.

4.7. Degradação do Glicerol utilizando eletrodos de PbO_2 e $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$ planos.

Ensaio a corrente constante foram realizados a fim de estudar a melhor composição das ligas Pb-Sn, para posteriormente utilizar esses materiais para a confecção das esponjas a serem utilizadas no reator eletroquímico tipo filtro prensa.

Os óxidos obtidos a partir do Pb e das ligas foram submetidos a testes à densidade de corrente constante de $30 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ por 4h, utilizando como composto orgânico o glicerol. De modo a comparar a eficiência de cada óxido crescido, mostras foram retiradas dos ensaios de degradação a cada 30 minutos e analisadas imediatamente via COT para acompanhar a possível redução da concentração de carbono orgânico total. Os resultados do COT serão comparados para determinar qual é a melhor composição de Sn para processos a densidade de corrente constante. O comportamento do potencial vs. tempo pode ser visto na Figura 4.26.



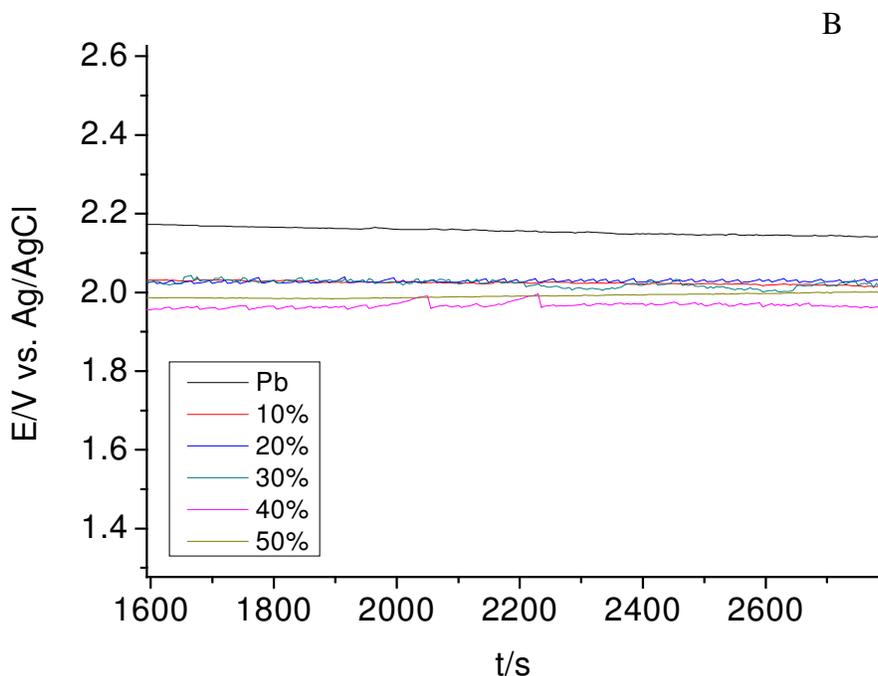


Figura 4.26. (A) Potencial em função do tempo durante a oxidação do glicerol a 30 mA.cm^{-2} em eletrólito suporte de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3. (B) Ampliação dos valores de potencial para o intervalo de tempo mostrado.

A Figura 4.26 mostra o comportamento das ligas nos ensaios de degradação do glicerol a densidade de 30 mA.cm^{-2} utilizando a concentração de glicerol de 100 mg.L^{-1} em meio a K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3. Ao observar a Figura 4.26 A, o comportamento do potencial vs. tempo aparenta semelhança, porém ao dar um zoom na Figura 4.26 A, percebe-se que, com a introdução do Sn há uma diminuição no potencial resultante em torno de $0,180 \text{ V}$ comparado com o eletrodo de PbO_2 . Os eletrodos com concentrações de 10 a 30 % apresentaram potenciais próximos em torno de 2 V vs Ag/AgCl . Os eletrodos de 40 e 50 % foram os que resultaram em potenciais ainda menores. Pelos potenciais resultantes é possível observar que a resistência à polarização diminui com o aumento do teor de estanho, este fato ocorre porque o SnO_2 confere maior condutividade à camada anodizada resultando na diminuição do potencial do sistema.

Tendo em vista a diminuição do potencial do sistema a Figura 4.27 mostra a redução percentual do COT para os experimentos de 4 h de todos os óxidos obtidos. Levando em consideração os potenciais lidos e a porcentagem no decaimento do glicerol, observa-se que os eletrodos com concentração de até 30 % mantêm uma eficiência semelhante àquela obtida com o eletrodo contendo apenas PbO_2 , e com o mesmo consumo energético, conforme os dados mostrados na Figura 4.27. O potencial de célula mais baixo obtido pela adição de estanho (ver Figura 4.26B) não se refletiu na redução do consumo de energia, devido à diminuição gradativa da eficiência na mineralização do composto orgânico conforme aumentava a quantidade de estanho.

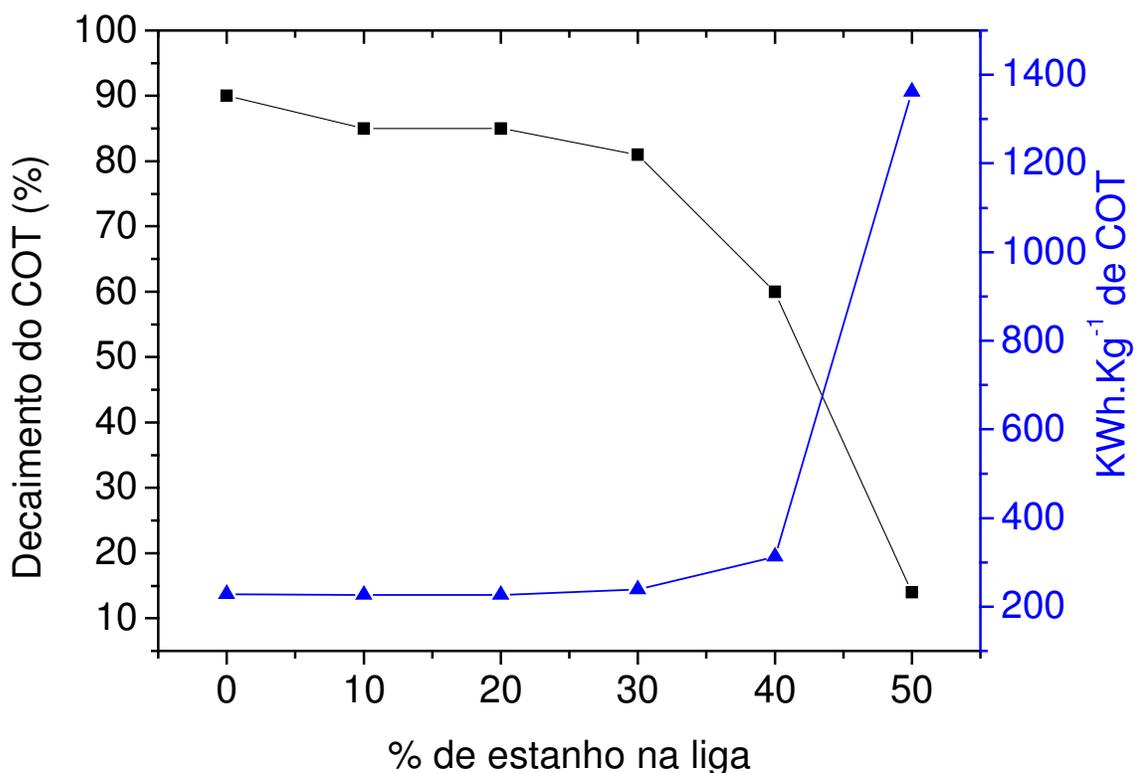


Figura 4.27. Degradação do glicerol em eletrodos com diferentes % de Sn. Solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ + 100 mg.L^{-1} de glicerol, no tempo de 4 h a densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2}

A baixa eficiência dos eletrodos com composição acima de 40% se dá pelo fato da vida em serviço destes eletrodos serem muito curta. Durante o processo de oxidação é possível observar a dissolução da superfície dos eletrodos com concentrações acima de 40 % Sn, com formação prévia de uma estrutura esponjosa. A partir de 40% de Sn, a porcentagem relativa da fase eutética torna-se maior e a anodização dessa fase pode estar gerando SnO, conforme já relatado. O SnO reage em soluções ácidas formando sais de Sn(II), que resultam em complexos como $\text{Sn}(\text{OH}_2)_3^{2+}$ e $\text{Sn}(\text{OH})(\text{OH}_2)^{2+}$, além de $\text{Sn}_3(\text{OH})_4^{2+}$, solúveis em meio aquoso (Wiberg e Holleman 2001). Este também é um dos motivos para a eficiência química e energética baixa dos eletrodos de $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$ cujo substrato foi preparado com teores de estanho a partir de 40% (m/m).

Considerando que a adição de estanho não representa aumento da eficiência na velocidade de conversão dos compostos orgânicos e redução no consumo energético, todo o trabalho foi realizado com eletrodos de PbO_2 , abandonando o eletrodo de $\text{PbO}_2/\text{SnO}_x$.

4.8 Degradação do Corante Laranja 2-naftol usando eletrodo de PbO_2 plano.

A degradação de corantes é bastante relatada na literatura devido às características de quebra da ligação cromófora, caracterizando a perda da cor e a mineralização da estrutura carbônica (Catanho et al (2006 a e b), Carvalho *et al* (2007), Panizza *et al* (2007), Costa *et al* (2009), Hamza et al (2009), Elahmadi *et al* 2009 e Alves *et al* 2010). Uma forma de testar os eletrodos contendo o PbO_2 em ensaios a densidade de corrente constante, foi utilizando o corante Laranja 2-naftol. Utilizando um eletrodo planar contendo o filme de PbO_2 de 8 cm^2 em uma célula eletroquímica de compartimento único foram aplicados 30 mA.cm^{-2} durante 4h de ensaio. O corante foi preparado no eletrólito suporte de K_2SO_4 0,1 M, pH 3 ajustado com H_2SO_4 10% v/v. Para este ensaio foram utilizados 40 mL de solução, obtendo uma razão área/volume de 5 mL.cm^{-2} . O ensaio é mostrado na figura 4.28 que relaciona o potencial em função do tempo durante a aplicação da corrente constante.

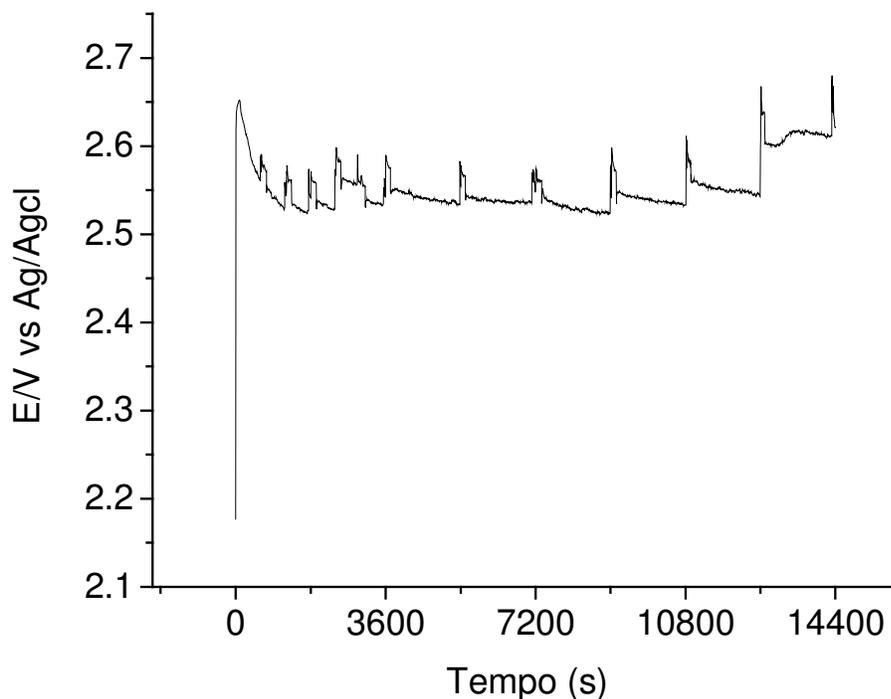


Figura 4.28. Perfil potencial/tempo durante a oxidação do corante Laranja 2-naftol por 4 h em K_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹, pH 3, utilizando eletrodo de PbO_2 .

A Figura 4.28 mostra o potencial resultante da aplicação da densidade de corrente de 30 mA.cm⁻² em um filme contendo PbO_2 para estudar a oxidação eletroquímica do corante. Os picos de potencial em função do tempo estão relacionados com a baixa eficiência da agitação utilizada no ensaio. Assim sendo, no momento da retirada de amostras para analisar o desempenho do eletrodos via COT este agitava o sistema causando uma variação no potencial. A Figura 4.29 mostra a análise via COT. A descoloração do corante é acompanhada pelo decaimento do carbono orgânico total como apresentado na Figura 4.29.

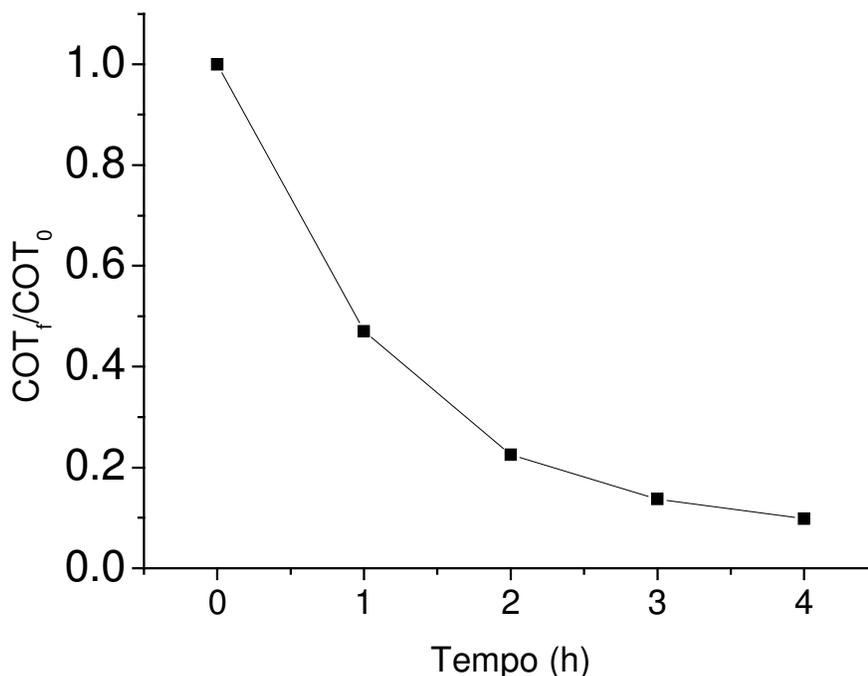


Figura 4.29. Decaimento da concentração normalizada do COT do corante Laranja 2-naftol em eletrodo de PbO₂. Solução de K₂SO₄ 0,1 mol.L⁻¹, no tempo de 4 h a densidade de corrente de 30 mA.cm⁻².

A Figura 4.29 mostra o decaimento da concentração normalizada do COT no processo de degradação do corante. Vale ressaltar que na primeira hora de ensaio a cor já não estava presente na amostra e 50% da carga orgânica já havia sido removida. No final do processo de degradação há uma remoção em torno de 85% do COT, resultado muito satisfatório para este tipo de processo. Como visto o eletrodo de PbO₂ mostrou ser eficaz na mineralização deste tipo de composto orgânico favorecendo a formação de CO₂ e H₂O.

4.9 Degradação do diazepam em eletrodo de PbO₂ plano.

Ensaio de degradação do diazepam foram realizados com duração de 4h à corrente constante de 30 e 50 mA.cm⁻² em eletrodos planos de PbO₂ de modo a comparar o melhor desempenho entre ambas as correntes. O pH também foi modificado a fim de comparar qual seria

o mais ideal, pois se tratando de fármacos o pH pode ser um fator importante nos processos de degradação. A Figura 4.30 mostra o potencial resultante da aplicação das densidades de correntes.

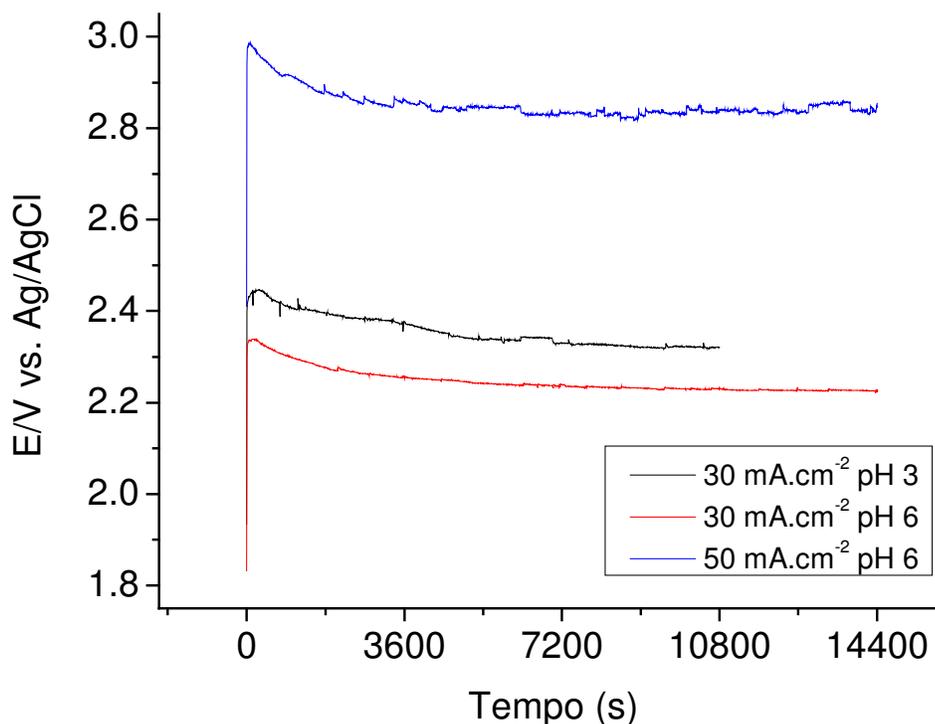


Figura 4.30. Eletro-oxidação do diazepam: comparação do potencial do anodo para os valores de densidade de corrente e de pH, conforme mostrado.

A Figura 4.30 mostra os três ensaios nas densidades de correntes constantes de 30 e 50 mA.cm², variando o pH. Neste caso, a variante mais importante foi a corrente devido a uma variação de potencial muito grande quando comparada entre ambas. O pH influenciou no potencial de forma mais sutil, devido a um favorecimento na formação de íons H⁺ pelo processo de degradação, assim sendo alterando o pH do sistema para valores menores favorecendo os processos eletroquímicos.. Porém nas análises de Uv-vis e COT o pH não influenciou muito o desempenho da decomposição do composto orgânico, conforme se observa nas Figura 4.31 e 4.32. Já a densidade de corrente teve um impacto mais significativo não só no aumento do potencial como na eficiência da degradação do fármaco, como pode ser visto na Figura 4.31 .

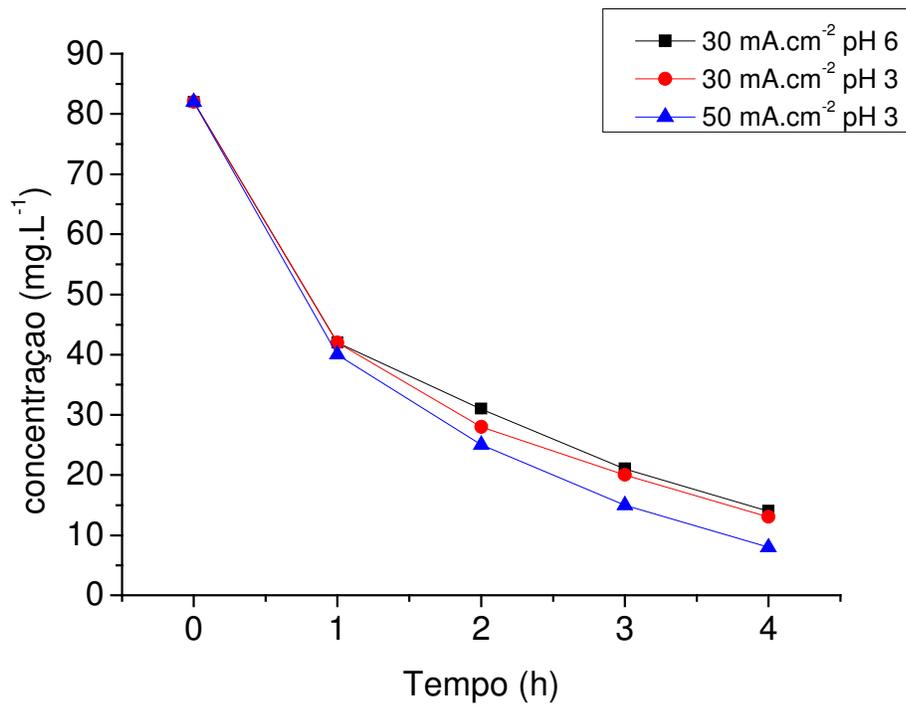


Figura 4.31. Concentração do diazepam via Uv.vis após as degradações nas densidade de correntes de 30 e 50 mA.cm⁻² variando o pH 3 e 6.

A concentração do fármaco durante os experimentos também foi monitorada via COT, visto na Figura 4.32.

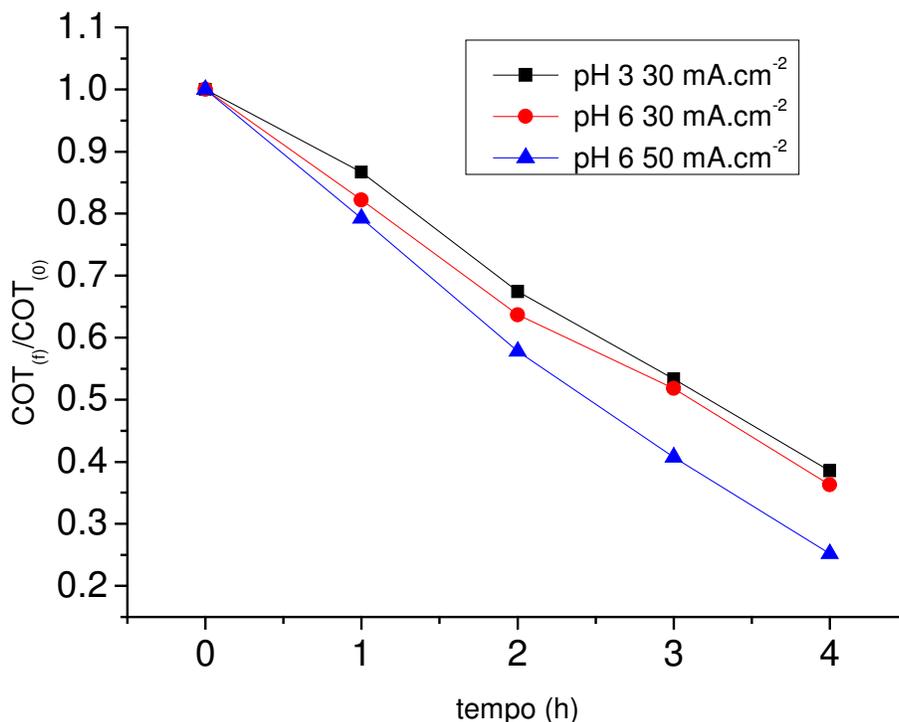


Figura 4.32. Análise de COT da oxidação do diazepam em diferentes pH 3 e 6 e densidade de corrente de 30 e 50 mA.cm⁻².

A Figura 4.31 mostra o decaimento da absorvância no comprimento de onda de 230 nm relacionado com o fármaco diazepam. Ainda de acordo com a Figura 4.31 é possível notar um decaimento de 85% da concentração inicial do princípio ativo para a densidade de corrente de 30 mA.cm⁻², e 90 % na densidade de corrente de 50 mA.cm⁻²

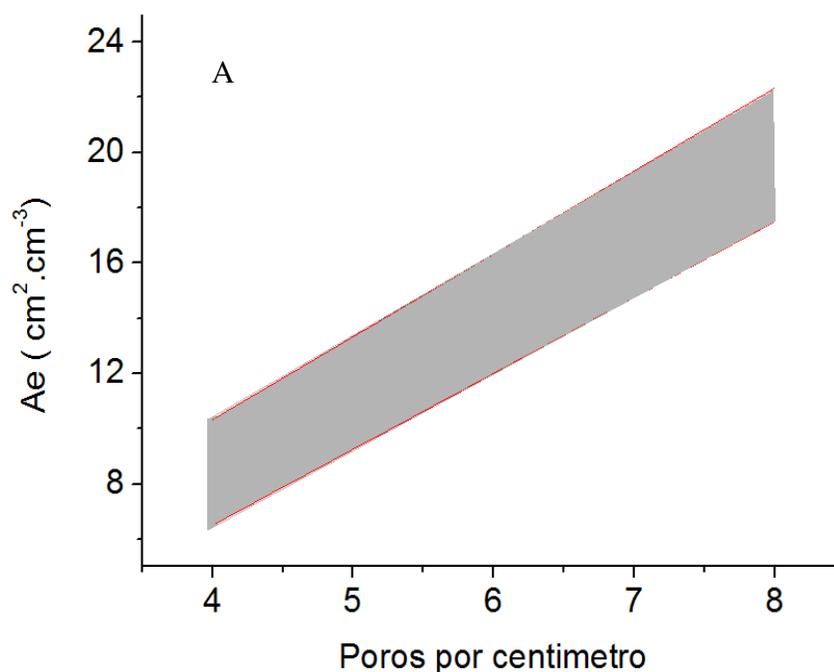
A degradação do diazepam na densidade de corrente de 30 mA.cm⁻² variando o pH, não foi alterada significativamente. Este estudo foi realizado devido às alterações no pH da solução causadas pelos processos de eletrólise. A corrente de 50 mA.cm⁻² mostrou ser mais rápida na decomposição do fármaco em torno de 75%, contra 63% da corrente de 30 mA cm⁻². As correntes maiores já são esperadas como mais rápidas nos processos de mineralização de compostos orgânicos, devido estas proporcionarem uma maior formação dos radicais hidroxila na superfície do eletrodo. Porém este aumento de corrente pode acarretar em potenciais mais

elevados, favorecendo os processos paralelos (desprendimento de O_2), acarretando em uma eficiência energética não tão favorável.

O PbO_2 mais uma vez mostrou ser um bom material para a descontaminação de águas contendo este tipo de composto. A densidade de corrente mais indicada para o processo é a de 30 mA.cm^{-2} e o pH 3.

5. Degradação de compostos orgânicos usando um reator de fluxo com eletrodo tridimensional de PbO_2 .

Conforme já relatado no capítulo 3, quanto maior o número de poros por centímetro (ppc), maior a área específica das esponjas de PbO_2 . A Figura 5 (A) mostra esta relação, bem como a faixa de incerteza da medida. Se considerarmos a penetração limitada de corrente, conforme já relatado por Doherty et al (1996) e Lanza e Bertazzoli (2000), a penetração de corrente em eletrodos tipo esponja está limitada a 2 mm de profundidade. Nesse sentido, a Figura 5 (B) mostra os cálculos da área geométrica a ser considerada posteriormente na estimativa das densidades de corrente.



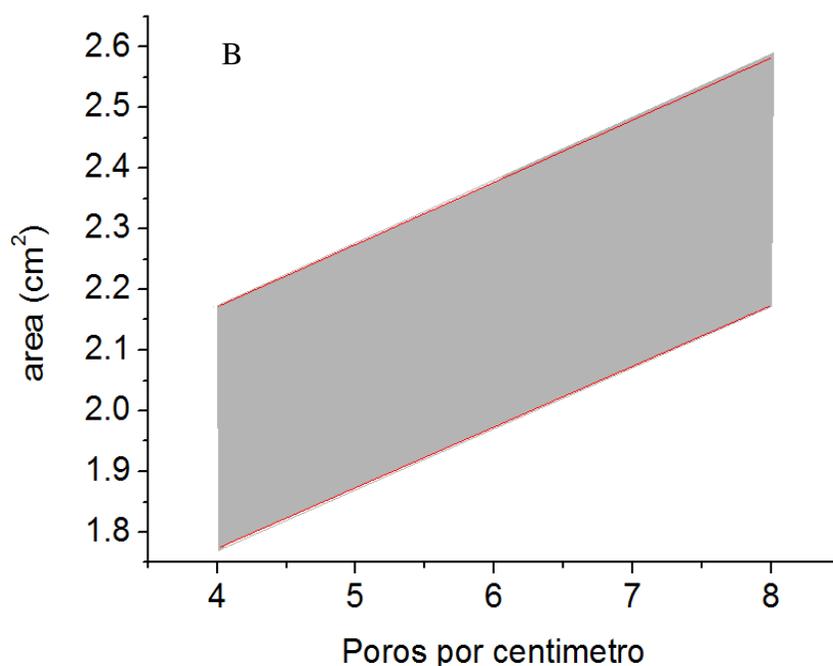


Figura 5. Intervalo de área específica (A) e área geométrica (B) em função da porosidade.

As Figuras 5 A e B, mostram uma faixa que corresponde a uma variação das áreas em função do ppc. A variação é devido à dispersão na medida do tamanho das partículas do sal prensado junto com o metal fundido causando uma variação na área dos eletrodos tridimensionais.

5.1. Degradação do corante Laranja 2- naftol utilizando os eletrodos tridimensionais.

A degradação do corante Laranja 2-naftol utilizando o eletrodo do tipo esponja foi realizada no reator eletroquímico descrito no capítulo 3. Os ensaios foram com duração de 4h, variando a porosidade das esponjas e a vazão de recirculação no reator. A concentração de trabalho do corante foi de 100 mg.L⁻¹, adicionado ao eletrólito suporte de K₂SO₄ 0,1 M, pH 3 ajustado com H₂SO₄ 10% v/v. Para estes ensaios foram utilizados 200 ml de solução. Todas as esponjas foram anodizadas como mencionado no capítulo 3.

A densidade de corrente utilizada nos ensaios foi de 30 mA.cm⁻² assumindo a relação entre porosidade e área mostrada na Figura 5(B). As vazões utilizadas foram de 50 L.h⁻¹ e 100

$L.h^{-1}$, e os potenciais resultantes da aplicação da densidade de corrente para as diferentes vazões são apresentados na Figura 5.1.

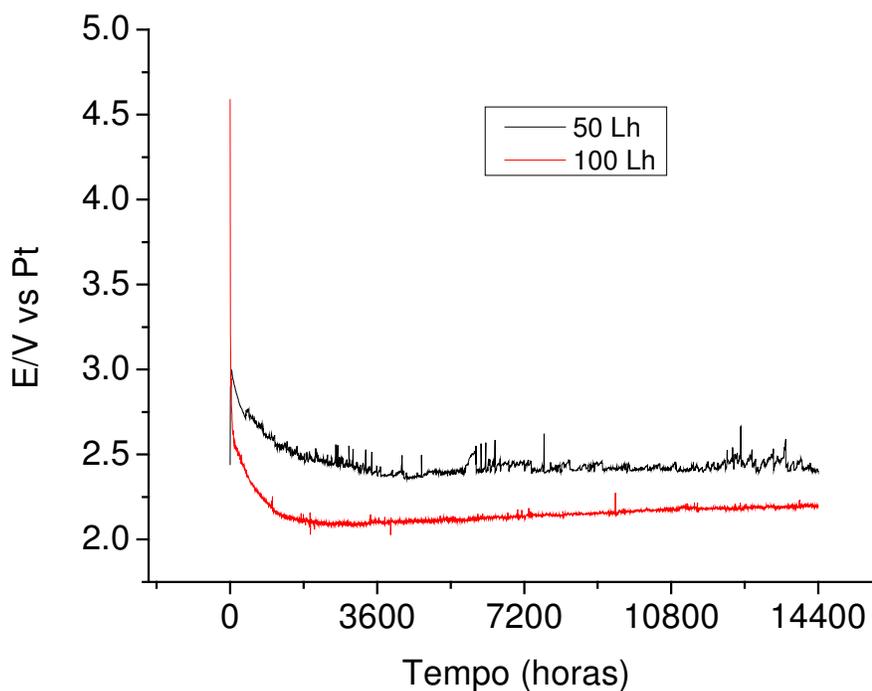


Figura 5.1. Média do potencial de eletrodo resultante da aplicação da densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2} em função da vazão da solução. Solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$ e 100 mg.L^{-1} de laranja 2-naftol, pH 3.

A Figura 5.1 mostra o comportamento dos potenciais em função da densidade de corrente aplicada nas diferentes porosidades. Para as vazões de 100 L.h^{-1} o potencial foi menor, como pode ser visto na Figura 5.1, fato este decorrente do aumento do fluxo do líquido nos eletrodos, favorecendo a retirada das bolhas formadas pela reação paralela de desprendimento de O_2 , causando então um isolamento em algumas partes do eletrodo o deixando mais resistivo. Com o aumento da vazão o potencial tende a diminuir, fato esperado devido os processos serem regidos por transporte de massa e também devido ao melhor arraste das bolhas formadas na superfície dos eletrodos. Para a retirada das bolhas na superfície dos eletrodos, o eletrodo mais poroso tem um vantagem em relação aos outros, devido aos poros serem maiores e as bolhas não ficarem

aderidas, sendo assim arrastadas com mais facilidade pelo fluxo. Porém estes eletrodos possuem uma área de contato para o composto menor podendo afetar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos devido à solução ter que passar mais vezes pela estrutura porosa.

O potencial lido em função das correntes para ambos os ensaios foram em torno de 2V, sendo este já relatado por Irikura em 2008. Este potencial é característico para eletrodos de PbO_2 . Vale ressaltar que o filme formado é muito estável no decorrer dos processos de degradação, pois pode ser notado que no decorrer dos processos o potencial tendeu a diminuir, mostrando a boa estabilidade do filme formado e a não destruição do mesmo.

Dê modo a comparar a melhor porosidade entre os eletrodos, foram realizadas análises via UV-vis e COT de amostras retiradas a cada 30 minutos dos ensaios à densidade de corrente constante nos processos de decomposição do Corante Laranja 2-naftol, .

Durante os ensaios de oxidação, a quebra do grupo cromóforo foi monitorada via UV-vis. À medida que o grupo cromóforo sofre o ataque do radical hidroxila observa-se a redução da coloração da solução, podendo ser visto na Figura 5.2 que monitorou o pico característico do corante em 485 nm.

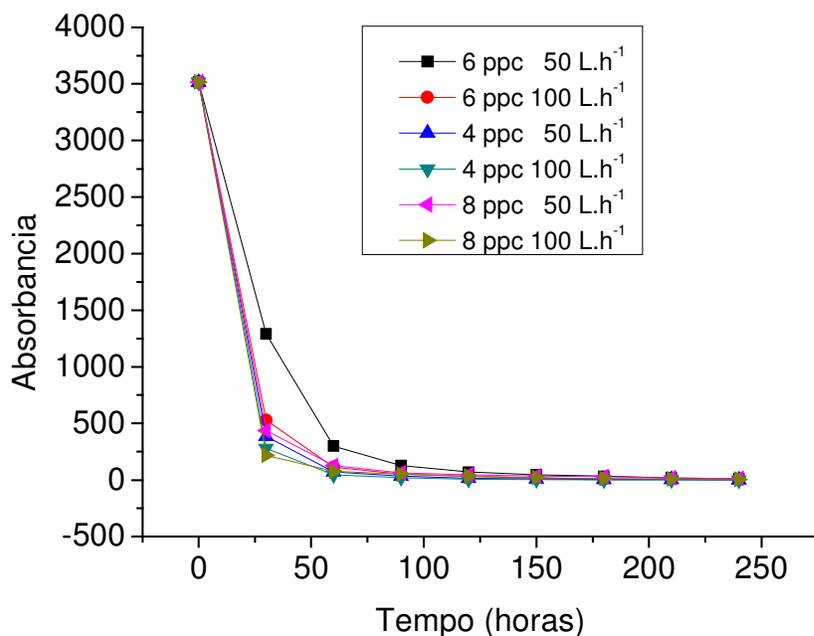


Figura 5.2. Quebra da ligação cromófora acompanhada via UV-vis no comprimento de onda de 485 nm, para todos os eletrodos. Outras condições experimentais na Figura 5.1

A ligação cromófora foi totalmente quebrada para todas as porosidades em aproximadamente 1h de ensaio mostrando assim a boa eficiência dos eletrodos com o filme de PbO_2 . Para as vazões de 100 L.h^{-1} o processo demonstrou ser mais rápido, fato este já esperado devido o aumento da turbulência no sistema favorecer o processo regido por transporte de massa. Como apresentado no gráfico 5.2, os eletrodos mostraram ser semelhantes no desempenho da quebra do cromóforo, pois, assumindo que a absorbância de 3500 seja 100 mg.L^{-1} em 1 hora de ensaio, resta apenas 3 mg.L^{-1} da ligação chegando a 99,9% de quebra do grupo cromóforo.

Um fator importante que deve ser levado em conta é o fato de que o desaparecimento da cor não significa que o composto foi degradado, pois o simples fato da cor desaparecer não indica uma diminuição na carga orgânica do efluente. Sendo assim, foi necessário avaliar a concentração de COT para ter acesso à fração mineralizada do corante.

Os resultados do decaimento da concentração de COT para os diferentes eletrodos esponjas são apresentados na Figura 5.3:

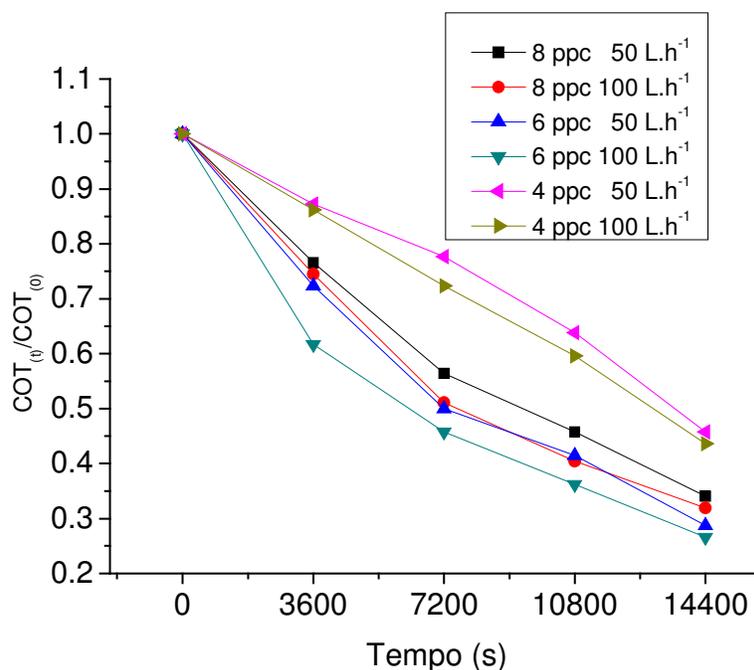


Figura 5.3. Decaimento normalizado do COT no processo de degradação do Corante laranja 2-naftol a 30 mA.cm^{-2} em meio de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3.

Comparando os resultados apresentados na Figura 5.3 o eletrodo intermediário mostrou uma velocidade de remoção do COT maior, comparado com os demais, totalizando 75% de mineralização. O resultado não era esperado, devido ao eletrodo de maior porosidade ter maior área de contato para o composto. Porém como já foi mencionado, o eletrodo de maior porosidade dificulta a saída das bolhas formadas devido às reações de desprendimento de O₂, fazendo com que a superfície de contato seja diminuída e ou isolada. Já o eletrodo com porosidade intermediária (6ppc) possui maior área de contato que o de menor porosidade, e não sofre tanta influência das bolhas formadas como o eletrodo de maior porosidade. Assim sendo o eletrodo intermediário mostrou ser mais rápido no processo de mineralização do composto orgânico, devido à facilidade do escoamento das bolhas formadas e uma boa superfície de contato para o composto orgânico, comparado com os outros eletrodos.

Comparando as Figuras 5.2 e 5.3, é possível observar uma cinética de eletro-oxidação diferente. Enquanto que a destruição do grupo cromóforo segue uma cinética de pseudo-primeira ordem para ambos os eletrodos porosos, a concentração de COT mostra um decaimento linear para a menor porosidade, seguindo uma cinética de ordem zero, e para as porosidades de 6 e 8 segue uma cinética de pseudo primeira ordem. Neste caso esta transição é explicada devido aos eletrodos de 6 e 8 ppc terem mais caminhos para o líquido percorrer tornando o sistema mais turbulento e melhorando o processo de transporte de massa.

Para uma cinética de pseudo-primeira ordem, a relação entre concentração e tempo pode ser obtidas através do gráfico 5.2 e 5.3 (apenas com os eletrodos de 6 e 8 ppc) transformando-os em $\ln [C(t)/C(0)]$ vs. tempo, temos a Figura 5.4.

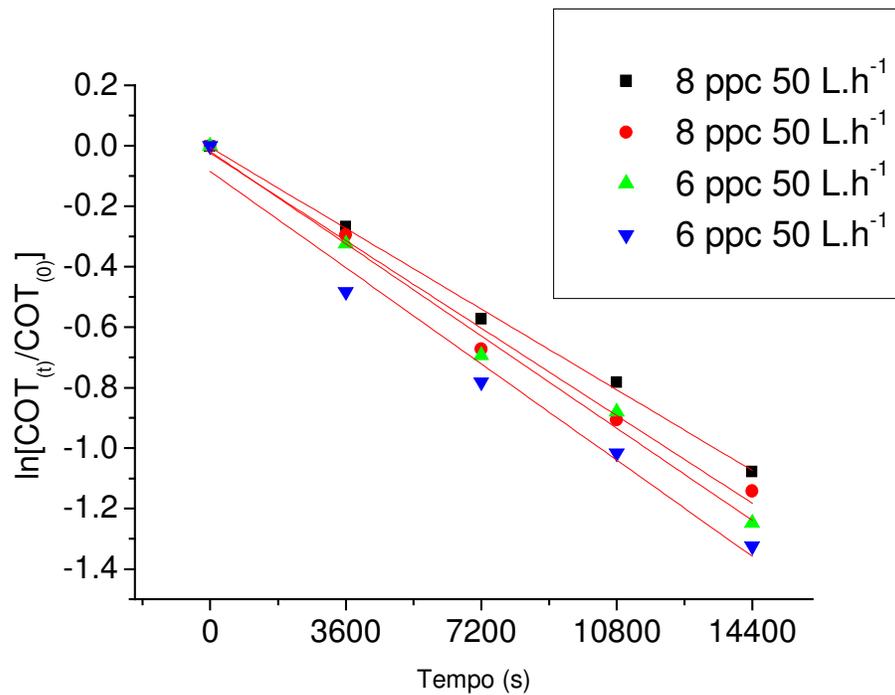
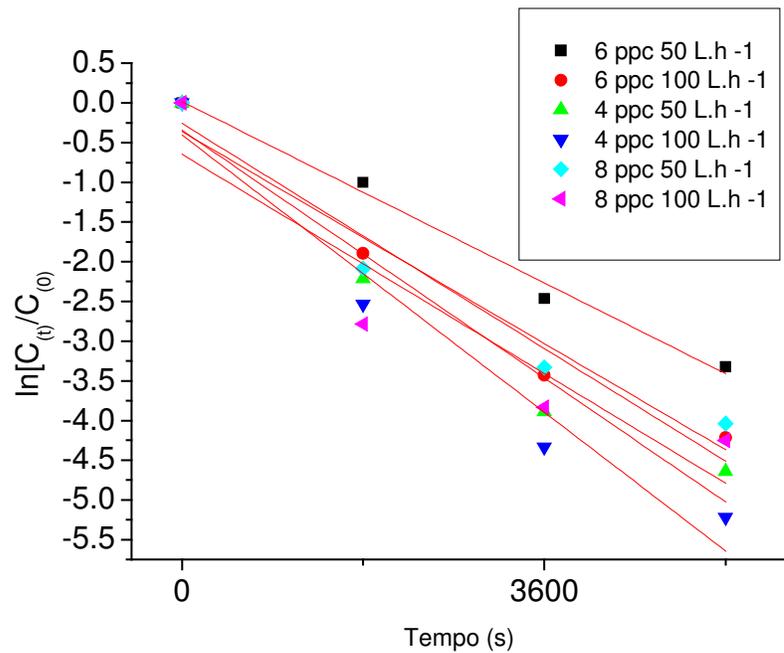


Figura 5.4. Gráfico $\ln [C(t)/C(0)]$ vs. tempo para as diferentes porosidades (A) e $\ln [COT(t)/COT(0)]$ vs. tempo para as porosidade 6 e 8 ppc (B). Solução de K_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹, pH 3, 100 mg.L⁻¹ de corante.

O gráfico 5.4 (A) refere-se à quebra do grupo cromóforo e o gráfico 5.4 (B) refere-se ao COT dos eletrodos de 6 e 8 ppc indicando uma reação de pseudo-primeira ordem para a diminuição do grupo cromóforo e COT durante o processo. Podendo esta relação linear ser ajustada em uma equação diferencial de balanço de massa, apresentada na equação 2.

$$C(t) = C(0) \exp -(Ak/V)t \quad (2)$$

Onde:

$C(0)$ - a concentração inicial do corante (mg.L^{-1})

A - área geométrica do eletrodo (m^2)

V - volume da solução (m^3)

t - tempo de tratamento (s)

k - constante aparente de oxidação do corante (m.s ou $\text{g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

No caso de um eletrodo poroso, a área geométrica passa a ser o produto de $A_e.V_e$, onde A_e é a área específica ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$) e V_e (m^3) o volume do eletrodo. Assim sendo, pelo coeficiente angular das retas obtidas da figura 5.4 (A e B) obtém-se o K da fórmula (Ak/V). Vale ressaltar que a penetração de corrente em eletrodos porosos está limitada em 2 mm de profundidade, conforme descrito na literatura por Doherty (1996) e Lanza e Bertazzoli (2000).

Levando em conta a porosidade e a camada limite mencionada acima, tem-se então para o eletrodos de 4 ppc uma área geométrica de 12 cm^2 , para o de 6 ppc, 18 cm^2 e para o de 8 ppc, 23 cm^2 .

Assim sendo tem-se a Tabela 8 para COT e a tabela 10 para o Uv-vis as constantes cinéticas dos eletrodos.

Tabela 8. Constantes de velocidade de degradação da concentração de COT do corante laranja 2-naftol obtidas da figura 5.4 B.

COT	6 ppc		8 ppc	
	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹
30 mA.cm ⁻² k x 10 ⁻⁴ / m.s ⁻¹	8,5	9,25	7,62	8

Tabela 9. Constantes de velocidade de degradação da concentração do corante laranja 2-naftol via Uv-vis obtidas da figura 5.4 A.

Uv-vis	4 ppc		6 ppc		8 ppc	
	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹
30 mA.cm ⁻² k x 10 ⁻³ / m.s ⁻¹	2,9	3,6	3,4	3,8	3,9	4,3

Para que a cinética da reação seja de pseudo-primeira ordem, é necessário que o processo de oxidação esteja ocorrendo em condições tais que o controle da velocidade da reação é feito pela velocidade do transporte de massa, ou seja, os radicais hidroxilas estão sendo gerados em excesso e a reação é limitada pela difusão das moléculas do corante para a superfície do eletrodo. Por outro lado, o mesmo não ocorre com relação à concentração de COT para o eletrodo de menor porosidade (4 ppc). Neste caso, seria necessária uma concentração maior de radicais hidroxila para atacar as moléculas do corante como um todo e oxidá-la até CO₂ ou seja, 30 mA.cm⁻² significa um valor de corrente limite (ou acima) para a destruição do grupo cromóforo, mas está acima deste valor para a quebra das ligações C-C. Neste caso, a relação entre concentração e tempo de eletrólise se dá através de uma constante de velocidade e a velocidade de decaimento é constante e independente do tempo, ou seja:

$$\text{COT}(t) - \text{COT}(0) = -k.t \quad (3)$$

Para o caso do eletrodo de 4 ppc, a figura 5.5 mostra o ajuste linear de acordo com a equação 20 que se mostra mais adequada para o comportamento deste eletrodo.

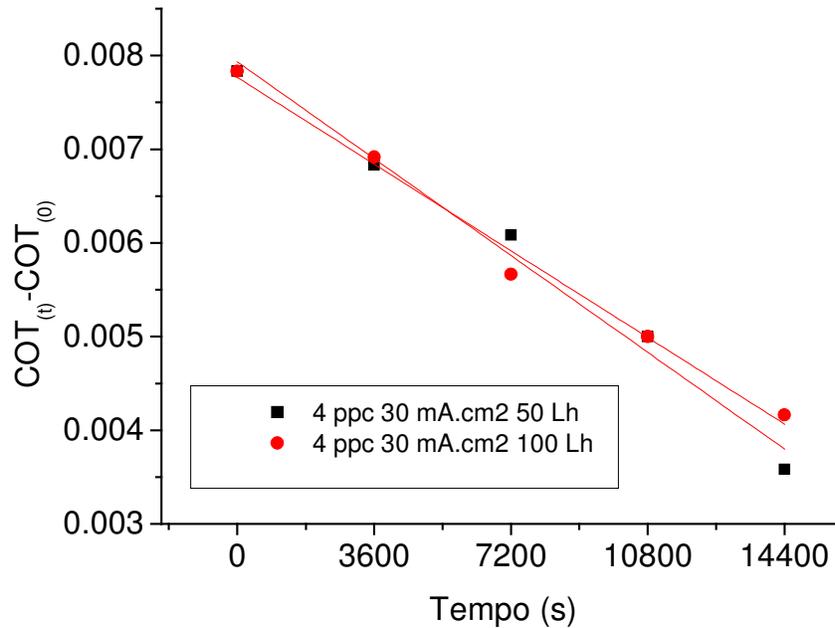


Figura 5.5. Gráfico da $COT_{(t)} - COT_{(0)}$ vs. tempo para o eletrodo de 4 ppc (dados da figura 5.3)

A partir do coeficiente angular da Figura 5.5 obteve-se então a Tabela 10 com os valores das constantes de velocidade de ordem zero da concentração de COT do corante.

Tabela 10. Obtenção da constante de degradação do COT eletrodo 4 ppc.

COT	4 ppc	
	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹
30 mA.cm ⁻² k x 10 ⁻⁷ / g.m ⁻³ .s ⁻¹	2,87	2,57

Levando em consideração os resultados obtidos nas tabelas 10 e 11, temos que o eletrodo de porosidade intermediária (6 ppc) é mais rápido para o processo de mineralização do composto orgânico, seguido muito próximo pelo eletrodo mais poroso (8ppc). Por outro lado, quando é

realizado o cálculo de eficiência energética os eletrodos que se destacam são os de 4 e 6 ppc conforme mostra a tabela 11.

Tabela 11. Eficiência energética da degradação do corante laranja 2 naftol

ppc	Vazão L/h	Consumo em KWh.Kg ⁻¹ de COT
4	50	80
4	100	70
6	50	113
6	100	95
8	50	215
8	100	162

Conforme a Tabela 12 os eletrodos que mostraram melhor eficiência energética para a mineralização foram os eletrodos de 4 e 6 poros por centímetro linear e com a vazão maior. O eletrodo com 8 poros por centímetro linear consome mais energia para uma mesma massa de composto mineralizado devido a formação de bolhas pela reação de desprendimento de oxigênio acarretando um isolamento na superfície do eletrodo. Nesta porosidade, observa-se a dificuldade das bolhas escoarem ficando presas nas cavidades do eletrodo. Já para os eletrodos de 4 e 6 ppc o diâmetro de cada orifício favorece o escoamento das bolhas junto ao fluido.

Os resultados obtidos até aqui mostram que, para a quebra do grupo cromóforo, ambos os eletrodos porosos são bons, com uma pequena vantagem para o eletrodo de maior porosidade (8 ppc). Quando se trata do decaimento da concentração do COT o eletrodo de 4 ppc remove 60% do COT, o eletrodo de 6 ppc, 70% do COT e o de 8 ppc, 50% do COT. Os eletrodos de 6 e 8 ppc são semelhantes na velocidade do decaimento do COT, porém o eletrodo de menor porosidade leva uma desvantagem grande. Esta desvantagem está relacionada com o fato deste eletrodo ter uma área relativamente menor.

A eficiência energética, um fator importante nos processos eletroquímicos, mostra que o eletrodo de 8 ppc não é tão vantajoso quando comparado aos outros. Com isso, o eletrodo

intermediário mostra ser a melhor opção quando se compara velocidade de degradação e a eficiência energética.

5.2 Experimentos de eletro-oxidação do diazepam.

5.3 Ensaio a potencial constante.

Os ensaios à potencial constante foram realizados utilizando as mesmas soluções e métodos analíticos já mencionados nos procedimentos anteriores. A Figura 5.6 apresenta as correntes resultantes da aplicação dos potenciais selecionados.

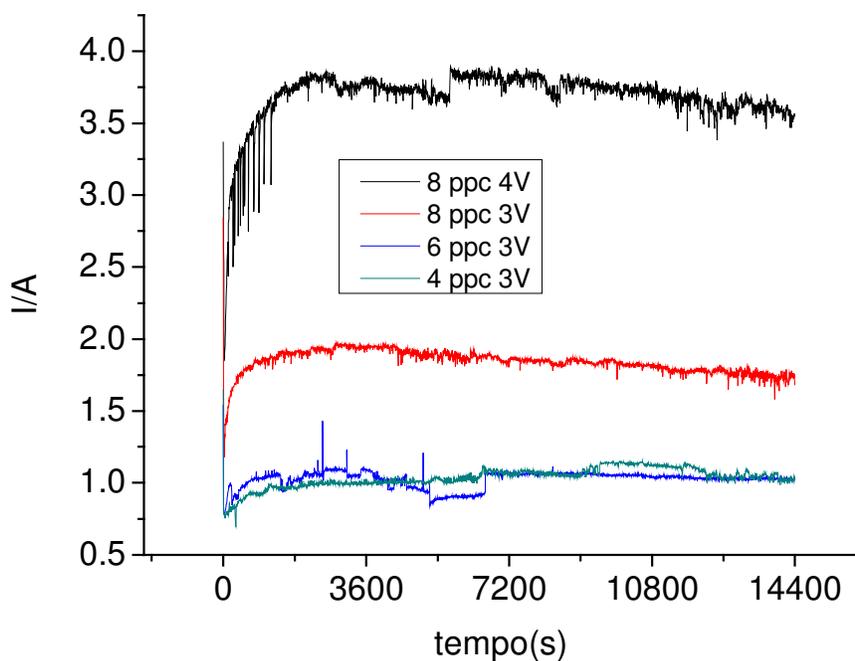


Figura 5.6. Densidades de corrente resultantes da aplicação do potencial de 3V para todas porosidades e 4V para porosidade de 8 ppc a 100 L.h^{-1} . Solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com 100 mg.L^{-1} de diazepam, pH 3.

Conforme a Figura 5.6, com o aumento do potencial para uma mesma porosidade (8 ppc) há também um aumento da corrente lida, fato este decorrente das reações de desprendimento de

O₂ estarem ocorrendo em potenciais mais positivos. Quando são comparados no mesmo potencial, há uma maior corrente lida para o eletrodo de maior porosidade, devido à área superficial deste eletrodo ser maior acarretando em uma melhor favorecimento das reações. Os eletrodos de menor porosidade e o intermediário mostraram comportamentos semelhantes, devido à facilidade de escoamento das bolhas formadas nestes eletrodos. Para comparar o melhor desempenho dos eletrodos durante a oxidação do composto orgânico diazepam, amostras foram retiradas para acompanhar a diminuição da concentração do fármaco via UV-vís, CLAE e COT. Os resultados via Uv-vís podem ser vistos na Figura 5.7.

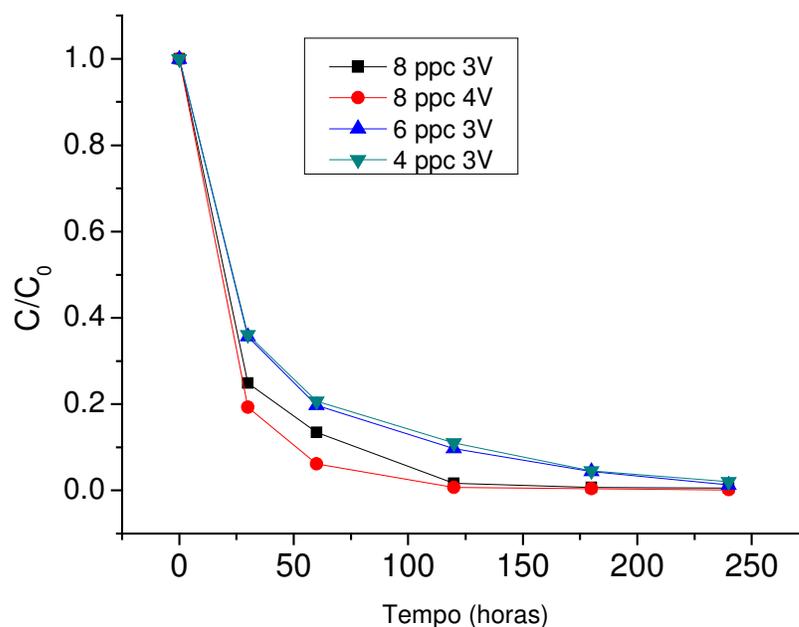


Figura 5.7. Comparação no decaimento da concentração do fármaco diazepam entre as diferentes porosidades a 100 L.h^{-1} via UV-vís. Aplicando 3V para todas porosidades e 4V para porosidade de 8 poros por centímetro linear.

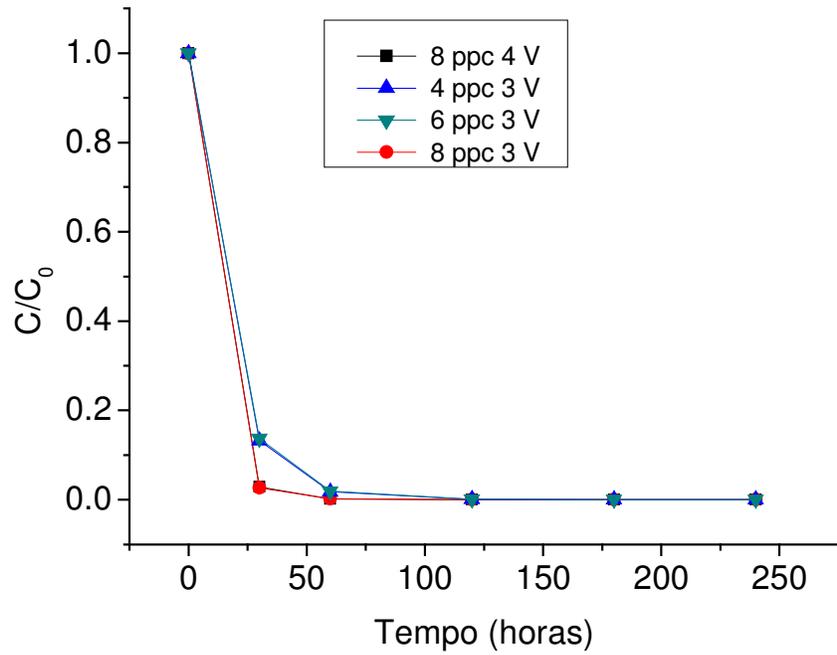


Figura 5.8. Comparação no decaimento da concentração do fármaco diazepam entre as diferentes porosidades a 100 L.h^{-1} via CLAE. $E= 3\text{V}$ para todas porosidades e 4V para porosidade de 8 ppc.

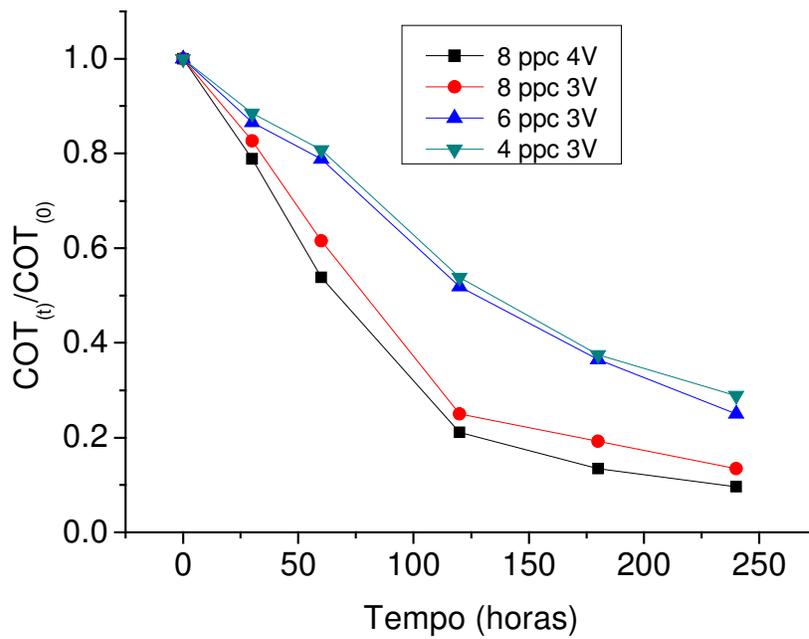


Figura 5.9. Comparação no decaimento da concentração do fármaco diazepam entre as diferentes porosidades a 100 L.h^{-1} via COT. $E= 3\text{V}$ para todas porosidades e 4V para porosidade de 8 ppc.

Como pode ser observado nas Figuras 5.7, 5.8 e 5.9, o eletrodo com maior porosidade (8ppc) mostrou responder melhor para a degradação do fármaco diazepam, quando o potencial de 3V e 4V são aplicados. Notemos que o potencial de 4V aumenta de forma significativa a corrente (Figura 5.5), porém não altera na mesma velocidade a decomposição do fármaco quando analisado via Uv-vis, CLAE e COT. Provavelmente porque no potencial de 3V o sistema já está controlado por transporte de massa. As densidades de corrente resultantes da aplicação do potencial de 3V são 100 mA.cm^{-2} para o eletrodo de 4 ppc, 80 mA.cm^{-2} para o eletrodo de 6 ppc e de 100 mA.cm^{-2} para o eletrodo de 8 ppc. No entanto, o eletrodo de 8 ppc mostrou ser mais eficiente. Isto ocorreu devido à sua maior área, resultando em uma corrente 2 vezes maior que os outros eletrodos. Já os eletrodos de 6 e 4 ppc, as correntes lidas estão em torno de 1 A, corrente esta suficiente para degradar os compostos orgânicos, porém em uma velocidade menor. Mesmo com densidades de corrente semelhantes, o efeito da área do eletrodo torna-se mais evidente nesse caso. Além disso, eletrodos tipo esponja podem atuar como promotores de turbulência, ou seja, afeta de forma positiva a velocidade do transporte de massa relatado por Pletcher *et al* em 1991.

Ao mesmo tempo em que o eletrodo de maior porosidade mostrou ser mais rápido no processo de degradação do fármaco este pode não ser tão vantajoso quando se calcula a eficiência energética dos eletrodos, podendo ser visto na Tabela 12.

Tabela 12. Eficiência energética na degradação do diazepam aplicando potencial

ppc	Potencial aplicado V	Consumo em KWh.Kg^{-1} de COT
8	4	666
8	3	275
6	3	170
4	3	174

Como mostrado na tabela 13 o eletrodo de 6 poros por centímetro mostrou ser mais eficiente energeticamente. Fato este já apresentado para o corante. Este resultado apenas comprova que o eletrodo intermediário possui melhor eficiência.

Um fator relevante a ser comentado é o fato de ocorrer uma transição da cinética na velocidade do decaimento da concentração de COT. À medida que a porosidade do eletrodo aumenta, uma transição de cinética de ordem zero para cinética de pseudo primeira ordem é observada, sendo esta apenas no eletrodo de 8 ppc podendo ser visto na Figura 5.9. Utilizando as equações 2 e 3 foi possível construir a Tabela 13 que mostra a velocidade do decaimento do COT nos processos de degradação do diazepam, nos potenciais aplicados em função da porosidade das esponjas.

Tabela 13. Constantes de velocidade de degradação do COT da solução de diazepam para os potenciais mostrados a 100 L.h⁻¹..

COT	4 ppc (ordem zero)	6 ppc (ordem zero)	8 ppc (ordem 1)
3 V	$2,2 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$2,3 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	$1,7 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$
4 V	*****	*****	$2,0 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$

Observando os dados Figura 5.9, esta mostra o decaimento de pseudo primeira ordem para o eletrodo de 8 ppc, enquanto que para as outras porosidades o decaimento é linear, havendo uma transição de cinética. Esta transição confirma o fato de que o processo de mineralização é regido pela velocidade de transporte de massa no eletrodo de 8 ppc, que por sua vez causa mais turbulência no sistema favorecendo o transporte de massa. Como já mencionado nos ensaios utilizando o corante, a energia consumida no processo é um fator importante. O eletrodo de 4 ppc mineralizou 70% e consumiu 174 kWh; o de 6 ppc mineralizou 75% e consumiu 170 kWh; o de 8 ppc mineralizou 85% consumindo 275 kWh. Tendo estes dados, o eletrodo de porosidade intermediária (6 ppc) é mais indicado a ser utilizado no processo de degradação do diazepam utilizando potencial, pois este é rápido nos processos de degradação e eficiente energeticamente.

5.4. Degradação do diazepam a densidade de corrente constante.

Ensaios a densidade de corrente constante foram realizados para avaliar os processos de degradação do fármaco diazepam em um reator tipo prensa. Os resultados de potenciais resultantes da aplicação da corrente podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 14. Potencial resultante da aplicação de 30 mA.cm^{-2} na degradação do diazepam no reator utilizando esponjas com diferentes porosidades

Vazão (L.h^{-1})	Potencial resultante (V)
50	2,66
100	2,29

Tabela 15. Potencial resultante da aplicação de 50 mA.cm^{-2} na degradação do diazepam no reator utilizando as diferentes porosidades das esponjas

Vazão (L.h^{-1})	Potencial resultante (V)
50	2,83
100	2,70

Do mesmo modo que ocorre com o comportamento do potencial na degradação do corante pode ser visto na degradação do fármaco diazepam. Para as vazões maiores o escoamento torna-se mais turbulento favorecendo a remoção de bolhas da superfície dos eletrodos resultando na diminuição do potencial do sistema.

Nos experimentos a corrente constante no reator de fluxo, foram retiradas amostras a cada 30 minutos para acompanhar via Uv-vis o decaimento do fármaco diazepam nos ensaios de degradação, utilizando as diferentes esponjas nas densidades de corrente de 30 e 50 mA.cm^{-2} , e vazões de 50 e 100 L.h^{-1} . Os resultados podem ser vistos na Figura 5.10 A(100 L.h^{-1}) e B(50 L.h^{-1}).

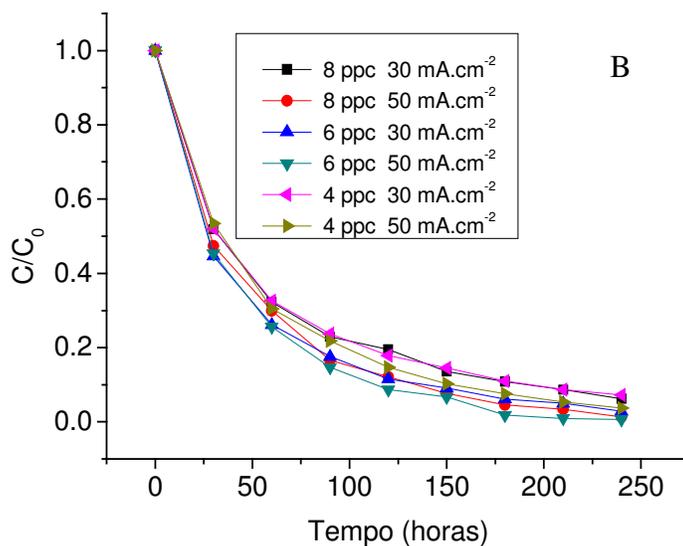
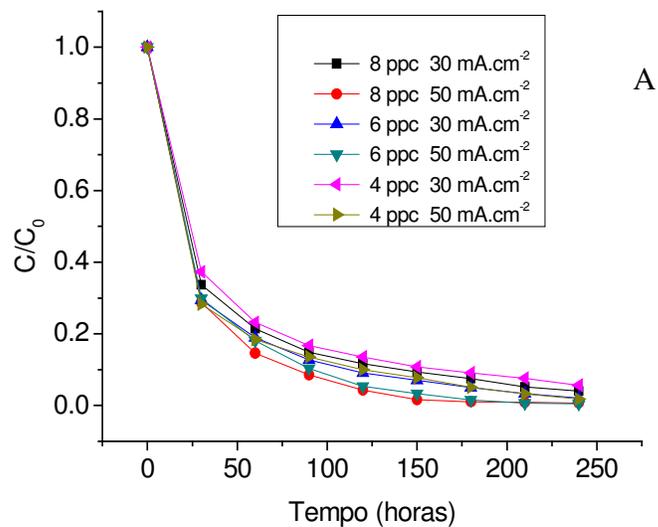
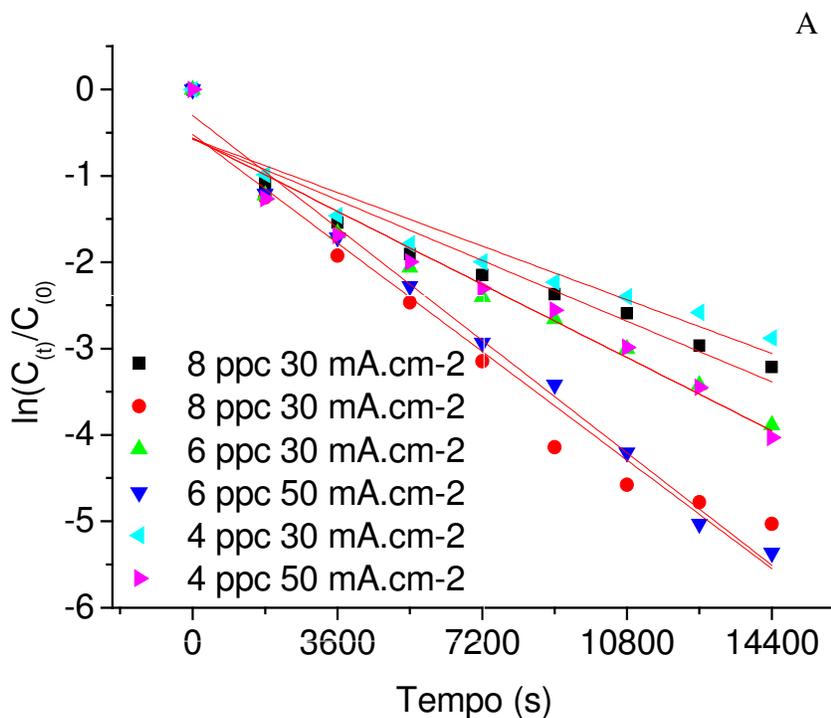


Figura 5.10. Análise da absorvância do diazepam no comprimento de onda 230 nm para todas as esponja via Uv-vis. Figura (A) 100 L.h⁻¹ e figura (B) 50L.h⁻¹.

A Figura 5.10 mostra diminuição da concentração do diazepam para todos os ensaios nas diferentes variáveis. Nota-se que em vazões maiores a velocidade da reação é maior para todos eletrodos podendo ser visto na figura 5.10 A. Este fato é explicado devido ao sistema ser regido

por transporte de massa. Assim sendo, com o aumento da velocidade de escoamento do fluido dentro do reator há o processo convectivo, aumentando a velocidade de degradação. O aumento da corrente também favorece o aumento na velocidade da degradação, devido a maior quantidade de radicais hidroxilas formados.

Para deixar mais claro a influência da vazão, porosidade dos eletrodos e a densidade de corrente, a Tabela 17 exibe as constantes de velocidade de decaimento da absorbância em função dessas variáveis obtidas a partir das Figuras 5.10 A e B e obtendo as Figuras 5.11 A e 5.11B .



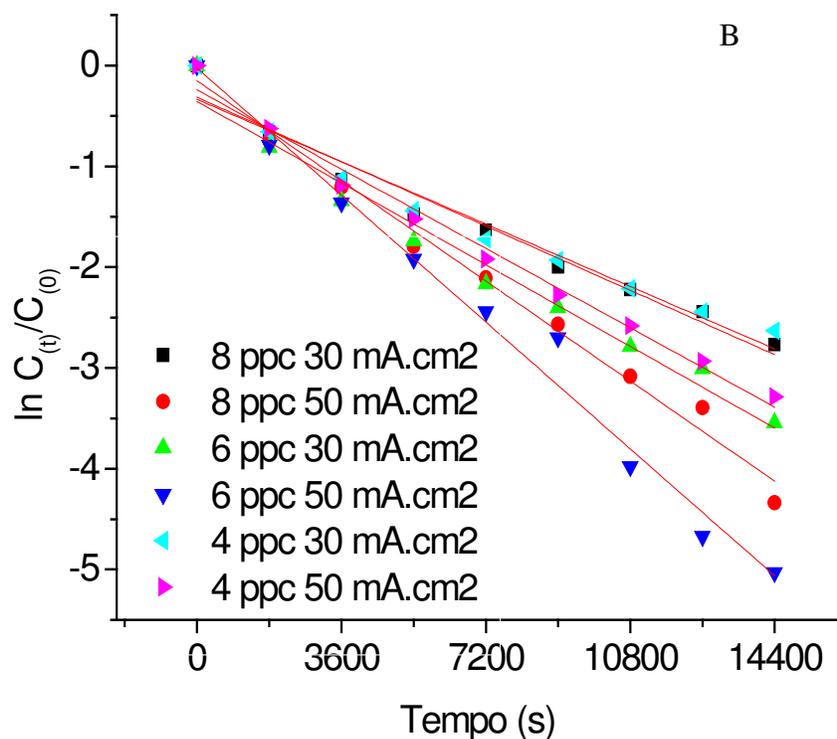


Figura 5.11. Gráfico de $\ln[C(t)/C(0)]$ vs. tempo para as diferentes correntes aplicadas. (A) 100 L.h⁻¹ (B) 50 L.h⁻¹.

A Tabela 16 mostra as constantes de velocidade de decaimento da concentração do princípio ativo usando os dados das Figuras 5.10 A e B, linearizados nas Figuras 5.11 A e B, de acordo com a equação 2.

Tabela 16. Constantes cinéticas do decaimento da concentração do diazepam via Uv-vis

UV-vis	4 ppc		6 ppc		8 ppc	
	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹
30 mA.cm ⁻² k x 10 ⁻³ / m.s ⁻¹	1,0	1,0	2	2,1	2	2.24
50 mA.cm ⁻² k x 10 ⁻³ / m.s ⁻¹	1,3	1,41	3,1	3,25	3,2	4

De acordo com as cinéticas obtidas para a densidade de 30 mA.cm⁻² nas diferentes porosidades, tem-se que os eletrodos de 6 e 8 ppc obtiveram a cinética mais rápida comparados

com o de 4 ppc. Esta diferença pode ser explicada pelo aumento da porosidade, resultando em uma melhora no transporte de massa devido o aumento da turbulência do sistema. Já para a densidade de corrente de 50 mA.cm^{-2} o comportamento da cinética é semelhante a densidade de corrente 30 mA.cm^{-2} entre os eletrodos, sendo para os eletrodos de 6 e 8 ppc as velocidades são maiores e semelhantes. O eletrodo de 4 ppc não apresenta um aumento na velocidade da cinética, quando comparado entre as densidades de correntes, isso ocorre devido 30 mA.cm^{-2} já ter atingido a corrente limite.

Na análise usando a técnica de CLAE, os cromatogramas mostraram o decaimento da concentração do diazepam utilizando os eletrodos esponjas. Estes cromatogramas podem ser visualizados no Apêndice A1. Com os valores das áreas dos picos convertidos em concentração foi possível obter as Figuras 5.12 e 5.13.

Uma forma de visualizar o decaimento da concentração do fármaco via CLAE foi construindo os gráficos normalizados das concentrações do fármaco em função do tempo de ensaio, como pode ser visto nas Figuras 5.12 e 5.13:

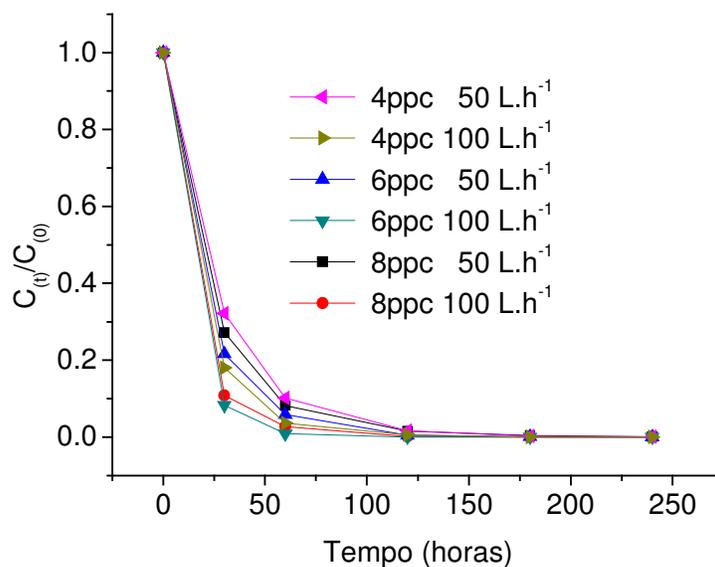


Figura 5.12. Comparação entre as porosidade dos eletrodos no decaimento do diazepam via CLAE na corrente de 30 mA.cm^{-2} .

De acordo com Figura 5.12 o eletrodo que demonstrou maior eficiência no processo de decomposição do princípio ativo do fármaco diazepam foi o de porosidade intermediária (6 ppc) e vazão maior, o que confirma observações anteriores. Porém, quando a densidade de corrente é aumentada para 50 mA.cm^{-2} , os eletrodos são semelhantes a 100 L.h^{-1} , conforme se observa na Figura 5.13.

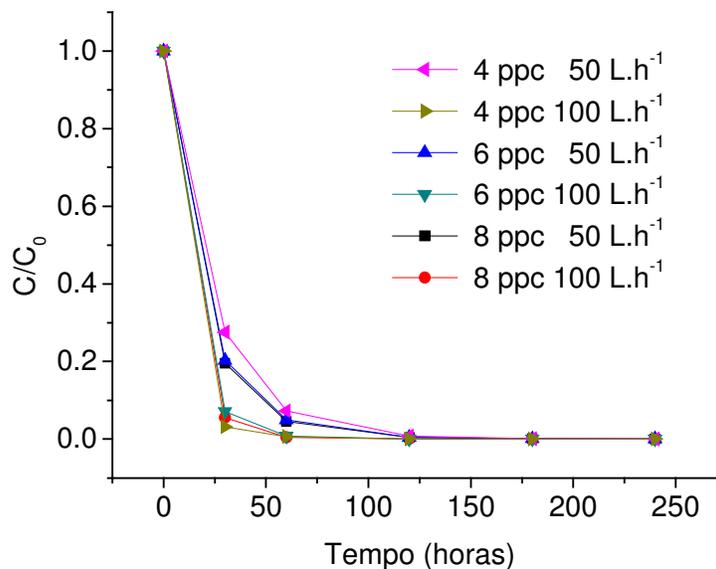


Figura 5.13. Comparação entre as porosidade dos eletrodos no decaimento do diazepam via CLAE na corrente de 50 mA.cm^{-2} .

Levando em conta as Figuras 5.12 e 5.13, é possível notar um decaimento de pseudo primeira ordem. Assim sendo, obteve-se as constantes de velocidade destes ensaios, como pode ser visto na Tabela 17.

Tabela 17. Comparação da velocidade do decaimento do diazepam via CLAE a 30 e 50 mA.cm⁻²

CLAE	4 ppc		6 ppc		8 ppc	
	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹	50 L.h ⁻¹	100 L.h ⁻¹
30 mA.cm ⁻² k x 10 ⁻³ / m.s ⁻¹	3	3,5	5,2	5,3	5,4	6,7
50 mA.cm ⁻² k x 10 ⁻³ / m.s ⁻¹	3,3	4	5	5,5	6,25	6,63

A Tabela 17 mostra a velocidade da degradação do fármaco diazepam nas densidades de correntes de 30 e 50 mA.cm⁻². Neste caso, as velocidades de degradação na densidade de corrente de 50 mA.cm⁻², quando comparada com a densidade de corrente de 30 mA.cm⁻² se equiparam mostrando que o aumento da corrente não favorece de forma significativa a velocidade do processo. Para a densidade de corrente de 30 mA.cm⁻², a reação de oxidação já está controlada por transporte de massa. Por isso, o aumento na densidade de corrente não corresponde a um aumento na velocidade de degradação. Por outro lado, o aumento da vazão também não beneficia de forma significativa o processo, mesmo considerando o aumento correspondente da turbulência durante o fluxo. Por estas razões, o consumo energético é maior nas densidades de correntes mais altas, ou seja, remove-se as mesmas quantidades do composto orgânico para as duas densidades de corrente conforme pode ser visto na Tabela 18.

Tabela 18. Eficiência energética no decaimento da concentração do diazepam via CLAE

ppc	mA.cm ⁻²	Vazão L/h	Consumo energético Kwh.kg ⁻¹ de carbono
4	30	50	76
4	30	100	66
4	50	50	160
4	50	100	124
6	30	50	143
6	30	100	138
6	50	50	232
6	50	100	226
8	30	50	160
8	30	100	140
8	50	50	293
8	50	100	293

Analisando as Tabelas 18, das constantes de velocidade de degradação do princípio ativo, e 19, do consumo de energia, é possível concluir que o eletrodo com maior porosidade (8 ppc) não apresenta vantagem sobre o eletrodo de 6ppc. O maior consumo de energia neste eletrodo não compensa o ganho nos valores das constantes de velocidade de degradação. Por isso, os experimentos para a degradação da concentração de COT foram feitos apenas com os eletrodos de 4 e 6 ppc. Considerando também a natureza da superfície do eletrodo que age como um promotor de turbulência, não se observa diferença nos resultados obtidos a 50 e 100 L.h⁻¹. Aparentemente, a velocidade de transporte de massa já está otimizada sobre a superfície do eletrodo de 6 ppc, com fluxo de 50 L.h⁻¹ ($v= 0,05 \text{ m.s}^{-1}$). As Figuras 5.14 e 5.15 mostram o decaimento do fármaco pela concentração de COT para as densidades de corrente de 30 e 50 mA.cm⁻².

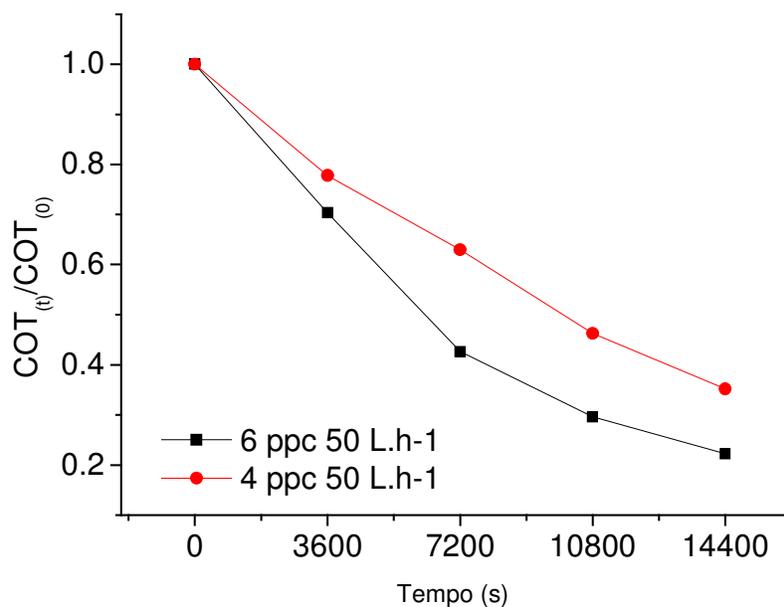


Figura 5.14. Decaimento da concentração de COT a 30 mA cm^{-2} em função do tempo de eletrólise para todos eletrodos porosos. Solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3.

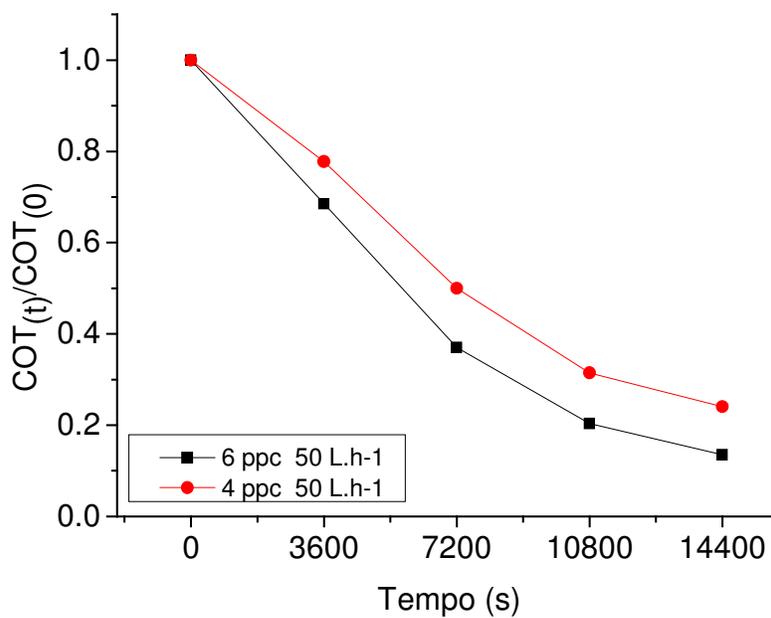


Figura 5.15. Decaimento da concentração de COT a 50 mA cm^{-2} em função do tempo de eletrólise para todos eletrodos porosos. Solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 3.

Da Figura 5.14 observa-se novamente uma transição de cinética dependente da porosidade do eletrodo. O decaimento linear da concentração do COT para o eletrodo de 4 ppc remete para uma cinética de ordem zero. Por outro lado, o eletrodo de 6 ppc apresenta uma cinética de pseudo primeira ordem. As constantes de velocidades obtidas pela análise dos dados da Figura 5.14 estão na Tabela 19. Nesta tabela também são mostrados os dados referentes à Figura 5.15, onde todos os decaimentos foram considerados como sendo de primeira ordem. O aumento da corrente para 50 mA.cm^{-2} otimiza as condições de transporte de massa também na superfície do eletrodo de 4 ppc.

Tabela 19. Cinética do decaimento do diazepam via COT para as densidades de correntes de 30 e 50 mA.cm^{-2} nas porosidades de 4 e 6 ppc a 50 L.h^{-1} .

COT	4 ppc	6 ppc
	50 L.h^{-1}	50 L.h^{-1}
30 mA.cm^{-2}	$2,35 \times 10^{-7} \text{ g.m}^{-7} \cdot \text{s}^{-1}$	$9,6 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$
50 mA.cm^{-2}	$6,2 \times 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$	$1.3 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$

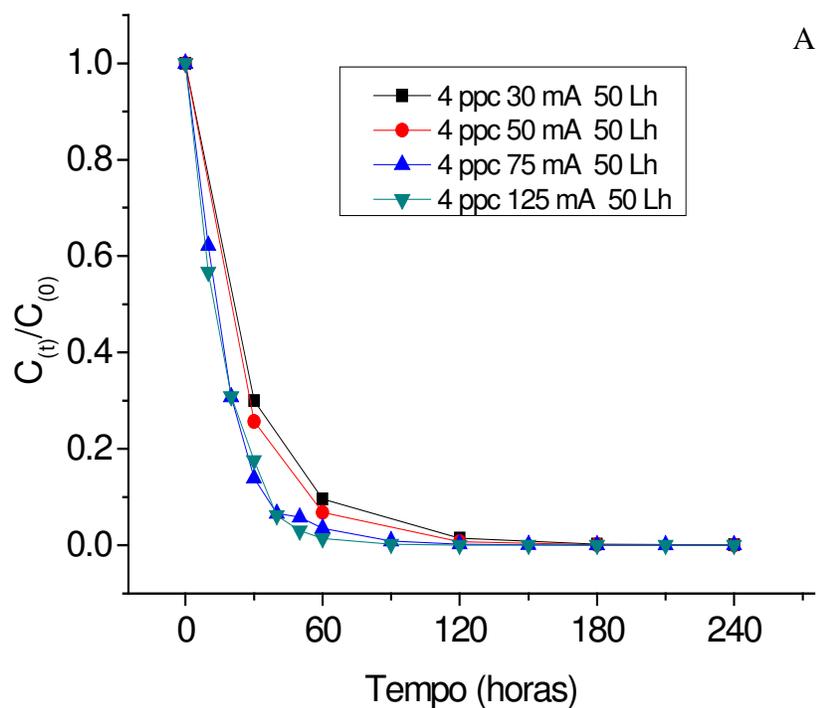
As cinéticas obtidas são concordantes com os resultados da degradação do corante. Novamente o eletrodo de 6 ppc mostrou ser mais rápido para os processos de degradação do COT. Porém ao analisar a eficiência energética (Tabela 20) o eletrodo de 4 ppc mostrou ser mais eficiente.

Tabela 20. Eficiência energética do decaimento do diazepam em função da concentração do COT para densidade de 30 e 50 mA.cm^{-2} .

Ppc	Consumo em KWh.Kg^{-1} de Carbono	
	30 mA.cm^{-2}	50 mA.cm^{-2}
4	33,5	43
6	43	70

Na sequência, novos testes foram realizados variando a densidade de corrente dentro de uma faixa maior, utilizando o eletrodo de 4 ppc por este apresentar uma transição de cinética nos ensaios já realizados. Foram feitas eletrólises com densidades de corrente de 30, 50, 75 e 125 mA.cm⁻². Os potenciais resultantes da aplicação dessas correntes estão relacionados na Tabela B1 no Apêndice B.

A Figura 5.16 compara o decaimento da concentração do princípio ativo, via CLAE, para as quatro densidades de corrente. O decaimento exponencial da concentração para as duas vazões é um indicativo da cinética de primeira ordem, onde há um controle evidente da reação pela velocidade do transporte de massa.



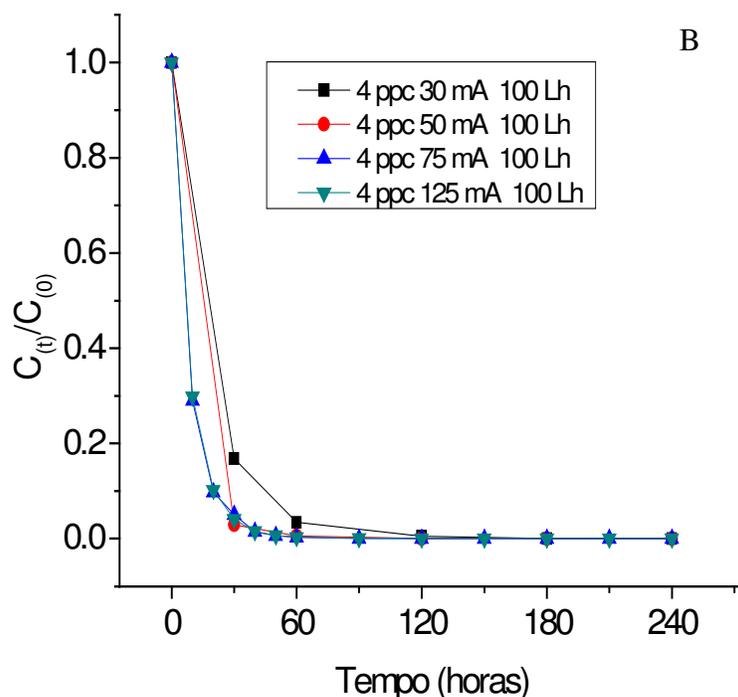


Figura 5.16. Decaimento da concentração normalizada do diazepam via CLAE para o eletrodo de 4 ppc nas densidades de corrente e vazões conforme destacado nas figuras A e B.

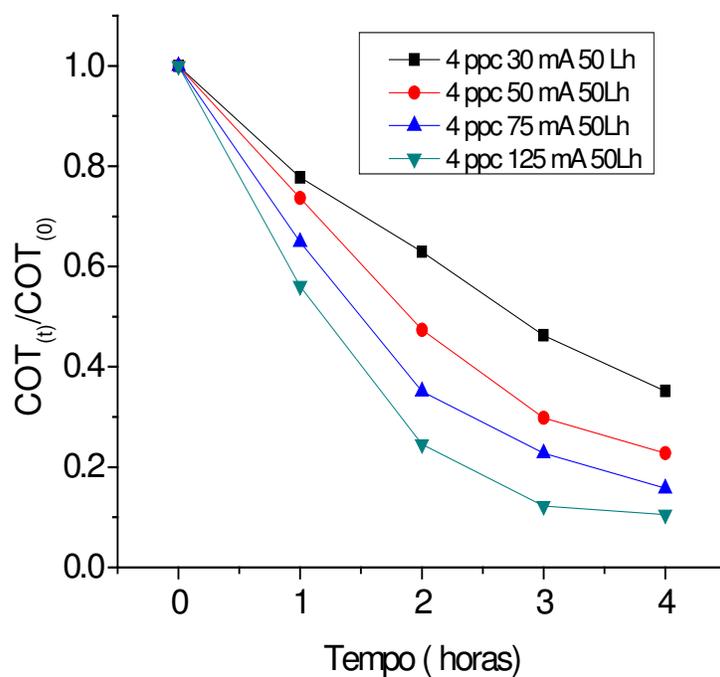
Sabe-se que o aumento da corrente acarreta em uma maior velocidade na remoção dos compostos orgânicos devido a um aumento na formação dos radicais hidroxilas. Sendo assim, foram utilizados os resultados da Figura 5.16 para determinar as constantes de velocidade do decaimento do fármaco, que estão relacionados na Tabela 21.

Tabela 21. Constantes de velocidade do decaimento da concentração do fármaco via CLAE para o eletrodo de 4 ppc e densidade de correntes de 50, 75 e 125 mA.cm⁻².

4 ppc					
CLAE		50 mA.cm ⁻²	75 mA.cm ⁻²	125 mA.cm ⁻²	
50 L.h ⁻¹	m.s ⁻¹	3,3 x 10 ⁻³	5 x 10 ⁻³	6,5x 10 ⁻³	
100 L.h ⁻¹		4 x 10 ⁻³	9,6 x 10 ⁻³	9,6 x 10 ⁻³	

Observando a Tabela 21 nota-se que para o eletrodo de 4 ppc, a vazão ainda tem um papel importante na otimização do transporte de massa. A densidade de corrente influi de forma significativa nas constantes cinéticas. Como se pode observar, com o aumento da densidade de corrente há um aumento da velocidade do processo. Porém este aumento tende a ser menos significativo conforme a densidade de corrente aumenta. O aumento da densidade de corrente provoca a diminuição da eficiência do processo devido ao favorecimento da reação paralela (reação de desprendimento de O_2) e, dobrando a vazão, o mesmo acontece com as constantes cinéticas.

Durante os experimentos, foram também retiradas amostras para acompanhar o decaimento do COT. As amostras foram analisadas imediatamente antes dos experimentos e após a retirada de alíquotas de 1,00 mL. As mesmas foram diluídas 5 vezes e posteriormente injetadas utilizando um injetor automático. Os resultados são apresentados em seguida na Figura 5.17



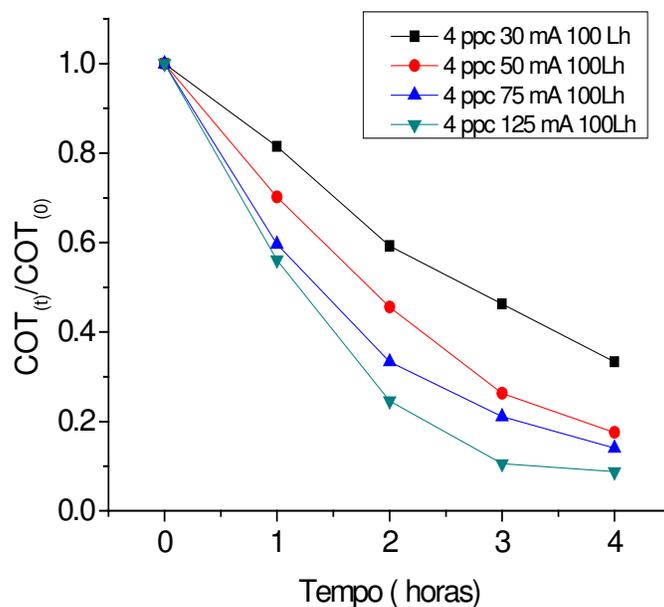


Figura 5.17. Decaimento da concentração de COT em função do tempo durante a eletrólise da solução contendo diazepam, para as densidades de corrente e vazões utilizadas. Eletrodo de 4 ppc.

Como era esperado, baseado em resultados anteriores, o eletrodo de 4 ppc na densidade de corrente de 30 mA.cm^{-2} não promove a reação de mineralização do composto orgânico a um controle por transporte de massa, em nenhuma das vazões selecionadas para este trabalho. A partir de 50 mA.cm^{-2} já é possível inferir que o decaimento da concentração de COT é exponencial. A Tabela 22 mostra as constantes cinéticas para a redução da concentração do COT, onde foi considerada uma cinética de ordem zero para a menor corrente.

Tabela 22. Constantes cinéticas do decaimento da concentração de COT para a solução contendo diazepam.

4 ppc				
COT	30 mA.cm ⁻²	50 mA.cm ⁻²	75 mA.cm ⁻²	125 mA.cm ⁻²
50 L.h ⁻¹	2,35 x 10 ⁻⁷ g.m ⁻³ .s ⁻¹	6,25 x 10 ⁻⁴ m.s ⁻¹	8,4 x 10 ⁻⁴ m.s ⁻¹	1,2 x 10 ⁻³ m.s ⁻¹
100 L.h ⁻¹	2,53 x 10 ⁻⁷ g.m ⁻³ .s ⁻¹	6,8 x 10 ⁻⁴ m.s ⁻¹	8,8 x 10 ⁻⁴ m.s ⁻¹	1,3 x 10 ⁻³ m.s ⁻¹

Para esses experimentos, dados de transporte de massa foram correlacionados com a seguinte relação adimensional válida para uma grande variedade de modelos de reatores eletrolíticos (Rajeshwar e Ibanez, 1997):

$$Sh = a Re^b Sc^{0.33} \quad (4)$$

onde os números Sherwood, Reynolds e Schmidt são definidos por

$$Sh = Km L/D \quad (5)$$

$$Re = v \rho D / \mu \quad (6)$$

$$Sc = \mu / D \rho \quad (7)$$

onde v (m.s⁻¹), ρ (kg.m⁻³), μ (kg.m⁻¹.s⁻¹) e D (m².s⁻¹) são a velocidade linear, a densidade do fluido, viscosidade do fluido e o coeficiente de difusão, respectivamente. O comprimento característico, ou o diâmetro hidráulico, L , foi baseado nas dimensões do canal, sendo calculado como:

$$L = 2 WT / (W+T) \quad (8)$$

Na qual W e T são a largura e espessura do canal que são também as dimensões do catodo. As equações (4), (5), (6) e (8) mostram que os parâmetros físicos podem ser alterados para a otimização da taxa de remoção. Os dados a serem inseridos na equação 6, podem ser vistos na tabela 24 abaixo, onde as constantes de velocidade de degradação do princípio ativo via CLAE e de decaimento da concentração de COT foram usadas como coeficiente de transporte de massa (k_m). Isso é possível considerando que nos processos de oxidação na região de evolução de oxigênio não há a oxidação direta por troca de carga de uma espécie eletroativa que possa resultar em um valor de corrente limite. Nesses processos, a corrente elétrica é usada para gerar radicais hidroxilas em excesso. A limitação da reação se dá pela difusão dos compostos orgânicos, por isso a utilização das constantes de velocidade de degradação.

Tabela 23. Dados inseridos na equação 5, 6 e 7 para a obtenção da equação característica do reator operando sob controle por transporte de massa.

Comprimento característico $L = 2,3 \times 10^{-3} \text{ m}$	<i>CLAE</i> K_{app} m.s^{-1}	<i>COT</i> K_{app} m.s^{-1}	<i>Fluxo</i> L.h^{-1} <i>Velocidade</i> m.s^{-1}	Re	Sh	Sc
<i>Viscosidade Dinâmica</i> $\mu = 10^{-3} \text{ kg. m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,1 \times 10^{-3}$ m.s^{-1}	$5,9 \times 10^{-4}$ m.s^{-1}	10 – $1,0 \times 10^{-2}$	25	4500	1000
<i>Densidade</i> $\rho = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	4×10^{-3} m.s^{-1}	$6,25 \times 10^{-4}$ m.s^{-1}	50 – $5,4 \times 10^{-2}$	125	9200	
<i>Coefficiente de difusão</i> $D = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$8,6 \times 10^{-3}$ m.s^{-1}	$6,8 \times 10^{-4}$ m.s^{-1}	100 – $10,6 \times 10^{-2}$	243	19780	

Mesmo considerando a oxidação indireta dos compostos orgânicos pelos radicais hidroxilas, sempre há um número (n) de elétrons envolvidos e nesse caso, é possível estimar uma corrente limite em função da concentração do princípio ativo ou do COT, ou seja,

$$i_L(t)_D = n_D F k_m [D] \quad (9)$$

onde $i_L(t)_D$ é a corrente limite em um instante t , F é a constante de Faraday, k_m é o coeficiente médio de transporte de massa, e $[D]$ é a concentração do diazepam em um instante t . Então, a velocidade de remoção do diazepam (r_D) pode ser escrita como:

$$r_D = i_L/nF = k_m[D] \quad (10)$$

Do balanço de massa do sistema operando em recirculação de batelada, tem-se:

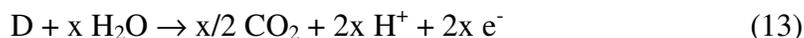
$$d[D]/dt = -A/V [D] \quad (11)$$

onde A é a área do eletrodo e V é o volume total da solução utilizada no processo. Integrando a equação (11), obtemos a equação (12)

$$[D](t)/[D](0) = \exp -Ak_D/V t \quad (12)$$

onde k_m pode ser considerado como a constante cinética de velocidade de oxidação do princípio ativo (k_{ap}) (Bertazzoli, *et al* em 1998).

Pelo mesmo raciocínio, é possível escrever uma reação de mineralização do composto orgânico como sendo:



Onde o número de elétrons trocados é diferente, resultando em uma constante aparente de velocidade de decaimento do COT também diferente, ou seja,

$$[COT](t)/[COT](0) = \exp -Ak_{COT}/V t \quad (14)$$

É possível escrever também que (Iniesta *et al* em 2001):

$$r = k_D[D] = k_{COT}[COT] \quad (15)$$

A integração do balanço de massa entre limites apropriados resulta em:

$$\frac{[D(t)]}{[D(0)]} = \frac{[COT(t)]}{[COT(0)]} = -\frac{Ak_{COT}n_{COT}}{Vk_Dn_D}t \quad (16)$$

Portanto, para a obtenção das equações características do reator, serão usadas as constantes cinéticas de decaimento. Da interpolação dos dados referentes às três vazões, obteve-se para o decaimento do princípio ativo:

$$Sh = 70 Re^{0,58} Sc^{1/3} \quad (17)$$

Para o decaimento da concentração do COT a equação obtida foi:

$$Sh = 102 Re^{0,081} Sc^{1/3} \quad (18)$$

O que caracteriza um processo mais lento como era de se esperar.

Neste trabalho constatou-se que a equação característica do reator é influenciada pelo transporte de massa do princípio ativo e carbono orgânico total.

Assim sendo duas equações para um mesmo reator foi obtida. Uma equação para o princípio ativo, mostrando uma maior transferência de massa e outra para o carbono orgânico total mostrando um processo mais lento quando se trata do transporte de massa.

6. Conclusão

As anodizações mostraram um processo adequado para a produção de eletrodos de PbO_2 , resultando em eletrodos eficientes e de custos mais baixos.

É possível anodizar ligas de Pb-Sn para a produção de eletrodos de PbO_2/SnOx . Embora não haja ganho de velocidade de degradação com esses eletrodos, há um ganho energético desde que a condutividade do eletrodo aumente. A partir de 30% a fase rica em Sn dissolve durante as eletrólises desfavorecendo a utilização dos eletrodos com porcentagens maiores.

Utilizando os eletrodos planos, em um primeiro momento, foi possível degradar o composto glicerol de modo a comparar qual a melhor composição de Sn nos eletrodos seria favorável para os processos eletroquímicos. Neste caso as ligas com composição acima de 30% tornaram ineficiente devido ao fato mencionado acima. No entanto as composições iniciais mostraram favoráveis aos processos eletroquímicos consumindo pouca energia elétrica comparado a outros tipos de eletrodos.

A forma de preparar eletrodos tridimensionais utilizando a prensagem com NaCl em diferentes granulometrias mostrou ser uma técnica eficiente e de baixo custo para a confecção de eletrodos porosos. Esta técnica pode ser amplamente utilizada para metais que se fundem a temperaturas em torno de 700°C , pois até esta temperatura o cloreto de sódio ainda permanece no estado sólido. Esta técnica permite que os eletrodos sejam confeccionados em diversas granulometrias, dependendo apenas da peneira granulométrica que será utilizada para a separação do cloreto de sódio.

Esta técnica também pode ser utilizada para o preparo de eletrodos nas mais diversas geometrias e tamanhos, pois o eletrodo acompanha o formato do molde onde é prensado.

Com a utilização dos eletrodos tridimensionais o reator eletroquímico pode ser confeccionado em tamanhos menores facilitando o transporte e até o manuseio de montagem e desmontagem do reator. Neste trabalho o eletrodo foi anodizado fora do reator, porém é possível a anodização do chumbo para a obtenção da fase $\beta\text{-PbO}_2$ dentro do próprio reator facilitando o

processo. O óxido de chumbo foi formado de forma homogênea na superfície dos eletrodos porosos.

O filme formado mostrou boa resistência mecânica e química não sofrendo lixiviação, como pôde ser visto via absorção atômica.

Nos processos de degradação do corante Laranja 2- naftol o decréscimo do COT em torno de 80 % em 4h de ensaio e a quebra do grupo cromóforo chegando a 100% em apenas 1h de ensaio mostra a boa performance do óxido de chumbo, sendo este último resultado bastante importante por este ser a maior incidência de contaminação de corpos aquáticos.

A degradação do fármaco diazepam comprovou a boa eficiência deste eletrodo sendo que o decaimento do COT foi em torno de 87 % e o decaimento do princípio ativo em estudo foi 99,98 % em apenas 1h de ensaio.

Entre as porosidades dos eletrodos, o eletrodo de porosidade intermediária mostrou ser mais eficiente nos processos de decomposição dos orgânicos, este fato é explicado pelo dimensionamento dos poros, não dificultando a saída das bolhas formadas nos processos paralelos.

As densidades de corrente de 30 e 50 mA.cm⁻² mostraram ser as ideais para este tipo de eletrodos por estas já atingirem a corrente limite.

Os eletrodos esponjas de PbO₂ além de um ótimo material a ser utilizado como anodos para os processos de eletro-oxidação, mostraram-se eficientes promotores de turbulência, aumentando as velocidades de transporte de massa e melhorando de forma significativa a decomposição dos compostos orgânicos. Sendo este muito eficiente na remoção da cor do corante e degradação do princípio ativo do fármaco diazepam (1 hora de processo) e mostrou poderoso para a mineralização dos compostos orgânicos escolhidos.

Referências bibliográficas

Abaci, S and Yildiz, A. The Effect of Electrocatalytic Activity and Crystal Structure of PbO_2 Surfaces on Polyphenylene Oxide (PPO) Production in Acetonitrile. Turk J Chem V-33, p 215 – 222, 2009.

Abaci, S.; Tamer, U, Pekmez, K, ILDIS, A. Electrosynthesis Of Benzoquinone From Phenol On α And β Surfaces Of PbO_2 . Electrochimica Acta. V 50, P 3655–3659, 2005.

Abrahant, E. N.; Dyes And Their Intermediates; Edward Arnold Ltd.; London, 1977.

Albarelli, J. Q.; Santos, D, T.; Holanda M, R. Energetic And Economic Evaluation Of Waste Glycerol Cogeneration In Brazil. Brazilian Journal Of Chemical Engineering. V. 28, N. 4, P. 691-98. 2011.

Alcântara, M. R. E Daltin, D.; Quím Nova, 19, 320, 1996.

Alves, P. D. P.; Spagnol, M.; Tremiliosi-Filho, G.; De Andrade' A, R. Investigation Of The Influence Of The Anode Composition Of DSA-Type Electrodes On The Electrocatalytic Oxidation Of Phenol In Neutral Medium. Journal Of The Brazilian Chemical Society, V. 15, N. 5, P. 626-634, 2004.

Alves, P.A., Malpass, G.R.P., Johansen, H.D., Azevedo, E.B., Gomes, L.M., Vilela, W.F.D., Motheo, A.J. Photo-Assisted Electrochemical Degradation Of Real Textile Wastewater. Water Science And Technology, v 61, p491-498, 2010.

Andrade L, S; Rocha-Filho, R, C; Bocchi, N E Biaggio S, R. Estudo De Efeito Dos Sais Precusores Sobre As Propriedades Eletrocatalíticas De Eletrodos De Ti-SnO₂ /Sb Preparados Por Decomposição Térmica. Química. Nova, Vol. 27, Numero 6, P-866-872, 2004.

Andrade, L, S.; Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados. 2006. 112p. Tese Universidade Federal de São Carlos.

Andrade, L, S.; Ruotolo, L, A, M.; Rocha-Filho, R, C.; Bocchi, N.; Biaggio, S, R.; Iniesta, J.; García-García, V & Montiel, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidação of the blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. Chemosphere, v 66 p 2035, 2007

Andrade, L. S.; Tasso, T. T.; Silva, D. L.; Rocha-Filho, R. C.; Bocchi, N.; Biaggio, S. R. On The Performances Of Lead Dioxide And Boron-Doped Diamond Electrodes In The Anodic Oxidation Of Simulated Wastewater Containing The Reactive Orange 16 Dye. Electrochimica Acta, V. 54, N. 7, P. 2024-2030, February 2009.

Aquino, J, M.; Irikura, K.; Rocha-Filho, R, C.; Bocchi, N.; Biaggio, S, R. A Comparison Of Electrodeposited Ti/B-Pbo₂ And Ti-Pt/B-Pbo₂ Anodes In The Electrochemical Degradation Of The Direct Yellow 86 Dye. Química Nova, V 33 N°10, 2010.

Awad, H, S.; Galwa, N, A. Electrochemical Degradation Of Acid Blue And Basic Brown Dyes On Pb/PbO₂ Electrode In The Presence Of Different Conductive Electrolyte And Effect Of Various Operating Factors. Chemosphere. V 61, N° 9, P1327-35, 2005.

Arredondo Valdez, H.C., García Jiménez, G., Gutiérrez Granados, S. and Ponce de Leon, Carlos. Degradation of paracetamol by advance oxidation process using modified reticulated

vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO/Al₂O₃ Chemosphere, V 89, (10), p 1195-1201 2012.

Bard , A, J; Faulkner, L, R. Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications. 5 Edição. New York: John Wiley & Sons, p-213-231, 1980.

Beer, H, B.; US Patent 3 632 498, 1972.

Bertazzoli, R., C.A. Rodrigues, E.J. Dallan, M.T. Fukunaga, M.R.V. Lanza, R.R. Leme And R.C. Widner. Mass Transport Properties Of A Flow-Through Electrolytic Reactor Using A Porous Electrode: Performance And Figures Of Merit For Pb(II) Removal, Brazilian Journal Of Chemical Engineering, V- 15 N° 4, 1998.

Buitrón, G; Gonzáles, A; Characterization Of The Microorganisms From An Acclimated Activated Sludge Degrading Phenolic Compounds; Wat Sci Tech.V 34, 289, 1996.

Carr, J, P.; E Hampson N, A.; The Lead Dioxide Electrode. Chemical Reviews, V 72 P 679, 1972.

Carvalho, C.; Fernandes, A.; Lopes, A.; Pinheiro, H.; Gonçalves, I. Electrochemical Degradation Applied To The Metabolites Of Acid Orange 7 Anaerobic Biotreatment. Chemosphere, V. 67, N. 7, P. 1316-1324, April 2007.

Catanho, M., Malpass, G.R.P., Motheo, A.J.,. Evaluation Of Electrochemical And Photoelectrochemical Methods For The Degradation Of Three Textile Dyes, 2006b.

Catanho, M., Malpass, G.R.P., Motheo, A.J.,. Photoelectrochemical Treatment Of The Dye Reactive Red 198 Using DSA® Electrodes. Applied Catalysis B: Environmental. 62, 193-200, 2006a.

Cestarolli, D. T.; Andrade, A. R. Electrochemical And Morphological Properties Of Ti/Ru_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO₂-Coated Electrodes. *Electrochimica Acta*, V. 48, N. 28, P. 4137-4142, 2003.

Cestarolli, D. T.; Andrade, A. R. Electrochemical And Morphological Properties Of Ti/Ru_{0.3}Pb_(0.7-x)Ti_xO₂-Coated Electrodes. *Electrochimica Acta*, V. 48, N. 28, P. 4137-4142, 2003.

Ciríaco, L.; Anjo, C.; Correia, J.; Pacheco, M, J & Lopes, A. Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes. *Electrochemistry Acta*, v 54 p 1464, 2009.

Comninellis, Ch., Pulgarin, C.,. Electrochemical Oxidation Of Phenol For Wastewater Treatment Using SnO₂ Anodes. *Journal Of Applied Electrochemistry*. 23, 108–112 1993.

Correa-Lozano, B.; Comninellis, C.; De Battisti, A.; Service life of Ti/SnO₂±Sb₂O₅ anodes. *Applied Electrochemistry*, V- 27 p- 970-974, 1997.

Correa-Lozano, B.; Comninellis, Ch.; De Battisti, A. *J. Appl. Electrochem.* V 27, P970, 1997.

Costa, C. R.; Montilla, F.; Morallón, E.; Olivi, P. Electrochemical Oxidation Of Acid Black 210 Dye On The Boron-Doped Diamond Electrode In The Presence Of Phosphate Ions: Effect Of Current Density, Ph, And Chloride Ions. *Electrochimica Acta*, V. 54, N. 27, P. 7048-7055, November 2009.

Czerwikki A and Ielazowska M. Electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon (RVC). *Journal of Power Sources* v 64, p 29-34 1997.

De Nora, O.; Nidola, A.; Trisoglio, G.; Bianchi, G. British Patent 1 399 576, 1973.

Devilliers, D.; Dinh Thi, M.T .; Mahé E.; Le Xuan, Q. Cr(III) Oxidation With Lead Dioxide-Based Anodes. *Electrochimica Acta*, V 48, P 4301–4309, 2003.

Diniz, A. V. Ferreira, N.G.; Corat, E.J.; Trava-Airoldi, V.J. Efficiency Study Of Perforated Diamond Electrodes For Organic Compounds Oxidation Process. *Diamond And Related Materials*, V. 12, N. 3-7, P. 577-582, 2003

Elahmadi, M. F.; Bensalah, N.; Gadri, A. Treatment Of Aqueous Wastes Contaminated With Congo Red Dye By Electrochemical Oxidation And Ozonation Processes. *Journal Of Hazardous Materials*, V. 168, N. 2-3, P. 1163-1169, September 2009.

Fisher, V. Gandini, D.; Laufer, S.; Blank, E.; Comninellis, C.; Preparation And Characterization Of Ti/Diamond Electrodes. *Electrochimica Acta*, V. 44, N. 2-3, P. 521-524, 1998.

Fóti, G.; Gandini, D.; Comninellis, Ch. *Current Topics In Electrochemistry*, V 5, P71, 1997.

Fryda, M. Herrmann, D.; Schafer, L.; Klages, CP.; Perret, A.; Haenni, W.; Comninellis, C.; Gandini, D. Properties Of Diamond Electrodes For Wastewater Treatment. *New Diamond And Frontier Carbon Technology*, V. 9, N. 3, P. 229-240, 1999.

Haishen Kong, Haiyan Lu, Wenli Zhang, Haibo Lin and Weimin Huang Performance characterization of Ti substrate lead dioxide electrode with different solid solution interlayers. *Journal of Materials Science*, 2012.

Halling-Sorensen, B.; Nielsen, S. N.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten-Lutzhof, H. C.; Jorgensen, S. E. Occurrence, Fate And Effects Of Pharmaceutical Substances In The Environment: A Review. *Chemosphere*, V. 36, N. 2, P. 357-393, 1998.

Hamza, M.; Abdelhedi, R.; Brillas, E.; Sirés, I. Comparative Electrochemical Degradation Of The Triphenylmethane Dye Methyl Violet With Borondoped Diamond And Pt Anodes. Journal Of Electroanalytical Chemistry, V. 627, N. 1-2, P. 41-50, March 2009.

Hill, R, J; The Crystal Structures Of Lead Dioxides From The Positive Plate Of The Lead/Acid Battery; Mat Res Bull, V 17, p 769, 1982.

[Http://Www.Biodieselbr.Com/Biodiesel/Glicerina/Biodiesel-Glicerina.Htm](http://Www.Biodieselbr.Com/Biodiesel/Glicerina/Biodiesel-Glicerina.Htm)

[Http://Www.Biotecnologia.Com.Br/Revista/Bio37/Glicerol.Pdf](http://Www.Biotecnologia.Com.Br/Revista/Bio37/Glicerol.Pdf)

[Http://Www.Ibge.Gov.Br/Home/Presidencia/Noticias/Noticia_Visualiza.Php?Id_Noticia=1866&Id_Pagina=1](http://Www.Ibge.Gov.Br/Home/Presidencia/Noticias/Noticia_Visualiza.Php?Id_Noticia=1866&Id_Pagina=1)

[Http://Www.Sabesp.Com.Br/Calandraweb/Calandraredirect/?Temp=2&Temp2=3&Proj=Sabesp&Pub=T&Nome=Uso_Racional_Agua_Generico&Db=&Docid=DAE20C6250A162698325711B00508A40](http://Www.Sabesp.Com.Br/Calandraweb/Calandraredirect/?Temp=2&Temp2=3&Proj=Sabesp&Pub=T&Nome=Uso_Racional_Agua_Generico&Db=&Docid=DAE20C6250A162698325711B00508A40)

Hyde, M.; Jacobs, R. M. J.; Compton R. G. J. Phys. Chem. B, V-108, p-6381-6385, 2004.

I. Sirés , C.T.J. Low, C. Ponce-de-León , F.C. Walsh. The deposition of nanostructured b-PbO₂ coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants. Electrochemistry Communications V-12, p 70–74, 2010.

Iniesta, J; Michaud, P.A; Panizza M; Cerisola G; Aldaz A; Comninellis, C; Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode, Electrochimica Acta, V-46, p-3573–3578, 2001.

Irikura, K. Preparação E Caracterização De Filmes De Pbo2 Sobre Diferentes Substratos E Mno2 Sobre Fibra De Carbono Para Aplicação No Tratamento Eletroquímico De Efluentes

Simulados. São Carlos: 2008, 81 P. Dissertação (Mestrado Em Físico-Química) – Universidade Federal De São Carlos.

Kim, K. H.; Park, C. G.; J. Electrochem. Soc., V- 138, p- 2408, 1991.

Lanza, M, R, V.; Bertazzoli, R. Removal of Zn (II) from chlorine medium using a porous electrode: current penetration within the cathode. Journal applied Electrochemistry. V 30 p61, 2000.

Laurindo E, A.; Bocchi, N and Rocha-Filho R, C. Production And Characterization Of Ti/PbO₂ Electrodes By A Thermal-Electrochemical Method. Journal Of The Brazilian Chemical Society. V 11, N°4, 2000.

Marcinik, L, L.; Dissertação De Mestrado, Catalisadores Heterogeneous Acidos Ineditos Para A Produção De Ésteres Metílicos E Etílicos De Óleos Vegetais, Unicamp, Campinas, 2007.

Martin, H, B.; Argoitia, A.; Landau, U.; Anderson A, B.; Angus, J.; Hydrogen And Oxygen Evolution On Boron-Doped Diamond Electrodes. Journal Electrochemical Society, V. 143, N. 6, P. L133-L136, 1996.

Martínez-Huitle, C, A.; Ferro, S.; And De Battisti, A. Electrochemical Incineration Of Oxalic Acid: Reactivity And Engineering Parameters. Journal Of Applied Electrochemistry. V 35, p-1087–1093, 2005.

Martínez-Huitle, C.A.; Brillas, E. Decontamination Of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes By Electrochemical Methods: A General Review. Applied Catalysis B: Environmental, V. 87, P. 105-145, September 2009.

Mohn, W, W; Martin, V, J, J, E; Yu, Z, T; Biochemistry And Ecology Of Resin Acid Biodegradation In Pulp And Paper Mill Effluent Treatment Systems; Water Sci Tech. V40, 273, 1999.

Monahov, B.; Pavlov, D.; Petrov, D. Influence Of Ag As Alloy Additive On The Oxygen Evolution Reaction On Pb/PbO₂ Electrode. *Journal Of Power Sources*. V 85, P 59–62, 2000.

Muna, G. W.; Tasheva, N.; Swain, G. M. Electro-Oxidation And Amperometric Detection Of Chlorinated Phenols At Boron-Doped Diamond Electrodes: A Comparison Of Microcrystalline And Nanocrystalline Thin Films. *Environmental Science Technology*, V. 38, N. 13, P. 3674-3682, 2004.

P. Tissot, M. Fragniere. Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three- dimensional electrode *Journal Of Applied Electrochemistry* V 24 p 509-512, 1994

Panizza, M Cerisola, G. Influence Of Anode Material On The Electrochemical Oxidation Of 2-Naphtol. Part 1. Cyclic Voltametry And Potential Step Experiments. *Electrochimica Acta*, V. 48, N. 23, P. 3491-3497, 2003.

Panizza, M.; Cerisola, G. Electrocatalytic Materials For The Electrochemical Oxidation Of Synthetic Dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 75, N. 1-2, P. 95- 101, August 2007.

Pascoe, D.; Karntanut, W.; Muller, C. T. Do Pharmaceuticals Affect Freshwater Invertebrates. A Study With The Cnidarian Hydra Vulgaris. *Chemosphere*, V. 51, N. 6, 521-528, 2003.

Pavlov, D.; Monahov, B. J. *Electrochem. Soc.*, V-145, p 70-74, 1998.

Perret, A. Haenni, W.; Skinner, N.; Tang, X.-M.; Gandini, D.; Comninellis, C.; Correa, B.; Foti, G. Electrochemical Behavior Of Synthetic Diamond Thin Film Electrodes. *Diamond And Related Materials*, V. 8, N. 2-5, P. 820-823, 1999.

Peters, R. H.; *Textile Chemistry*; Vol. 3; Elsevier; Amsterdam, 1975.

Petersson I; Ahlberg E; Berghult B. Parameters influencing the ratio between electrochemically formed α - and β -PbO. *Journal of Power Sources*. v 76, p 98–105 1998.

Pleskov, Y. V. *Electrochemistry Of Diamond: A Review*. *Russian Journal Of Electrochemistry*, V. 38, N. 12, P. 1275-1291, 2002.

Pleskov, Yu.V.; Krotova, M.D.; Evstefeeva, Yu.E.; Varnin, V.P.; Teremetskaya, I.G.; Polyakov, V.I. Synthetic semiconductor diamond electrodes: Comparison of electrochemical behavior of the growth and nucleation surfaces of thin polycrystalline films *Elektrokhimiya*, v 37, n 11, p 1299-1306, 2001

Pletcher, D; Whyte, I; Walsh F. C. *Journal Of Applied Electrochemistry Reticulated Vitreous Carbon Cathodes For Metal Ion. Removal From Process Streams Part I: Mass Transport Studies* V 21 P-659-666, 1991.

Pohl, J, P; Ricket, H; In *Electrodes Of Conductive Metallic Oxides*, Trasatti, S, Ed, Elsevier: Amsterdam, Cap. 4, 1981.

Polcaro, A. M.; Mascia, M.; Palmas, S.; Vacca, A.; *Electrochemical Degradation Of Diuron And Dichloroaniline At BDD Electrode*. *Electrochimica Acta*, V. 49, N. 4, P. 649-656, 2003.

Quiroz, M, A.; Reyna, S.; Martínez-Huitle, C, A.; Ferro, S.; De Battisti, A.; *Electrocatalytic Oxidation Of P-Nitrophenol From Aqueous Solutions At Pb/PbO₂ Anodes*. *Applied Catalysis B: Environmental*. V 59. P 259–266, 2005.

Rajesswar, K. and Ibanez, J. G., *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Pollutant Treatment*, San Diego, Academic Press, 1997.

Recio, F.J, Herrasti Gonzalez, P., Sires, I., Kulak, A.N., Bavykin, D.V., Ponce de Leon, C. and Walsh, F.C. The preparation of PbO₂ coatings on reticulated vitreous carbon for the electro-oxidation of organic pollutants. *Electrochimica Acta*, V 56, (14), p 5158-5165 2011.

Robert M.H; Jorge, A. F; Gatamorta, F; Silva R, R; Thixoinfiltration: a new approach to produce cellular and other low density metallic materials. *Journal achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, V 40, p 180-187 , 2010.

Rocha, R, S.; Camargo, L, M.; Lanza, M, R, V.; Bertazzoli, R. *Electrocatal.* V 2 P273–278, 2011.

Rocha, R, S.; Camargo, L, M.; Lanza, M, R, V.; Bertazzoli, R.; *Electrocatalysis*, V 1, P224–229, 2010.

Rossi D. M.; Da Costa, J, B.; De Souza, E, A.; Peralba M, Do C, R.; Ayub, M, A, Z Bioconversion Of Residual Glycerol From Biodiesel Synthesis Into 1,3-Propanediol And Ethanol By Isolated Bacteria From Environmental Consortia. *Renewable Energy*. V. 39, N. 1, P. 223-27. Mar. 2012

Rüetschi. P.; Ockermann, J, B, E Amlie.; *R. J. Electrochem. Soc.* 107, p 325,1960.

Rychen, P.; Haenni, W.; Pupunat, L. Water Treatment Without Chemistry. *Chimia*, V. 57, N. 10, P. 655-658, 2003.

Santana, M, H, P.; *Produção Eletroquímica De Ozônio: Investigação De Aspectos Fundamentais E Práticos.* Tese, Área: Química. Ribeirão Preto, Sp, 2005.

Simond, O.; Schaller, V.; Comminellis, Ch. *Electrochim. Acta*, 42, 2009.

Sires, I.; Low, C, T, J.; Ponce De Leon, C.; E Walsh, F, C. The Deposition Of Nanostructured β -PbO₂ Coatings From Aqueous Methanesulfonic Acid For The Electrochemical Oxidation Of Organic Pollutants. Elsevier. V 12, P 70-74, 2010.

Skoog, D, A. Princípios instrumentais de análises. Thomson Brooks/Cole 6º edição 2007.

Souza, C, E; Machado, S, A, S; Mazo, L, H; Avaca, L, Oxidação eletroquímica do cromo (III) sobre Pb/PbO₂. Química Nova, V 16, p 426, 1993.

T. Doherty, J. G. Sunderland, E. P. L. Roberts, D.J. Pickett, *ibid*, **41**, 519, 1996.

Tanaka, S; Nakata, Y; Kimura, T; Yustiawati; Kawasaki, M.; Kuramitz, H Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes, Journal of Applied Electrochemistry, V 32 (2) , p- 197–201, 2002.

Trasatti, S.. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. Electrochimica Acta. V 45, p2377-2385, 2000.

Tröster, I. Electrochemical Advanced Oxidation Process For Water Treatment Using Diachem® Electrodes. Diamond And Related Materials, V. 11, N. 3-6, P. 640-645, 2002.

Velichenko, A, B.; Amadelli, R.; Benedetti, A.; Girenko, D,V.; Kovalyov, S,V.; E Danilov, F. I. Electrosynthesis And Physicochemical Properties Of PbO₂ Films. Journal Of The Electrochemical Society. V 149, P445-449, 2002.

Venkataraman, K.; The Chemistry Of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes; Academic Press; New York, Vol. III (1970), Vol. VII (1974).

Www.Psiqweb.Med.Br

Xu, J.; Granger, M, C.; Chen, Q.; Strojek, J, W.; Lister, T, E.; and Swain, G, M. Boron-Doped Diamond Thin-Film Electrodes. *Analytical Chemistry*, V. 69, N. 4, P. 591-597, 1997.

Yamamoto, Y.; Matsuoka, M.; Kimoto, M.; Uemura, M.; And Iwakura, C. Potentiodynamic Reactivation Of A Passivated Lead Negative Electrode In Sulphuric Acid Solution. *Electrochimica Acta*. V 41, N^o. 3. P 439-444, 1996.

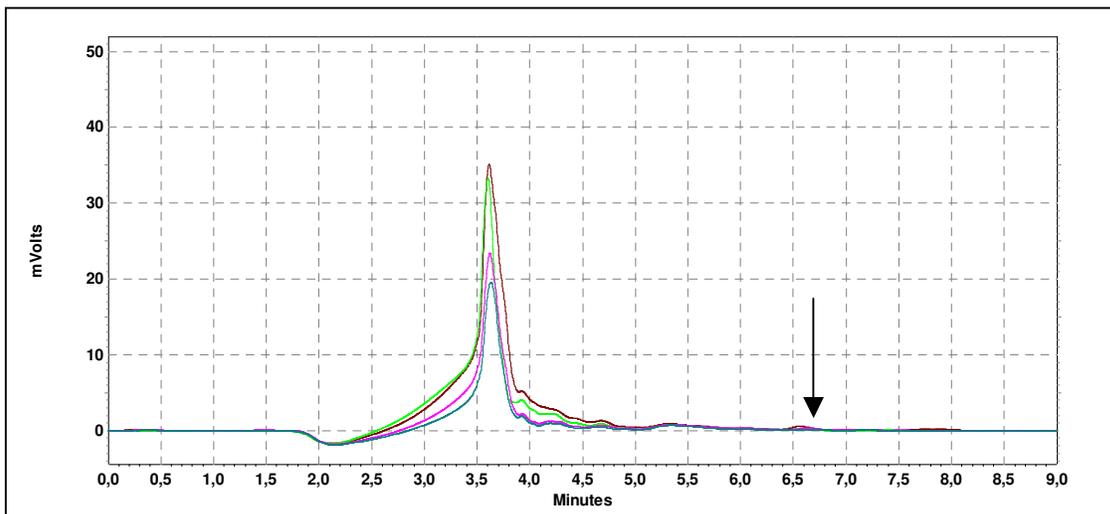
Yoshimura, M.; Honda, K.; Uchikado, R.; Einaga.; Tata N, Rao.; Tryk, D, A. Factors Controlling The Electrochemical Potential Window For Diamond Electrodes In Non-Aqueous Electrolytes. *Diamond And Related Materials*, V. 11, N. 1, P. 67-74, 2002.

Zheng, Y.; Su, W.; Chen, S, Wu, X.; Chen, X. Ti/SnO₂-Sb₂O₅-RuO₂/α-PbO₂/β-PbO₂ Electrodes For Pollutants Degradation. *Chemical Engineering Journal*. V 174, N^o1, P 304-309, 2011.

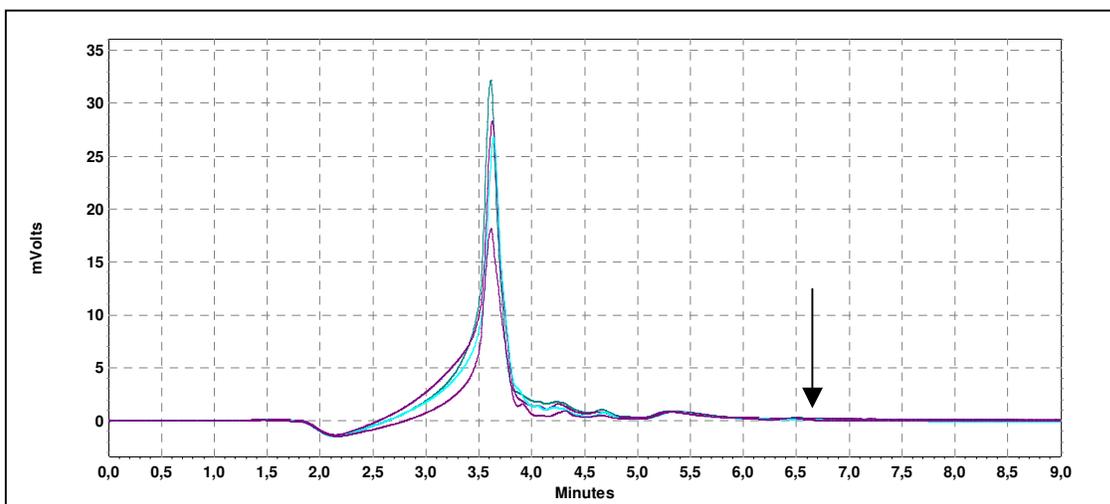
Zourab, S.; Galwa, N, A.; Zaggout, F, R.; Al-Asqalany, M, Y.; And Khdear, N.; Electrochemical Degradation Of Herbicidal And Pure 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid On Pb/PbO₂ Modified Electrodes. *Journal Of Dispersion Science And Technology*, V. 30. P712–719, 2009.

7. Apêndice

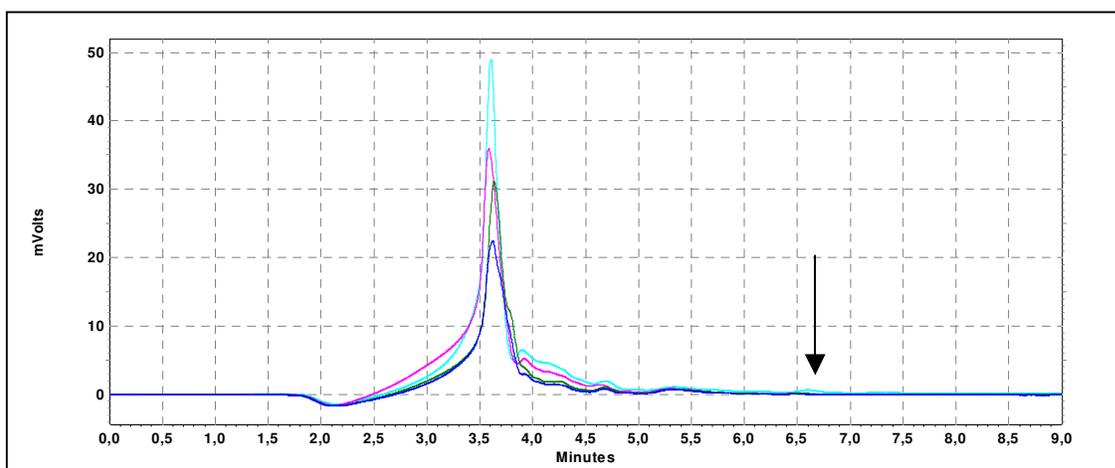
A – Cromatogramas do decaimento do diazepam via CLAE



Cromatograma do decaimento do diazepam utilizando o eletrodo 8 poros por centímetro linear



Cromatograma do decaimento do diazepam utilizando o eletrodo 6 poros por centímetro linear



Cromatograma do decaimento do diazepam utilizando o eletrodo 4 poros por centímetro linear

As figuras acima mostram os resultados a partir de 3 h de degradação utilizando os eletrodos esponja no reator. Como pode ser visto há um pico no tempo de retenção de 3,6 minutos relacionado a subprodutos formados na decomposição do diazepam sendo que o tempo de retenção do diazepam esta em 6,65 minutos.

B – Potenciais dos ensaios aplicando correntes de 75 e 125 mA.cm⁻²

Potencial resultante da aplicação de 75 mA.cm⁻² na degradação do diazepam no reator utilizando esponjas com diferentes porosidades

Vazão (L .h ⁻¹)	Potencial resultante (V)
50	2,79
100	2,72

Potencial resultante da aplicação de 125 mA.cm⁻² na degradação do diazepam no reator utilizando esponjas com diferentes porosidades

Vazão (L .h ⁻¹)	Potencial resultante (V)
50	3,31
100	3,6