



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Ciências Exactas

Preparação e caracterização de ânodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x e sua aplicação na degradação de compostos farmacêuticos

Dália Sofia Chasqueira dos Santos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Química Industrial

(2º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor Lurdes Ciríaco

Covilhã, Junho de 2011

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no decorrer de uma Bolsa de Investigação, BI/UMTP/ 2010, pela qual quero agradecer à Fundação para a Ciência e a Tecnologia. Quero também agradecer à Universidade da Beira Interior, à Unidade de Materiais Têxteis e Papeleiros, ao Centro de Óptica e ao Departamento de Química por terem disponibilizado as condições necessárias ao desenvolvimento do trabalho experimental.

À minha orientadora, a Professora Doutora Lurdes Ciríaco, por tudo o que me transmitiu, pela disponibilidade, apoio, dedicação e principalmente por toda a orientação.

À Professora Doutora Ana Carreira Lopes, por todos os conhecimentos que me transmitiu, ajuda e amizade.

À Professora Doutora M^a José Pacheco, por toda a disponibilidade, auxílio e amizade.

Às três, por todos os lanches e todos os bons momentos que passei no laboratório de Electroquímica Ambiental.

Às minhas colegas e amigas, Nicole, Débora e Andreia por todos os bons momentos passados em conjunto. Particularmente à Nicole mais uma vez agradeço por todo o companheirismo, amizade, convivência, e sorrisos partilhados nestes longos anos; à Débora reconheço que o contacto deste último ano foi muito bom, foi interessante aprender a conviver contigo.

A todos os meus restantes amigos, que de alguma forma me ajudaram e apoiaram.

Ao meu namorado, Alexandre Spranger, por todo o apoio, mesmo nos momentos em que até eu deixei de acreditar, pelo amor, carinho e honestidade.

À família Spranger Gomes, por toda a ajuda, apoio e amizade que recebi e continuo a receber.

Por fim, mas o mais importante de todos os agradecimentos, à minha mãe, aos meus avós e à minha restante família por me ajudarem a ser a pessoa que sou hoje. A vós, o meu mais sincero bem-hajam, sem o vosso apoio não teria sido possível esta longa maratona.

A todos,

Bem - hajam.

Resumo

Este trabalho tem como principal objectivo preparar e caracterizar ânodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x e estudar a sua aplicação na degradação de compostos orgânicos persistentes, bem como comparar estes resultados com os resultados obtidos com o ânodo comercial de BDD.

Foram preparados dois ânodos, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4) e Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16). Na preparação destes, o substrato (titânio) foi platinizado de modo a otimizar o tempo de vida útil, após este passo foram feitas electrodeposições de estanho e antimónio, alternadamente, e por fim, uma etapa de calcinação, para formação dos respectivos óxidos. A preparação destes ânodos é muito semelhante com excepção do número de camadas depositadas alternadamente de cada metal, que num eléctrodo é de 4 e noutro de 16. Foi efectuada a caracterização estrutural, morfológica, química e electroquímica do eléctrodo, recorrendo a várias técnicas, como difracção de raios X, microscopia electrónica de varrimento, espectroscopia de dispersão de energias e voltametria cíclica.

Numa segunda fase, realizou-se o estudo da aplicabilidade destes eléctrodos, como ânodos, na electrodegradação de fármacos comuns, como o Naproxeno, Diclofenac, Ibuprofeno, Ácido Clofibrico e Amoxicilina, usando-se soluções aquosas do fármaco 100 ppm e tendo como electrólito suporte o Na₂SO₄ 5 g L⁻¹. Este estudo foi efectuado a três densidades de corrente diferentes 10, 20 e 30 mA cm⁻².

Todos os ensaios de electrodegradação foram monitorizados através de determinações da Carência Química de Oxigénio e do Carbono Orgânico Total e por Espectrofotometria de UltraVioleta/Vísivel.

Em relação aos materiais de eléctrodo, na maioria das situações, o ânodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) é o que apresenta melhores resultados entre os dois ânodos de óxidos, além de que a energia consumida na preparação do ânodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16) é significativamente superior à do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4). Tendo em conta os três materiais de eléctrodo, o ânodo de BDD comercial é o que apresenta melhores remoções de CQO, TOC e Abs, mas é o material mais dispendioso. Os ânodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x são muito mais económicos sendo por isso fundamental estudar formas de melhorar a sua eficiência na degradação de poluentes.

Relativamente a resultados obtidos em trabalhos anteriores, com ânodos de SnO₂-Sb₂O_x é importante dizer que a platinização prévia do substrato antes da electrodeposição dos metais aumentou bastante o tempo de vida dos eléctrodos.

Palavras-chave

Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x; BDD; oxidação anódica; Naproxeno; Diclofenac; Ibuprofeno; Ácido Clofibrico e Amoxicilina.

Abstract

The purpose of this work is to prepare and characterize Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x anodes and to study their application in the degradation of persistent organic compounds, as well as compare these results with those obtained with the commercial BDD anode.

Two types of anodes, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4) and Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16), were prepared. In their preparation, the substrate (titanium) was platinized, to optimize its lifetime, prior to the tin and antimony alternate electrodepositions. The last step was the calcination stage, for the formation of the respective oxides. The preparation of these anodes is very similar, with the exception of the number of layers deposited alternatively on each metal that were, respectively, 4 and 16. The structural, morphological, chemical and electrochemical characterizations of the electrode were done, using various techniques, namely X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy and cyclic voltammetry.

In a second part, the study of the applicability of these electrodes, as anodes, in the electrodegradation of common drugs was performed. Drugs used were Naproxen, Diclofenac, Ibuprofen, Clofibric Acid and Amoxicillin, in aqueous solution with 100 ppm concentration and having Na₂SO₄ 5 g L⁻¹ as the electrolyte support. This study was done at three different current densities, 10, 20 and 30 mA cm⁻².

All electrodegradation assays were monitored by the COD and TOC determinations and by spectrophotometry of ultraviolet / visible.

Among the prepared oxide materials, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) presents the best results in the rate of degradation of the organic compounds. Besides that, the energy consumption in the preparation of this electrode is substantially lower than that of Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16) electrode. However, when the three electrode materials are compared, the commercial BDD anode is the one that presents the best removals for COD, TOC and Abs., but it is also the most expensive material. Since Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x anodes are cheaper and proved to have a good performance in the degradation of organic pollutants, it is necessary to pursue this study in order to improve their efficiency in pollution abatement.

Regarding lifetime, it is important to refer that the previous platinization of the substrate, prior to the electrodeposition of the metals, increased greatly the mechanical and electrochemical stabilities of the electrodes, when compared to that of SnO₂-Sb₂O_x anodes.

Keywords

Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x; BDD, anodic oxidation; Naproxen; Diclofenac; Ibuprofen; Clofibric Acid; Amoxicillin.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	V
Abstract.....	VII
Capítulo 1 - Introdução	5
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	6
2.1. Compostos farmacêuticos	6
2.1.1 Contaminação do meio ambiente por fármacos	6
2.1.2 Consequências no meio ambiente e na saúde pública	8
2.2 Tratamentos utilizados na degradação de compostos farmacêuticos	9
2.2.1 Tratamentos Físicos.....	10
2.2.2 Tratamentos Biológicos.....	10
2.2.3 Tratamentos Químicos.....	11
2.2.3.1 Incineração.....	12
2.2.3.2 Processos Oxidativos Avançados.....	12
2.2.3.3 Tratamento electroquímico	13
2.3 Materiais de Eléctrodo	13
2.3.1 Eléctrodos de Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O _x	15
2.3.2 Eléctrodo de BDD	16
2.4 Oxidação electroquímica de compostos orgânicos	17
2.5 Modelo matemático de variação da CQO	20
Capítulo 3 - Materiais e métodos.....	22
3.1 Preparação do eléctrodo Ti/Pt/SnO ₂ -Sb ₂ O _x (4)	22
3.1.1 Reagentes	22
3.1.2 Procedimento	22
3.2 Preparação do eléctrodo Ti/Pt/SnO ₂ -Sb ₂ O _x (16)	23
3.2.1 Reagentes.....	23

3.2.2 Procedimento	23
3.3 Caracterização morfológica, estrutural e química dos eléctrodos	24
3.3.1 Difracção de Raios X (DRX)	24
3.3.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV).....	24
3.4 Ensaio de degradação	26
3.4.1 Compostos farmacêuticos	26
3.4.2 Condições experimentais.....	30
3.4.3 Montagem experimental	31
3.4.4 Monitorização dos ensaios	31
Capítulo 4 - Caracterização estrutural, morfológica, química e electroquímica dos eléctrodos	34
4.1 Eléctrodo Ti/Pt/SnO ₂ -Sb ₂ O _x (4)	34
4.1.1 Caracterização estrutural.....	34
4.1.2 Caracterização morfológica do eléctrodo	38
4.1.3 Caracterização química do eléctrodo.....	41
4.1.4 Caracterização electroquímica do sistema eléctrodo/solução	43
4.2 Eléctrodo Ti/Pt/SnO ₂ -Sb ₂ O _x (16).....	45
4.2.1 Caracterização estrutural.....	45
4.2.2 Caracterização morfológica do eléctrodo.....	47
4.2.3 Caracterização química do eléctrodo.....	48
4.2.4 Caracterização electroquímica do sistema eléctrodo/solução	49
4.3 - Caracterização electroquímica do sistema BDD/solução	51
Capítulo 5 - Ensaio de electrodegradação.....	53
5.1 Ensaio de electrodegradação com o eléctrodo Ti/Pt/SnO ₂ -Sb ₂ O _x (4).....	53
5.1.1 Naproxeno	53
5.1.2 Diclofenac.....	56
5.1.3 Amoxicilina	58
5.1.4 Ibuprofen.....	61

5.1.5	Ácido Clofíbrico	64
5.2	Ensaio de electrodegradação com o eléctrodo Ti/Pt/SnO ₂ -Sb ₂ O _x (16)	66
5.2.1	Naproxeno	67
5.2.2	Diclofenac.....	69
5.2.3	Amoxicilina	71
5.2.4	Ibuprofen.....	73
5.2.5	Ácido Clofíbrico	76
5.3	Ensaio de electrodegradação com o eléctrodo BDD	78
5.3.1	Naproxeno	78
5.3.2	Diclofenac.....	81
5.3.3	Amoxicilina	83
5.3.4	Ibuprofen.....	85
5.3.5	Ácido Clofíbrico	88
Capítulo 6	- Conclusões	91
Bibliografia	94
Anexo	97

Capítulo 1 - Introdução

Ao longo dos últimos anos, os compostos farmacêuticos têm sido considerados como um problema ambiental emergente, devido à sua acumulação e persistência no ecossistema aquático (Kassinis et al, 2009).

Um grande número de fármacos tem sido detectado em águas superficiais e águas potáveis em todo o mundo, o que indica uma remoção ineficiente nos sistemas de tratamento. Devido ao aumento da preocupação sobre os potenciais efeitos adversos dos medicamentos no meio ambiente aquático estudam-se diferentes opções de tratamento, sendo a ozonização e os processos de oxidação avançada dos mais promissores para a degradação eficiente de produtos farmacêuticos na água potável e águas residuais (Ikehata et al, 2006).

Os processos de degradação electroquímica de poluentes têm mostrado ser promissores, tendo sido nos últimos anos, desenvolvidos inúmeros estudos com vários materiais de ânodo. O material de ânodo é de maior importância na oxidação electroquímica, pelo que, a preparação e caracterização de novos materiais que apresentem maior eficiência, durabilidade e que sejam economicamente viáveis se tornou numa prioridade (Freire et al, 2000). Nesse âmbito, desenvolveu-se o presente trabalho, que incide na preparação e caracterização de eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x e na sua aplicabilidade na degradação de compostos farmacêuticos, sendo também importante comparar os resultados obtidos com o ânodo comercial de diamante dopado com boro, visto este ser um dos melhores materiais de ânodo conhecidos.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1. Compostos farmacêuticos

Os fármacos constituem um vasto grupo de compostos medicinais extensivamente usados na medicina humana e veterinária, constituindo uma classe de poluentes ambientais de crescente preocupação. Podem ser de origem natural ou sintética e são produzidos para desempenhar uma função específica e serem persistentes (Morley, 2009).

Apesar de serem usados na medicina uma vasta gama de fármacos, apenas alguns são considerados de importância ambiental devido aos seus elevados consumos, toxicidade e persistência do meio ambiente. Estes estão referidos na figura 2.1 (Morley, 2009).

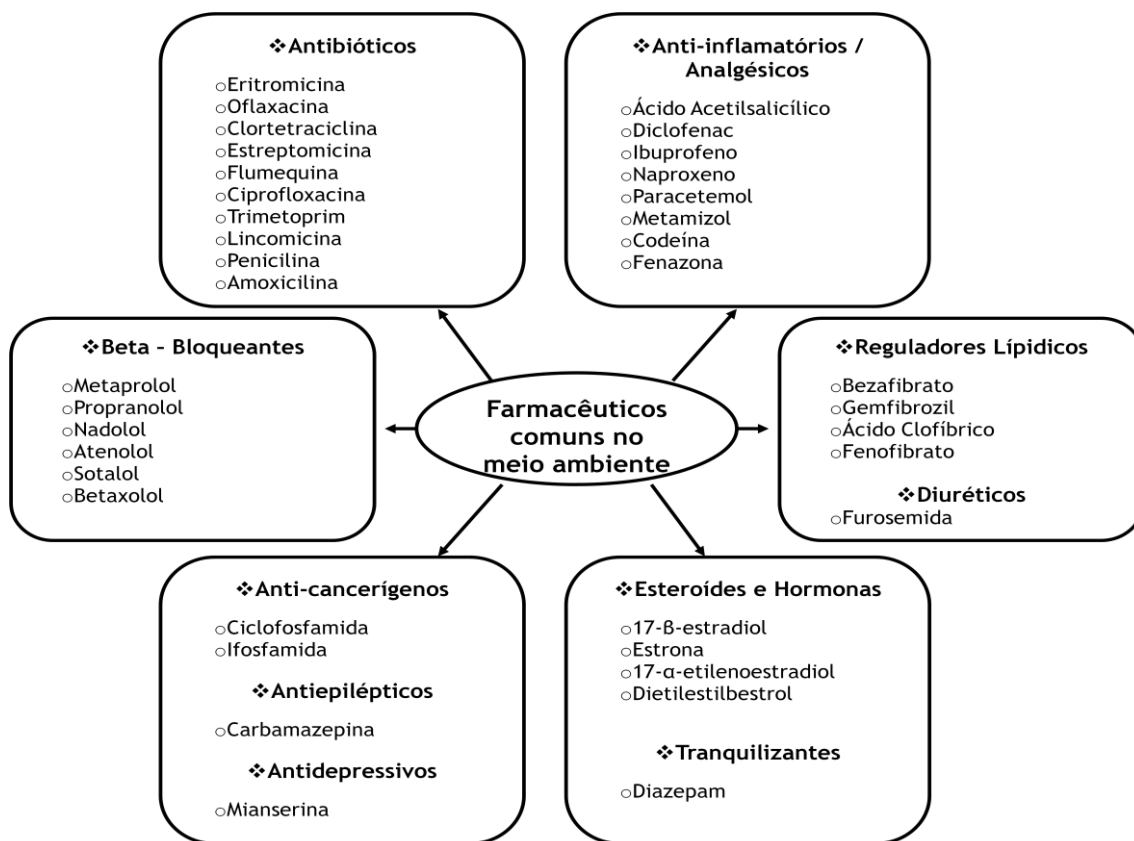


Figura 2.1- Farmacêuticos mais comuns no meio ambiente (Adaptado de Nikolaou et al, 2007).

2.1.1 Contaminação do meio ambiente por fármacos

Heberer (2002), reforça a ideia de que os compostos farmacêuticos utilizados na medicina humana não são completamente absorvidos pelo corpo humano, sendo muitas das vezes

excretados, apenas ligeiramente transformados ou sem sofrerem qualquer tipo de transformação, sendo o seu percurso esquematizado na figura 2.2. Os compostos farmacêuticos que não são removidos nas ETAR's, acabam então por ser descarregados juntamente com os efluentes tratados, contaminando rios, estuários, lagos e também, águas subterrâneas e águas para consumo. Ao serem removidos nas ETAR's, estes compostos podem ser transferidos para as lamas que são aplicadas na agricultura, podendo contaminar o solo, escoar os seus lixiviados para as águas superficiais, bem como poderá ocorrer a sua infiltração, pondo em risco a qualidade das águas subterrâneas (Fent et al., 2006). Da mesma forma, os fármacos utilizados na medicina veterinária podem entrar no meio hídrico através da aplicação de estrume em campos agrícolas. Outra via da contaminação é pela utilização directa de compostos farmacêuticos na aquicultura.

Os efluentes industriais da indústria farmacêutica, se o tratamento não for eficaz, vão conter quer precursores dos produtos finais quer excedentes dos mesmos, provenientes das linhas de produção, assim como produtos farmacêuticos retirados do mercado por serem substituídos ou por atingirem o prazo de validade (Kümmerer, 2009).

Assim, a presença dos fármacos residuais pode contaminar o ambiente aquático, ou mesmo a água potável, caso não sejam naturalmente biodegradados, fotodegradados ou removidos eficientemente nas Estações de Tratamento de Águas Residuais, (ETAR's) (Bila e Dezotti, 2003; Zhou et al, 2009 e Melo et al, 2009).

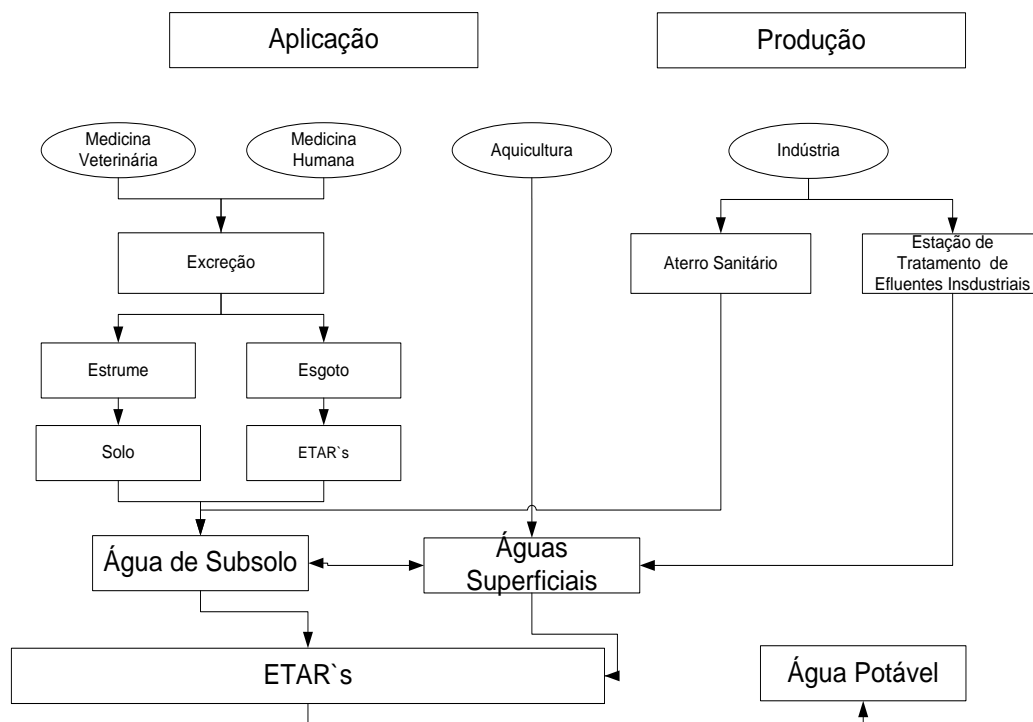


Figura 2.2 - Possíveis rotas dos compostos farmacêuticos (Adaptado de Bila e Dezotti et al, 2003).

2.1.2 Consequências no meio ambiente e na saúde pública

O comportamento e destino dos fármacos e seus metabolitos no ambiente aquático ainda não são bem conhecidos. A baixa volatilidade destes compostos indica que a sua distribuição no meio ambiente acontecerá principalmente por meio de transporte aquoso, mas também através da cadeia alimentar e dispersão (Tambosi, 2008).

A ocorrência frequente de produtos farmacêuticos no ambiente aquático, bem como na água potável, levantou preocupações com o seu potencial impacto na saúde pública e ambiental. Alguns dos efeitos adversos causados pela poluição farmacêutica incluem toxicidade aquática, desenvolvimento da resistência nas bactérias patogênicas, genotoxicidade e desregulação endócrina.

A presença de vestígios de produtos farmacêuticos e outros compostos xenobióticos na água potável é outro problema de saúde pública, uma vez que pouco se sabe sobre os potenciais efeitos crônicos de saúde associados com a ingestão a longo prazo das misturas destes compostos através da água potável. Assim, a remoção eficaz de compostos farmacêuticos é uma questão emergente na ciência ambiental, juntamente com outros poluentes prioritários (Ikehata et al, 2006).

Os riscos associados à contaminação farmacêutica do ambiente aquático têm-se tornado um assunto de grande preocupação para os cientistas e engenheiros ambientais, bem como entre o cidadão comum. Existem algumas classes de medicamentos que apresentem efeitos inequívocos sobre os organismos aquáticos, incluindo microrganismos, fitoplâncton, plantas, crustáceos, peixes e insectos, bem como sobre os microrganismos do solo e, possivelmente, os seres humanos.

Essas classes farmacêuticas incluem:

- Citostáticos, imunossupressores e alguns antibióticos genotóxicos por causa das suas evidentes propriedades citotóxicas, cancerígenas e mutagênicas;
- Antibióticos de uso humano e veterinário por causa da sua toxicidade pronunciada e do desenvolvimento de resistência a antibióticos para bactérias ambientais, incluindo patogênicos humanos;
- Hormonas naturais e sintéticas devido à sua alta eficiência e ao potencial para causar desregulação endócrina;
- Compostos halogenados, tais como meios de contraste (Raios-X), por causa da sua resistência à biodegradação e persistência no ambiente e na cadeia alimentar.

Além disto, a presença de outros tipos de medicamentos, como analgésicos e anticonvulsivantes, na água potável é um problema de saúde pública actual. Embora as concentrações encontradas na água de consumo sejam em geral muito baixas, é evidente que

o consumo de água potável é a principal via de exposição humana a produtos farmacêuticos ambientais (Figura 2.2). Uma vez que os efeitos na saúde a longo prazo são ainda desconhecidos, deve ser evitada, com base no princípio da precaução, a contaminação do meio ambiente com produtos farmacêuticos ou metabolitos deles resultantes. Da mesma forma, a exposição a longo prazo que os organismos aquáticos podem sofrer nas águas superficiais pode ter alguns impactos ecológicos ainda desconhecidos (Ikehata et al, 2006).

2.2 Tratamentos utilizados na degradação de compostos farmacêuticos

Comprovado o perigo e a toxicidade dos compostos farmacêuticos para o meio ambiente, torna-se vital desenvolver tecnologias capazes de minimizarem o perigo destes compostos, ou seja, reduzirem a sua toxicidade.

Devido à extrema complexidade e diversidade destes compostos, cada estudo de viabilidade de tratamento deve ser realizado de forma isolada, ou seja, cada estudo deve ser feito sobre cada tipo de efluente, já que não existem procedimentos padronizados que possam ser aplicados no tratamento de um grande número de efluentes. Em função das suas características existem inúmeras alternativas estudadas (Freire et al, 2000). Na figura 2.3, esquematiza-se os tipos de tratamentos possíveis para aplicação aos efluentes que contenham compostos farmacêuticos.

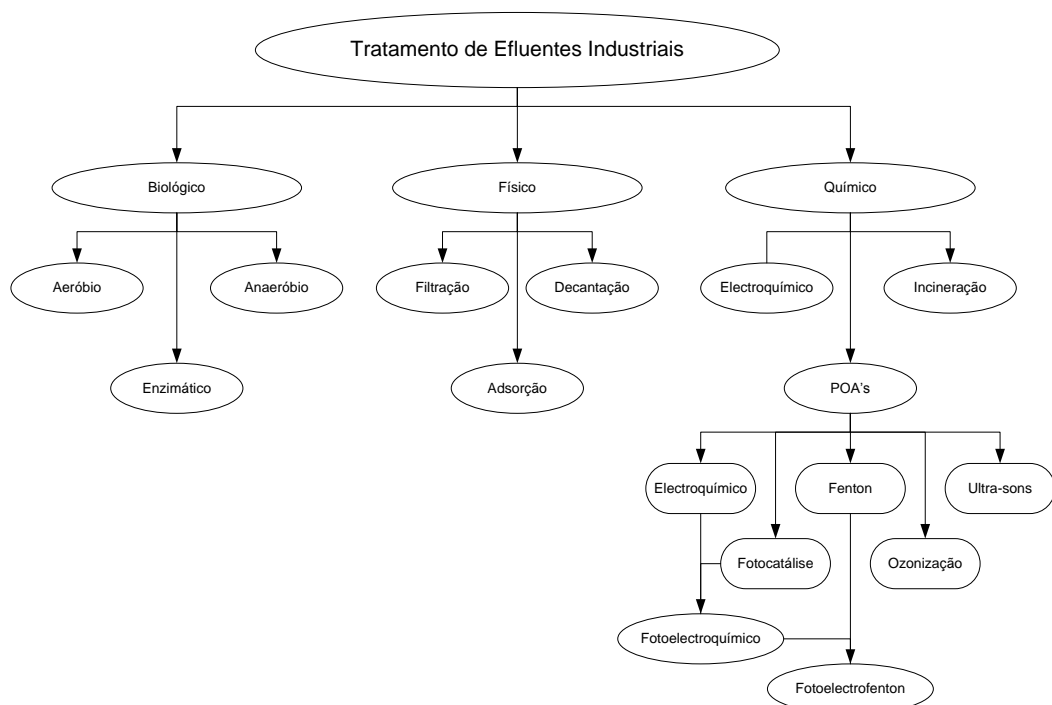


Figura 2.3 - Esquema relativo aos diferentes tipos de tratamento de efluentes industriais (baseado em Freire et al, 2000).

2.2.1 Tratamentos Físicos

Os processos físicos são processos que removem sólidos em suspensão, sedimentável e flutuante (Freire et al, 2000 e Giordano, 2004) e podem ser classificados em processos que efectuam:

- ✓ Separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação, e flotação;
- ✓ Transição de fase: destilação, evaporação e cristalização;
- ✓ Transferência de fase: adsorção e extracção por solventes;
- ✓ Separação molecular: nanofiltração, ultrafiltração, osmose inversa e diálise.

De uma maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes. Contudo, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, sendo apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua a persistir o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efectivamente degradados (Freire et al, 2000).

São também processos físicos, aqueles capazes de remover a matéria orgânica e inorgânica em suspensão coloidal e reduzir ou eliminar a presença de microrganismos, tais como:

- Processos de filtração com areia;
- Processos de filtração com membranas.

A eficácia destes tratamentos mostra-se elevada. No entanto, problemas associados à diminuição de actividade dos adsorventes tornam estes processos pouco viáveis economicamente.

Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui elevada importância num tratamento completo. Neste sentido, a tecnologia de filtração com membranas tem vindo a demonstrar um alto potencial, principalmente no tratamento e reaproveitamento de águas residuais de processos (Freire et al, 2000).

2.2.2 Tratamentos Biológicos

Sem dúvida, os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais utilizados, pois permitem o tratamento de grandes volumes de efluente, e a transformação de alguns compostos orgânicos tóxicos em CO₂ e H₂O, ou CO₂ e CH₄, com custos relativamente baixos.

A capacidade de alguns microrganismos degradarem substâncias orgânicas tóxicas, é um assunto muito estudado.

Os processos biológicos podem ser classificados em aeróbios e anaeróbios, segundo a natureza dos receptores de electrões. Os aeróbios, degradam os compostos tóxicos em CO₂ e H₂O e o

receptor de electrões é o oxigénio molecular, O₂. Os anaeróbios, degradam os orgânicos poluentes a CO₂ e CH₄ e o receptor de electrões não é o oxigénio molecular, mas sim o enxofre ou azoto ou ainda algumas formas de carbono.

A principal aplicação deste processo é a remoção de matéria orgânica presente nos efluentes industriais. A matéria orgânica normalmente é medida na forma de carência química de oxigénio, CQO, carência biológica de oxigénio, CBO, e carbono orgânico total, TOC.

Nos últimos anos, o grande desenvolvimento da microbiologia tem propiciado algumas alternativas que viabilizam o uso dos tratamentos biológicos nos efluentes industriais (Freire et al, 2000 e Giordano, 2004).

Dentro dos processos biológicos, os processos enzimáticos correspondem a uma das mais recentes tecnologias para o tratamento biológico de efluentes. Assim, cabe às enzimas (lignina peroxidase e manganês peroxidase) um papel de destaque, em função da sua capacidade para degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes. Obviamente, a utilização de processos enzimáticos somente será viável economicamente se as enzimas forem immobilizadas num suporte adequado. Estudos recentes mostram uma grande potencialidade dos processos enzimáticos para a degradação de efluentes provenientes da indústria papeleira (Freire et al, 2000).

2.2.3 Tratamentos Químicos

Os tratamentos químicos apresentam grande aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação da água e efluentes (Freire et al, 2000).

São considerados como processos químicos os que utilizam produtos químicos, tais como: agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução e desinfecção em diferentes etapas dos sistemas de tratamento; que através de reacções químicas promovam a remoção dos poluentes ou condicionem a mistura de efluentes a ser tratada aos processos subsequentes (Giordano, 2004).

Os principais processos físico-químicos para tratamento de efluentes líquidos encontram-se listados a seguir:

- Clarificação química;
- Eletrocoagulação;
- Precipitação de fosfatos e outros sais (remoção de nutrientes), pela adição de coagulantes químicos compostos de ferro e ou alumínio;
- Oxidação por ozono;
- Redução do crómio hexavalente;
- Oxidação de cianetos;
- Precipitação de metais tóxicos;
- Troca iónica.

Existem métodos que são bastante questionáveis, como a incineração e a precipitação. Por exemplo, a precipitação, como método físico, provoca uma mudança de fase dos poluentes, não conseguindo eliminá-los, ou seja o problema ambiental persiste (Martins, 2007 e Freire et al, 2000).

2.2.3.1 Incineração

A incineração é um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos. No entanto, a sua utilidade é duvidosa, pois torna-se muito dispendiosa e pode levar à formação de compostos ainda mais tóxicos que os próprios resíduos, tipicamente dioxinas e furanos (Freire et al, 2000).

2.2.3.2 Processos Oxidativos Avançados

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido estudadas nas últimas décadas. Um conjunto de processos mais eficazes, denominados por Processos Oxidativos Avançados (POA), tem servido de alternativa no tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Estes processos são caracterizados pela produção de espécies fortemente oxidantes, como por exemplo, radicais hidroxilo (OH·), capazes de promover rapidamente a degradação de vários poluentes (Freire et al, 2000).

Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo dos tratamentos biológicos. Um estudo de Stockinger et al (1995) demonstra que a existência de um pré-tratamento com ozono num efluente da indústria química conduziu à biodegradabilidade do mesmo e possibilitou a total mineralização de compostos cloro e nitro aromáticos (Pereira, 2008).

Nos POAs, de um modo geral, a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma série de reacções em cadeia, (muitas incluem OH·), iniciadas, por exemplo, pela eliminação de um átomo de hidrogénio do composto poluente alvo pelo radical hidroxilo (Pereira e Freire, 2005).

Vários processos de produção do radical hidroxilo têm sido estudados, utilizando o ozono, reagente de Fenton, ozono/UV, UV/H₂O₂, UV/ultra-sons, electroquímico, ... Estes processos podem ser agrupados da seguinte forma:

- ✓ Processos de oxidação homogéneos: os radicais hidroxilo são produzidos pela reacção de Fenton (H₂O₂/Fe²⁺), por ozono a pH elevado (O₃/OH⁻) ou (O₃/H₂O₂).
- ✓ Fotólise UV homogénea: estes processos empregam a fotólise UV do H₂O₂ e/ou O₃, H₂O₂ + Fe²⁺ (Foto-Fenton) para gerar, em solução homogénea, os radicais hidroxilo.

- ✓ Fotocatálise heterogénea: uma fonte de radiação induz as reacções fotoelectroquímicas na superfície de um fotocatalisador semiconductor (por ex. TiO₂), podendo ocorrer na presença de, por exemplo, H₂O₂.
- ✓ Radiólise: as espécies OH·, H· são produzidas por irradiação da solução a tratar com radiação de elevada energia (raios γ).
- ✓ Oxidação electroquímica: os radicais são produzidos no meio a partir de reagentes formados electroquimicamente (electron-Fenton) ou a partir do solvente aquoso (oxidação anódica da água) (Freire et al, 2000).

Apesar dos POA's serem uma alternativa de tratamento bastante eficaz, a produção de OH· é um processo relativamente caro e apresenta algumas dificuldades na sua implementação em grande escala, tais como a remoção ou imobilização das nanopartículas dos fotocatalisadores, necessidade de fontes de radiação UV, adição constante de reagentes instáveis como o ozono, peróxido, etc. (Pereira e Freire, 2005).

2.2.3.3 Tratamento electroquímico

A electroquímica pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos. A tecnologia electrolítica é capaz de oxidar ou reduzir iões metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Nestes processos o electrão é o principal reagente, evitando assim o uso de outros compostos químicos, além do electrólito, que possam ser ainda mais tóxicos.

O tratamento electroquímico torna-se, assim, um processo com grandes vantagens ambientais para além de, não necessitar de grandes infra-estruturas para ser instalado, ser de fácil controlo, ou seja, todas as variáveis do processo podem ser facilmente controladas, e principalmente, ter custos operacionais reduzidos (Jüttner et al, 2000). Este processo depende de vários factores, em particular da natureza do material de eléctrodo, que influencia fortemente a selectividade e a eficiência do processo além da viabilidade económica (Panizza e Cerisola, 2005).

2.3 Materiais de Eléctrodo

Os materiais de eléctrodo são claramente um dos parâmetros mais importantes na optimização dos processos electroquímicos (Panizza e Cerisola, 2005). Quando se opta por um determinado material de eléctrodo, a opção é feita em função da sua zona de potenciais útil na solução a utilizar. Esta zona de potenciais está limitada por diversos factores, como a estabilidade electroquímica do eléctrodo, a formação de uma camada na sua superfície de uma substância isoladora (passivação), a decomposição do electrólito suporte e a

decomposição do solvente. A durabilidade do eléctrodo nas condições de trabalho, assim como o seu custo, são igualmente parâmetros a ter em conta (Comninellis e Chen, 2010).

Os materiais mais utilizados como eléctrodos são metais, o carbono, óxidos metálicos e polímeros orgânicos condutores. Os metais mais utilizados são a platina, o ouro e a prata. Estes materiais apresentam vantagens como a elevada condutibilidade, reprodutibilidade e simplicidade de construção do eléctrodo. Como principal desvantagem apresentam custos elevados (Martins, 2007). Sendo usados como ânodos, contrariamente a outros metais não nobres, não sofrem dissolução anódica e mesmo quando formam óxidos do metal à superfície são óxidos estáveis e geralmente condutores. A maioria dos outros metais poderá apresentar estabilidade a funcionar como cátodo ou poderá funcionar como ânodo consumível, por exemplo, o ferro (Wilcock e Brewster, 1992).

A fim de descobrir um material de eléctrodo com alta estabilidade electroquímica e alta actividade para a oxidação, vários eléctrodos foram testados, mas alguns deles demonstraram uma rápida perda de actividade devido à sua superfície “suja”, como é o caso do eléctrodo de carbono vítreo, outros tornam-se perigosos devido à possibilidade de formarem iões tóxicos, como o eléctrodo de PbO₂, outros demonstram um tempo de vida curto, como é o caso do SnO₂. Pelo contrário o eléctrodo de BDD, tem alta estabilidade anódica e uma janela de potencial alta. Desta forma torna-se um excelente material para a combustão completa dos compostos orgânicos nos efluentes (Panizza e Cerisola, 2005).

De acordo com o modelo proposto por Comninellis (1994), os materiais de ânodo podem ser divididos em duas classes da seguinte forma:

Ânodos de classe 1 ou ânodos activos, que têm baixo sobrepotencial na reacção de evolução de oxigénio, sendo bons electrocatalisadores para a reacção de evolução de oxigénio, onde se incluem:

- Carbono vítreo e grafite;
- Platina;
- Óxidos de Irídio;
- Óxidos de Ruténio.

Ânodos de classe 2 ou ânodos não-activos, que têm alto sobrepotencial na reacção de evolução de oxigénio, sendo fracos electrocatalisadores para a reacção de evolução de oxigénio, e de que são exemplos (Comninellis e Chen, 2010):

- Óxido de estanho dopado com Antimónio;
- Óxido de Chumbo;
- Diamante dopado com Boro.

2.3.1 Eléctrodos de Ti/SnO₂-Sb₂O_x

Nos últimos anos, tem-se estudado bastante o uso de eléctrodos de óxido de estanho, dopado ou não, depositado sobre titânio, como ânodos para a oxidação parcial ou completa, de poluentes orgânicos ou inorgânicos em efluentes (Rocha-Filho et al, 2004).

O óxido de estanho (IV) é química e termicamente estável, e mostra elevada condutibilidade eléctrica na presença de dopantes, como o antimónio, e ainda uma razoável estabilidade a diferentes valores de pH (Seo et al, 2007 e Rocha-Filho et al, 2004), além de ser electroquimicamente estável como ânodo. O óxido de estanho é muito útil no tratamento de águas e tem sido usado como mostrador, écran térmico, eléctrodo transparente e sensor de gás (Rocha-Filho et al, 2004). Tem também sido utilizado em janelas arquitectónicas, dispositivos optoelectrónicos, monitores planos e células solares, devido às suas boas propriedades eléctricas e ópticas e excelente estabilidade química e térmica (Zhao et al, 2009).

No seu estado puro, o Óxido de Estanho (IV) é um semi-condutor do tipo n, com o hiato de energia elevado, que varia entre 3,87 e 4,3 eV, com uma elevada condutibilidade eléctrica que é devida a um reduzido nível de impurezas não-estequiométricas, i.e., uma razão O:Sn < 2 (Feng et al, 2008; Comninellis e Chen, 2010). A adição de pequenas quantidades de dopante, como o antimónio, o cloro, o flúor, pode melhorar a condutibilidade eléctrica do eléctrodo e o seu desempenho na degradação de poluentes (Feng et al, 2008). Na maioria dos casos é utilizado o antimónio como dopante dos cristais de SnO₂, induzindo novos valores de hiato de energia, geralmente inferiores (Comninellis e Chen, 2010; Feng et al, 2008). De entre os eléctrodos de estanho referidos na literatura, aparentemente, o eléctrodo mais promissor é o de Ti/SnO₂-Sb₂O₅, pois apresenta uma boa actividade electro-catalítica que se traduz numa elevada velocidade de oxidação dos compostos orgânicos (Feng et al, 2008).

Estes eléctrodos geralmente consistem num substrato de titânio, coberto com um filme de óxido metálico, cuja composição tem fortes efeitos no seu comportamento electroquímico. Entre os óxidos de metais, o óxido de estanho dopado com antimónio, sobressai devido ao seu sobre-potencial elevado para a evolução de O₂, tornando-se um dos melhores candidatos a ser usado na combustão electroquímica dos poluentes orgânicos (Huang et al, 2007; Comninellis e Chen, 2010).

Foram também efectuados estudos relativos ao tempo de vida útil destes eléctrodos, em que a presença de uma camada intermédia de óxido de irídio, entre o substrato de titânio e o óxido de estanho, aumenta consideravelmente o tempo de vida útil deste eléctrodo. O benefício desta camada intermédia é atribuído à sua alta estabilidade anódica (Comninellis e Chen, 2010). Outros tipos de inter-camadas colocadas entre o titânio e o óxido de estanho têm sido estudadas, como por exemplo o cobalto, manganês, ruténio, platina e uma mistura

de ruténio com estanho de modo a impedir a oxidação do substrato, com formação de TiO₂, que introduz uma resistência eléctrica extra, quer aquando da preparação dos eléctrodos de SnO₂ durante o tratamento térmico, quer durante a sua função como ânodo (Comninellis e Chen, 2010) dado que os depósitos são porosos.

Recentemente foram publicados estudos sobre eléctrodos em que são formadas camadas de óxido de estanho e óxido de antimónio sobre o titânio recorrendo a vários métodos de preparação (Huang et al, 2007; Grimm et al, 1998; Seo et al 2007). Consoante as condições de preparação do eléctrodo assim se obtém o óxido de antimónio na forma Sb₂O₃ (Zhu et al, 2008) ou Sb₂O₅ (Zanta et al, 2003; Feng et al, 2007; Comninellis et al, 1997). No Sb₂O₅, o Antimónio está no estado máximo de oxidação e portanto reacções de oxidação à superfície do ânodo não serão do material de eléctrodo, contrariamente ao que poderá acontecer se tivermos Sb₂O₃, pois este poderá sofrer oxidação, sobre determinadas condições experimentais.

Os óxidos de antimónio geralmente apresentam-se nas formas referidas, podendo também sobre determinadas condições formar-se o Sb₂O₄. Este óxido apresenta o Antimónio nos estados de oxidação Sb(III) e Sb (V) (Figueras et al,1980; Holland e Orman, 2007; Jasen et al, 2005 e Ciriaco, 2011).

A alta eficiência dos ânodos de SnO₂ dopados para a combustão de orgânicos é devida à acumulação de radicais hidroxilo (OH·) na sua superfície, produzidas pela decomposição da água (Maury et al, 2002 e Ciriaco, 2011).

Resultados experimentais indicam que a acumulação de OH· favorece a reacção de combustão dos poluentes, enquanto a introdução de oxigénio na superfície do eléctrodo resulta em conversão dos poluentes (Grimm et al, 1998).

Apesar da sua notável capacidade de remover compostos orgânicos, os ânodos de SnO₂ dopados têm como principal desvantagem um tempo de vida curto, que limita as suas aplicações práticas, fazendo com que novas formas de melhorar a vida útil destes ânodos devam ser investigadas (Comninellis e Chen, 2010).

2.3.2 Eléctrodo de BDD

Os filmes de diamante dopado com boro são um material recente, que tem recebido muita atenção ultimamente, pois possui várias características importantes tecnologicamente, tais como uma superfície inerte com tendência reduzida para a adsorção, uma estabilidade à corrosão notável, mesmo em meios fortemente ácidos, e uma janela de potencial enorme, em electrólitos aquosos e não - aquosos. A dopagem com boro é necessária, visto o diamante não possuir as características necessárias para ser utilizado como eléctrodo em dispositivos electroquímicos, pois é altamente isolador. Assim, o boro ocupa o lugar de alguns átomos de

carbono presentes no diamante, durante o crescimento do filme, tornando-o semiconductor. As películas do diamante como materiais do eléctrodo exibem altos sobrepotenciais para a evolução do hidrogénio e do oxigénio em electrólitos aquosos (Sobreira e Nunes, 2008).

As principais vantagens dos eléctrodos de diamante são a sua inércia química e o elevado tempo de vida. Complementando estas vantagens, o eléctrodo de BDD permite que se obtenham radicais hidroxilo directamente da electrólise da água, obtendo-se assim uma elevada eficiência na remoção de CQO aquando da sua utilização em electro-oxidação. Outra característica do eléctrodo de BDD é a grande capacidade para gerar oxidantes secundários (cloretos, hipocloritos, peroxidissulfatos e peroxidifosfatos) (Panizza e Cerisola, 2005).

Graças às propriedades anteriormente descritas, os eléctrodos de diamante satisfazem os requisitos para uma vasta gama de aplicações electroquímicas (Panizza e Cerisola, 2005). Assim, os eléctrodos de diamante dopado com boro (BDD) têm-se revelado um excelente material para a combustão completa de compostos orgânicos em tratamento de águas residuais (Comninellis et al, 2001).

2.4 Oxidação electroquímica de compostos orgânicos

A oxidação electroquímica de compostos orgânicos pode ser efectuada por dois processos diferentes, a oxidação directa no ânodo e por oxidação indirecta através de substâncias fortemente oxidantes produzidas no ânodo, (figura 2.4) (Martins, 2007).

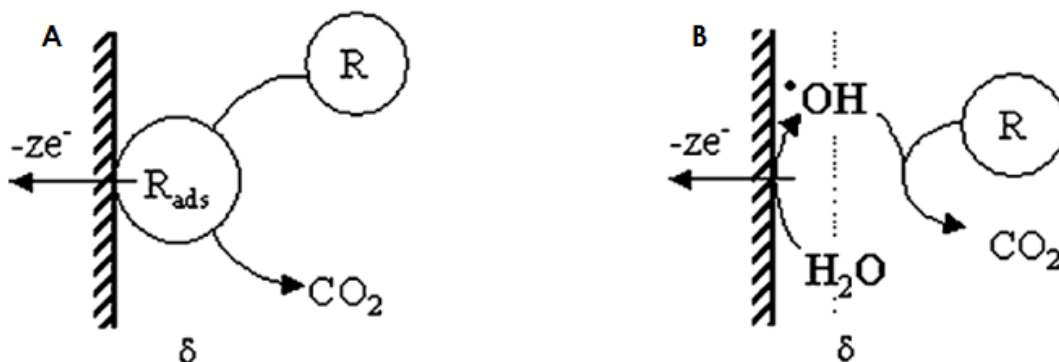


Figura 2.4 - Esquema da oxidação electroquímica de compostos orgânicos (R): a) Oxidação directa no ânodo e b) oxidação indirecta (Adaptado de Comninellis e Chen, 2010).

Observa-se que a natureza do material de eléctrodo, as condições experimentais e a composição dos electrólitos influenciam fortemente o mecanismo de oxidação (Comninellis e Chen, 2010).

Na oxidação directa, os poluentes são oxidados após a adsorção no ânodo, sem o envolvimento de quaisquer outras substâncias além do electrão que é um “reagente limpo”.

A electro-oxidação directa é teoricamente possível em potenciais baixos, antes da reacção de evolução de oxigénio, mas usualmente a velocidade de reacção é baixa e depende da actividade electro-catalítica do ânodo, pelo que, muitas vezes, se usam potenciais mais elevados, de modo a que a cinética do processo seja mais favorável.

No entanto, o principal problema deste tipo de oxidação é a diminuição da actividade catalítica, comumente chamado de efeito de envenenamento, devido à formação de uma camada de polímero na superfície dos eléctrodos, o que pode levar à desactivação do ânodo, dependendo das suas propriedades de adsorção e da concentração e natureza dos compostos orgânicos (Comninellis e Chen, 2010).

Na oxidação indirecta, os poluentes orgânicos não trocam electrões directamente com a superfície do ânodo, mas sim através de espécies fortemente oxidantes, que actuam como intermediários para transportar electrões entre a superfície do eléctrodo e os compostos orgânicos (Comninellis e Chen, 2010).

Nos eléctrodos de SnO₂ dopados, PbO₂ e BDD verifica-se o segundo processo, sendo as espécies oxidantes mais frequentes o O[•], H[•], OH[•] e o O₃. Este tipo de oxidação possui como principais vantagens o facto de eliminar a difusão por transferência de massa, nos casos em que as concentrações de compostos a oxidar são reduzidas.

A oxidação electroquímica pode ainda ser classificada quanto ao tipo de produtos finais obtidos. Assim, se a oxidação do composto orgânico é somente parcial, o processo denomina-se conversão. Se a oxidação é total, dando como produtos essencialmente CO₂ e H₂O, então denomina-se de combustão. Claro que se o composto orgânico incluir, por exemplo, enxofre ou azoto a combustão dos mesmos poderá originar outras espécies como espécies inorgânicas dos mesmos: sulfato e amoníaco.

O mecanismo de oxidação electroquímica pode ser descrito da seguinte forma (figura 2.5):

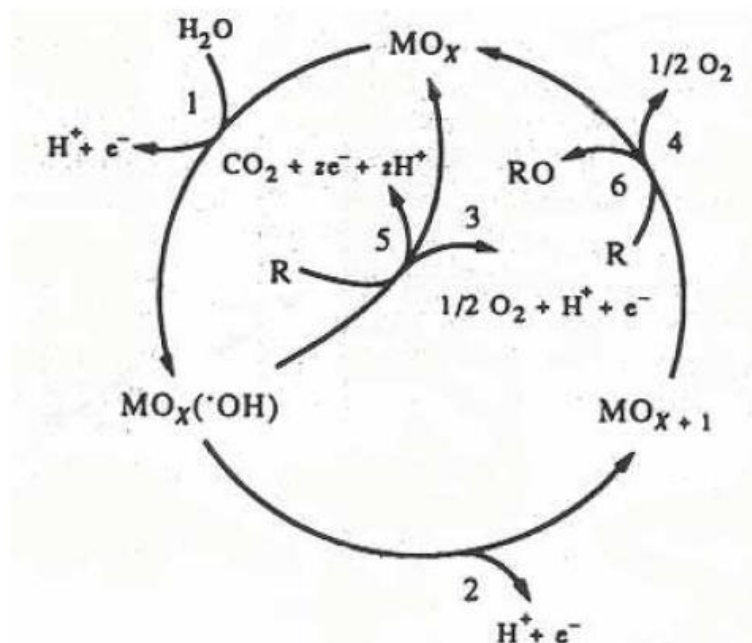
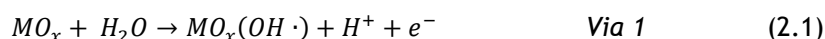


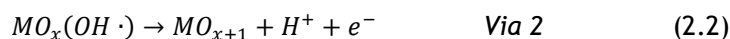
Figura 2.5 - Esquema geral da conversão/combustão de compostos orgânicos e evolução de oxigênio em electrodos de óxidos metálicos (MO_x). A via (1) indica a decomposição de H_2O , com a formação de radicais hidroxilo; A (2) a incorporação do oxigênio na estrutura do óxido; A via (3) a formação de oxigênio molecular a partir de dois radicais hidroxilo; a (4) a formação de oxigênio a partir de dois (MO_{x+1}); (5) combustão do composto orgânico (R), por reacção com radicais hidroxilo; (6) conversão de R por reacção com (MO_{x+1}).

Neste esquema podemos distinguir diversos passos:

1º Passo: Decomposição da H_2O , por electrólise no ânodo, com a formação de radicais hidroxilo adsorvidos de acordo com a equação:



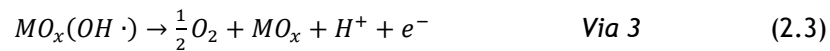
2º Passo: O radical hidroxilo adsorvido pode interagir com o oxigênio já presente no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do radical hidróxido adsorvido para a rede do ânodo oxidado, formando o chamado óxido superior MO_{x+1} .



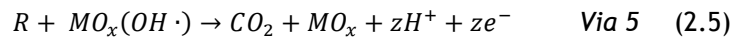
Assim podemos considerar dois estados de “oxigênio activo” na superfície do ânodo, representados por:

- Oxigênio físico - adsorvido (radicais hidroxilos adsorvidos, $OH \cdot$)
- Oxigênio químico - adsorvido (oxigênio na rede oxidada, MO_{x+1})

3º e 4º Passos: Na ausência de qualquer composto orgânico oxidável, o oxigênio físico e químico adsorvidos produzem oxigênio molecular de acordo com as seguintes reacções:

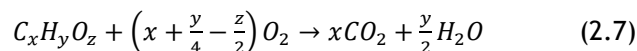


5º e 6º Passos: Na presença de compostos orgânicos (R), o oxigénio adsorvido fisicamente (OH·) deve causar predominantemente a combustão completa de compostos orgânicos. O oxigénio quimicamente adsorvido MO_{x+1} participa na formação de outros produtos de oxidação, ou seja, dá-se a conversão.



2.5 Modelo matemático de variação da CQO

O modelo matemático de oxidação de compostos orgânicos, seguidamente apresentado, permite prever a evolução de CQO ao longo do tempo. Foi desenvolvido para um reactor descontínuo, com recirculação, sob condições galvanostáticas. Assim, o valor de CQO pode ser calculado através da equação:



onde $C_xH_yO_z$ é a formula geral de um composto orgânico e $\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)$ o valor de CQO.

Dependendo da concentração do composto a degradar e da intensidade de corrente aplicada, a degradação electroquímica pode ser controlada por difusão ou por controlo cinético.

✓ Electrodegradação controlada por difusão

Neste caso a variação da CQO com o tempo tem um comportamento exponencial, podendo ser traduzida pela equação seguinte (Comninellis, 2001):

$$CQO = CQO_o \exp\left(-\frac{AK_m}{V}t\right) \quad (2.8)$$

onde a CQO vem expressa em mg O₂ L⁻¹, A é a área do eléctrodo em m², K_m é o coeficiente de transferência de massa médio em m s⁻¹, V é o volume da solução a degradar, em m³, e t é o tempo em s.

✓ Electrodegradação controlada por controlo cinético

Neste caso a variação da CQO ao longo do tempo tem um comportamento linear (Comninellis, 2001):

$$CQO(t) = CQO_o - \left(\frac{jA}{4FV}t\right) \quad (2.9)$$

onde j é a densidade de corrente aplicada e F é a constante de Faraday (96495 C mol^{-1}).

A determinação do regime que controla o processo de oxidação anódica é feita através do cálculo da densidade de corrente limite, j_{lim} , dado por:

$$j_{lim} = \frac{1}{8}FK_mCQO_o \quad (2.10)$$

Assim, se $j > j_{lim}$, o processo é controlado por difusão e parte da corrente aplicada é gasta na electrólise do solvente ou electrólito; se $j < j_{lim}$, o processo é controlado pela reacção electroquímica que envolve a troca de electrões (controlo cinético) e toda a corrente é gasta na oxidação do poluente, sendo, neste caso, a eficiência de corrente de 100%, ao contrário do que se passa no controlo difusivo, onde a eficiência de corrente pode tomar valores até bem baixos.

Capítulo 3 - Materiais e métodos

3.1 Preparação do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4)

Os eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) foram preparados a partir de placas de Ti com área de trabalho de 2x2,5 cm, platinizados de seguida e após o qual foram realizadas 4 deposições alternadas de cada metal, estanho e antimónio, que por tratamento térmico foram originar os respectivos óxidos.

3.1.1 Reagentes

Tab. 3.1 - Reagentes utilizados na preparação do eléctrodo

Etapas	Reagentes	% Pureza	Massa Molar/ g mol ⁻¹	Marca
Substrato	Ti	99,7	47,9	Sigma-Aldrich
	NaOH	96,8	39,99	Pronalab
Pré-tratamento	C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O	99	126,07	Merck
	H ₂ PtCl ₆ .xH ₂ O	99,9	409,81	Sigma-Aldrich
Platinização	SnCl ₂	98	189,60	Sigma-Aldrich
	HCl	37	36,46	Pronalab
Deposição Estanho	SbCl ₃	99	228,11	Fluka
	C ₆ H ₈ O ₇	100	192,12	Pronalab

3.1.2 Procedimento

❖ Pré-Tratamento do substrato (Ti)

1. Polimento com panos (polideira mecânica)
2. Banho em NaOH 40% m/m, 80 °C, 2 horas
3. Banho em Ácido oxálico 15% m/m, 98 °C, 1 hora

❖ Platinização do substrato

Prepara-se 100 mL da solução electrolítica com concentração de Ácido Cloroplátinico de 20 g L⁻¹ e uma concentração de Ácido Clorídrico de 300 g L⁻¹. A electrodeposição faz-se a 65 °C durante 10 min com uma densidade de corrente de 250 mA cm⁻², recorrendo a uma fonte de alimentação e utilizando duas placas de platina como ânodos e o titânio como cátodo. Os eléctrodos apresentavam 10 cm² de área geométrica total.

❖ Electrodeposição de Estanho

Prepara-se 100 mL de uma solução aquosa com 0,948 g de SnCl₂ e 2 mL de ácido clorídrico concentrado. A electrodeposição faz-se a 35 °C durante 30 min com uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², recorrendo a uma fonte de alimentação e utilizando duas placas de platina como ânodos e o titânio como cátodo. Os eléctrodos apresentavam 10 cm² de área total.

❖ Electrodeposição de antimónio

Prepara-se uma solução aquosa de 100 mL com 0,5316 g de Sb₂Cl₃ e 3,842g de ácido cítrico. A electrodeposição faz-se a 35 °C durante 10 minutos com uma densidade de corrente de 10 mA cm⁻², utilizando as duas placas de platina como ânodos e o titânio como cátodo. Os eléctrodos apresentavam 10 cm² de área.

Repete-se alternadamente as electrodeposições, até um total de 4 deposições de cada metal.

❖ Calcinação

Leva-se ao forno a 550°C durante 6 horas, para formação dos respectivos óxidos.

3.2 Preparação do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16)

Os eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) foram preparados a partir de placas de Ti com área de trabalho de 2x2,5 cm, platinizados de seguida e após o qual foram realizadas 16 deposições alternadas de cada metal, estanho e antimónio, que por tratamento térmico foram originar os respectivos óxidos.

3.2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação destes eléctrodos são semelhantes aos apresentados na Tab. 3.1, usados na preparação dos eléctrodos Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4).

3.2.2 Procedimento

A preparação dos eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16), só diferiu da preparação dos eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4), no n° de camadas de cada metal que foram depositadas alternadamente, 16 de cada.

3.3 Caracterização morfológica, estrutural e química dos eléctrodos

3.3.1 Difracção de Raios X (DRX)

A difracção de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, sendo aplicável em diversas áreas como a engenharia, ciências de materiais, engenharia metalúrgica e química, entre outras.

Os raios X ao atingirem um material podem ser difractados em todas as direcções, pelos electrões dos átomos, sem perderem energia. O fotão de raio X após a colisão com o electrão muda a sua trajectória, mantendo a mesma fase e energia do fotão incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda electromagnética é instantaneamente absorvida pelo electrão e reemitida, assim cada electrão actua como um centro de emissão de raios X.

A condição para que se observe a difracção por um cristal obedece à equação de Bragg, (equação 3.1), equação esta que relaciona o comprimento de onda do feixe de radiação usada, λ , o ângulo de difracção, θ , e a distância entre cada família de planos atómicos da rede cristalina, d .

Assim para um dado comprimento de onda, uma família de planos reticulares só apresenta reflexão quando o ângulo satisfaz a equação de Bragg.

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \text{sen}\theta \quad (3.1)$$

Submetendo uma amostra cristalina a raios X de um determinado comprimento de onda, obtém-se um difractograma que consiste no registo da intensidade da radiação difractada em função do ângulo de difracção. Para uma dada radiação usada, o número e a posição dos máximos de difracções dependem da dimensão e forma da célula unitária enquanto a intensidade das riscas depende do tipo de espécies presentes no cristal e da sua localização na célula unitária (Pereira, J., 2008 e Dann, 2000).

Neste trabalho utilizou-se um difractometro de pós Rigaku DMAXIII/C, a temperatura ambiente, utilizando radiação Cu K ($\lambda = 0,15406$ nm) e trabalha a 30 kV/40 mA. Os difractogramas foram traçados no intervalo de $2\theta = 5 - 90^\circ$, com incrementos de $2\theta = 0,02^\circ$ e aquisição de dados a cada 2 s/incremento.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

O princípio de fundamento do microscópio electrónico de varrimento consiste em realizar o varrimento da amostra por um feixe electrónico finamente focado ponto por ponto, fazendo a caracterização morfológica da superfície das amostras. Por intermédio de um sistema de

deflexão, ocorre o deslocamento do feixe de electrões numa série de linhas contínuas paralelas, até se obter um varrimento rectangular da amostra. Simultaneamente, o detector capta os electrões provenientes da amostra e converte estes sinais em mudanças de intensidade ponto por ponto, produzindo a imagem visualizada num monitor (Sá et al, 1998).

Neste trabalho para caracterizarmos morfológicamente os eléctrodos utilizou-se um sistema Hitachi (S-2700)/Oxford (60-74) que opera a 20 kV.

3.3.1 Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS)

A espectroscopia de dispersão de energias é uma técnica de caracterização química superficial que se baseia na análise do espectro de emissão local de raios X, resultante da interacção de um feixe de electrões acelerados (feixe primário) com os electrões presentes nos átomos da amostra. Devido à elevada energia do feixe primário, alguns dos electrões das camadas mais internas, K e L, são removidos, sendo criada uma lacuna, rapidamente preenchida por electrões de camadas externas. Esta passagem de electrões de um nível para outro mais baixo é acompanhada pela emissão de energia sob a forma de fotões de raios X.

Os fotões de raios X emitidos têm energias que são características de cada elemento, podendo, assim, ser utilizados para identificar os elementos presentes num ponto ou numa região da superfície da amostra. A comparação das intensidades relativas dos picos no espectro de emissão de raios X pode ser utilizada para determinar a quantidade relativa de cada elemento na amostra; esta análise semi-quantitativa pode também fazer-se comparando a intensidade das riscas espectrais características de uma amostra com as de um padrão, desde que tenham sido medidas nas mesmas condições experimentais (Sá et al, 1998).

Para a caracterização química semi-quantitativa dos ânodos em estudo, utilizou-se um sistema Hitachi (S-2700)/Oxford (60-74) que opera a 20 kV.

3.3.2 Caracterização electroquímica do sistema eléctrodo/solução

A caracterização electroquímica do sistema eléctrodo/solução fez-se por voltametria cíclica que nos permite estudar o comportamento da interface eléctrodo/solução, ou seja, estudar a estabilidade electroquímica do eléctrodo de trabalho, do electrólito, do solvente e ainda de outras espécies químicas que possam estar em solução, sob determinadas condições experimentais de potencial, pH, etc. Nesta técnica recorre-se a um potenciostato/galvanostato que nos permite aplicar uma rampa de potencial vs tempo e inverter o processo retornando ao potencial inicial; a resposta a esta perturbação corresponde a um voltamograma, ou seja, a um gráfico de intensidade de corrente versus potencial. Assim, podemos percorrer um intervalo de potenciais no sentido dos potenciais anódicos e depois voltar ao início no sentido dos potenciais catódicos, ou vice-versa. Nesse intervalo de potenciais podemos verificar ou não, a presença de picos anódicos ou catódicos

que nos darão informação da existência de processos redox, que podem ser do próprio material de eléctrodo ou das espécies em solução, e a que valores de potencial ocorrem, nas condições experimentais seleccionadas.

Nesta técnica usa-se uma célula de 3 eléctrodos. O potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho é medido relativamente a um eléctrodo de referência e temos o contra-eléctrodo que se o varrimento for anódico funcionará como cátodo e se o varrimento for catódico funcionará como ânodo, ou seja, fará o papel inverso do eléctrodo de trabalho.

Neste trabalho usou-se um potenciostato/galvanostato Voltalab PGZ 301 com software Vm4, os eléctrodos de trabalho foram os ânodos em estudo (Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4), Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16), ambos com 10 cm² de área e um ânodo de BDD com área de 0,5 cm²), o contra-eléctrodo uma placa de platina de dimensão semelhante e usou-se um eléctrodo de Ag/AgCl, KCl(sat) como referência.

3.4 Ensaios de degradação

O estudo da degradação de vários compostos da indústria farmacêutica foi realizado por via electroquímica.

3.4.1 Compostos farmacêuticos

Apresentam-se de seguida os compostos farmacêuticos em estudo e algumas das suas características, fórmula estrutural e espectros de absorção UV/Vis.

❖ Naproxeno

Massa Molecular	230,27 g/mol
Marca	Sigma-Aldrich

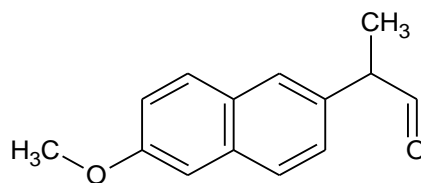


Fig. 3.1 - Fórmula de estrutura do Naproxeno

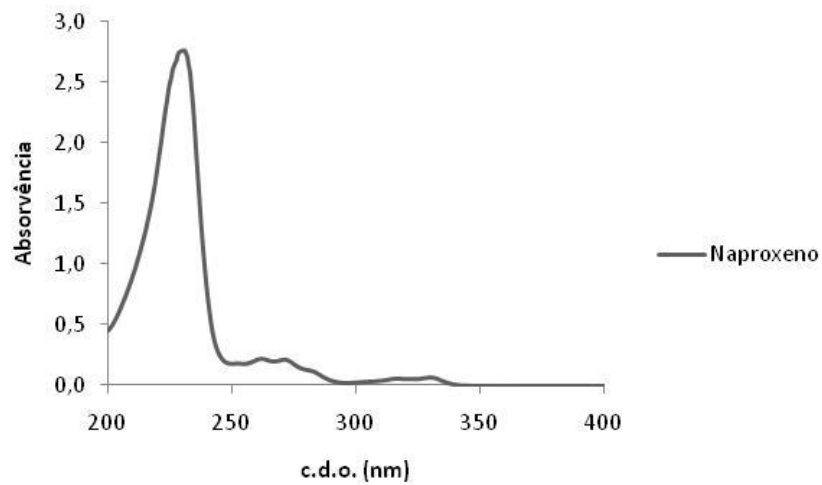


Fig. 3.2 - Espectro de absorção do Naproxeno

❖ Diclofenac

Tab. 3.4 - Características do Diclofenac

Massa Molecular	318,1 g/mol
Marca	Sigma-Aldrich

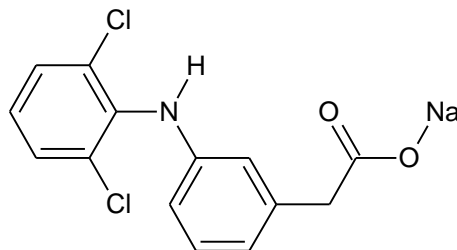


Fig. 3.3 - Fórmula de estrutura do Diclofenac

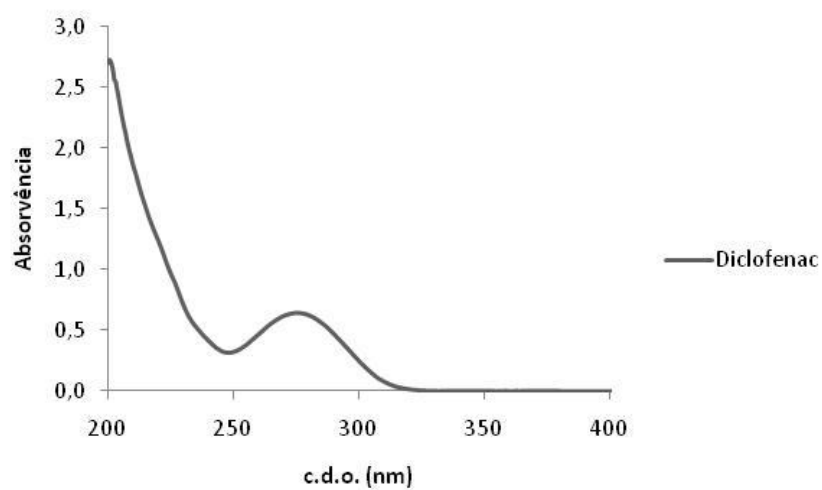


Fig. 3.4 - Espectro de absorção do Diclofenac

❖ Amoxicilina

Massa Molecular	365,4 g/mol
Marca	Sigma-Aldrich

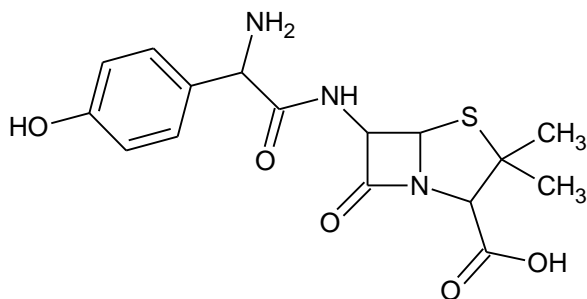


Fig. 3.5 - Estrutura química da Amoxicilina

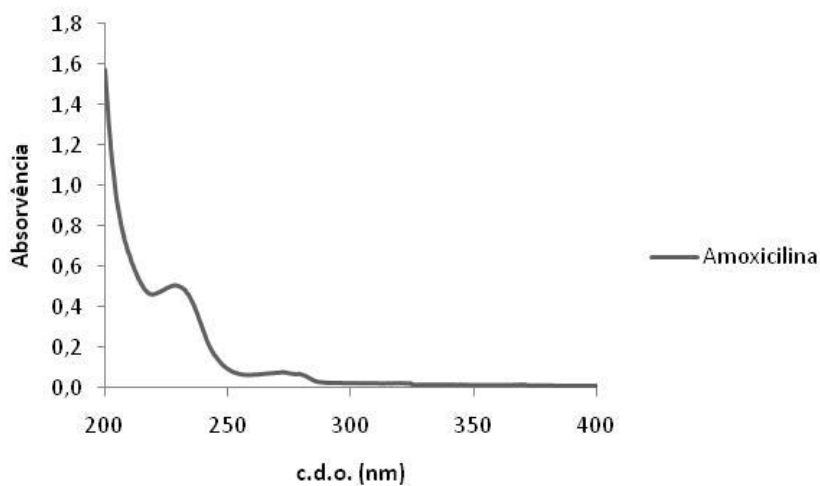


Fig. 3.6 - Espectro de absorção da Amoxicilina

❖ Ibuprofen

Massa Molecular	228,29 g/mol
Marca	Sigma-Aldrich

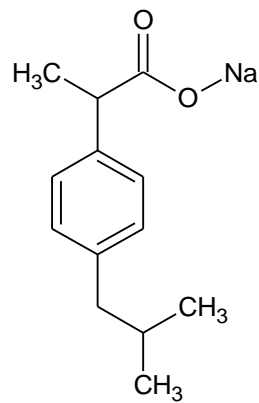


Fig. 3.7 - Fórmula estrutural do Ibuprofen

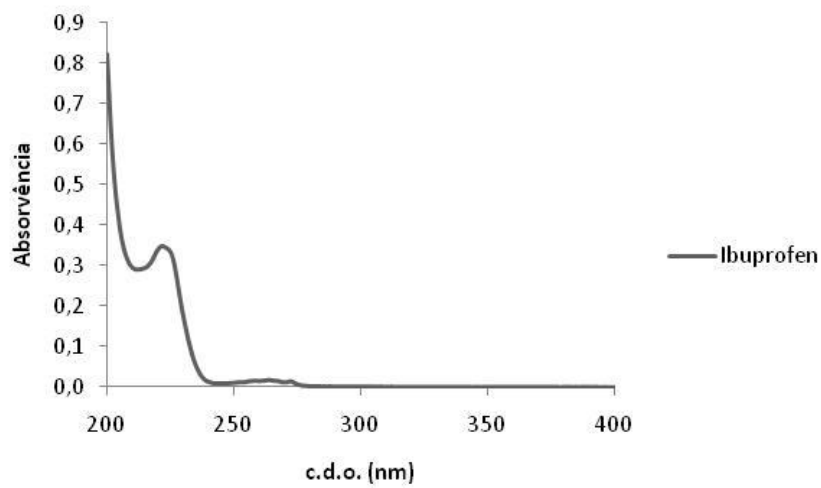


Fig. 3.8 - Espectro de absorção do Ibuprofen

❖ Ácido Clofíbrico

Tab. 3.7 - Características do Ácido Clofíbrico

Massa Molecular	214,65 g/mol
Marca	Sigma-Aldrich

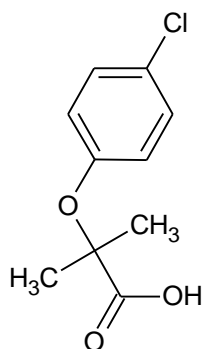


Fig. 3.9 - Fórmula de estrutura do Ácido Clofibríco

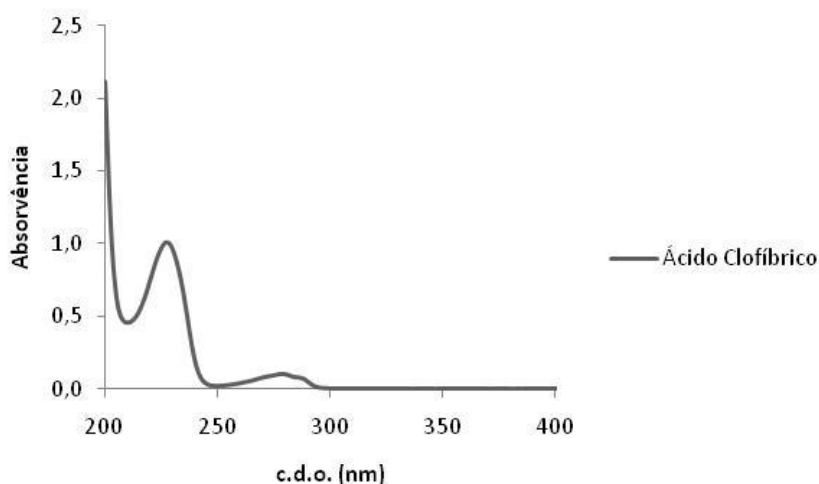


Fig. 3.10 - Espectro de absorção do Ácido Clofibríco

3.4.2 Condições experimentais

Em todos os ensaios de electrodegradação, como ânodo foi utilizado um eléctrodo de BDD ou um eléctrodo de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) ou Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16), qualquer um deles com uma área útil total de 10 cm² (2 cm x 2,5 cm); como cátodo utilizou-se uma placa de aço com a mesma área mergulhada, ou seja, aproximadamente 10 cm².

Foram realizados diversos ensaios de electrodegradação; com o ânodo de BDD os ensaios foram de 6 h e foram retirados 10 mL de amostra de hora em hora, com os ânodos Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x, os ensaios foram de 24 h e foram retirados 10 mL de amostra de hora a hora até à 8^a hora de ensaio e depois mais 10 mL de amostra à 24^a hora de ensaio.

Como electrólito suporte, foi usado o sulfato de sódio com uma concentração de 5 g/L. Todos os ensaios foram realizados com um total de 200 mL de solução aquosa de (composto a degradar + electrólito suporte).

3.4.3 Montagem experimental

Na figura 3.11 apresenta-se o esquema da montagem experimental utilizada nos ensaios de degradação dos compostos farmacêuticos.

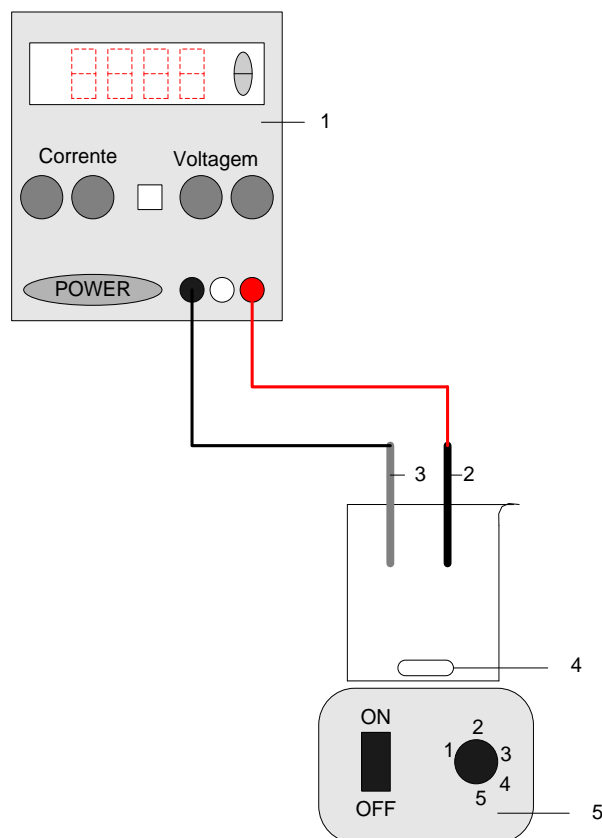


Fig. 3.11 - Montagem experimental, em que 1 - fonte de alimentação, 2 - electrodo de trabalho, 3 - electrodo auxiliar de aço, 4 - agitador magnético e 5 - placa de agitação.

3.4.4 Monitorização dos ensaios

A monitorização dos ensaios de degradação electroquímica foi seguida por medidas de carência química de oxigénio, carbono orgânico total e espectrofotometria de UV/Visível.

❖ Carência Química de Oxigénio, CQO

A carência química de oxigénio é muitas vezes usada para a determinação de poluentes em águas de esgoto e águas naturais.

A carência química de oxigénio é definida como a quantidade de oxidante específico que reage com a amostra em condições controladas. A quantidade de oxidante específico consumido é expresso em relação ao seu oxigénio equivalente. Devido às suas propriedades químicas únicas, o ião dicromato (Cr₂O₇²⁻) é o oxidante específico para o método de refluxo fechado seguido de titulação, utilizado no presente trabalho. Nos diferentes tipos de testes de CQO, existe uma redução do dicromato a ião crómio (Cr³⁺). Numa amostra tanto os componentes orgânicos como os inorgânicos são sujeitos a oxidação, mas na maioria, o componente orgânico predomina e tem mais interesse. Na prática faz-se uma titulação por retorno em que se titula a quantidade de dicromato em excesso, determinando-se assim o oxidante consumido durante a reacção, que será convertido em miligramas de oxigénio consumido por volume de amostra.

A CQO, por definição, é uma medida da quantidade de O₂ necessária à oxidação da matéria orgânica, sendo o seu valor expresso em concentração de oxigénio, mg O₂/L. O valor de CQO pode, assim, ser relacionado com o teor da matéria orgânica (Eaton et al, 1995).

Assim na determinação da CQO, coloca-se num tubo de CQO, 1 mL de dicromato, 1,5 mL de amostra e 2 mL de ácido sulfúrico; no caso do branco, 1,5 mL de amostra é substituído por água destilada. Seguidamente levam-se os tubos ao digestor (Spectroquant TR 420) durante 2 horas e 150 °C. Decorrido o tempo estabelecido, titulam-se as amostras com auxílio do titulador automático Metrohm, 876 Dosimat plus.

❖ Carbono Orgânico Total, TOC

O carbono orgânico em águas no geral e particularmente em águas de esgoto provém de vários compostos orgânicos em vários estados de oxidação. A determinação do TOC e da CQO tem importância vital na escolha do tratamento de águas e de tratamentos de resíduos industriais.

Para determinar a quantidade de carbono organicamente ligado, as moléculas orgânicas devem ser decompostas e convertidas numa forma molecular simples para poderem ser medidas quantitativamente. Neste método o carbono presente na amostra é convertido em CO₂, que depois é quantificado por um detector de infra-vermelho (Dann, 2000).

Para determinar a quantidade de carbono orgânico total utilizou-se um equipamento Shimadzu TOC-V_{CPH/CPN}.

❖ Espectrofotometria Ultravioleta-Visível

A espectroscopia no ultravioleta visível (UV-VIS) utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições electrónicas moleculares.

O método mais usado para determinar de um modo quantitativo a concentração de substâncias em solução que absorvem radiação, é baseado no uso da Lei de Beer-Lambert:

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (3.2)$$

em que:

A → Absorvência medida,

I₀ → Intensidade da luz incidente a um dado comprimento de onda,

I → Intensidade da luz transmitida pela amostra,

L → Caminho óptico percorrido pela amostra (cm),

ε → Constante conhecida como absorvidade molar (L mol⁻¹ cm⁻¹).

C → concentração da substância (mol L⁻¹).

Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho, em que a luz com um certo comprimento de onda atravessa a amostra, obtendo-se assim a quantidade de luz absorvida pela amostra, para cada comprimento de onda.

Um espectro ultravioleta-visível é essencialmente um gráfico da absorvência versus o comprimento de onda na faixa escolhida (Dann, 2000).

Neste trabalho para medir a absorvência dos compostos em estudo utilizou-se o espectrofotômetro UNICAM Helios-a UV/VIS no intervalo de comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

Capítulo 4 - Caracterização estrutural, morfológica, química e electroquímica dos eléctrodos

Neste capítulo descrevem-se os resultados obtidos na caracterização estrutural, morfológica, química e electroquímica dos eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x, cuja metodologia de preparação foi descrita no ponto 3.1.2 e 3.2.2. A caracterização electroquímica é sempre feita para o sistema eléctrodo/solução, pelo que se inclui neste capítulo o estudo electroquímico dos compostos farmacêuticos em solução, inclusive, com o eléctrodo de BDD.

4.1 Eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4)

Realizou-se a caracterização estrutural, morfológica, química e electroquímica dos eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4) por DRX, MEV/EDS e voltametria cíclica, respectivamente.

4.1.1 Caracterização estrutural

Para caracterizarmos estruturalmente o eléctrodo, recorreremos à difracção de raios X. Analisou-se o eléctrodo após a platinização do substrato, após cada electrodeposição, e após a calcinação.

Compararam-se os resultados experimentais, difractograma apresentado na figura 4.1, com os da base de dados e confirmou-se a presença de platina, visto os picos experimentais serem concordantes com os da file PDF#04-0802 (anexo), referente a essa fase da platina metálica.

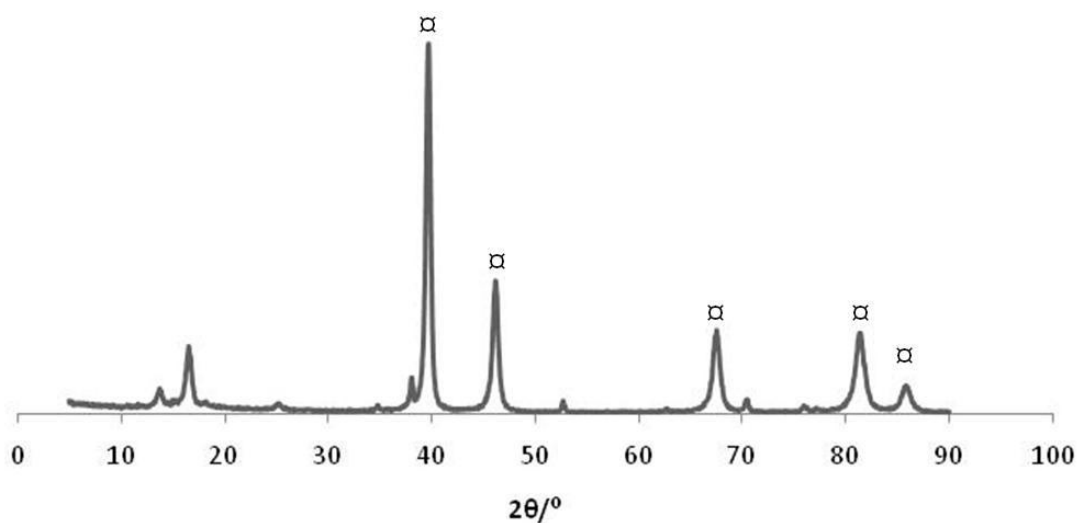


Fig. 4.1 - Difractograma de raios X do eléctrodo após a platinização do substrato de titânio, onde □ identifica os picos correspondentes à Platina.

Na figura 4.2 apresenta-se o difractograma obtido após a electrodeposição do estanho. Através da comparação dos resultados experimentais com os da base de dados, confirmou-se a presença de estanho e platina através da comparação dos picos obtidos com os presentes nas files PDF#04-0673 e PDF#04-0802, respectivamente (anexo). A presença de alguns picos referentes à platina corresponderá à detecção desta numa zona onde possivelmente o filme de estanho se encontre mais fino.

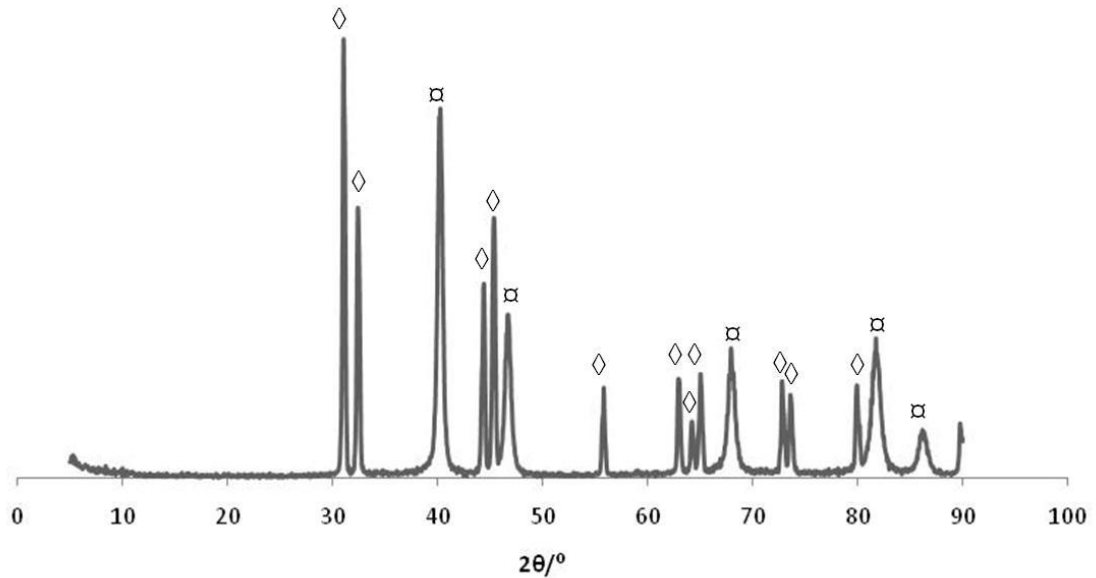


Fig. 4.2 - Difractograma de raios X do eléctrodo após a electrodeposição de estanho, onde \square corresponde à Pt (PDF#04-0802) e \diamond identifica Sn (PDF#04-0673).

Mais uma vez compararam-se os resultados experimentais referentes ao difractograma obtido após deposição do antimónio e apresentados na figura 4.3, com os da base de dados e confirmou-se a presença de antimónio, estanho e platina referentes respectivamente às files PDF#35-0732, PDF#04-0673 e PDF#04-0802 (anexo).

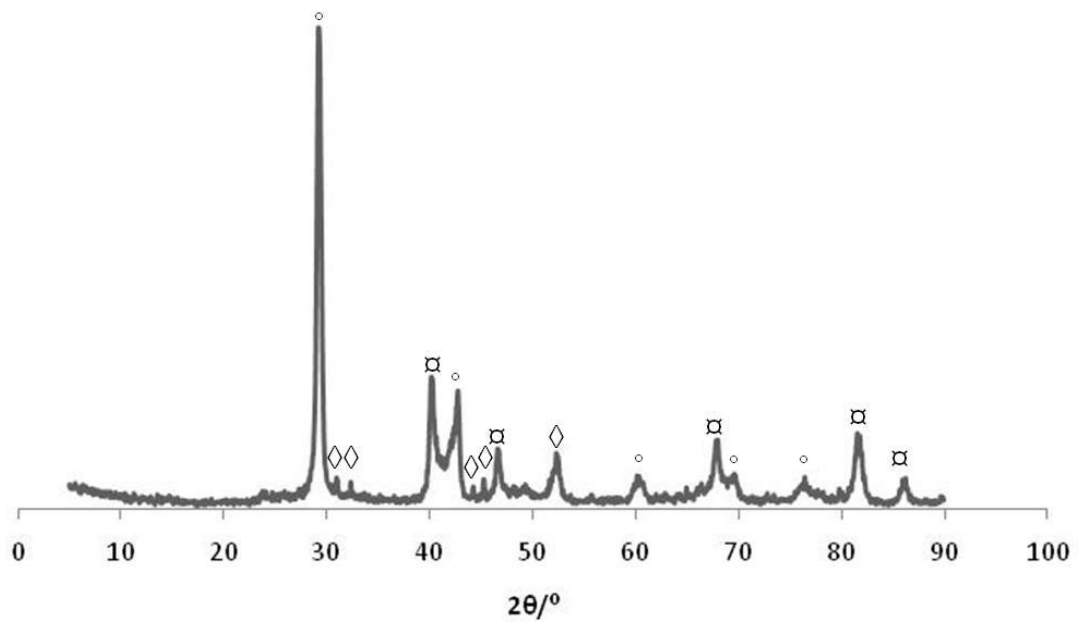


Fig. 4.3 - Difractograma de raios X do eléctrodo após a electrodeposição de antimónio, onde se identifica □ Pt (PDF#04-0802), ◇ Sn (PDF#04-0673) e ○ Sb (PDF#35-0732).

Antes de se colocar o eléctrodo a calcinar, voltou-se a analisar a superfície deste por difracção de raios X, após as electrodeposições alternadas das 4 camadas de cada metal. Na figura 4.4 apresenta-se o difractograma obtido, onde se detecta platina, estanho e antimónio, referentes às fase das files (PDF#04-0802), (PDF#04-0673) e PDF#35-0732, respectivamente (anexo).

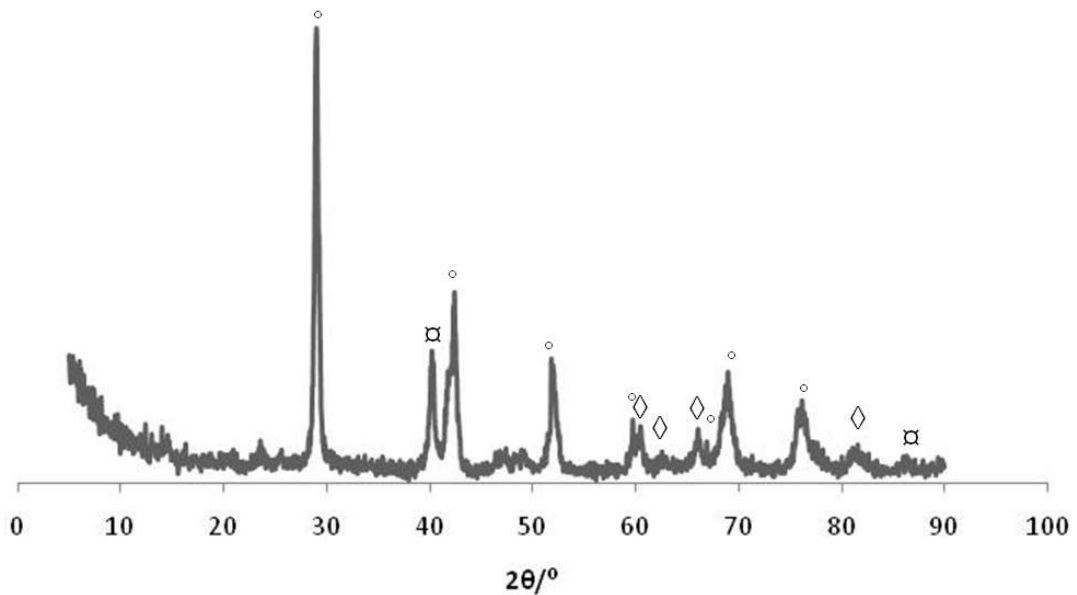


Fig. 4.4 - Difractograma de raios X do eléctrodo após as electrodeposições, onde se identifica □ Pt (PDF#04-0802), ◇ Sn (PDF#04-0673) e ○ Sb (PDF#35-0732).

Após a calcinação, a 550°C e durante 6 horas, obteve-se o difractograma da Figura 4.5 e por comparação com a base de dados confirmamos a presença de Sb₂O₄, Sb₂O₅, SnO₂, Sb e Pt referente às fases das files PDF#51-1558, PDF#34-0878, PDF#41-1445, PDF#35-0732 e PDF#04-0802, respectivamente (anexo). A presença de algum antimónio na forma metálica poderá indicar que o tempo de calcinação para este eléctrodo não foi suficiente para oxidar todo o antimónio.

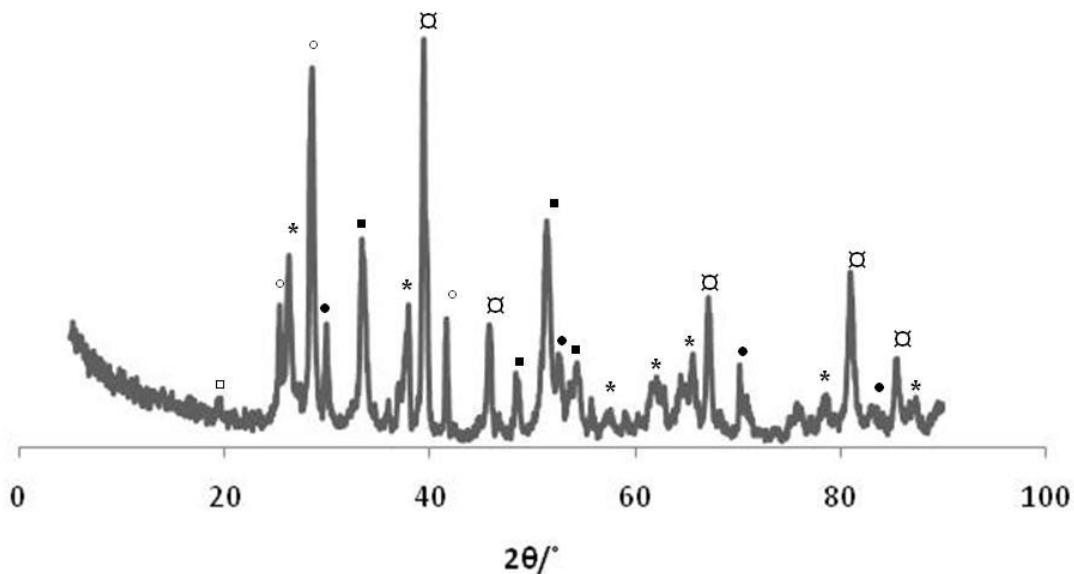


Fig. 4.5 - Difractograma de raios X do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4) após a calcinação, onde se * identifica SnO₂ (PDF#41-1445), ◻ Pt (PDF#04-0802), • Ti (PDF#51-0631), ◊ Sb (PDF#35-0732), ◻ Sb₂O₄ (PDF#51-1558) e ▪ Sb₂O₅ (PDF#34-0878).

Após a utilização continuada do eléctrodo, a funcionar como ânodo durante 520 horas a densidades de corrente compreendidas entre 10 e 30 mA cm⁻², realizou-se nova análise de raios X, (fig. 4.6) verificando-se a ausência de Sb metálico; ao funcionar como ânodo e na zona de libertação de oxigénio o antimónio metálico oxidará lentamente a Sb₂O₄ ou Sb₂O₅, verificando-se que a fase maioritária com antimónio é a correspondente a Sb₂O₄ PDF#51-1558 além de se verificar a presença da fase de SnO₂, PDF#41-1445 (anexo).

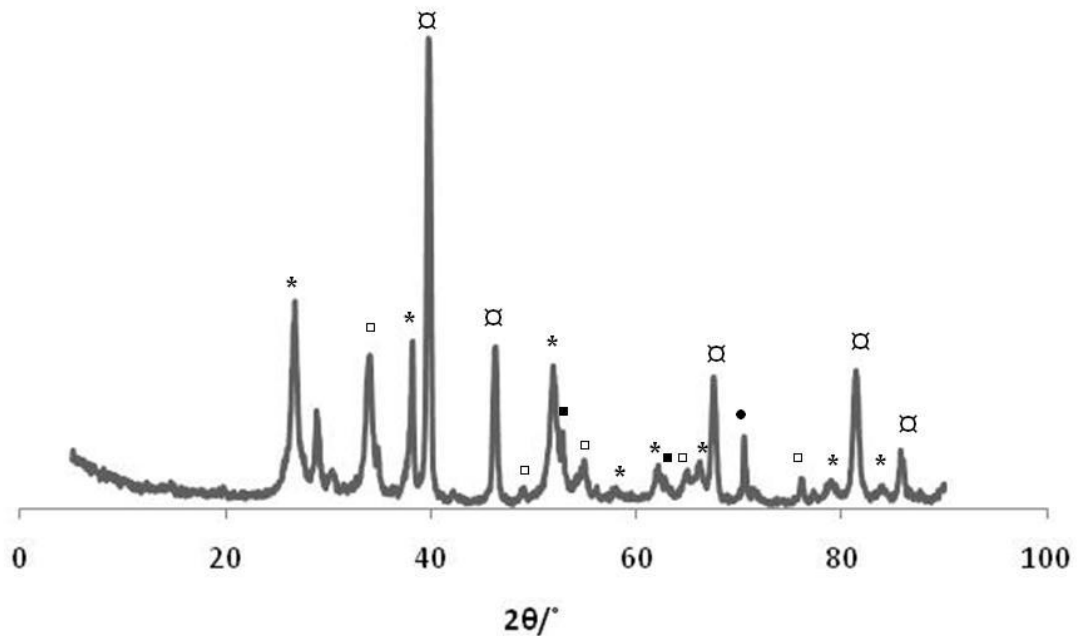


Fig. 4.6 Difractograma do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x após a sua utilização como ânodo durante 520 horas onde se * identifica SnO₂ (PDF#41-1445), ◊ Pt (PDF#04-0802), • Ti (PDF#51-0631), ◻ Sb₂O₄ (PDF#51-1558) e ◼ Sb₂O₅ (PDF#34-0878).

4.1.2 Caracterização morfológica do eléctrodo

Para efectuarmos a caracterização morfológica do eléctrodo, recorreremos à Microscopia Electrónica de Varrimento, onde foram efectuadas imagens com diferentes ampliações.

Através das imagens conseguidas, e apresentadas na figura 4.7, concluímos que após o polimento conseguimos obter uma textura rugosa, para melhorar a aderência do depósito. Na figura 4.8 apresentam-se as micrografias referentes à platinização do substrato onde podemos observar os cristalitos referentes à platina depositada sob o titânio, cuja morfologia dos cristalitos se assemelha à forma de couve-flor. Nas figuras 4.9 e 4.10 são apresentadas micrografias com diferentes ampliações referentes às primeiras electrodeposições do estanho e antimónio, onde se podem ver os cristalitos dos filmes depositados sobre a platina e depois sobre o estanho, respectivamente. Nestas micrografias é notória a presença de cristalitos com diferentes morfologias, a da platina já referida e as dos outros metais, o estanho com morfologia mais poliédrica e o antimónio com morfologia globular.

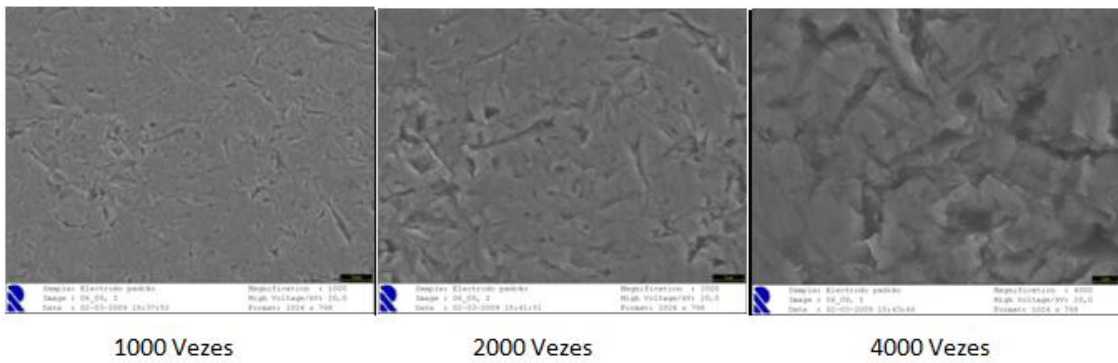


Fig. 4.7 - Micrografias das placas de titânio após o polimento do eléctrodo.

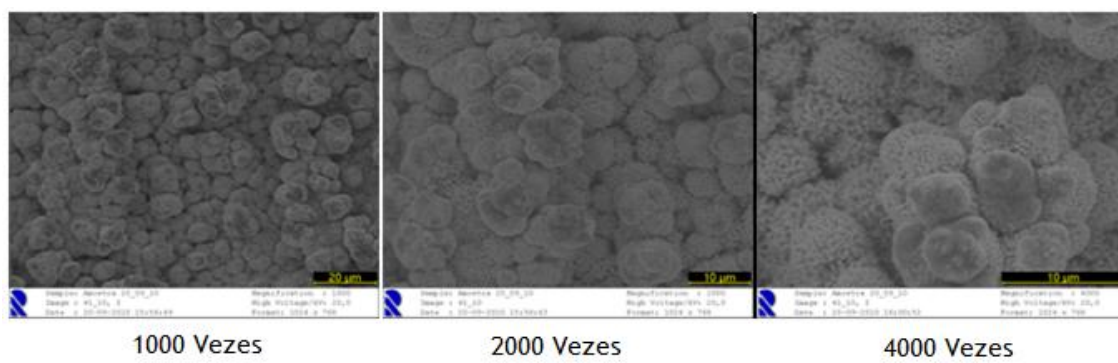


Fig. 4.8 - Micrografias dos eléctrodos após platinação do substrato.

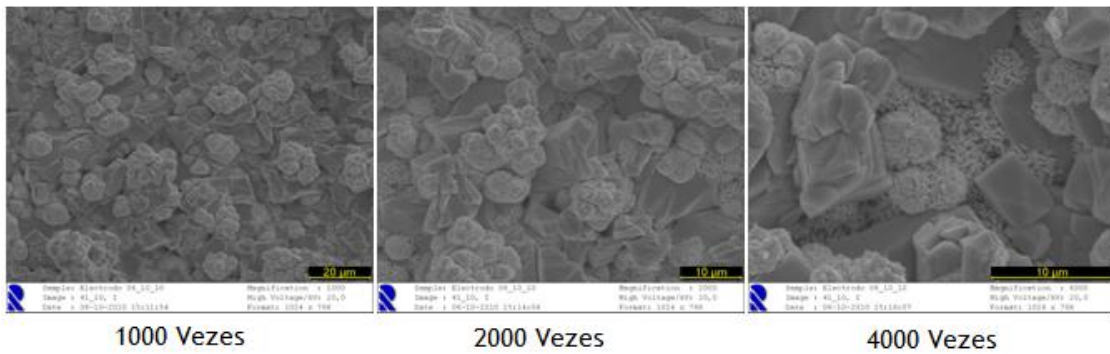


Fig. 4.9 - Micrografias dos eléctrodos após a 1ª electrodeposição do estanho.

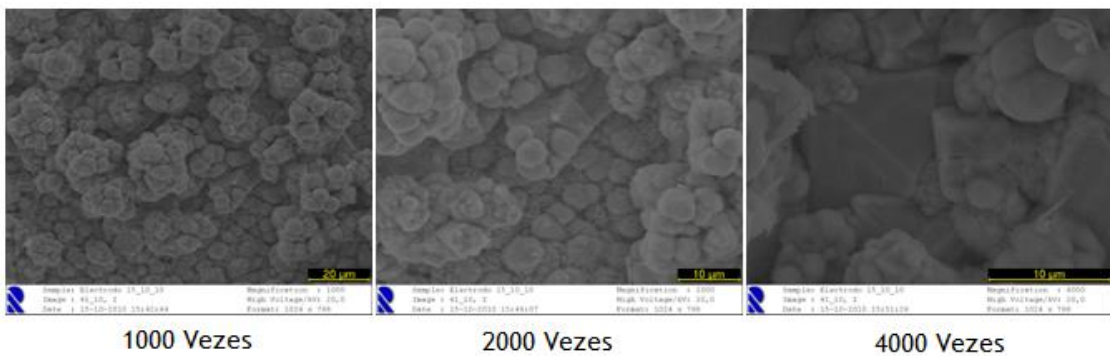


Fig. 4.10 - Micrografias dos eléctrodos após a 1ª electrodeposição do antimônio.

As imagens tiradas após a realização de todas as electrodeposições antes e após a calcinação são apresentadas na figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. Mesmo antes da calcinação e após todas as electrodeposições os cristalitos superficiais apresentam uma morfologia mais uniforme, que se mantém após tratamento térmico.

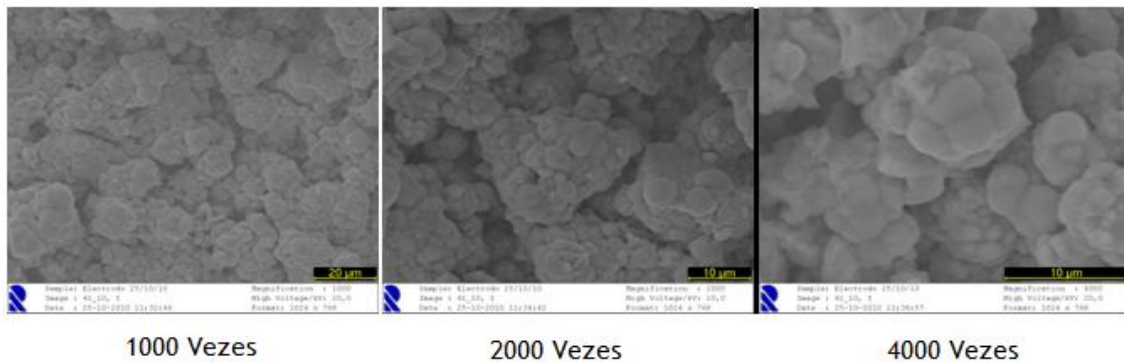


Fig. 4.11 - Micrografias do eléctrodo após a conclusão das electrodeposições.

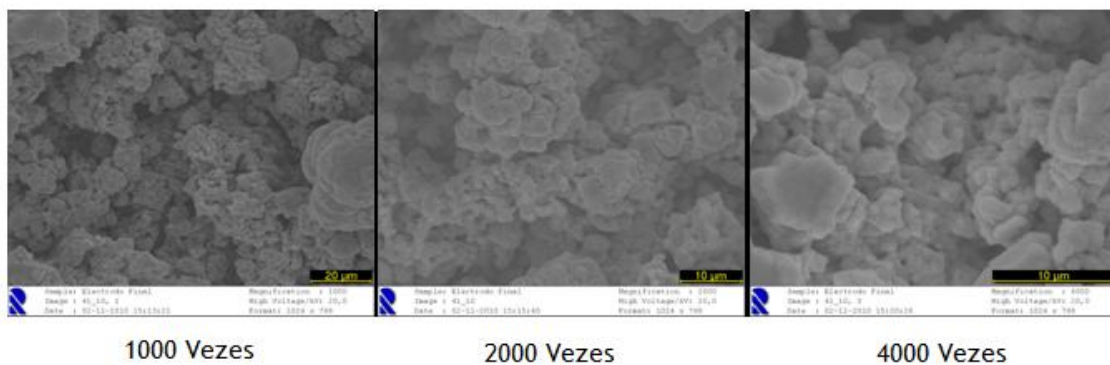


Fig. 4.12 - Micrografias do eléctrodo após a calcinação.

Após a utilização do eléctrodo como ânodo, durante 520 h, efectuou-se uma análise morfológica da superfície do mesmo, apresentando-se as respectivas micrografias na figura 4.13; pode-se observar que a superfície se apresenta com menor relevo, do que antes do eléctrodo ser usado como ânodo, possivelmente alguns cristalitos superficiais poderão ter-se desprendido durante os primeiros ensaios. Poder-se-ia pensar que alguns dos cristalitos visualizados pertenciam à platina, pela semelhança morfológica, no entanto, veremos à frente que tal não se confirma.

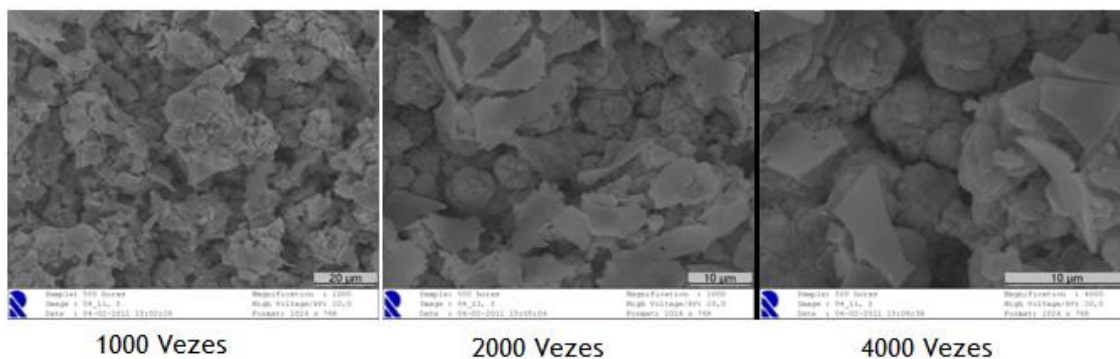


Fig. 4.13 - Micrografias do eléctrodo após a sua utilização como ânodo durante 520 horas.

4.1.3 Caracterização química do eléctrodo

Com o objectivo de caracterizarmos quimicamente o eléctrodo efectuámos uma microanálise por espectroscopia de dispersão de energias, EDS, para assim conseguirmos obter aproximadamente as percentagens de cada um dos elementos que compõem a superfície do material após as diferentes fases de preparação do eléctrodo. Os resultados dessas análises são apresentados nas tabelas 4.1 a 4.6.

Na tabela 4.1 verifica-se que a platina está depositada no titânio e que o reveste na sua totalidade de uma forma homogénea e compacta, pois não é detectado o substrato. Na tabela 4.2 podemos confirmar a deposição do estanho na superfície do Ti. Trata-se da 1ª camada, o filme é fino, e é normal a detecção parcial da camada de platina.

Tab. 4.1 - EDS após a platinização do substrato

Análise elementar (% atómica)	
Pt	
100	

Tab. 4.2 - EDS após a 1ª electrodeposição de estanho

Análise elementar (% atómica)	
Sn	Pt
74,34	25,66

Na Tabela 4.3 apresenta-se a análise de EDS após a 1ª deposição de antimónio, verificando-se ainda alguma detecção de platina além do estanho e do antimónio, este o metal com maior teor, possivelmente por ser o elemento a ter sido depositado por último e a análise ser superficial.

Tab. 4.3 - EDS após a 1^a electrodeposição de antimónio

Análise elementar (% atómica)			
O	Sn	Sb	Pt
67,43	13,71	16,78	2,09

Após as 4 deposições alternadas de cada metal e como se pode ver na tabela 4.4 já não é detectada a platina. O valor de oxigénio obtido após as electrodeposições parece muito elevado, pois os metais foram depositados na forma metálica, o que se confirmou por análise de difracção de raio X. Esta quantidade elevada de oxigénio deverá provir de água e oxigénio atmosférico adsorvidos.

Tab. 4.4 - EDS após todas as electrodeposições e antes da calcinação

Análise elementar (% atómica)		
O	Sn	Sb
73,34	13,50	13,15

Na tabela 4.5 apresentam-se os resultados da microanálise após a calcinação do filme. Pode-se verificar que a proporção de antimónio aumentou, podendo tal facto dever-se a alguma perda de estanho por volatilização, dado que este apresenta um ponto de fusão inferior à do tratamento térmico. A quantidade de oxigénio aumentou ligeiramente, no entanto, este oxigénio deverá pertencer maioritariamente, neste caso, aos óxidos de estanho e antimónio formados, como se confirmou por análise de difracção de raios X.

Tab. 4.5 - EDS após as electrodeposições e posterior calcinação

Análise elementar (% atómica)		
O	Sn	Sb
74,16	8,76	17,08

Após utilização do eléctrodo como ânodo, durante 520 h, e por análise de EDS (tabela 4.6) verificou-se que a quantidade superficial de antimónio diminuiu, o que poderá dever-se ao facto de se terem soltado alguns cristalitos superficiais durante os 1^{os} ensaios e a última camada a ter sido depositada ser de antimónio, daí ser a que apresentará maior défice. Na análise não é detectada a presença de platina, pelo que podemos confirmar que o revestimento com os óxidos após a utilização do eléctrodo como ânodo durante as 520 h, se mantém uniforme, não havendo platina à superfície.

Tab. 4.6 - EDS após a utilização do eléctrodo durante 520 horas.

Análise elementar (% atômica)		
O	Sn	Sb
78,72	13,99	7,29

4.1.4 Caracterização electroquímica do sistema eléctrodo/solução

O factor de rugosidade relativa, (Levine, 1971), R_f , do revestimento do eléctrodo foi estimado através do traçado de voltamogramas cíclicos com o eléctrodo de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4) como eléctrodo de trabalho, numa célula de um compartimento. Como o eléctrodo é de óxidos metálicos condutores, deve haver uma dependência linear entre a intensidade de corrente de carga da dupla camada, I , e a velocidade de varrimento, v , relativa à capacidade da dupla camada, C , da interface eléctrodo/solução. Na figura 4.14 apresentam-se vários voltamogramas cíclicos traçados a diferentes velocidades de varrimento entre 2 e 50 mV s⁻¹ numa solução aquosa 0,035 M Na₂SO₄ entre 0,6 V e 0,8, V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}. Como se pode observar só correntes capacitivas são observadas neste intervalo de potenciais. A partir das curvas obtidas retiraram-se os valores das intensidades de corrente ao potencial $E = 0,7$ V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}, um valor em que as correntes anódicas e catódicas são aproximadamente simétricas.

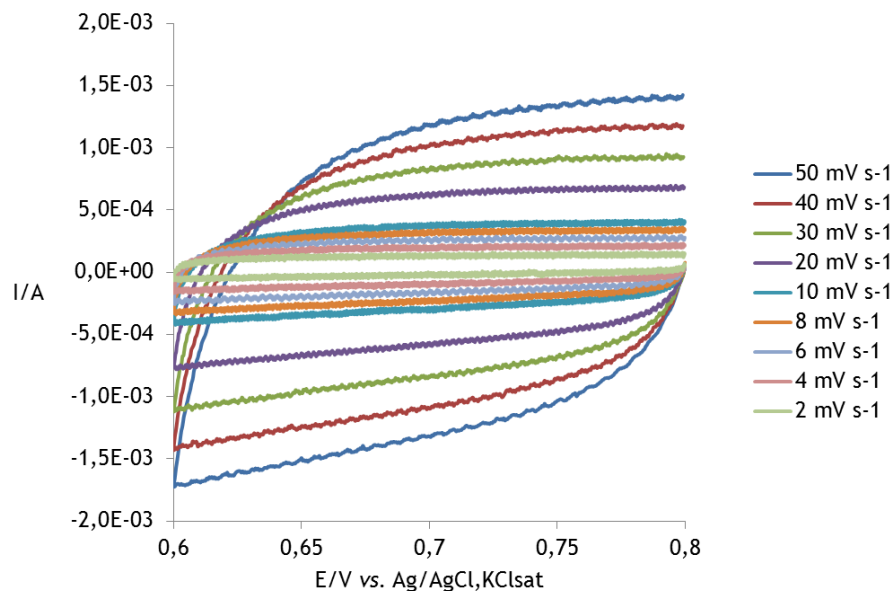


Fig. 4.14 - Voltamogramas cíclicos para o sistema Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4) obtido numa região de potenciais de correntes capacitivas a diferentes velocidades de varrimento 2-50 mV s⁻¹, com uma solução 0,035 M Na₂SO₄. Área do eléctrodo - 10 cm².

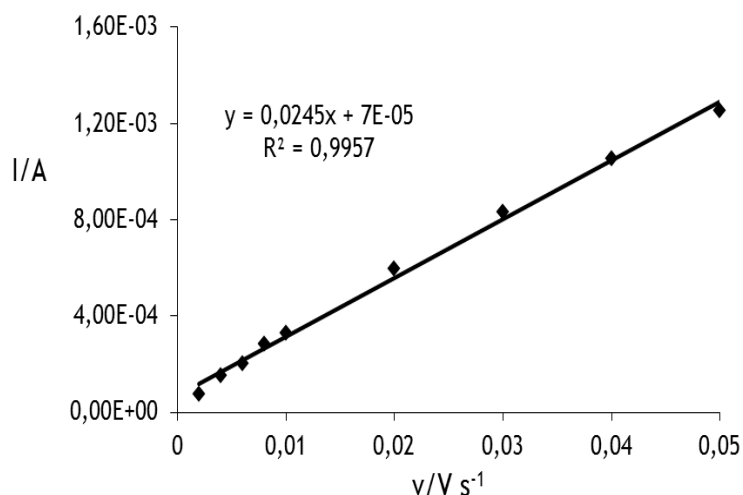


Fig. 4.15 - Intensidades de corrente de carga da dupla camada vs. velocidade de varrimento ao potencial $E = 0,7 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl}_{\text{sat}}$.

Da representação de I vs v , apresentada na figura 4.15 obteve-se a seguinte equação linear:

$$I \text{ (A)} = 0,0215 v \text{ (V s}^{-1}\text{)} + 0,00007 \quad r^2 = 0,996 \quad (4.1)$$

Dividindo o valor do declive, $0,0245 \text{ F}$, pela área geométrica do eléctrodo, obtém-se a capacidade normalizada da interface eléctrodo/solução ($C = dq/dE = dI/dv$), $C_{\text{Ti/Pt/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_x(4)} = 0,00245 \text{ F cm}^{-2}$. Para estimar o valor do factor de rugosidade relativo do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4), a sua capacidade foi comparada com o valor da capacidade admitida para um óxido de superfície lisa, $60 \mu\text{Fcm}^{-2}$ (Levine, 1971), obtendo-se um valor de $R_f = 41$.

Os estudos voltamétricos permitem-nos conhecer a estabilidade electroquímica do material de eléctrodo, do electrólito, do solvente e de outras espécies em solução. Neste trabalho foram realizadas voltametrias para todos os compostos modelo, com a concentração de 1000 ppm, com excepção do ácido clofíbrico e do naproxen, devido às suas baixas solubilidades. As voltametrias referentes ao ácido clofíbrico foram realizadas com uma solução saturada e não se realizaram voltametrias da solução de naproxen por este apresentar uma solubilidade muito mais baixa. Com a intenção de tentar distinguir picos de oxidação dos poluentes na zona de potenciais estudada, realizaram-se também traçados de voltamogramas da solução do electrólito, para servir de comparação.

Para evitar a redução dos iões de estanho e antimónio à superfície do eléctrodo, as voltametrias cíclicas foram só realizadas a potenciais superiores a $-0,5 \text{ V}$. Embora tenham sido realizadas voltametrias para os vários poluentes a várias velocidades de varrimento, a melhor definição dos voltamogramas foram obtidas para velocidades de varrimento de 20 mV s^{-1} . A Figura 4.16 apresenta as voltametrias cíclicas para o Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4)/Na₂SO₄ (0,035 M) + poluente (1000 mg L^{-1}) à velocidade de varrimento de 20 mV s^{-1} . Como se pode observar na presença de poluente, só para o ácido clofíbrico se observa um pico anódico perto $0,7 \text{ V}$,

indicando que este composto pode ser degradado mais facilmente que os outros compostos, que só serão oxidados na zona de evolução do oxigénio.

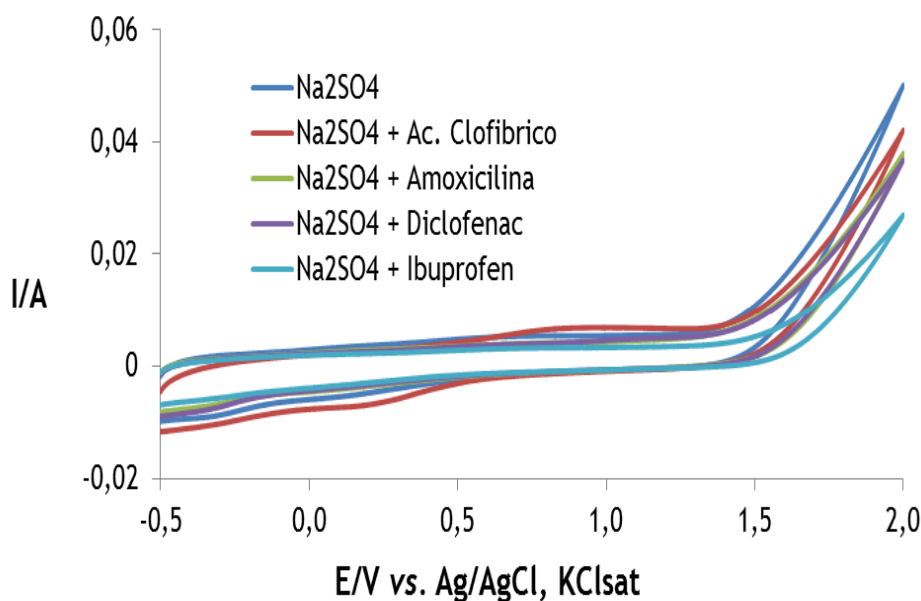


Fig. 4.16 - Voltamogramas cíclicos do sistema Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4)/ Na₂SO₄ 0,035 M e Na₂SO₄ 0,035 M + poluente 1000 ppm (com excepção do ácido clofibrico cuja solução é saturada). Área do eléctrodo de trabalho 10 cm². Velocidade de varrimento 20 mV s⁻¹.

4.2 Eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16)

Dada a semelhança entre o processo de preparação dos eléctrodos e respectivamente dos resultados das análises feitas após cada passo, apresentaremos neste ponto só os resultados após as 16 electrodeposições.

4.2.1 Caracterização estrutural

Após a realização das 16 electrodeposições alternadas de cada metal e antes de se colocar o eléctrodo a calcinar, voltou-se a analisar a superfície deste por difracção de raios X. Na figura 4.17 apresenta-se o difractograma obtido, onde se detecta antimónio referente à fase da file PDF#17-0125, a fase stistaite referente à file PDF#33-0118 e Platina referente à file PDF#04-0802 (anexo). A presença de uma fase de SnSb, (mineral conhecido como stistaite) foi detectada, devendo-se à formação superficial deste composto inter-metálico quando das electrodeposições alternadas dos 2 metais.

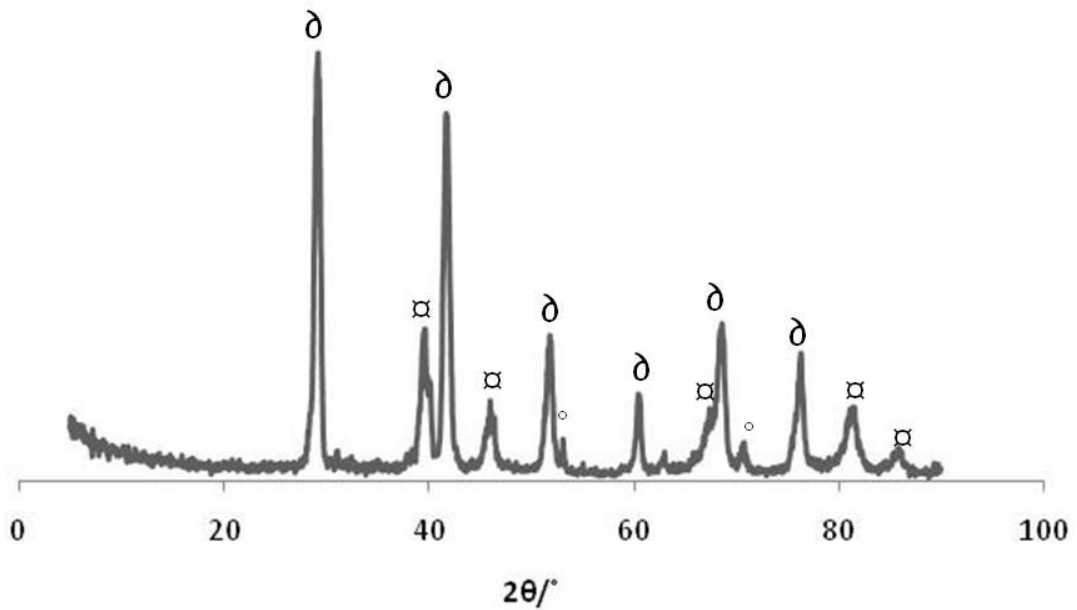


Fig. 4.17 - Difractograma de raios X do eléctrodo após as electrodeposições onde se identifica □ Pt (PDF#04-0802), ° Sb (PDF#17-0125) e δ SbSn (PDF#33-0118).

Após a calcinação a 550°C durante 6 h, obteve-se o difractograma da Figura 4.18 e por comparação com a base de dados confirmamos a presença de Sb₂O₄, SnO₂, e Pt referente às fases das files PDF#17-0602, PDF#41-1445, e PDF#04-0802, respectivamente (anexo).

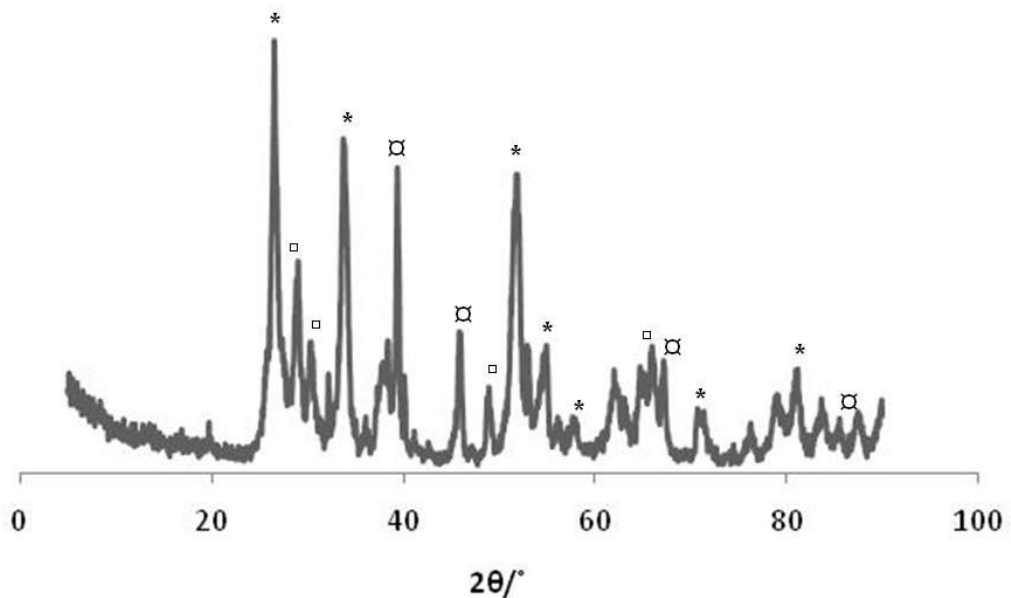


Fig. 4.18 - Difractograma de raios X do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) após calcinação, onde se * identifica SnO₂ (PDF#41-1445), □ Pt (PDF#04-0802) e ° Sb₂O₄ (PDF#17-0602).

Na figura 4.19 é apresentado o difractograma do eléctrodo após 430 h de uso, onde se verifica a presença de picos referentes à fase Sb₂O₅, o que leva a crer que durante a utilização do eléctrodo como ânodo ocorreu oxidação parcial de Sb(III) a Sb(V).

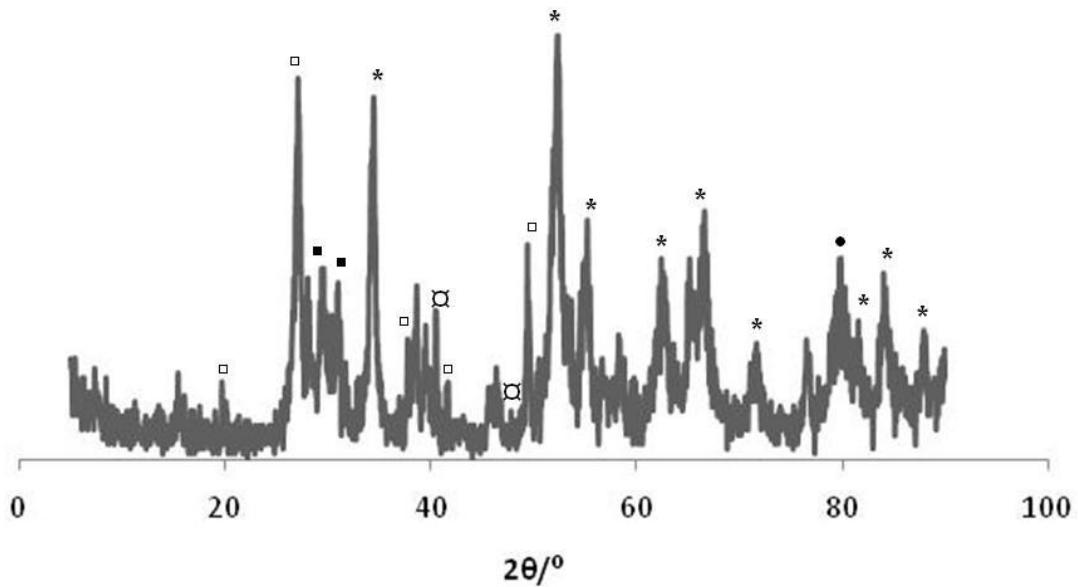


Fig. 4.19 - Difractograma do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) após a sua utilização como ânodo durante 430 horas onde se * identifica SnO₂ (PDF#41-1445), □ Pt (PDF#04-0802), • Ti (PDF#51-0631), ◻ Sb₂O₄ (PDF#51-1558) e ◐ Sb₂O₅ (PDF#34-0878).

4.2.2 Caracterização morfológica do eléctrodo

As imagens tiradas após a realização de todas as electrodeposições antes e após a calcinação são apresentadas na figura 4.20 e 4.21, respectivamente. Neste caso a homogeneidade da morfologia antes da calcinação é menor, no entanto, após a calcinação obtém-se uma superfície com morfologia muito homogênea.

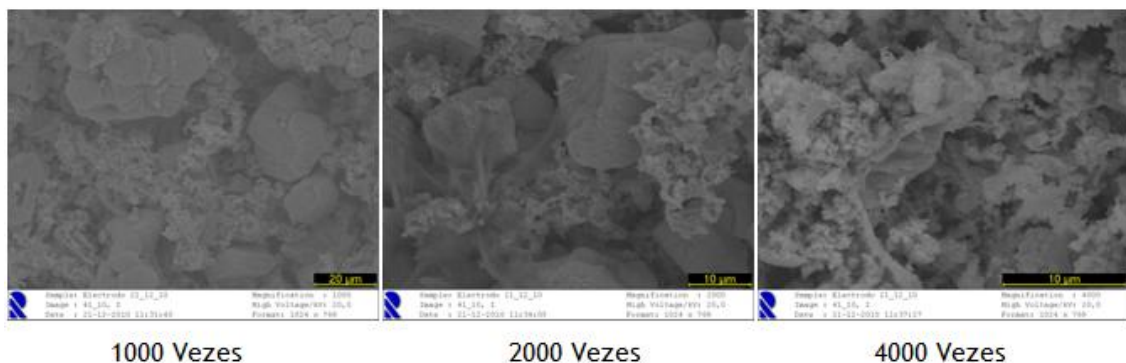


Fig. 4.20 - Micrografias do eléctrodo após a conclusão das 16 electrodeposições alternadas de cada metal.



Fig. 4.21 - Micrografias do eléctrodo após a calcinação.

Na figura 4.22 apresentam-se as micrografias tiradas ao eléctrodo após 430 horas de utilização como ânodo, a densidades de corrente entre 10 e 30 mA cm⁻², podendo-se observar que o eléctrodo, mesmo com uma utilização de 430 horas mantém o revestimento com uma morfologia bastante compacta.



Fig. 4.22 - Micrografias do eléctrodo após a sua utilização como ânodo durante 430 horas.

4.2.3 Caracterização química do eléctrodo

Após as 16 deposições alternadas de cada metal e como se pode ver na tabela 4.7 já não é detectada a platina. O valor de oxigénio obtido após as electrodeposições parece muito elevado, pois os metais foram depositados na forma metálica, o que se confirmou por análise de difracção de raio X. Esta quantidade elevada de oxigénio deverá provir de água e oxigénio atmosférico adsorvidos.

Tab. 4.7 - EDS após todas as electrodeposições e antes da calcinação

Análise elementar (% atómica)		
O	Sn	Sb
58,60	23,02	18,38

Na tabela 4.8 apresentam-se os resultados da microanálise após a calcinação do filme. Pode-se verificar que a proporção de antimónio aumentou, podendo tal facto dever-se a alguma

perda de estanho por volatilização, dado que este apresenta um ponto de fusão inferior à do tratamento térmico. A quantidade de oxigénio aumentou ligeiramente, no entanto, este oxigénio deverá pertencer maioritariamente, neste caso, aos óxidos de estanho e antimónio formados, como se confirmou por análise de difracção de raios X.

Tab. 4.8 - EDS após as electrodeposições e posterior calcinação

Análise elementar (% atómica)		
O	Sn	Sb
80,47	5,51	14,02

Após utilização do eléctrodo como ânodo, durante 430 h, verificamos pelos resultados apresentados na tabela 4.9 que o teor de oxigénio inexplicavelmente diminuiu; seria de esperar o contrário dado que os resultados obtidos por difracção de raios X, em que após uso se verifica a presença de picos referentes à fase Sb₂O₅, parecem indicar um favorecimento da oxidação de Sb (III) a Sb (V) durante a sua utilização como ânodo; ainda mais que a presença das fases SnO₂ e Sb₂O₄ e Sb₂O₅, identificadas por difracção de raio X, pressupõem um teor em oxigénio com valor superior ao dobro dos metais; assim os resultados obtidos nesta análise deixam-nos algumas dúvidas.

Tab. 4.9 - EDS após a utilização do eléctrodo durante 430 horas.

Análise elementar (% atómica)		
O	Sn	Sb
31.73	22.57	45.70

4.2.4 Caracterização electroquímica do sistema eléctrodo/solução

A estimativa da rugosidade do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) foi realizada de modo semelhante à do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4). Na figura 4.23 apresentam-se os voltamogramas cíclicos a várias velocidades de varrimento na mesma zona de potenciais onde as correntes são capacitivas.

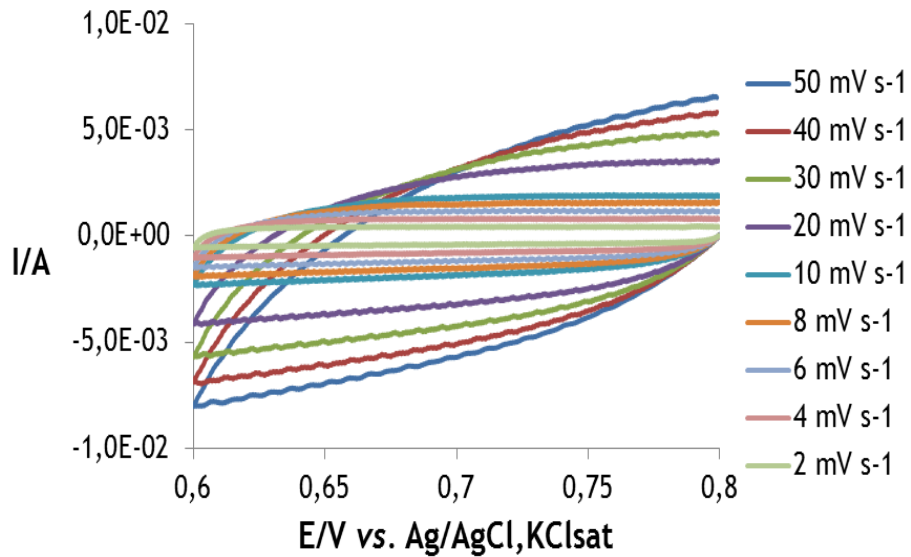


Fig. 4.23 - Voltamogramas cíclicos para o sistema Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) obtido numa região de potenciais de correntes capacitivas a diferentes velocidades de varrimento 2-50 mV s⁻¹, com uma solução com uma solução 0,035 M Na₂SO₄. Área do eléctrodo - 10 cm².

Na figura 4.24 apresenta-se a representação de I vs. v para velocidades de varrimento mais baixas dado que os voltamogramas para velocidades de varrimento mais elevadas apresentam um comportamento mais resistivo, fazendo com que os pontos se afastem do comportamento linear.

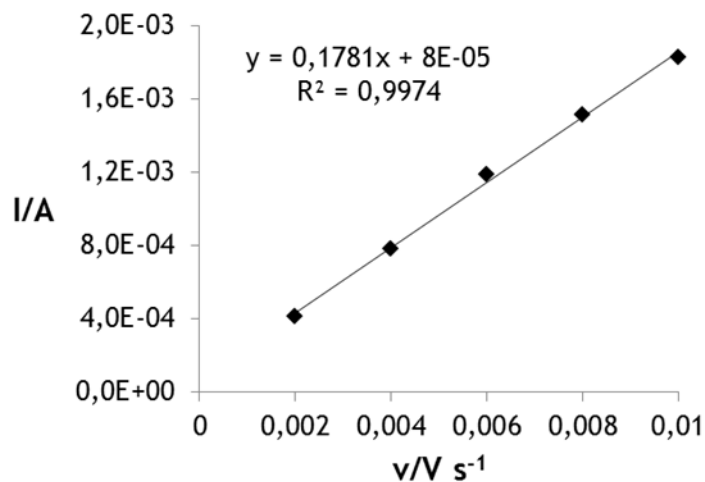


Fig. 4.24 - Intensidades de corrente de carga da dupla camada vs velocidade de varrimento ao potencial E = 0,7 V vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}.

A expressão que traduz a relação entre I e v para velocidades mais baixas é traduzida por:

$$I \text{ (A)} = 0,1781 v \text{ (V s}^{-1}\text{)} + 0,00008 \quad r^2 = 0,997 \quad (4.2)$$

A capacidade normalizada para o eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) apresenta um valor de 0,01781 F cm⁻² e o factor de rugosidade um valor de 297. O aumento do nº de electrodeposições aumentou o valor do factor de rugosidade.

Na figura 4.25 podemos verificar que para o eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) à semelhança do que se verificou anteriormente com o eléctrodo de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4) os voltamogramas referentes aos vários poluentes apresentam comportamento semelhante, à excepção do ácido clofibríco.

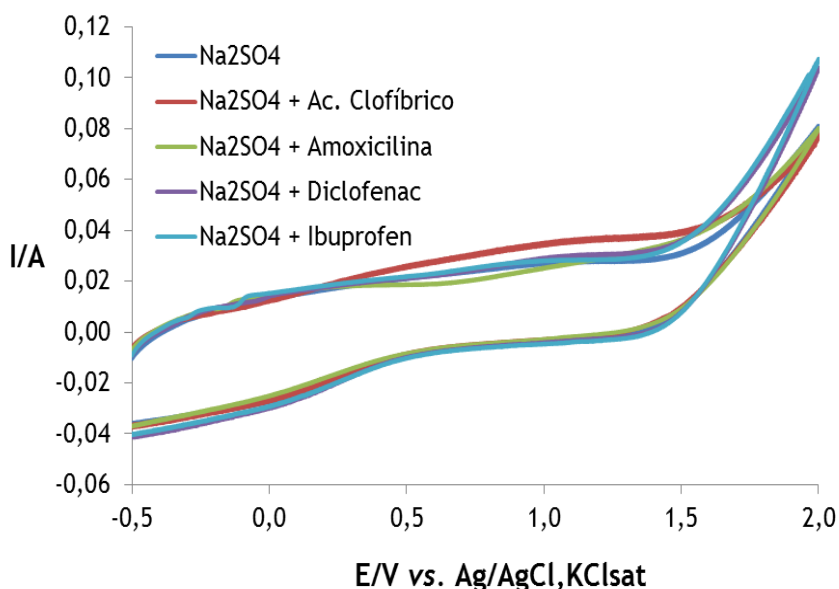


Fig. 4.25 - Voltamogramas cíclicos do sistema Ti/SnO₂-Sb₂O_x (16)/ Na₂SO₄ 0,035 M e Na₂SO₄ 0,035 M + poluente 1000 ppm (com excepção do ácido clofibríco cuja solução é saturada). Área do eléctrodo de trabalho 10 cm². Velocidade de varrimento 20 mV s⁻¹.

4.3 - Caracterização electroquímica do sistema BDD/solução

Trata-se de um eléctrodo comercial cuja caracterização estrutural, morfológica e química é conhecida, daí que nesta parte do trabalho, se tenha feito somente a caracterização electroquímica do sistema BDD/poluente.

Estudos voltamétricos, semelhantes aos realizados com os outros eléctrodos e os poluentes, foram realizados com o eléctrodo de BDD e os vários poluentes a diferentes velocidades de varrimento; a velocidades de varrimento mais altas os voltamogramas dos vários poluentes estão melhor definidos, apresentando-se assim na figura 4.26 os voltamogramas traçados a uma velocidade de varrimento de 500 mV s⁻¹. O ácido clofibríco é aquele que apresenta um pico anódico melhor definido antes da evolução do oxigénio assim como se tinha verificado nos voltamogramas traçados com os eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x, aparecendo agora o pico

anódico a um valor de potencial mais elevado. Este resultado parece apontar mais uma vez para uma maior facilidade de oxidação e de degradação do ácido clofibríco relativamente aos outros poluentes.

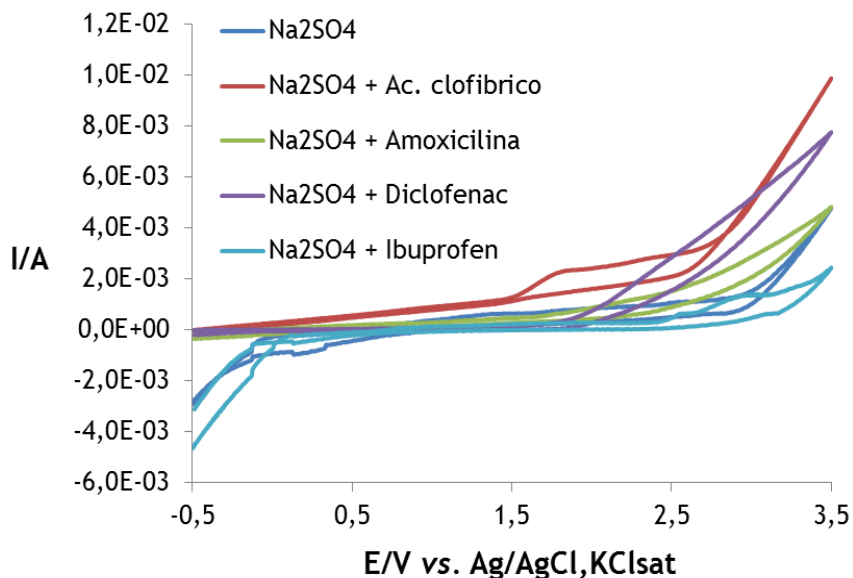


Fig. 4.26 - Voltamogramas cíclicos do sistema Si/BDD/Na₂SO₄ 0,035 M e Na₂SO₄ 0,035 M + poluente 1000 ppm (com excepção do ácido clofibríco cuja solução é saturada). Área do BDD 0,5 cm². Velocidade de varrimento 500 mV s⁻¹.

No entanto, para tentar alcançar uma oxidação mais completa dos poluentes assim como dos respectivos metabolitos que são originados nos primeiros passos das oxidações e para evitar a passivação da superfície do eléctrodo, que por vezes se verifica para menores valores de potencial aplicado, os ensaios de electrodegradação foram realizados a densidades de corrente elevadas 10, 20 e 30 mA cm⁻², para todos os compostos em estudo, de modo a garantir um potencial aplicado suficientemente alto que permitia a completa oxidação dos compostos orgânicos e evite a passivação da superfície do eléctrodo.

Capítulo 5 - Ensaios de electrodegradação

5.1 Ensaios de electrodegradação com o eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4)

Com o objectivo de monitorizar os ensaios de electrodegradação realizados com os diferentes compostos farmacêuticos em estudo fizeram-se determinações de CQO e de TOC e análise espectrofotométrica de Ultravioleta-Visível de amostras retiradas ao longo dos ensaios. Na Tabela 5.1 descrevem-se as condições experimentais usadas, nos ensaios de electrodegradação, para os diferentes poluentes.

Tabela 5.1 - Condições experimentais usadas nos ensaios de electrodegradação

Concentração do poluente	100 ppm
Volume de solução	200 mL
Volume de amostra recolhida	10 mL
Área de eléctrodo	10 cm ²
Electrólito suporte	0,035 M Na ₂ SO ₄
Agitação	300 rpm
Duração dos ensaios	24 horas
Distância entre eléctrodos	2 cm
Densidade de corrente aplicada	10, 20 e 30 mA cm ⁻²

Na tabela 5.2 apresentam-se os valores de CQO e TOC iniciais para soluções 100 ppm dos fármacos em estudo.

Tabela 5.2 - Valores de CQO e TOC iniciais para soluções, dos compostos farmacêuticos em estudo, com concentração de 100 ppm.

Fármacos	CQO ₀ /mg O ₂ L ⁻¹	TOC ₀ /mg C L ⁻¹
Naproxeno	230	80
Diclofenac	146	47
Ibuprofen	180	59
Amoxicilina	139	45
Ácido clófibrico	158	53

Em seguida descrevem-se os resultados obtidos nas degradações dos diferentes poluentes estudados, nomeadamente, Naproxeno, Diclofenac, Ibuprofen, Amoxicilina e Ácido Clófibrico.

5.1.1 Naproxeno

Nas figuras 5.1 a 5.3 apresentam-se, respectivamente, os resultados para a CQO, TOC e os espectros de absorção no UV-Vis obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Naproxeno, nas

diferentes condições experimentais usadas. Apesar dos ensaios terem tido a duração de 24 h, em algumas destas figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio. Os resultados finais, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.3.

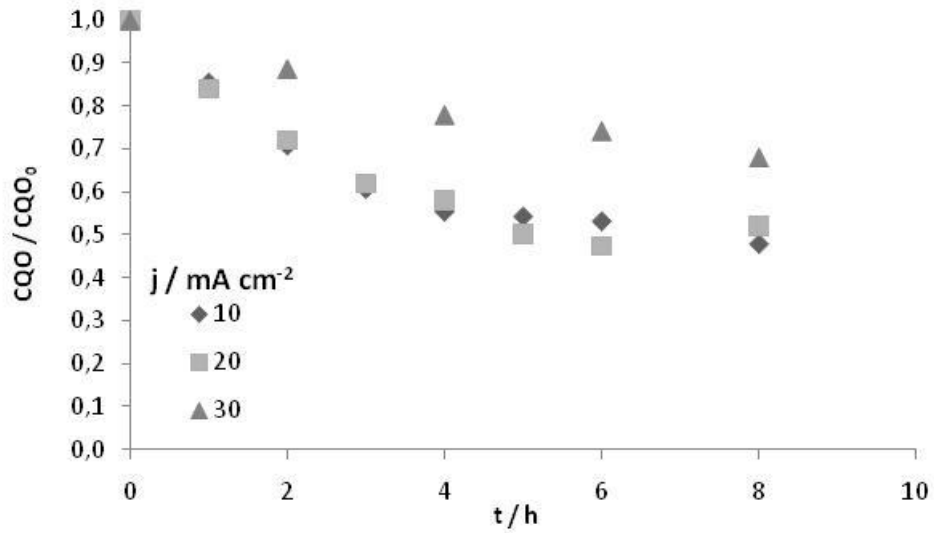


Figura 5.1 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

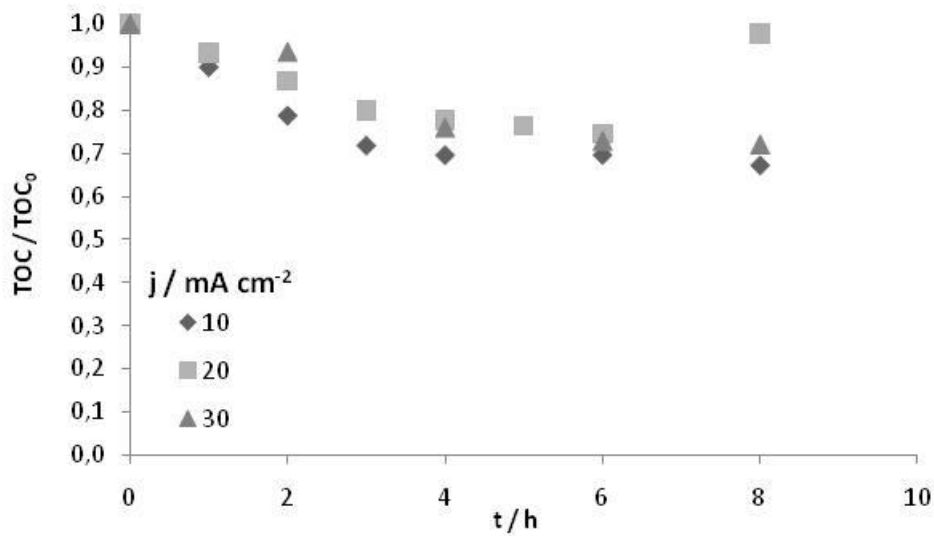


Figura 5.2 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

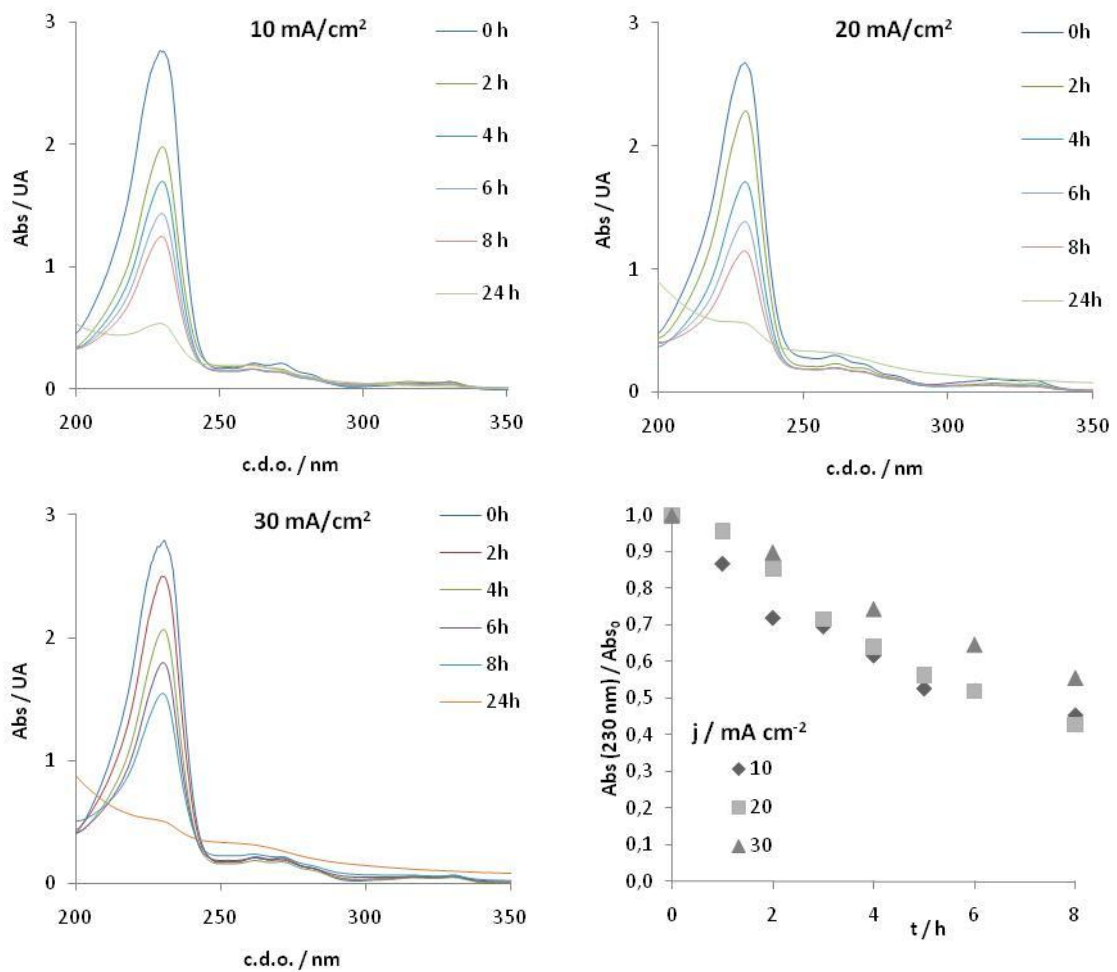


Figura 5.3 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.3 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para as amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (230 nm)
10	8	52	33	55
	24	53	10	80
20	8	48	2	57
	24	59	---	79
30	8	32	28	44
	24	38	27	82

A observação dos resultados experimentais permite tirar as seguintes conclusões:

- De um modo geral, as melhores reduções de CQO, TOC e Abs (230 nm) foram obtidas para a menor densidade de corrente aplicada. Este facto não era esperado, pois se o processo de degradação fosse controlado pela corrente, então um aumento da intensidade da corrente

levaria a um aumento da velocidade de degradação; por outro lado, se o processo fosse controlado pela difusão das espécies para o local da reacção, então a velocidade da reacção não dependeria da densidade de corrente. Uma possível explicação para este facto será a da sequência em que os ensaios foram realizados, i.e., como os ensaios foram efectuados com a ordem 10, 20, 30 mA cm⁻², se houver polarização da superfície do eléctrodo no ensaio a menor densidade de corrente, por adsorção do poluente ou de metabolitos da sua electrodegradação, a eficiência do eléctrodo poderá ser menor nos ensaios posteriores. Para verificar esta suposição propõe-se a realização de ensaios com a sequência 30, 20, 10 mA cm⁻², ou a limpeza da superfície do eléctrodo com a electrólise de uma solução aquosa de NaCl entre os diversos ensaios.

- As remoções de Abs são superiores às de CQO que, por sua vez, são superiores às de TOC. Esta constatação aponta para um mecanismo de electrodegradação que não conduz directamente à mineralização do poluente em estudo. Este facto é corroborado pelo espectro da absorção para as 24 h (Figura 5.3), típico da presença de material em suspensão, provavelmente constituído pelos metabolitos com solubilidade reduzida, entretanto formados.

5.1.2 Diclofenac

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Diclofenac, nas diferentes condições experimentais para a CQO e o TOC e os espectros de UV-Vis, encontram-se, respectivamente, nas figuras 5.4, 5.5 e 5.6. Apesar dos ensaios terem tido a duração de 24 h, em algumas destas figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio. Os resultados finais, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.4.

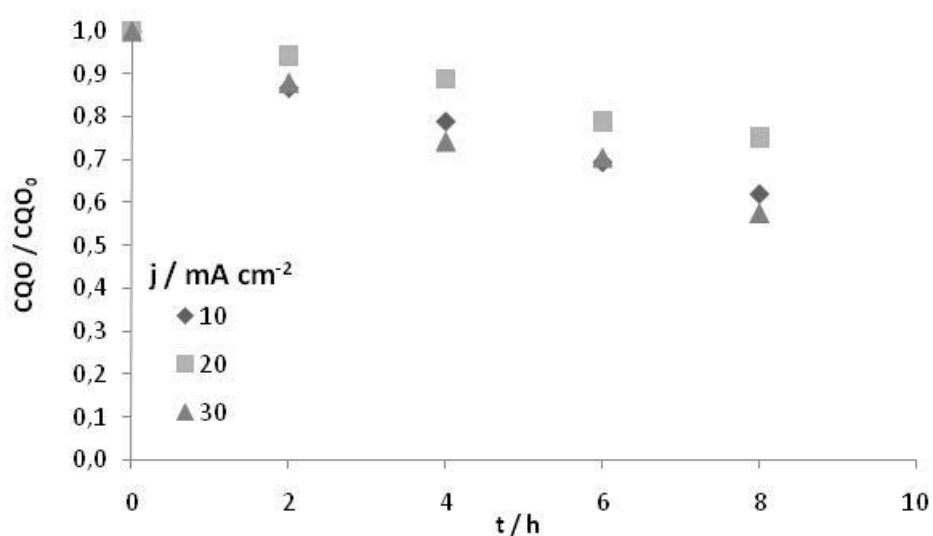


Figura 5.4 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

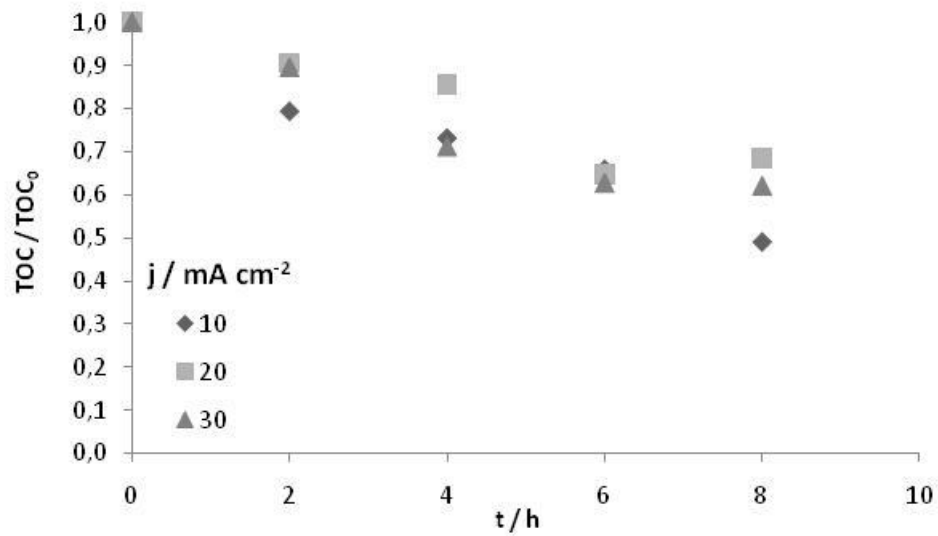


Figura 5.5 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

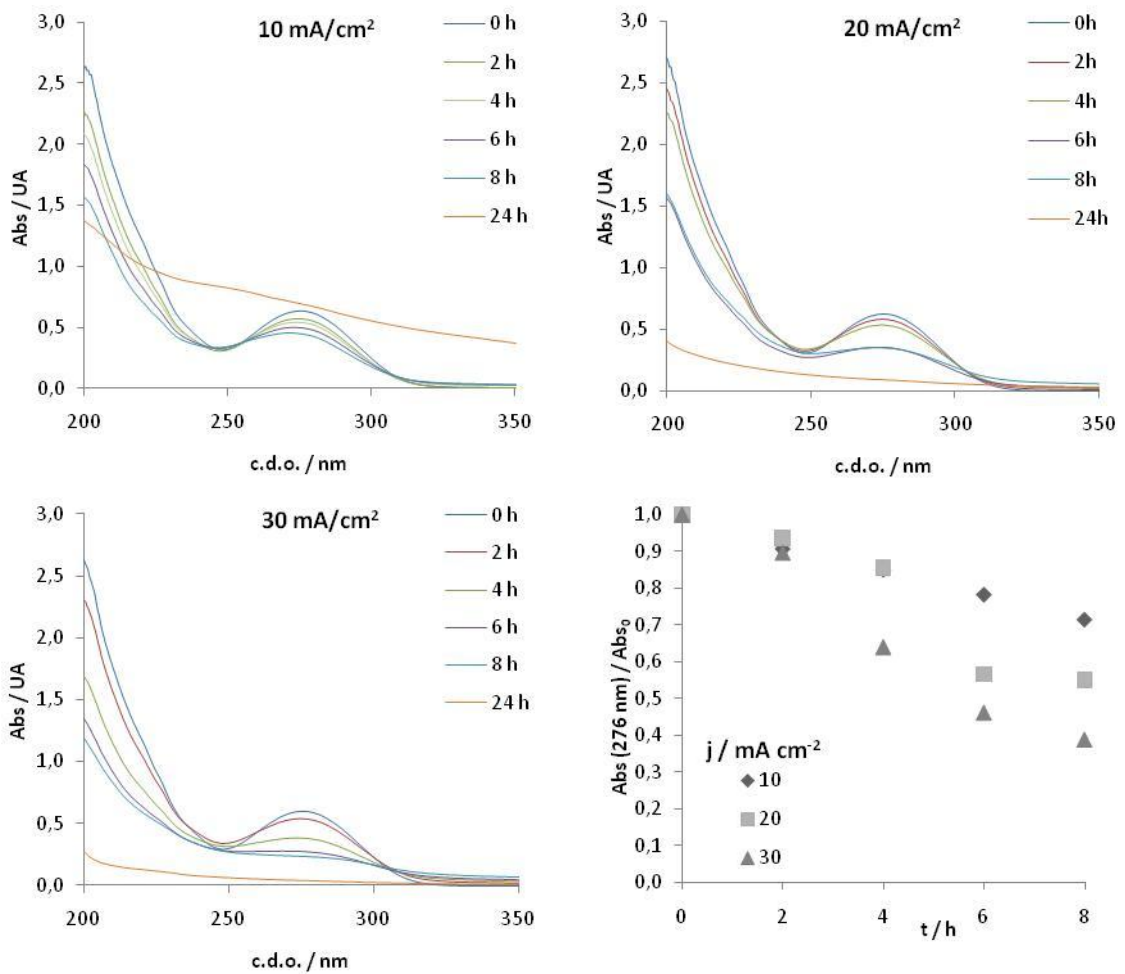


Figura 5.6 - Resultados experimentais da variação da absorvância ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.4 - Remoção relativa da CQO, TOC e Absorvência ao fim de 8 e 24 h para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

j / mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (276 nm)
10	8	38	51	29
	24	52	35	-10
20	8	25	32	45
	24	57	62	86
30	8	43	31	61
	24	71	55	93

A análise dos resultados apresentados nas Figuras 5.4 a 5.6 e na Tabela 5.4 permite retirar as seguintes conclusões:

- Em relação à variação da CQO ao longo do ensaio, observa-se um comportamento muito semelhante para as densidades de corrente de 10 e 30 mA cm⁻² até às 8 h. Nesse período, o comportamento do ensaio para a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² é distinto, verificando-se ao fim desse tempo uma remoção inferior à verificada para os dois outros ensaios. Contudo, os resultados ao fim de 24 h mostram que a remoção da CQO aumenta com a densidade de corrente aplicada.
- Quanto aos espectros de absorção, para a densidade de corrente inferior observa-se às 24 h um espectro de absorção típico dos ensaios em que se formam substâncias poliméricas insolúveis, sendo este comportamento mais acentuado para a densidade de corrente mais baixa. Para as primeiras 8 h dos ensaios, as remoções de absorvência aumentam com tempo e com a densidade de corrente.
- As remoções de TOC seguem um andamento diferente das da CQO, pois quando comparamos os resultados para 20 e 30 mA cm⁻² verificamos que a remoção de TOC diminui com o aumento da densidade de corrente. Para a densidade de corrente de 10 mA cm⁻² os resultados observados, ao fim das 24 h, não foram os previstos uma vez que se dá um aumento de TOC entre as 8 e as 24 h; este facto poderá estar relacionado com matéria em suspensão no final do ensaio, bem visível nos espectros a esta densidade de corrente.

5.1.3 Amoxicilina

Nas figuras 5.7 a 5.9 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de electro-oxidação da Amoxicilina, nas diferentes condições experimentais usadas, respectivamente, para a CQO e o TOC, bem como para os espectros de UV-Vis. Todos os ensaios tiveram a duração de 24 h,

embora em algumas destas figuras estejam apenas os resultados obtidos até às 8 h de ensaio. Os resultados finais, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.5.

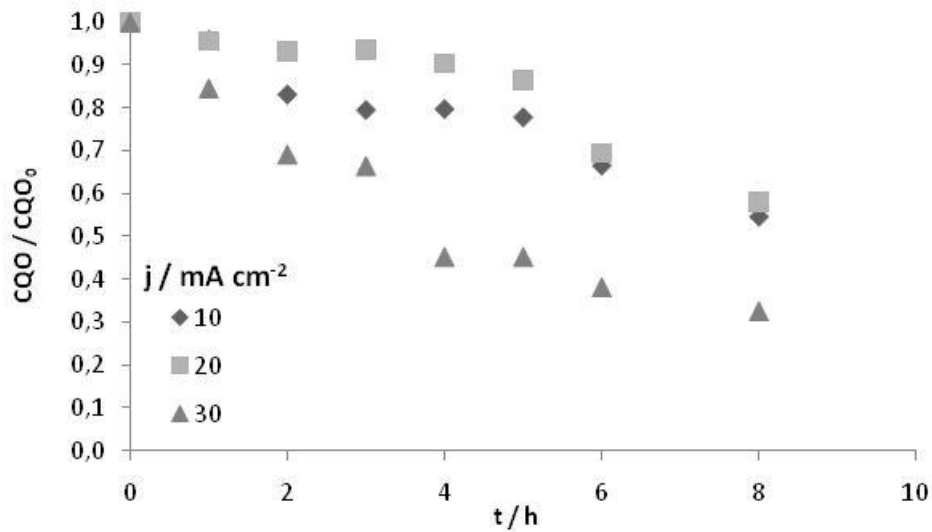


Figura 5.7 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

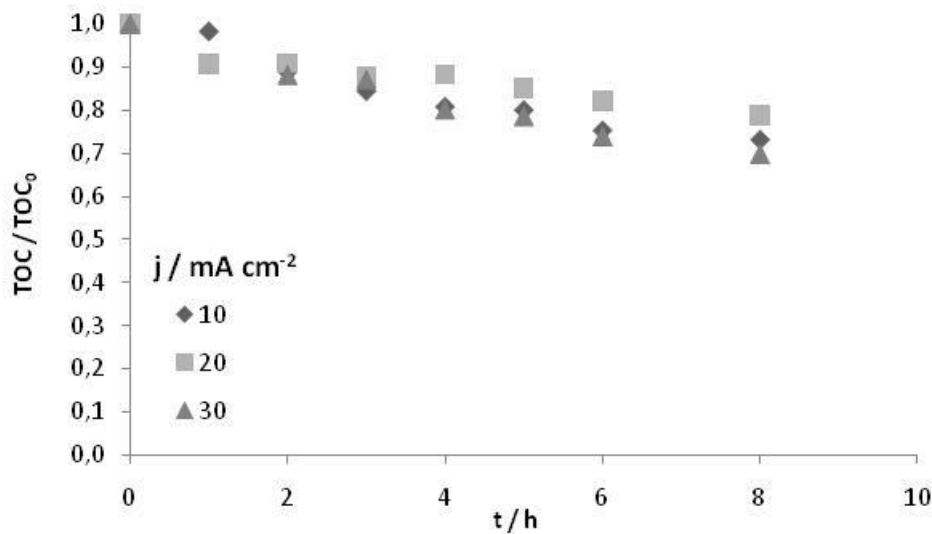


Figura 5.8 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

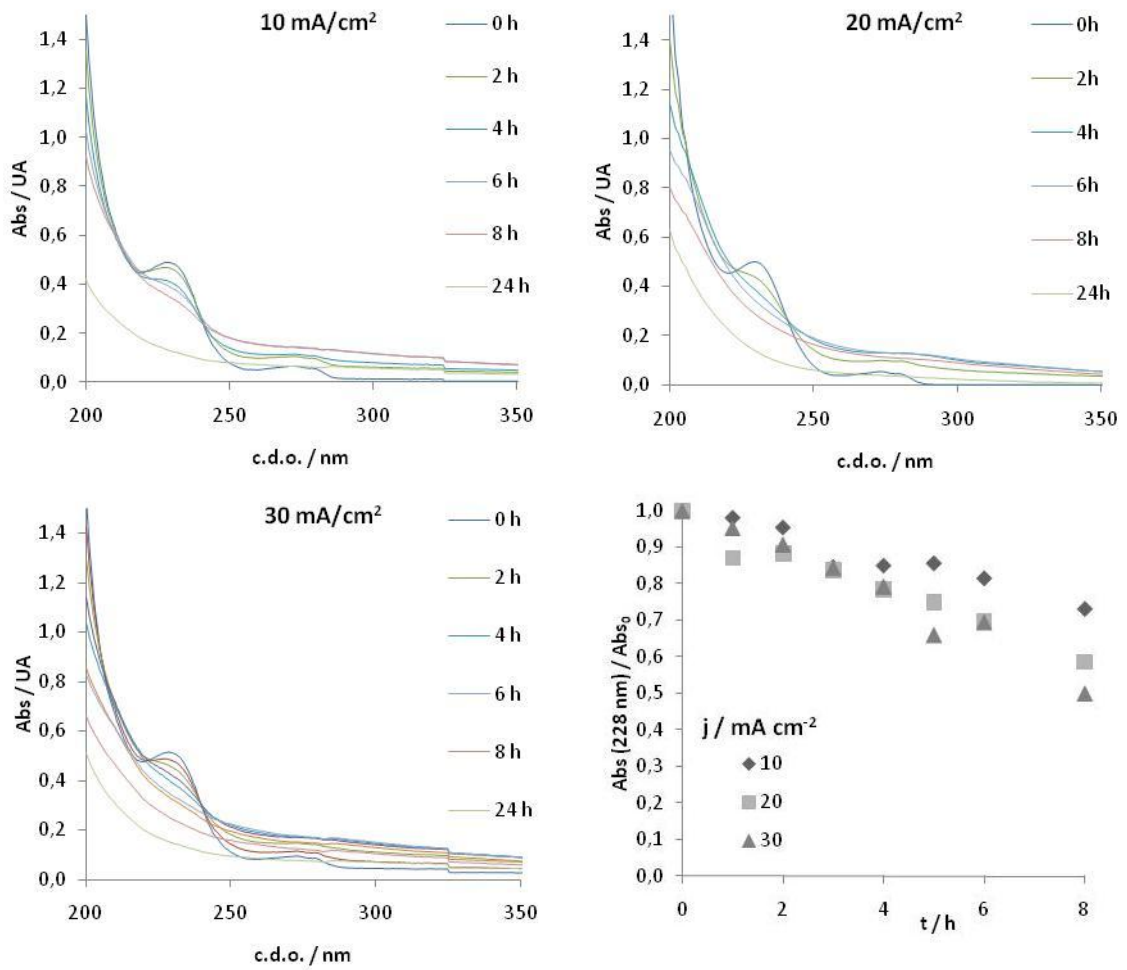


Figura 5.9 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.5 - Remoção relativa da CQO, TOC e Absorvência observada nos ensaios efectuados a diferentes densidades de corrente aplicada.

j / mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (228 nm)
10	8	45	27	27
	24	64	51	72
20	8	42	21	41
	24	59	28	72
30	8	67	35	50
	24	79	49	70

Tendo em consideração os resultados obtidos, podem delinear-se as seguintes conclusões:

- A remoção da CQO apresenta valores semelhantes para os ensaios realizados a 10 e 20 mA cm⁻², sendo superior para a densidade de corrente mais elevada. Este comportamento, embora não esteja completamente de acordo com os modelos de controlo puramente

difusivo ou cinético, é um resultado usual, em particular quando os compostos a serem degradados têm tendência para formar substâncias poliméricas à superfície do eléctrodo. Efectivamente, uma densidade de corrente superior pode evitar a polarização do ânodo, devida à formação de uma camada isoladora provocada pela permanência dessas substâncias na superfície do eléctrodo. Por outro lado, intensidades de corrente superiores levam à formação de quantidades mais elevadas de radicais (hidroxilo ou outros, formados a partir do solvente ou do electrólito), que promovem uma degradação indirecta, mais rápida, do poluente.

- Em relação à remoção de carbono orgânico, medido como TOC, o ensaio efectuado a 20 mA cm⁻² evidencia um atraso em relação aos outros ensaios. Este atraso também já apresentava alguns indícios, embora bastante menores, para a remoção da CQO, e pode ser sinal de um mecanismo que depende ligeiramente da densidade de corrente.
- Quando se observam os espectros de UV-Vis obtidos para as diferentes amostras, verifica-se que há formação de espécies insolúveis. Em particular, o gráfico da figura 5.9 em que se comparam as remoções de absorvência a 228 nm mostra uma variação muito irregular que pode estar relacionada com a existência dessas espécies em suspensão, que podem ser recolhidas durante a amostragem em maior ou menor quantidade, e que, aquando da diluição das amostras para o traçado dos espectros, se dissolvem, dando origem à maior parte das irregularidades observadas para a CQO, o TOC e nos espectros de absorção.

5.1.4 Ibuprofen

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Ibuprofen, nas diferentes condições experimentais para a CQO e o TOC e os espectros de UV-Vis, encontram-se, respectivamente, nas figuras 5.10, 5.11 e 5.12. Apesar dos ensaios terem tido a duração de 24 h, em algumas destas figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio. Os resultados finais, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.6.

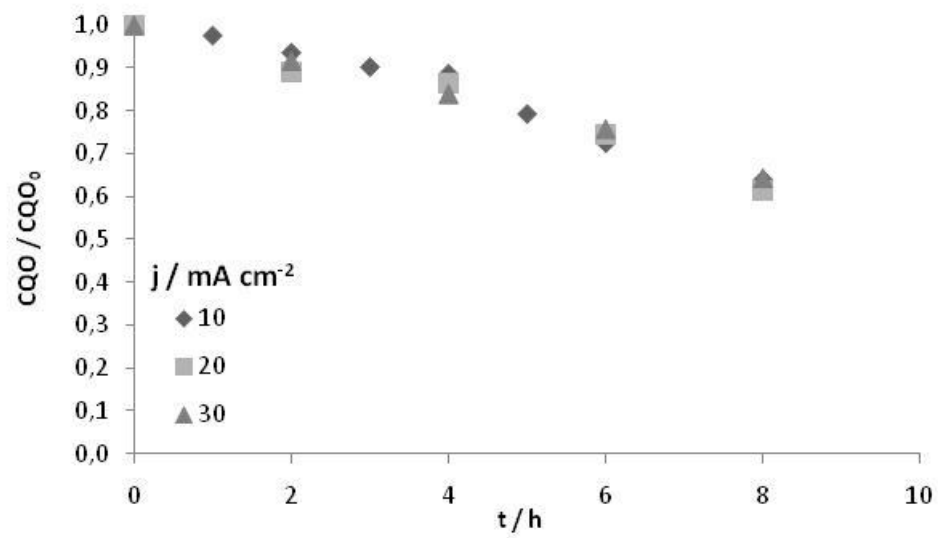


Figura 5.10 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

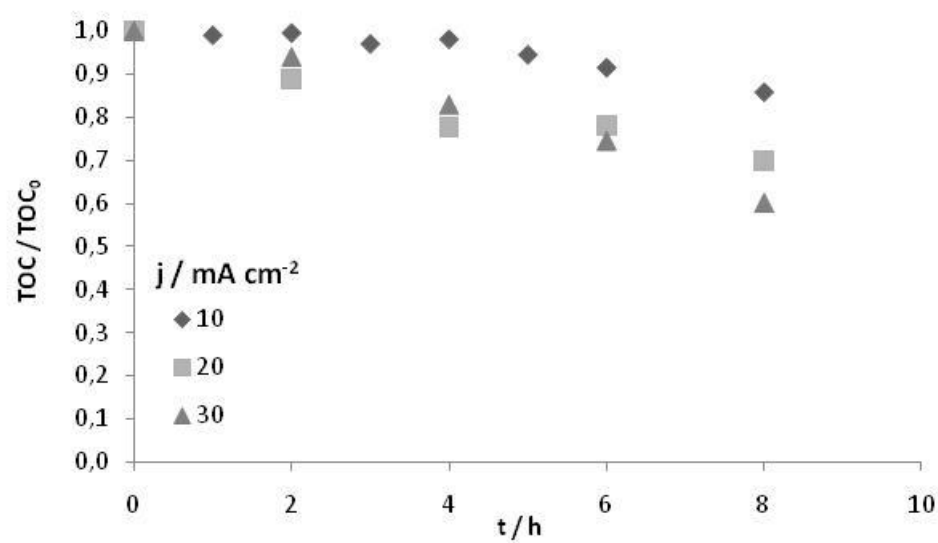


Figura 5.11 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

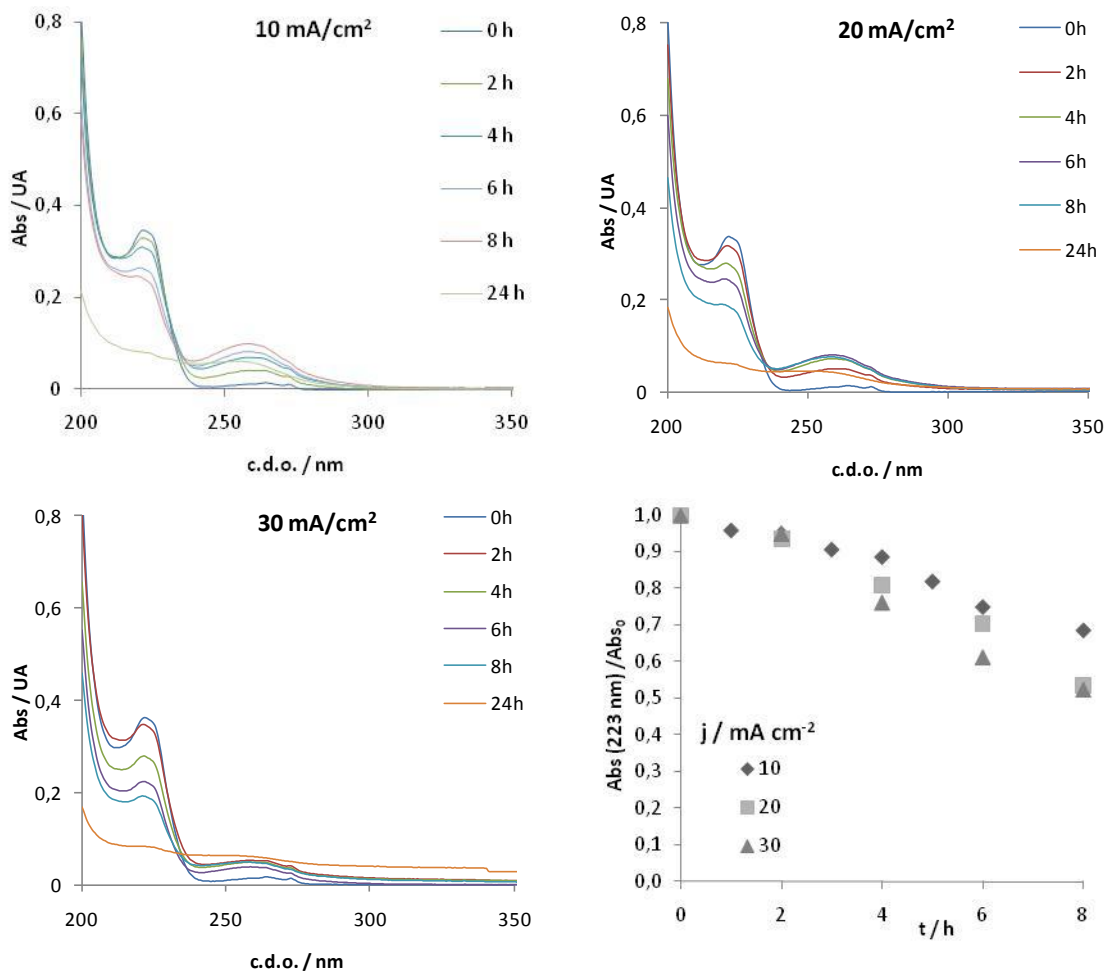


Figura 5.12 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.6 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para os ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (223 nm)
10	8	36	14	31
	24	74	56	76
20	8	39	30	46
	24	80	67	82
30	8	36	40	48
	24	75	78	77

Os resultados presentes nas Figuras 5.10 a 5.12 e na Tabela 5.6 permitem retirar algumas conclusões, que a seguir se descrevem:

- A variação da CQO com o tempo é praticamente independente da densidade de corrente aplicada, característica de processos em controlo difusivo. As ligeiras discrepâncias

observadas podem ser incluídas no erro experimental inerente ao método usado na sua determinação.

- Quanto à variação do TOC com o tempo, verifica-se um aumento da remoção com o aumento com a densidade de corrente.
- Na remoção da absorvência, medida a 223 nm, verifica-se um comportamento semelhante ao do TOC para 8 h de ensaio. Contudo, para as 24 h, observam-se algumas discrepâncias, que devem estar relacionadas com o espectro bastante diferente que se observa e que deve ser referente aos metabolitos entretanto formados, e que estão agora em concentração superior ao composto inicial, que ainda possa permanecer inalterado. Para o ensaio realizado a densidade de corrente superior há ainda evidência da formação de espécies com fraca solubilidade, que permanecem em suspensão.

5.1.5 Ácido Clofíbrico

Nas figuras 5.13 a 5.15 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de oxidação anódica do ácido clofíbrico, nas diferentes condições experimentais usadas, respectivamente, para a CQO e o TOC, bem como os espectros de UV-Vis para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios. Apesar destes terem tido a duração de 24 h, na maioria das figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio, estando os resultados para as 24 h na Tabela 5.7, apresentados na forma de remoção relativa.

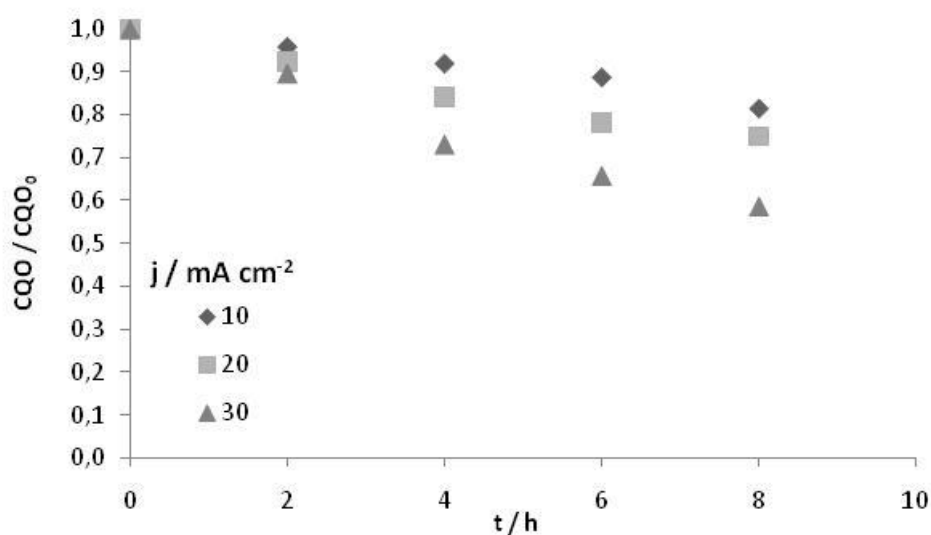


Figura 5.13 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

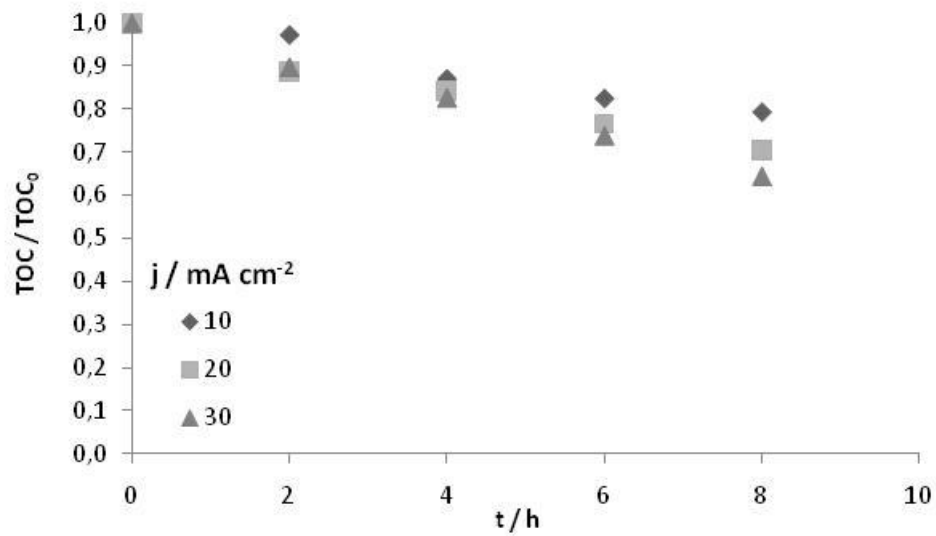


Figura 5.14 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

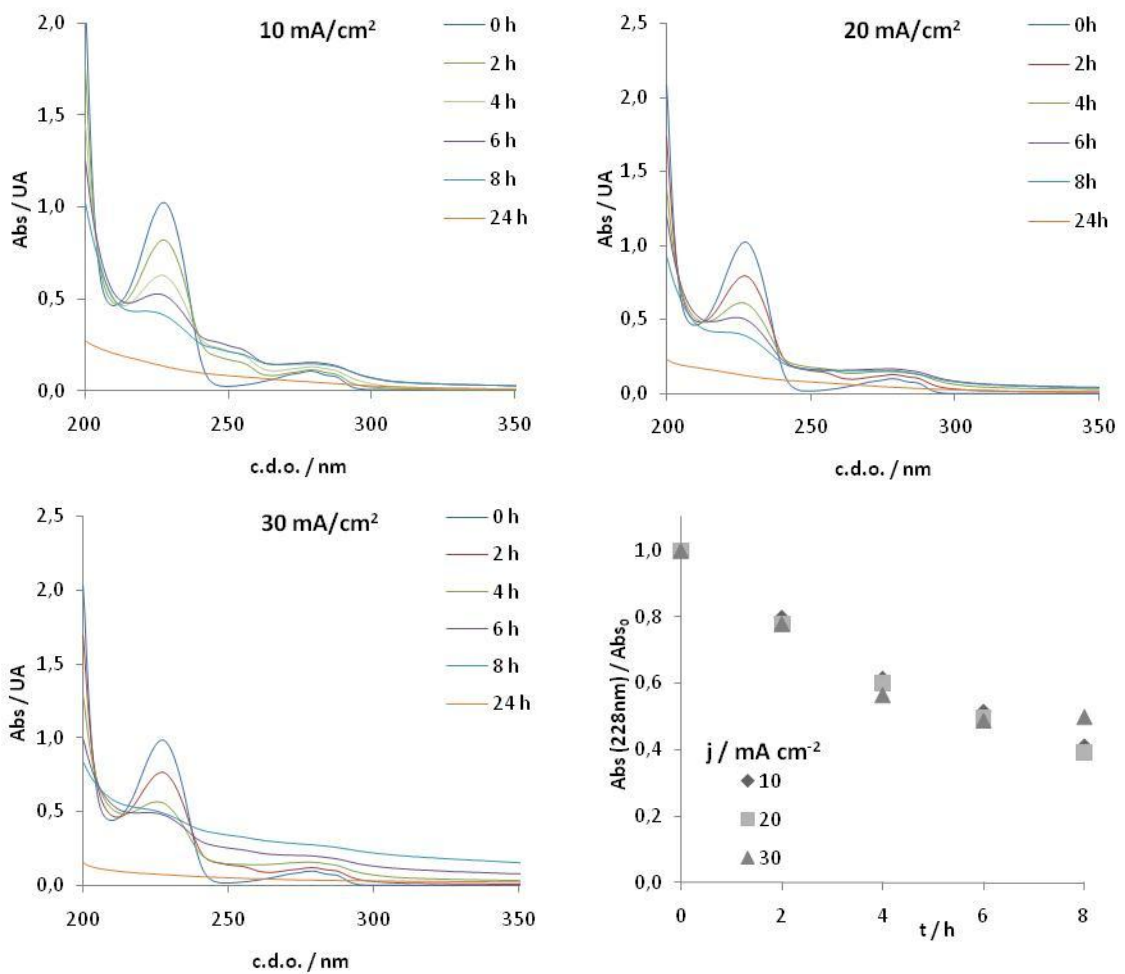


Figura 5.15 - Resultados experimentais da variação da absorvância ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.7 - Remoção relativa da CQO, TOC e Absorvência para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (228 nm)
10	8	18	21	59
	24	46	42	87
20	8	25	30	61
	24	46	44	88
30	8	42	28	50
	24	64	55	93

A observação dos resultados experimentais permite retirar as seguintes conclusões:

- A taxa de redução da CQO aumenta com a densidade de corrente. Uma vez que para a concentração de poluente usada e para as densidades de corrente aplicadas os ensaios estão em regime de controlo difusivo, este resultado só pode ser explicado pela intervenção de reacções de oxidação promovidas por radicais formados a partir da electrólise do solvente e/ou do electrólito.
- Em relação à variação da remoção de TOC, também se verifica uma tendência para o seu aumento com a densidade de corrente, embora muito ténue.
- Quanto aos espectros de absorção, há uma clara alteração com a densidade de corrente, embora a remoção final de absorvência seja idêntica. Assim, para a densidade de corrente menor, observa-se a formação de uma banda, que absorve entre os 240 e 260 nm, cuja intensidade cresce até às 6 h, começando, posteriormente, a diminuir. Esta banda corresponderá a metabolitos que se formam durante a oxidação anódica. Para as outras densidades de corrente, também se observa o aparecimento desta banda, embora sempre com intensidade menor. Em relação à banda com máximo a 228 nm, verifica-se uma clara redução. Para a densidade de corrente superior, há a clara formação de suspensão, provavelmente devida à formação de substâncias poliméricas.

5.2 Ensaios de electrodegradação com o eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16)

Com a finalidade de monitorizar os ensaios de oxidação anódica realizados com os diferentes fármacos em estudo realizaram-se determinações de CQO de TOC e análise espectrofotométrica de Ultravioleta-Visível de amostras retiradas ao longo dos ensaios.

As condições experimentais relativas aos ensaios de degradação com o eléctrodo de 16 camadas são semelhantes às do eléctrodo de 4 camadas, já apresentadas na tabela 5.1.

Em seguida descrevem-se os resultados obtidos nos ensaios de oxidação anódica dos diferentes poluentes em estudo.

5.2.1 Naproxeno

Nas figuras 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam-se, respectivamente, os resultados para a CQO e o TOC e os espectros de absorção no UV-Vis obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Naproxeno, nas diferentes condições experimentais usadas. Apesar dos ensaios terem tido a duração de 24 h, em algumas destas figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio. Os resultados às 24 h de ensaio, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.8.

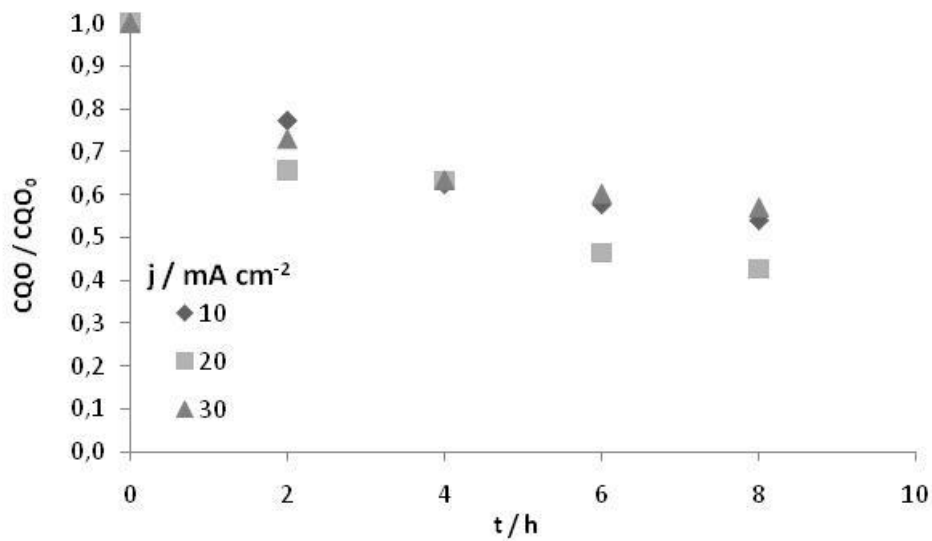


Figura 5.16 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

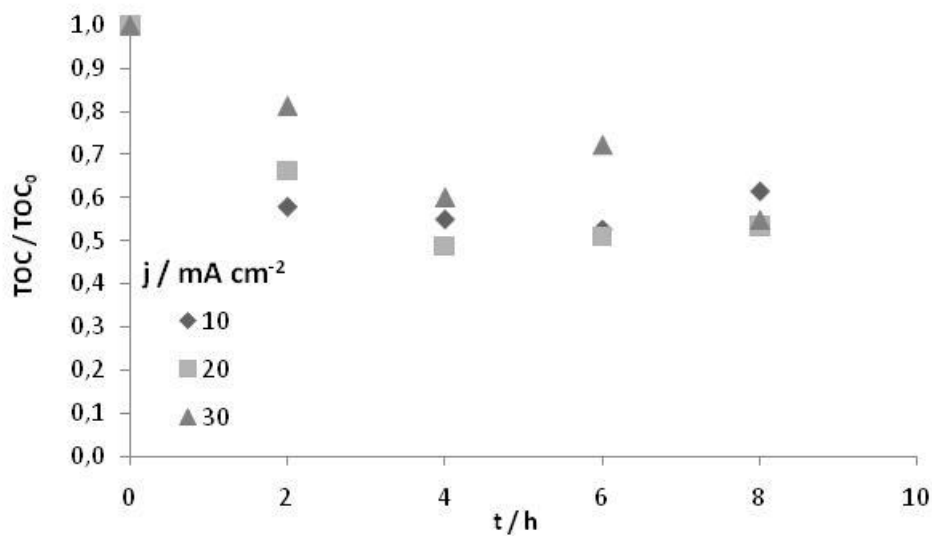


Figura 5.17 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

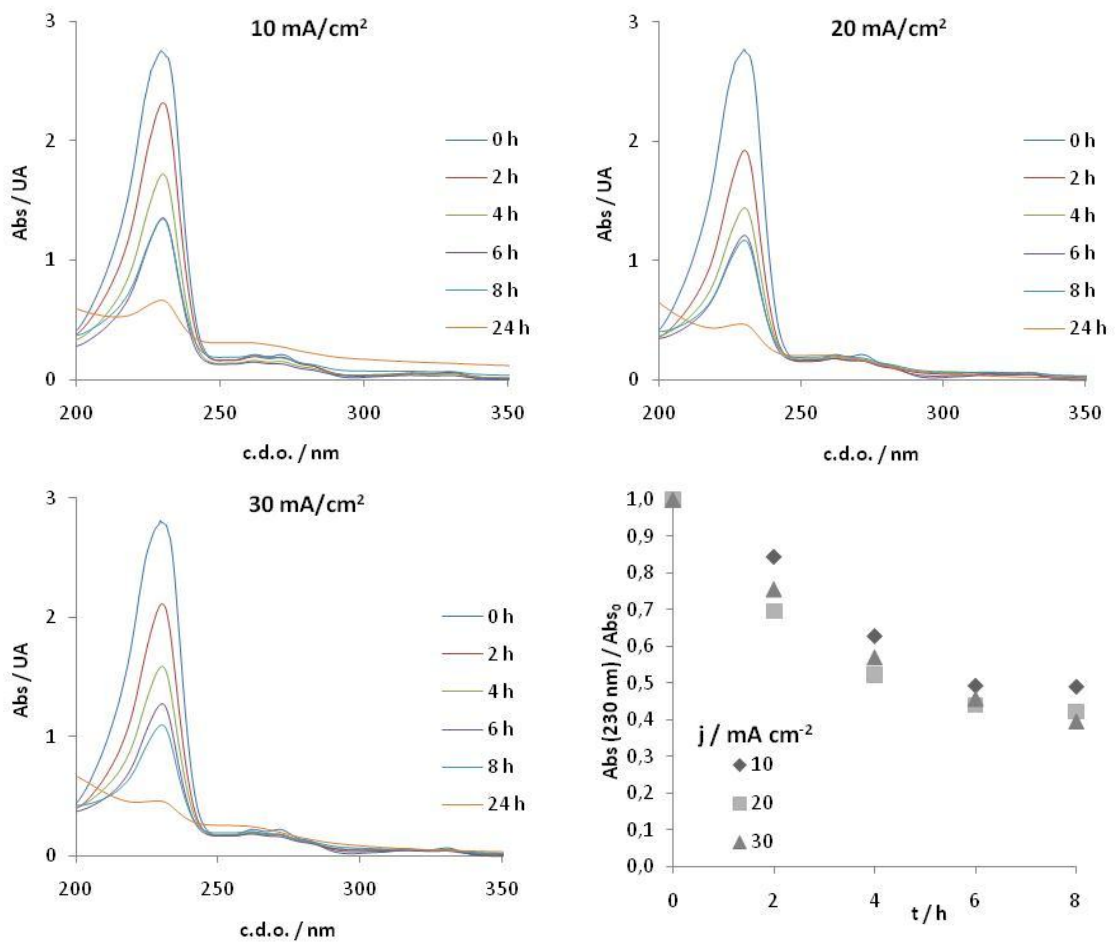


Figura 5.18 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.8 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para as amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (230 nm)
10	8	45	39	51
	24	45	48	76
20	8	57	47	58
	24	59	46	83
30	8	43	45	60
	24	43	43	84

A observação dos resultados experimentais permite tirar as seguintes conclusões:

- As remoções de Abs são superiores às de CQO que, por sua vez na maioria dos casos, são superiores às de TOC. Esta constatação aponta para um mecanismo de

electrodegradação que não conduz directamente à mineralização do poluente em estudo.

5.2.2 Diclofenac

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Diclofenac, nas diferentes condições experimentais para a CQO e o TOC e os espectros de UV-Vis, encontram-se, respectivamente, nas figuras 5.19, 5.20 e 5.21. Apesar dos ensaios terem tido a duração de 24 h, em algumas destas figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio. Os resultados finais, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.9.

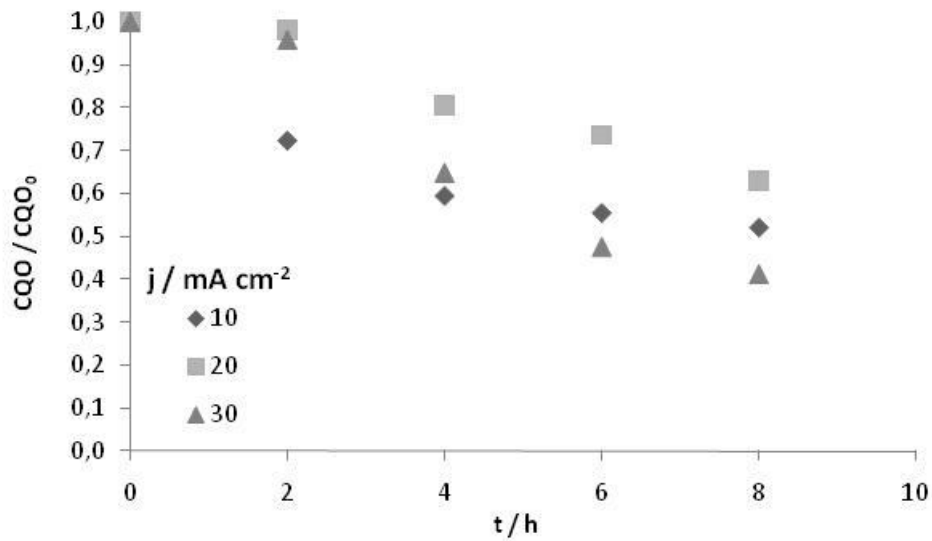


Figura 5.19 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

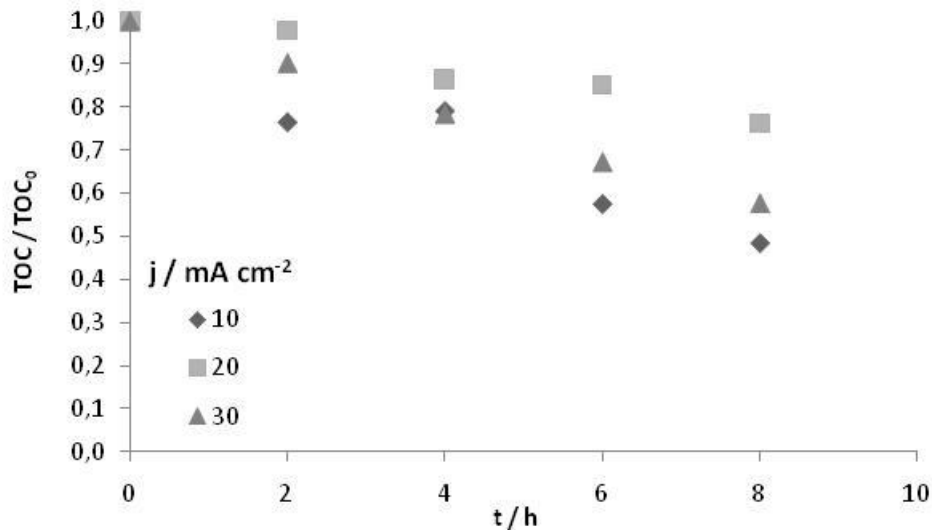


Figura 5.20 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

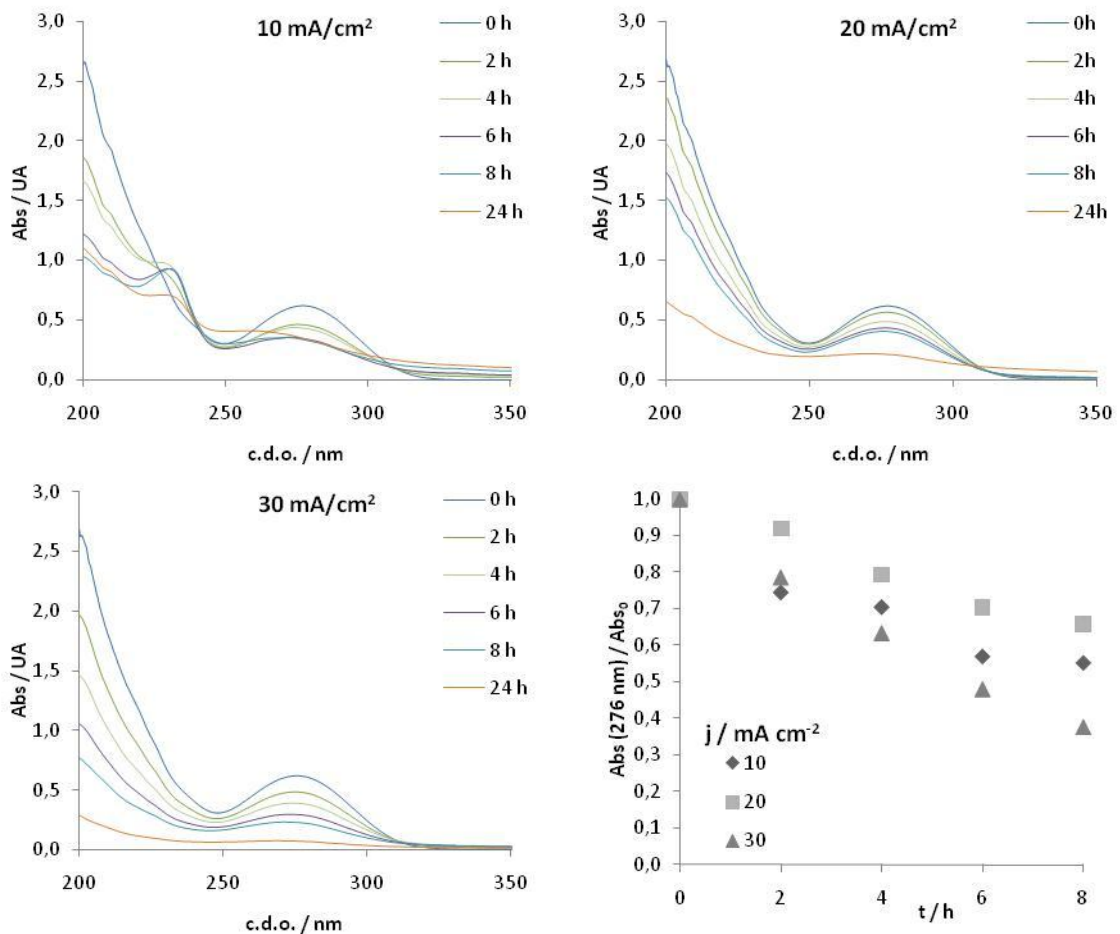


Figura 5.21 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.9 - Remoção relativa da CQO, TOC e Absorvência ao fim de 8 e 24 h para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

j / mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (276 nm)
10	8	48	51	45
	24	32	33	43
20	8	37	24	34
	24	55	40	65
30	8	59	36	62
	24	71	59	88

Através do estudo dos resultados experimentais obtidos conclui-se:

- Em relação à variação da CQO ao longo do ensaio, observa-se um comportamento muito semelhante para as densidades de corrente de 10 e 30 mA cm⁻². Ao longo do tempo, o comportamento do ensaio para a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² é distinto,

verificando-se que ao fim de 8 horas de ensaio uma remoção inferior à verificada para os dois outros ensaios. Contudo, os resultados ao fim de 24 h mostram que a remoção da CQO aumenta com a densidade de corrente aplicada.

- Quanto aos espectros de absorção, para a densidade de corrente inferior observa-se às 24 h um espectro de absorção típico dos ensaios em que se formam substâncias poliméricas insolúveis. Exceptuando este resultado, as remoções de absorvência aumentam com tempo e com a densidade de corrente.
- As remoções de TOC seguem um andamento diferente das da CQO, pois quando comparamos os resultados para 20 e 30 mA cm⁻² verificamos que a remoção de TOC diminui com o aumento da densidade de corrente. Este facto pode ser indicativo de alteração do mecanismo com a densidade de corrente. Ao fim das 24 horas de ensaio na remoção de TOC obteve-se um valor inferior à remoção obtida ao fim das 8 h, tendo ocorrido o mesmo no eléctrodo de 4 camadas; este facto poder-se-á dever à existência de partículas em suspensão ao fim das 24 horas dado que o espectro ao fim desse tempo sofre uma alteração do perfil, com baixa definição das bandas e ocorrência de absorvência em toda a região espectral, característico de suspensões.

5.2.3 Amoxicilina

Nas figuras 5.22 a 5.24 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de electro-oxidação da Amoxicilina, nas diferentes condições experimentais usadas, para a CQO e o TOC, bem como para os espectros de UV-Vis. Todos os ensaios tiveram a duração de 24 h, embora em algumas destas figuras estejam apenas os resultados obtidos até às 8 h de ensaio. Os resultados finais, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.10.

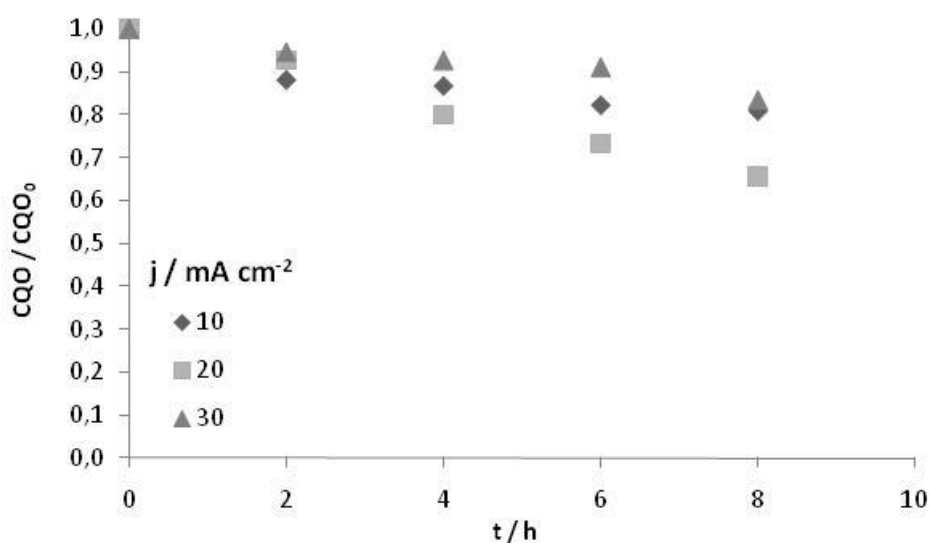


Figura 5.22 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

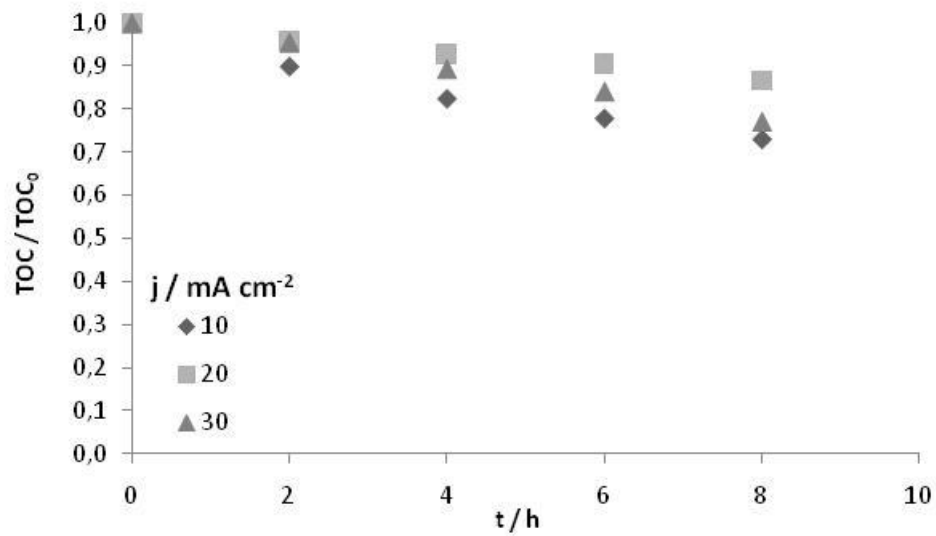


Figura 5.23 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

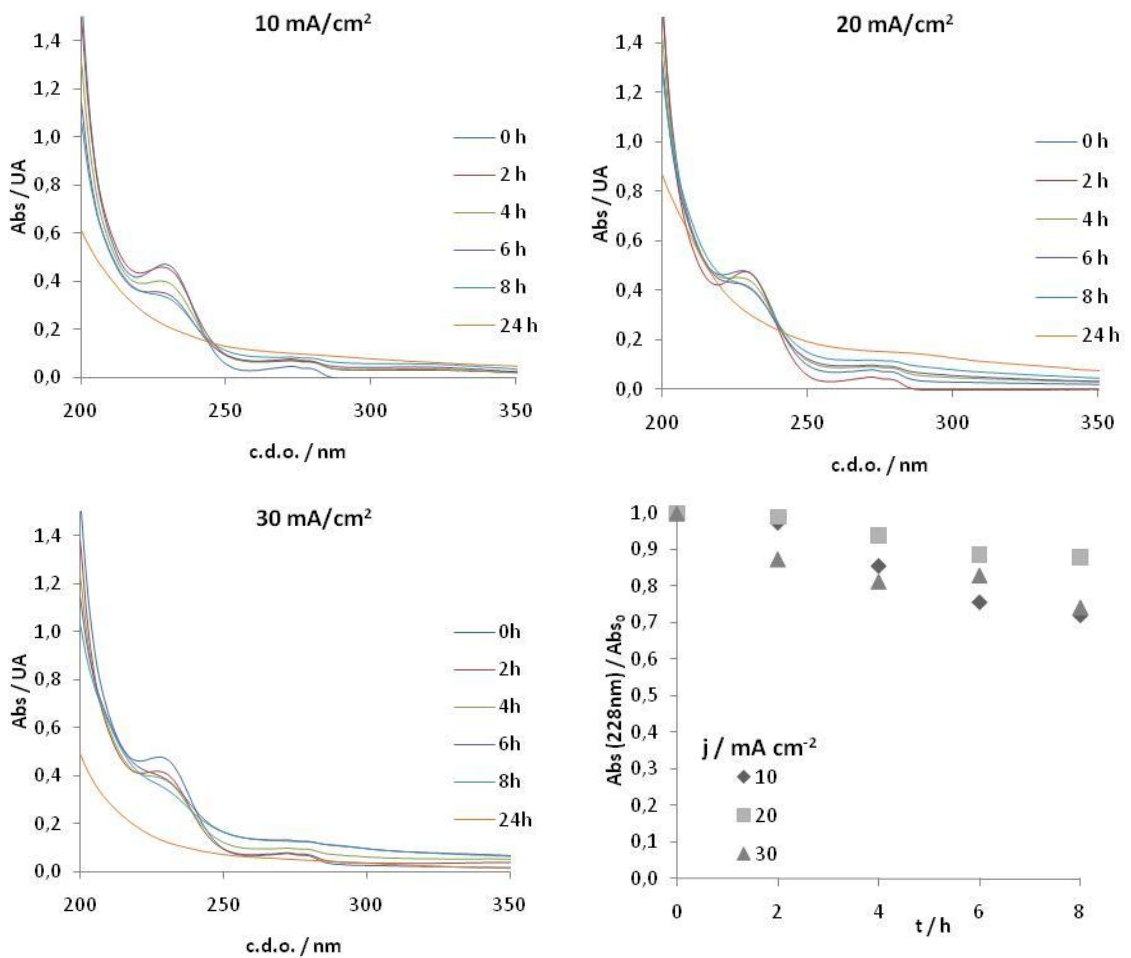


Figura 5.24 - Resultados experimentais da variação da absorvância ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.10 - Remoção relativa da CQO, TOC e Absorvência observada nos ensaios efectuados a diferentes densidades de corrente aplicada.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (228 nm)
10	8	19	19	28
	24	46	31	53
20	8	34	9	12
	24	49	19	33
30	8	17	23	26
	24	44	41	72

A análise dos resultados apresentados nas Figuras 5.22 a 5.24 e na Tabela 5.10 permite retirar as seguintes conclusões:

- Quando se observam os espectros de UV-Vis obtidos para as diferentes amostras, verifica-se que há formação de espécies insolúveis, mais notória para as densidades de corrente mais baixas.
- Na remoção de carbono orgânico, medido como TOC, o ensaio efectuado a 20 mA cm⁻² evidencia um atraso em relação aos outros ensaios. Este facto pode estar relacionado com a existência de matéria em suspensão para esta densidade de corrente, em que é mais acentuado esse comportamento, como se pode verificar pelo perfil dos espectros.

5.2.4 Ibuprofen

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Ibuprofen, nas diferentes condições experimentais para a CQO e o TOC e os espectros de UV-Vis, encontram-se, respectivamente, nas figuras 5.25, 5.26 e 5.27. Apesar dos ensaios terem tido a duração de 24 h, em algumas destas figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio. Os resultados às 24 h de ensaio, em termos de remoção relativa, encontram-se na Tabela 5.11.

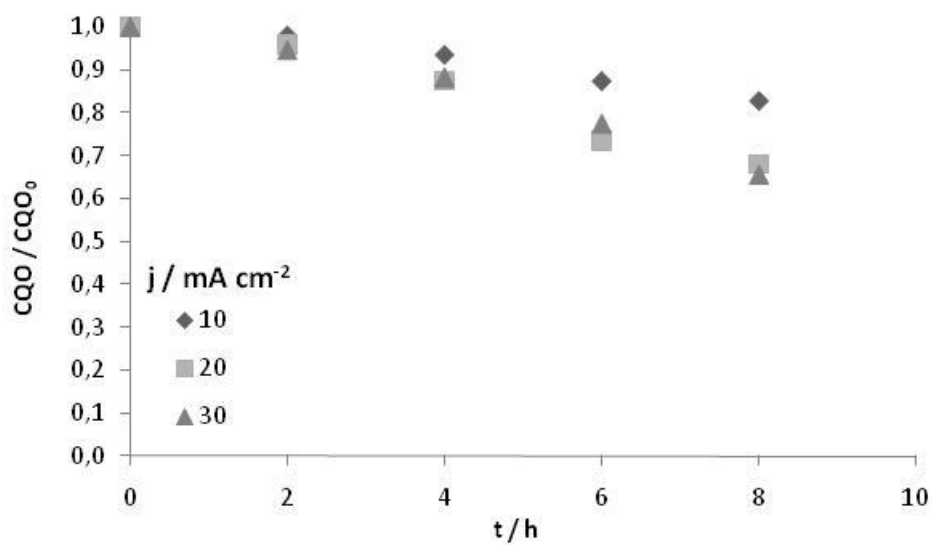


Figura 5.25 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

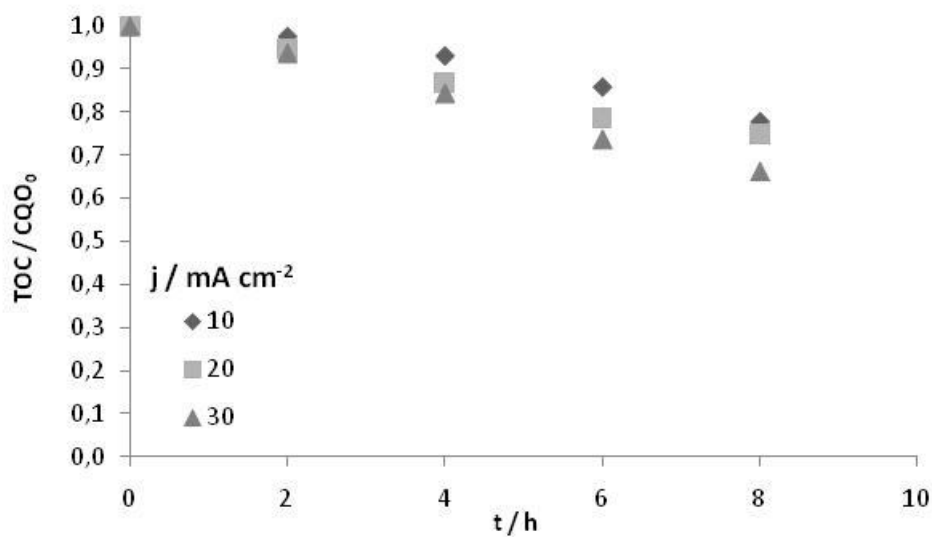


Figura 5.26 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

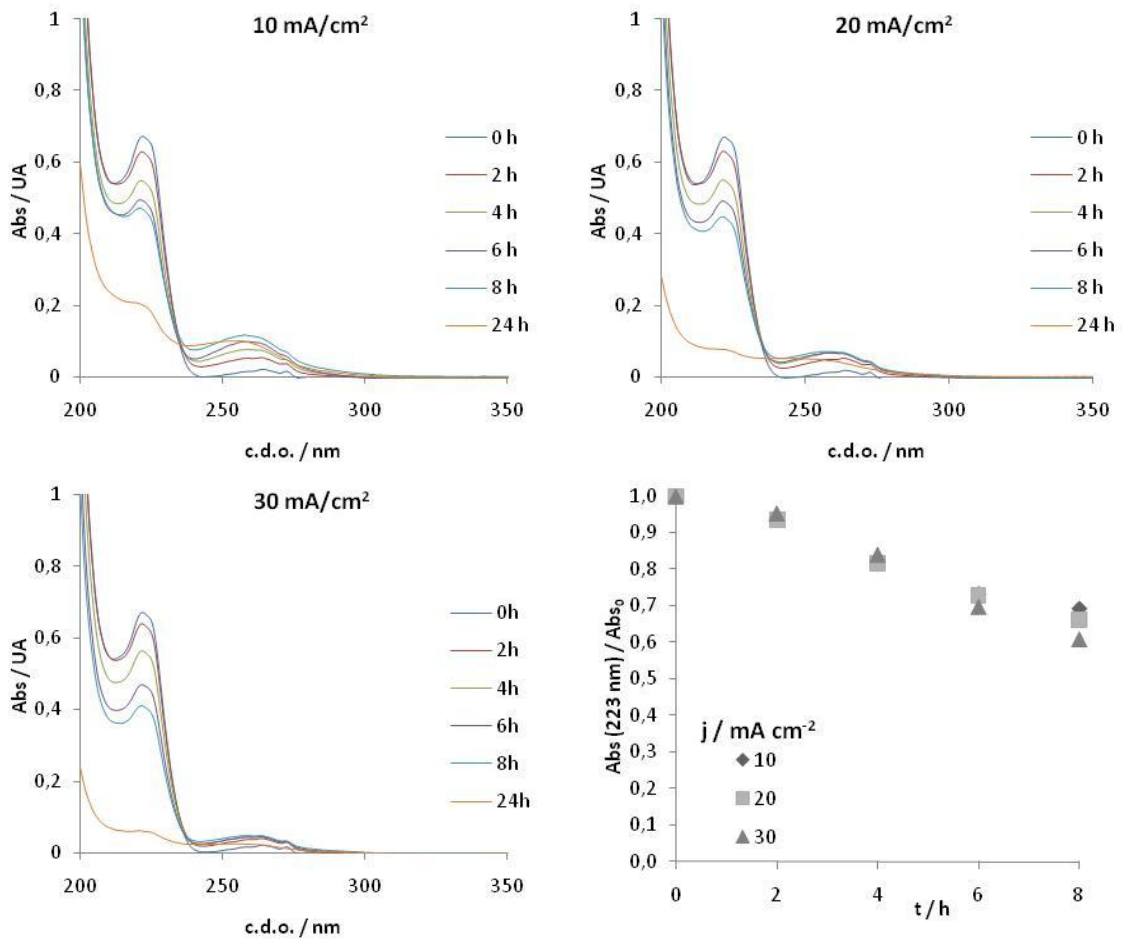


Figura 5.27 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.11 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para os ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (223 nm)
10	8	17	20	31
	24	46	56	70
20	8	32	21	34
	24	89	76	89
30	8	34	34	39
	24	82	75	81

Os resultados da degradação do Ibuprofen com o ânodo de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) sugerem:

- Ao fim de 8 h de ensaio a remoção da CQO com o tempo, assim como a remoção do TOC e da absorvência a 223 nm aumentam com o aumento da densidade de corrente.
- Ao fim das 24h de ensaio verifica-se um aumento significativo das remoções de todos

estes parâmetros, havendo, no entanto, remoções ligeiramente maiores para o ensaio a 20 mA cm⁻² do que para o ensaio a 30 mA cm⁻².

5.2.5 Ácido Clofibríco

Nas figuras 5.28 a 5.30 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios de oxidação anódica do ácido clofibríco, nas diferentes condições experimentais usadas, para a CQO e o TOC, bem como os espectros de UV-Vis para as amostras recolhidas ao longo dos ensaios. Apesar destes terem tido a duração de 24 h, na maioria das figuras estão apenas os resultados até às 8 h de ensaio, estando os resultados para as 24 h na Tabela 5.12, apresentados na forma de remoção relativa.

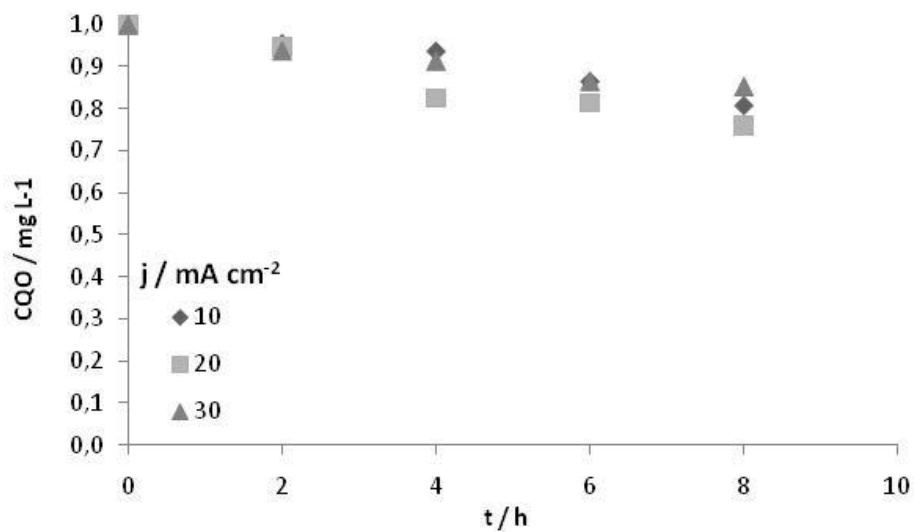


Figura 5.28 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

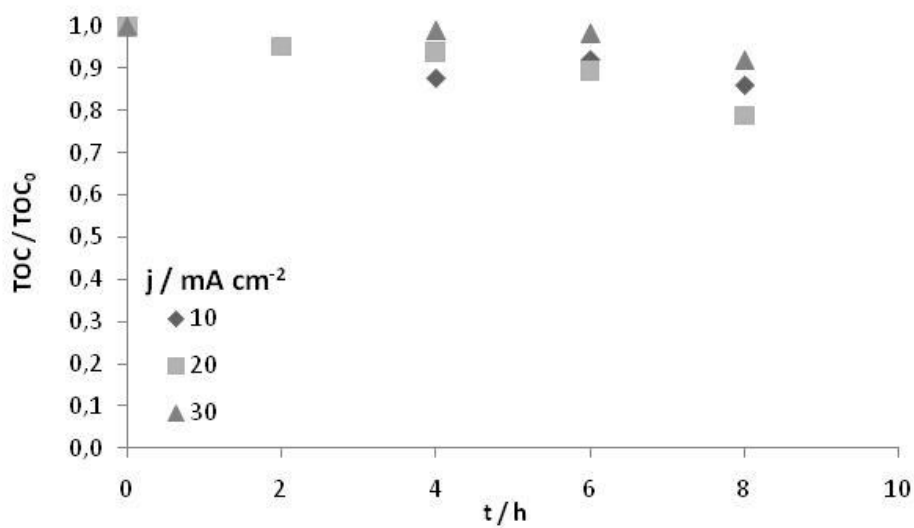


Figura 5.29 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

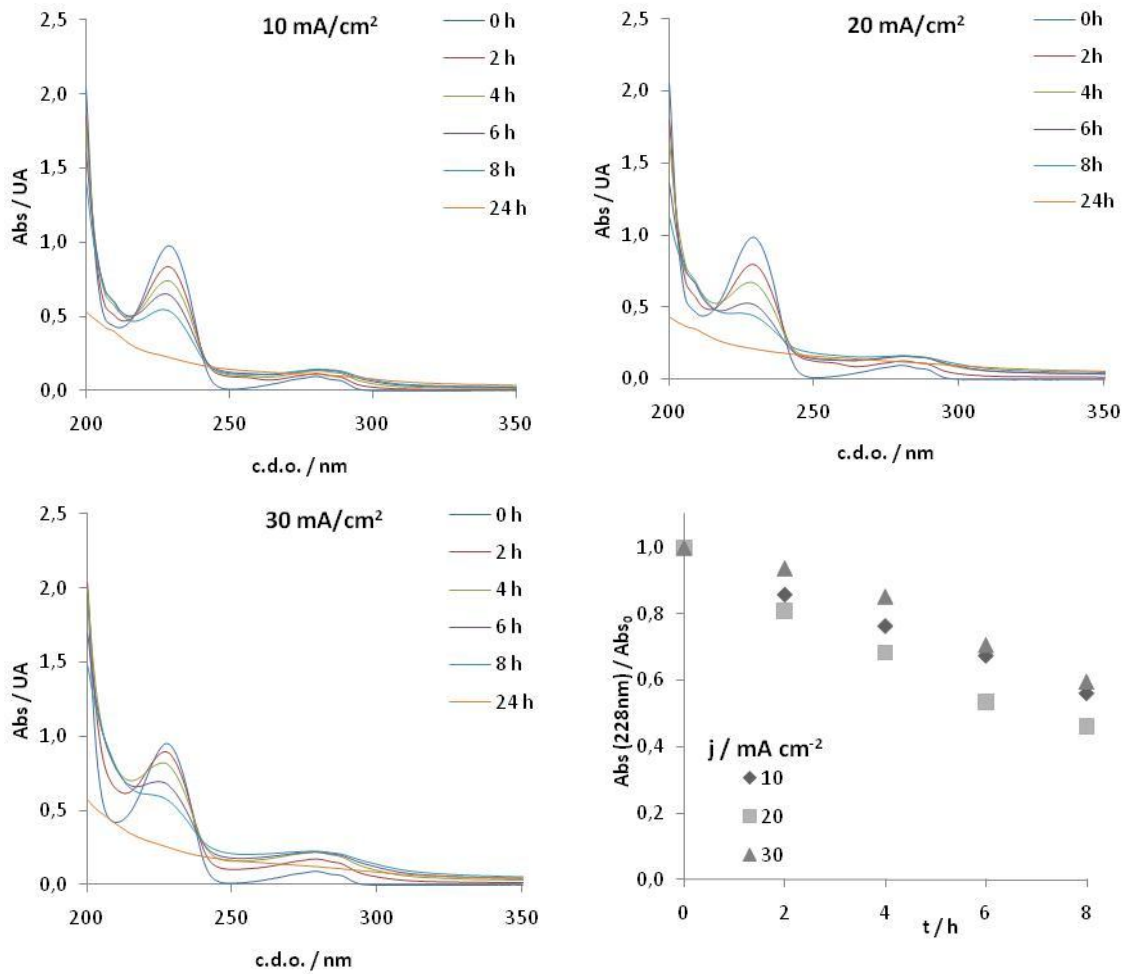


Figura 5.30 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.12 - Remoção relativa da CQO, TOC e Absorvência para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (228 nm)
10	8	19	14	44
	24	41	42	76
20	8	24	21	54
	24	37	43	78
30	8	14	9	40
	24	37	35	74

Para o Ácido Clofibríco, podem-se tirar as seguintes conclusões:

- As remoções de CQO, TOC e absorvência aumentam com o tempo de ensaio, sendo as remoções ao fim das 24 h significativamente superiores às das 8 horas.

- Ao fim das 24 h as remoções dos vários parâmetros não diferem muito relativamente às várias densidades de correntes aplicadas.
- Para a densidade de corrente de 30 mA cm⁻² verifica-se uma diminuição dos valores das remoções relativamente à densidade de corrente de 20 mA cm⁻²; este facto é mais significativo ao fim das 8 h do que no final dos ensaios.
- Nos espectros verifica-se um aumento de absorvência a partir dos 250 nm, havendo um aumento da intensidade da banda a 280 nm até às 8 h, facto este que corresponderá à formação de intermediários que absorvam nesta zona.

5.3 Ensaios de electrodegradação com o eléctrodo

BDD

Com o objectivo de comparar os resultados obtidos com os eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x com os obtidos com um eléctrodo considerado como referência no que concerne à degradação por oxidação anódica de poluentes orgânicos, o eléctrodo de BDD, realizaram-se ensaios de degradação electroquímica com este último material usando como poluentes os compostos anteriormente testados com os eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x. Neste estudo fizeram-se determinações de CQO e de TOC e análise espectrofotométrica de Ultravioleta-Visível de amostras retiradas ao longo dos ensaios.

As condições experimentais dos ensaios de electrodegradação com o eléctrodo de BDD são semelhantes às usadas nos ânodos anteriores e apresentadas na tabela 5.1.

Em seguida descrevem-se os resultados obtidos na degradação dos diferentes poluentes estudados, nomeadamente, Naproxeno, Diclofenac, Ibuprofen, Amoxicilina e Ácido Clofíbrico.

5.3.1 Naproxeno

Nas figuras 5.31, 5.32 e 5.33 apresentam-se, respectivamente, os resultados para a CQO e o TOC e os espectros de absorção no UV-Vis obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Naproxeno, nas diferentes condições experimentais usadas. Na tabela 5.13 apresentam-se os valores de remoção relativa para a última hora de ensaio.

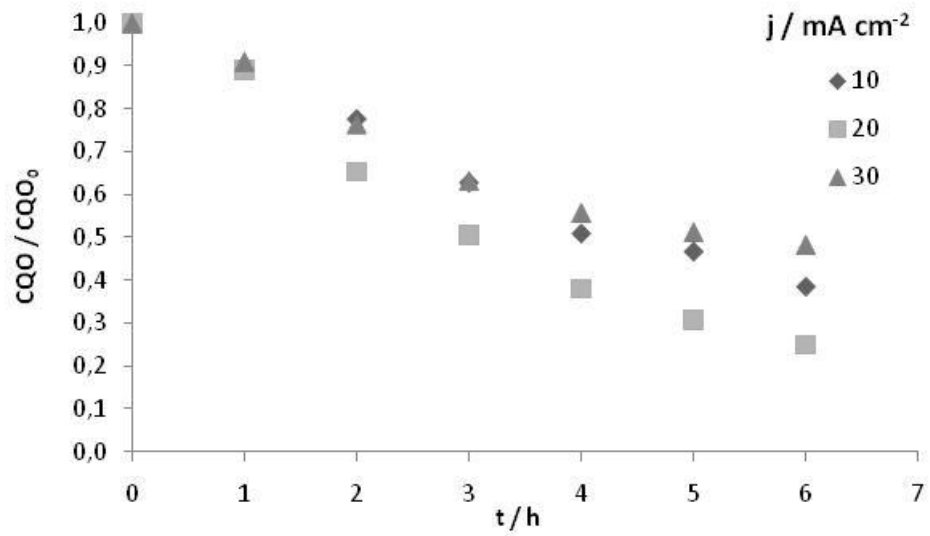


Figura 5.31 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

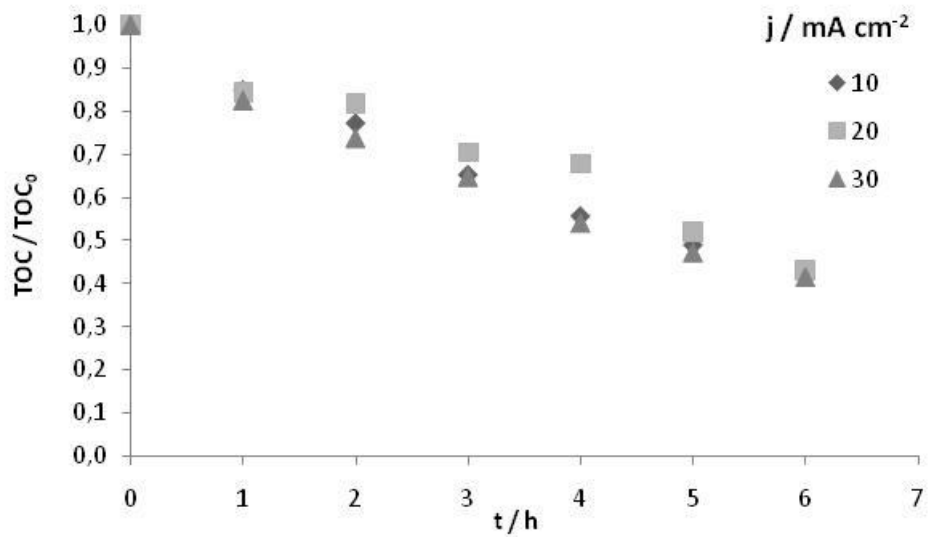


Figura 5.32 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

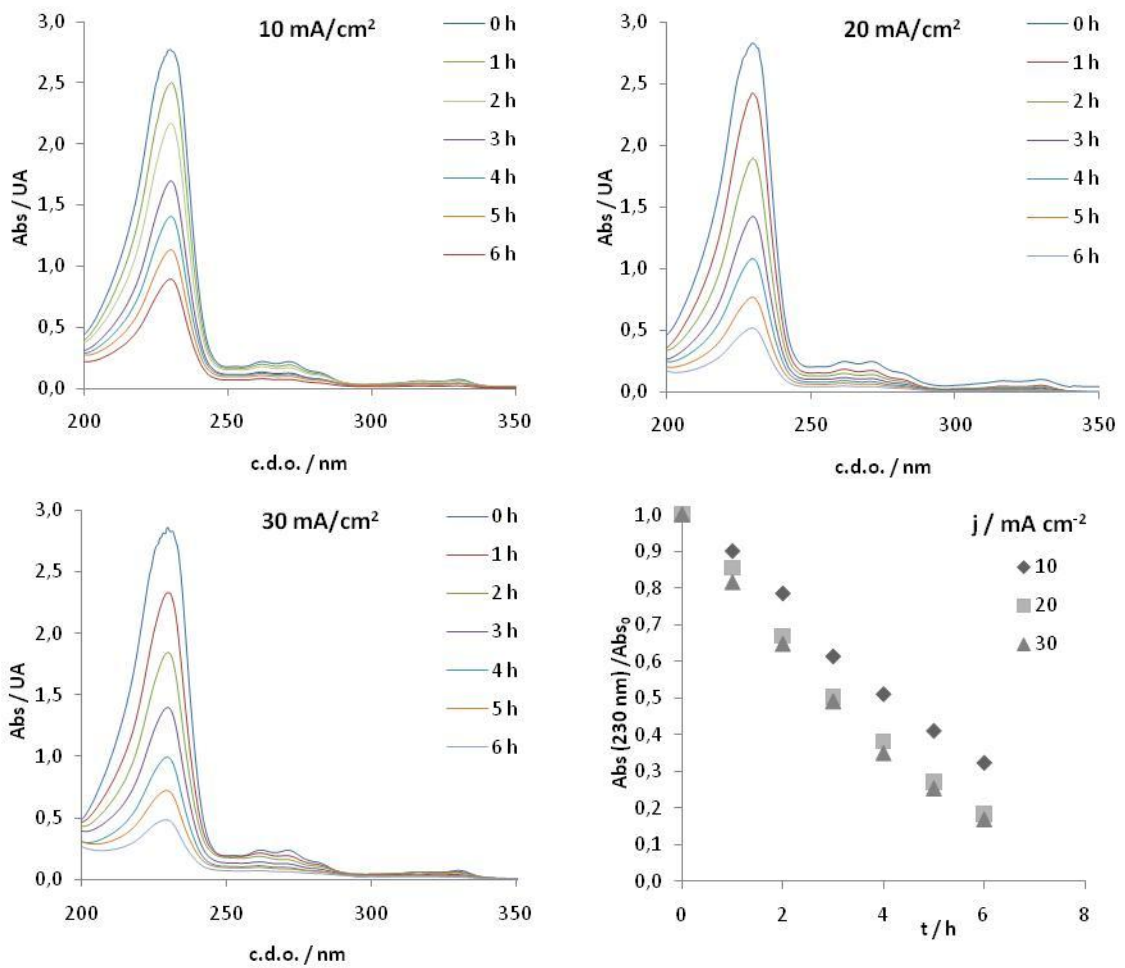


Figura 5.33 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de correntes aplicadas.

Tabela 5.13 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para as amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios realizados a diferentes densidades de correntes aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (230 nm)
10	6	61	57	68
20	6	75	57	82
30	6	52	58	83

A observação dos dados experimentais permite-nos retirar as seguintes conclusões:

- As remoções de CQO para 10 e 30 mA cm⁻² são muito semelhantes. Contudo, para a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² os valores reportados são bastante inesperados e, provavelmente, resultado de erro experimental.
- As remoções de TOC também não parecem ser afectadas pela densidade de corrente aplicada, pelo menos na gama em que se realizaram os ensaios.

- Os espectros de absorção mostram um decaimento regular da absorvência, sendo um pouco mais lento para a densidade de corrente menor.

5.3.2 Diclofenac

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Diclofenac, nas diferentes condições experimentais para a CQO e o TOC e os espectros de UV-Vis, encontram-se, respectivamente, nas figuras 5.34, 5.35 e 5.36. Na tabela 5.14 apresentam-se os valores de remoção relativa para a 6ª hora de ensaio.

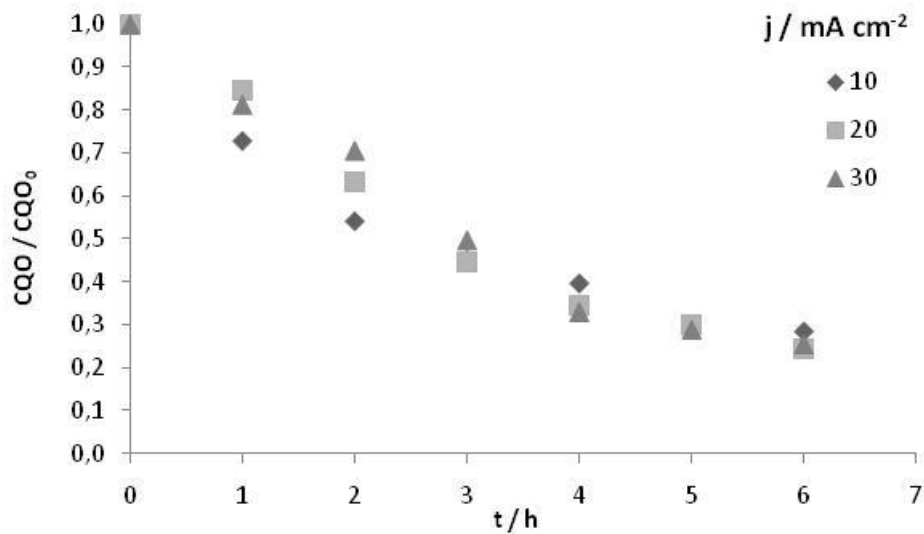


Figura 5.34 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

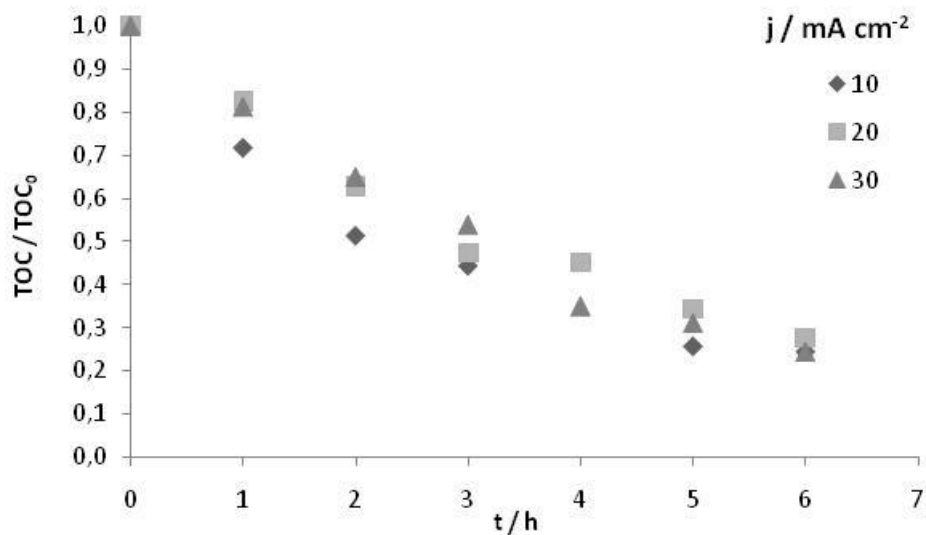


Figura 5.35 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

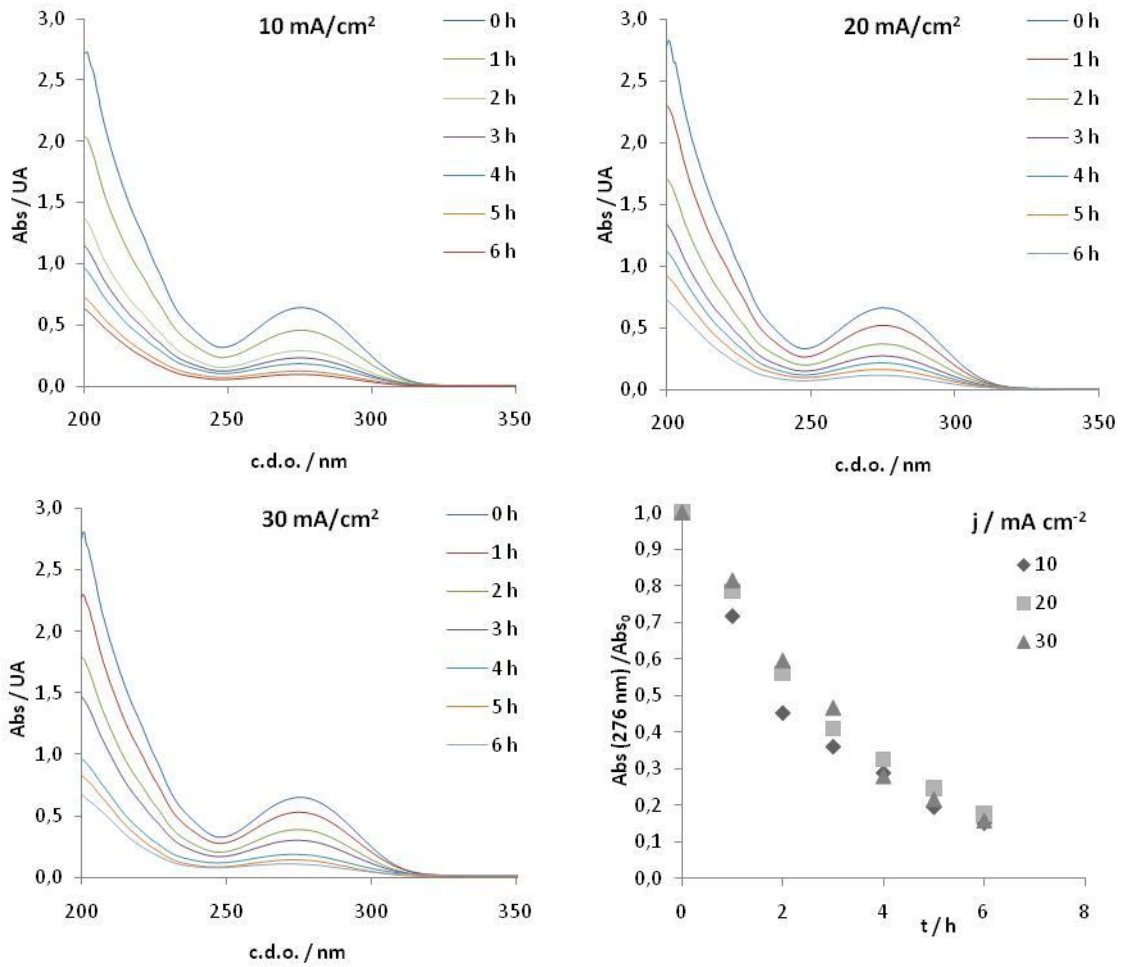


Figura 5.36 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.14 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para as amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (276 nm)
10	6	72	76	85
20	6	75	72	82
30	6	74	76	84

Os resultados obtidos para a degradação do Diclofenac com o eléctrodo de BDD permitiram concluir que:

- A densidade de corrente não tem qualquer efeito na velocidade de degradação, pois, excluindo os possíveis erros experimentais, as remoções de qualquer dos parâmetros estudados são idênticas entre si.
- É de salientar o facto das taxas de remoção de CQO e de TOC serem muito semelhantes, o que nos leva à conclusão de que a mineralização do composto deve ser elevada. Este facto também é corroborado pelos espectros de UV-Vis, que mostram um decaimento regular da absorvência ao longo de todo o espectro.

5.3.3 Amoxicilina

Nas figuras 5.37 a 5.39 apresentam-se, respectivamente, os resultados para a CQO, o TOC e os espectros de absorção no UV-Vis obtidos nos ensaios de electrodegradação da Amoxicilina, nas diferentes condições experimentais usadas. Na tabela 5.15 apresentam-se os valores de remoção relativa para os mesmos parâmetros, para a última hora de ensaio.

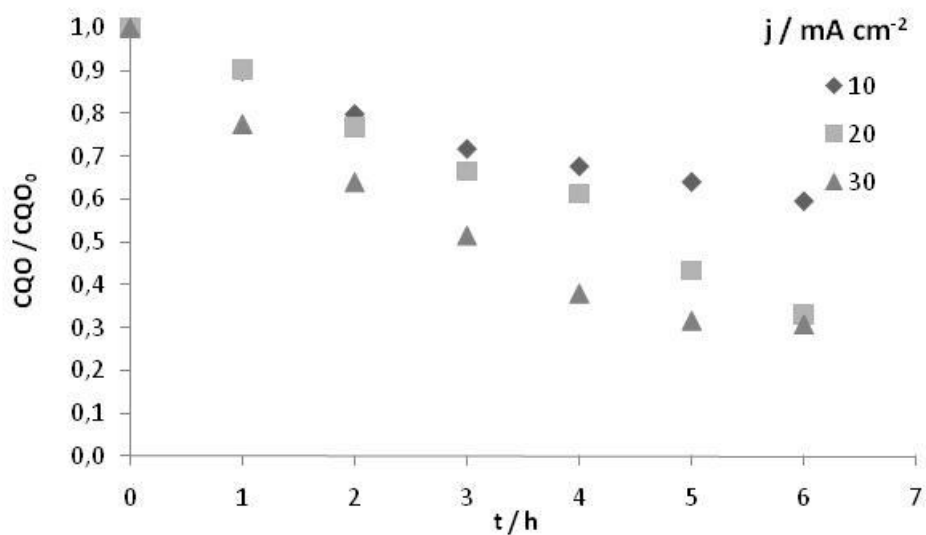


Figura 5.37 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

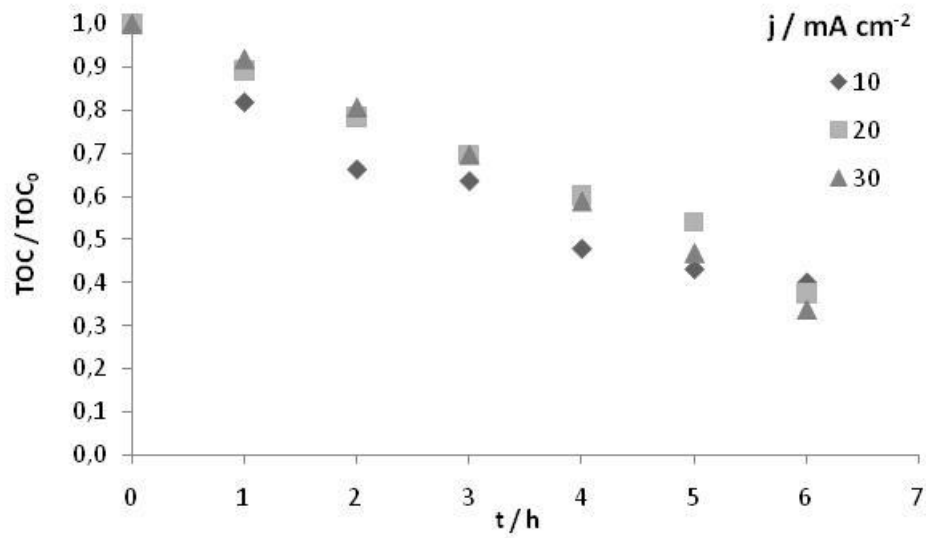


Figura 5.38 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

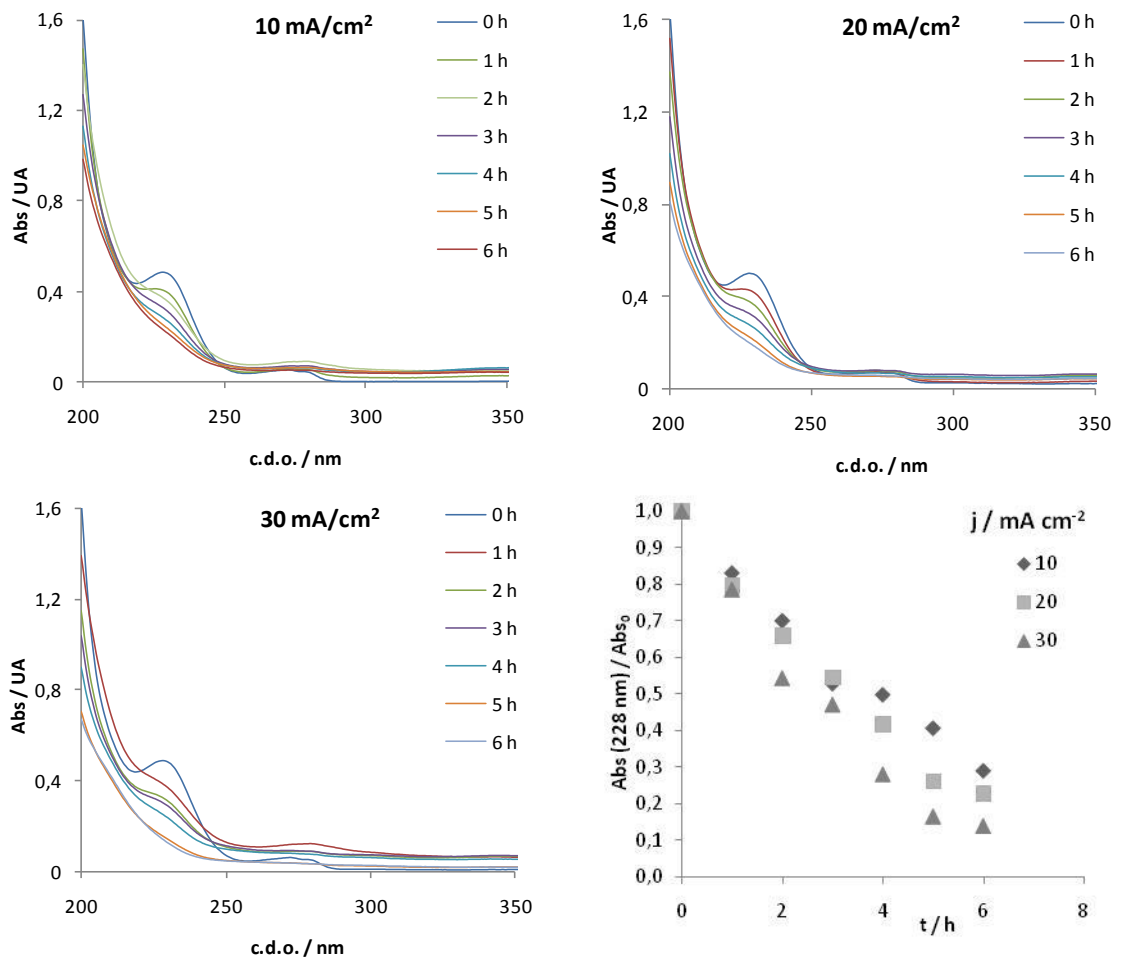


Figura 5.39 - Resultados experimentais da variação da absorvância ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.15 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para as amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (228 nm)
10	6	40	60	52
20	6	67	62	61
30	6	69	66	71

Os resultados obtidos para a Amoxicilina permitem delinear as seguintes conclusões:

- A remoção da CQO aumenta com a densidade de corrente aplicada. Este comportamento, embora não esteja completamente de acordo com os modelos de controlo puramente difusivo ou cinético, pode ser explicado pelo facto de intensidades de corrente superiores levarem à formação de quantidades mais elevadas de radicais (hidroxilo ou outros, formados a partir do solvente ou do electrólito), que promovem uma degradação indirecta, mais rápida, do poluente.
- A remoção do TOC aparenta ser independente da densidade de corrente aplicada.
- Em geral quando a CQO aumenta com a densidade de corrente e o TOC se mantém praticamente inalterada, então o aumento da densidade de corrente conduz a uma diminuição da eficiência de mineralização do composto. Contudo, neste caso observam-se remoções de TOC superiores às da CQO para a densidade de corrente de 10 mA cm⁻² e aproximadamente iguais para as outras densidades de corrente. O que se passa a 10 mA cm⁻² poderá ter como explicação a formação de compostos orgânicos muito voláteis, que se libertam da solução sem que os átomos de carbono que possuem estejam no estado de oxidação máximo. Quanto às outras densidades de corrente, ou se passa algo idêntico, ou então a mineralização é bastante elevada.
- Os espectros evidenciam a existência de substâncias em suspensão ao longo do ensaio.

5.3.4 Ibuprofen

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Ibuprofen, nas diferentes condições experimentais para a CQO, o TOC e os espectros de UV-Vis, encontram-se, respectivamente, nas figuras 5.40, 5.41 e 5.42. Na tabela 5.16 apresentam-se os valores de remoção relativa para a 6^a hora de ensaio.

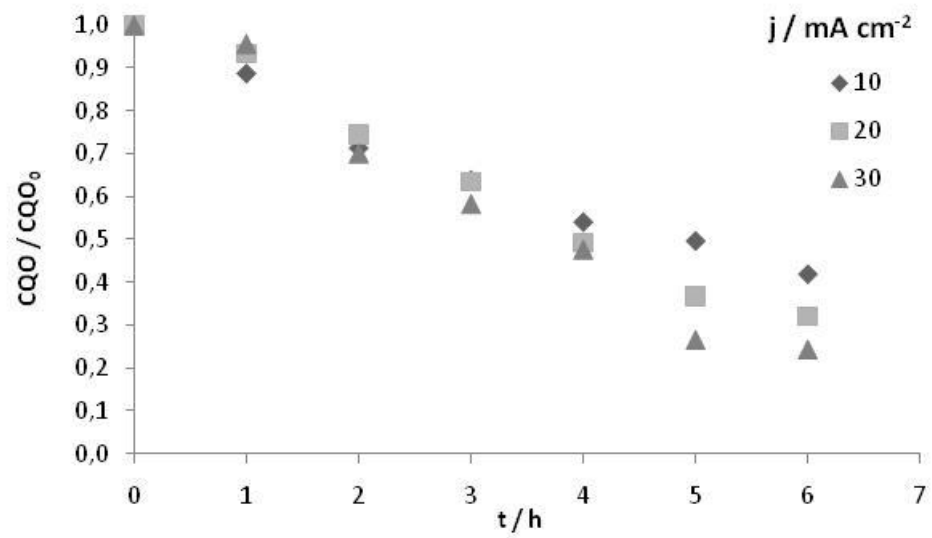


Figura 5.40 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

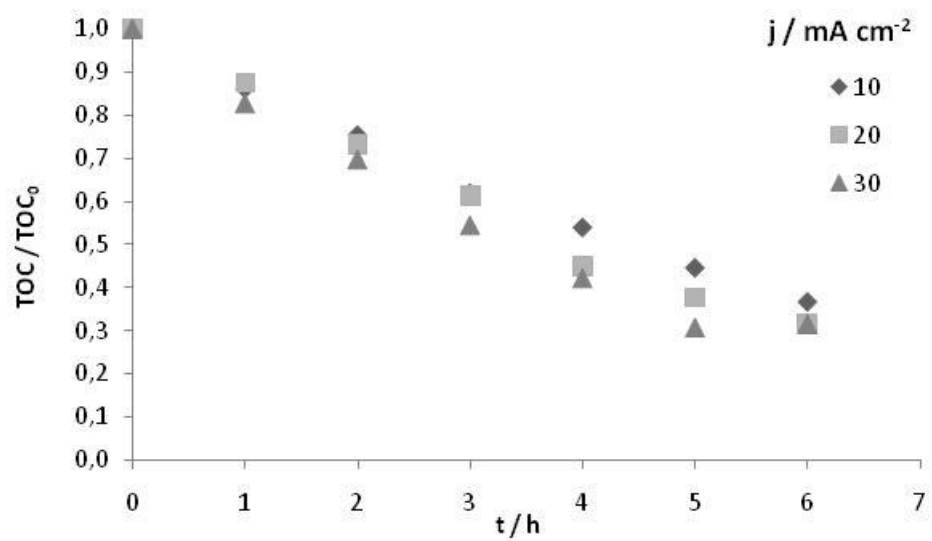


Figura 5.41 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

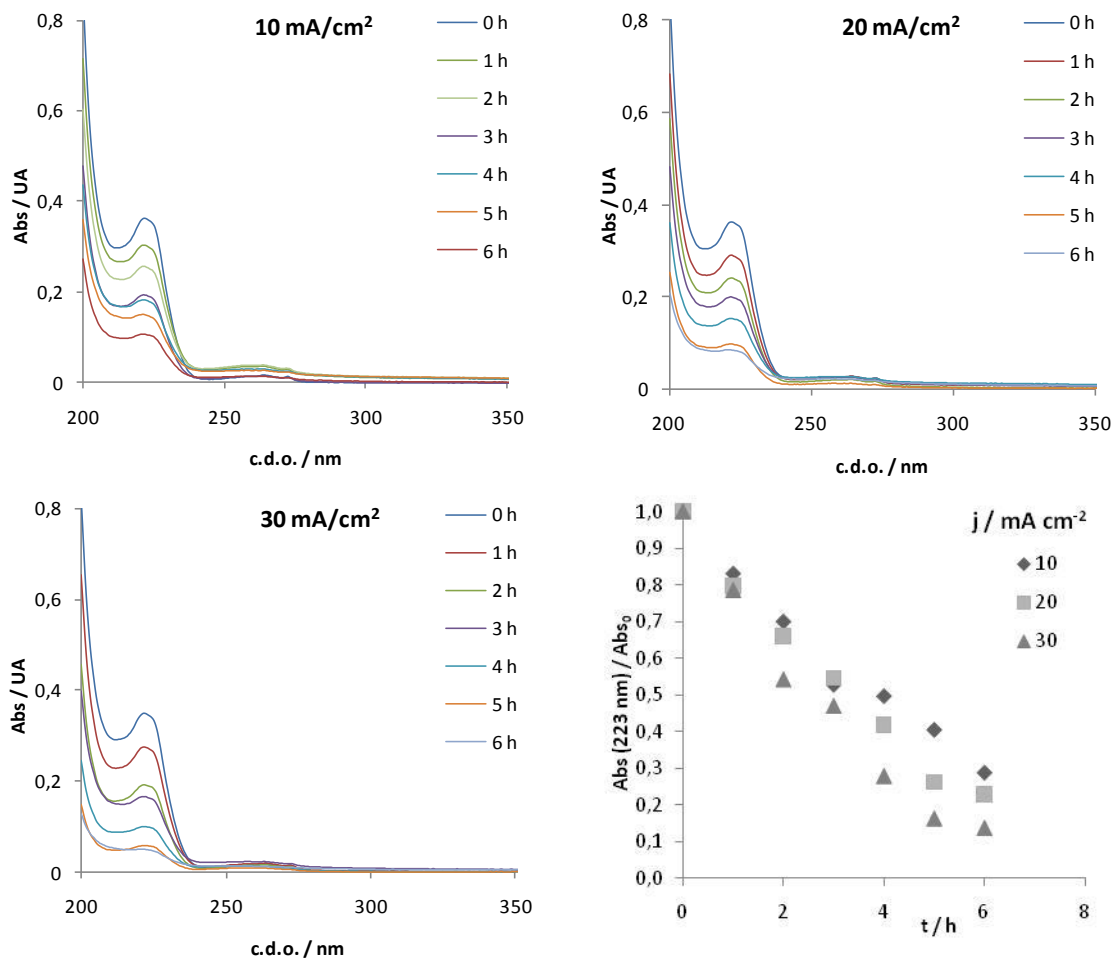


Figura 5.42 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.16 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para as amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (223 nm)
10	6	58	63	71
20	6	68	68	77
30	6	76	68	86

Os resultados obtidos na degradação do Ibuprofen com o ânodo de BDD permitem retirar algumas conclusões, que a seguir se descrevem:

- As variações da CQO, do TOC e da absorvência, a 223 nm, com o tempo aumentam com o aumento da densidade de corrente aplicada. Como os ensaios estão a decorrer em condições de controlo difusivo, a explicação deste facto deve, mais uma vez, estar relacionada com a formação de radicais.

- A semelhança entre as remoções de CQO, TOC e Abs, bem como o decaimento simultâneo ao longo de todo o espectro de absorção, parecem indicar que a degradação se dá com um índice de mineralização muito elevado.

5.3.5 Ácido Clofíbrico

Nas figuras 5.43, 5.44 e 5.45 apresentam-se, respectivamente, os resultados para a CQO, o TOC e os espectros de absorção no UV-Vis obtidos nos ensaios de oxidação anódica do Ácido Clofíbrico, nas diferentes condições experimentais usadas. Na tabela 5.17 apresentam-se os valores de remoção relativa para a última hora de ensaio.

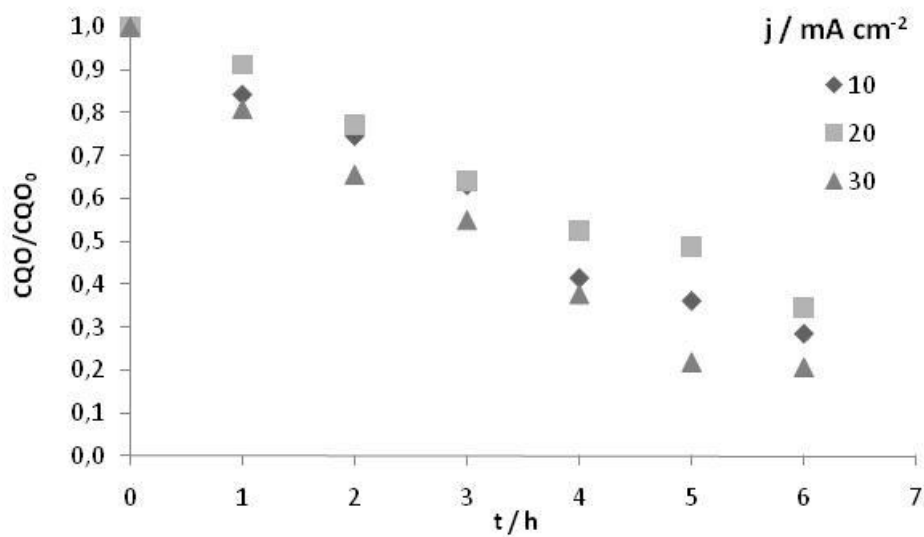


Figura 5.43 - Resultados experimentais da variação da CQO ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

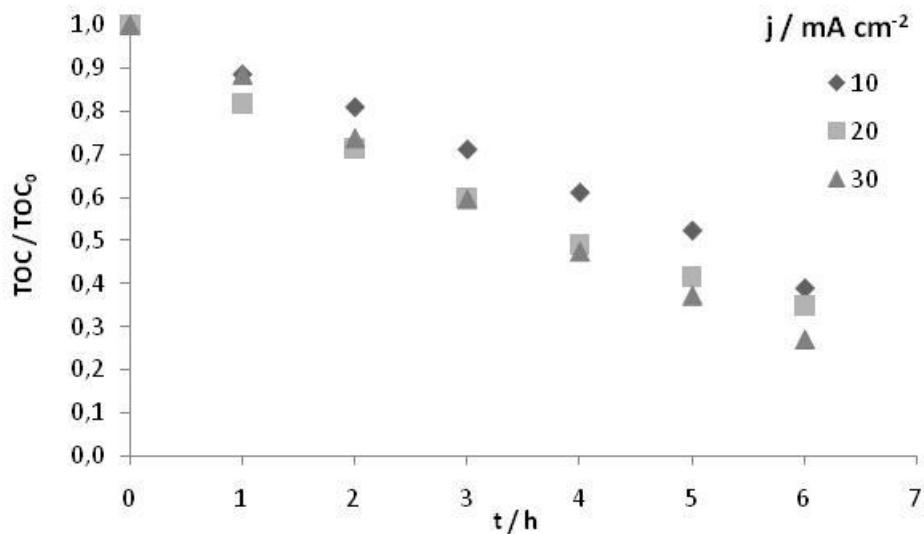


Figura 5.44 - Resultados experimentais da variação do TOC ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

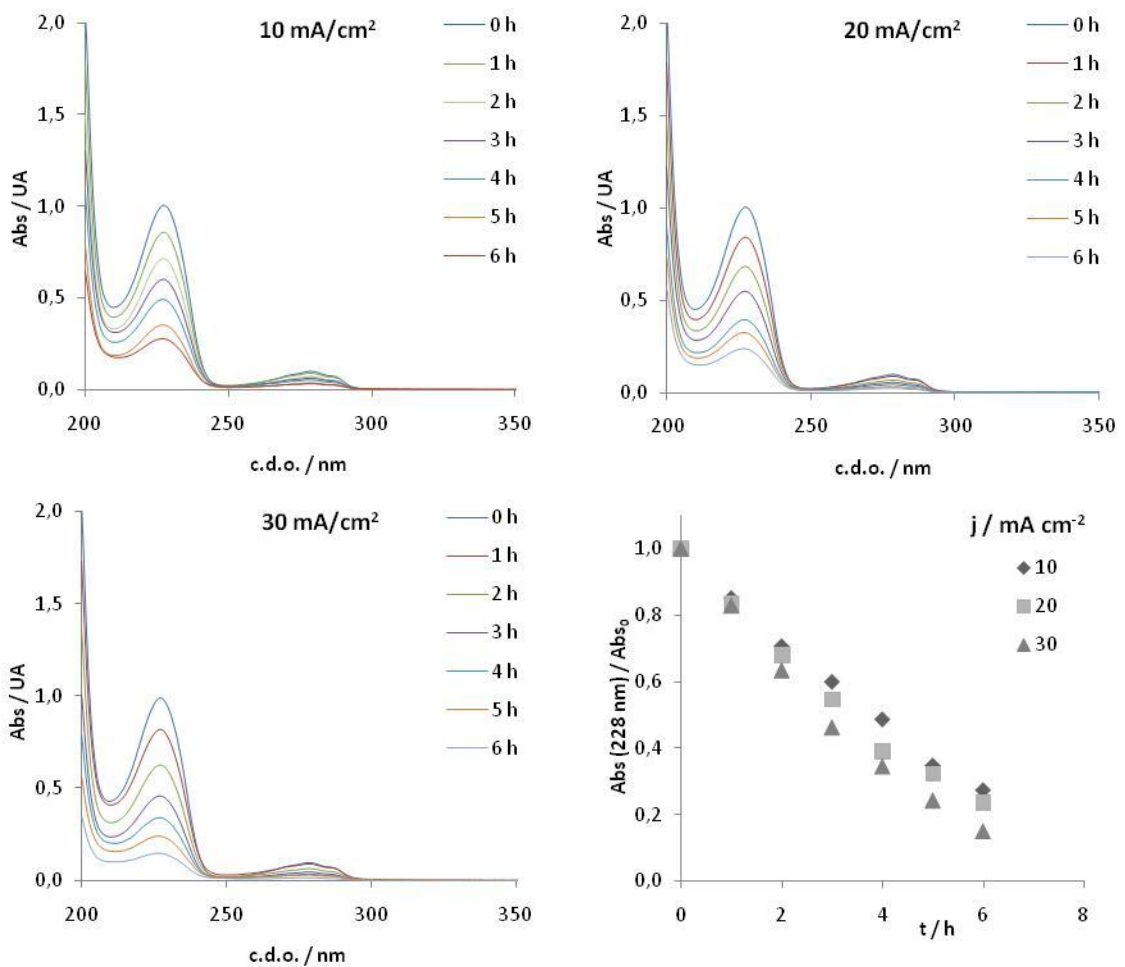


Figura 5.45 - Resultados experimentais da variação da absorvência ao longo do tempo para as diferentes densidades de corrente aplicadas.

Tabela 5.17 - Remoção relativa da CQO, do TOC e da Absorvência para as amostras recolhidas ao longo do tempo nos ensaios realizados a diferentes densidades de corrente aplicadas.

j/ mA cm ⁻²	Tempo / h	% Remoção relativa		
		CQO	TOC	Abs (228 nm)
10	6	72	61	72
20	6	65	65	76
30	6	79	73	85

Os resultados experimentais obtidos na degradação electroquímica com o ânodo de BDD permitem retirar as seguintes conclusões:

- A taxa de redução da CQO aumenta com a densidade de corrente para as densidades de corrente de 10 e 30 mA cm⁻². Contudo, para a densidade de corrente intermédia observa-se

um comportamento anômalo, provavelmente devido a erros experimentais na determinação da CQO.

- Em relação à variação da remoção de TOC, verifica-se uma tendência para o seu aumento com a densidade de corrente.
- A variação da absorvência a 228 nm segue um andamento semelhante ao do TOC, mostrando os espectros de absorção um decaimento regular, que não evidencia a formação de metabolitos em quantidades capazes de sobrepor bandas às existentes no composto de partida.
- De um modo geral, os resultados apontam para uma taxa de mineralização elevada.

Capítulo 6 - Conclusões

Na Figura 6.1 comparam-se os resultados obtidos na degradação electroquímica dos diversos poluentes usados como modelo, usando três materiais de eléctrodo diferentes: Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (4), Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x (16) e BDD. Verifica-se que, em todas as situações os ensaios realizados com o eléctrodo de BDD conduzem a eficiências de degradação superiores. Numa análise mais detalhada, composto a composto, podem ainda ser retiradas outras conclusões, que a seguir se descrevem:

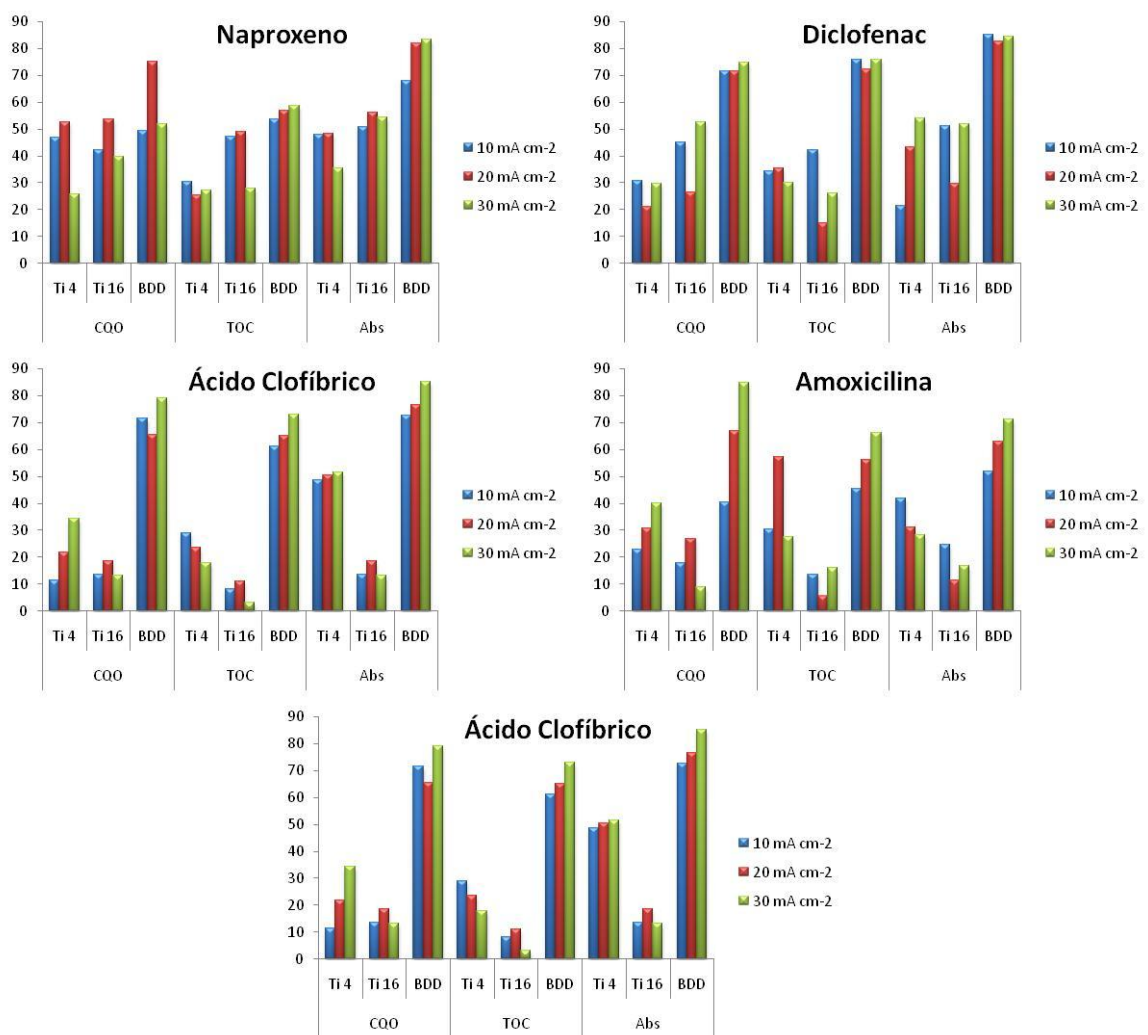


Fig. 6.1 - Comparação dos resultados experimentais obtidos para os três ânodos, nas diferentes condições experimentais à 6ª hora de ensaio.

- No caso do Naproxeno, verifica-se que o aumento da densidade de corrente de 20 para 30 mA cm⁻² faz reduzir a remoção da CQO. Provavelmente este aumento da densidade de corrente faz com que se formem espécies poliméricas que vão polarizar o eléctrodo,

diminuindo a eficiência do processo de degradação. Contudo, essas espécies que se formam não absorvem com muita intensidade na zona do UV que está a ser analisada, pois as remoções de absorvência, pelo menos para dois dos materiais, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16) e BDD, tendem a aumentar com a intensidade de corrente. Outra evidência de que deve existir uma alteração do mecanismo para densidades de corrente superiores a 20 mA cm⁻², é o facto da relação CQO/TOC/Abs sofrer uma alteração nos caso dos materiais de ânodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) e BDD, passando a remoção de TOC a ser ligeiramente superior à da CQO, o que é estranho.

- Para o Diclofenac, observa-se uma redução de quase todos os parâmetros estudados para a densidade de corrente de 20 mA cm⁻². É ainda de salientar a grande discrepância entre os resultados obtidos com os dois eléctrodos Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) e Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16) e o eléctrodo de BDD, para todas as densidades de corrente aplicadas.

- Na degradação do Ácido Clofíbrico com o eléctrodo de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4), para além de se verificar uma inversão da razão CQO/TOC com o aumento da densidade de corrente aplicada, observam-se valores muito elevados para a remoção da absorvência a 228 nm, quando comparada com a dos outros parâmetros. Este facto parece indicar que a abertura do anel aromático se faz com relativa facilidade, dando origem a metabolitos não aromáticos. Em relação aos ensaios realizados com o eléctrodo de BDD, a diferença entre os valores da remoção para os diferentes parâmetros de análise não é muito significativa e no geral aumentam com o aumento da densidade de corrente aplicada. O eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16) apresenta as menores remoções de CQO e Abs dos três eléctrodos. Para este eléctrodo, o facto das remoções de CQO e de Abs serem tão semelhantes poderá ser um bom indício de uma mineralização elevada.

- Na degradação da Amoxicilina as diferenças no comportamento entre os dois eléctrodos de óxidos e o BDD são muito grandes. Este é o único dos poluentes testados em que se observam sistematicamente remoções de absorvência inferiores às da CQO. Este facto está, normalmente, relacionado com a formação de metabolitos, que absorvem na zona a que são determinadas as remoções de absorvência, em quantidades elevadas ou que possuem absorvidade elevada nessa zona do espectro. Outro facto a realçar, prende-se com a variação da absorvência com a densidade de corrente, uma vez que os ensaios realizados com os três eléctrodos apresentam resultados completamente distintos, acontecendo o mesmo para a variação da remoção do TOC com a densidade de corrente.

- Em relação ao Ibuprofen, para além do facto de que é muito mais facilmente degradado com o eléctrodo de BDD, importa ainda referir que, com os eléctrodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x se verifica uma ligeira tendência para o aumento do índice de mineralização com a densidade de corrente, enquanto para o eléctrodo de BDD se observa o oposto, embora em pequena escala.

Este facto pode ser um sinal de que o material de eléctrodo vai influenciar tanto o mecanismo como a velocidade de degradação.

Em relação aos materiais de eléctrodo, na maioria das situações, o ânodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) é o que apresenta melhores resultados entre os dois ânodos de óxidos, além de que a energia consumida na preparação do ânodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16) é significativamente superior à do eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4). Tendo em conta os três materiais de eléctrodo, o ânodo de BDD comercial é o que apresenta melhores remoções de CQO, TOC e Abs, mas é o material mais dispendioso. Os ânodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x são muito mais económicos sendo por isso fundamental estudar formas de melhorar a sua eficiência na degradação de poluentes.

Parte das disparidades obtidas nos resultados, essencialmente com os eléctrodos do material compósito, poderão dever-se ao facto de nas degradações ao formarem-se espécies poliméricas pouco solúveis, em que algumas podem permanecer em suspensão bastante tempo, ter havido alguns ensaios em que, as amostras retiradas e analisadas ainda tivessem material em suspensão e outras não. Assim, o facto das espécies em suspensão terem precipitado ou não, poderá dar origem a erros como, por exemplo, aumentos nos valores de TOC durante os ensaios ou até valores de TOC superiores aos de CQO.

Relativamente a resultados obtidos em trabalhos anteriores (Ciríaco, 2011), com ânodos de SnO₂-Sb₂O_x é importante dizer que a platinização prévia do substrato antes da electrodeposição dos metais aumentou o tempo de vida dos eléctrodos. Sem a platinização os eléctrodos, deste material compósito, apresentavam um tempo de vida médio de 1 semana (144 h) a funcionar como ânodos entre densidades de corrente de 10 a 20 mA cm⁻²; após a platinização e nas mesmas condições de trabalho, estes óxidos apresentam um aumento significativo do tempo de vida, cujo valor não é conhecido, pois encontram-se ainda em condições de funcionamento, no entanto, podemos dizer que o eléctrodo Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(4) terá um tempo de vida superior a 520 h e o de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O_x(16) superior a 430 h, o que já é uma melhoria bastante significativa.

Bibliografia

- Bila M. D. e Dezotti M.; “Fármacos no meio ambiente”; Quim. Nova; 26, 4, 523-530, **2003**.
- Ciríaco, L.; Santos, D.; Pacheco, M. J.; Lopes, A.; “Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anode”; J Appl Electrochem ; 41; 577-587; **2011**.
- Comninellis, C. e Chen, G.; “Electrochemistry for the environment”; 1st edition; Springer; London; **2010**.
- Comninellis, Ch.; Cerisola, G.; Michaud, P.; Panizza, M.; “Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area”; Electrochemistry Communication; 3; 336-339; **2001**.
- Feng, Y.; Cui, Y.; Logan, B.; Liu, Z.; “Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol”; Chemosphere; 70; 1629-1636; **2008**.
- Feng, Y.; Ding, H.; Liu, J.; “Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition”; Materials Letters; 61; 4920-4923; **2007**.
- Fent, K; Weston, A. A.; Caminada, D.; “Ecotoxicology of human pharmaceuticals; Aquatic Toxicology”; 76; 122-159; **2006**.
- Figueras, F.; Portfaix, J.; Bussiére, P.; Forissier M.; “Structural Properties of Sb-Sn-O Mixed Oxide Catalysts”; J. C.S. Faraday I; 76; 1652-1659; **1980**.
- Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Duran, N.; “Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas”; Química Nova; 23; 4; **2000**.
- Giordano, G.; “Tratamento e Controle de Efluentes Industriais. Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente”; UERJ; **2004**.
- Grimm, J.; Besarabov, G.; Maier, W.; Stork, S.; Sanderson, R.; “Sol-gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water” Desalination; 115; 295-302; **1998**.
- Heberer, H.; “Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data”; Toxicology Letters; 131; 5-17; **2002**.
- Holland, D.; Orman, R.; “Thermal phase transitions in antimony (III) oxides”; Journal of Solid State Chemistry; 180; 2587-2596; **2007**.
- Huang, A. S.; Zhao, G. H.; Li, H. X.; “High quality Sb-doped SnO₂ electrodes with high oxygen evolution potential prepared by in situ hydrothermal synthesis method”; Chinese Chemical Letters; 18; 997 -1000; **2007**.
- Ikehata, K.; Naghashkar, N. J.; El-Din, M. G.; “Degradation of Aqueous pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review”; Ozone: Science & Engineering; 28; 6; 353 - 414; **2006**.
- Jansen, M.; Qian, J.; Liu, H.; Balog, P.; Orosel, D.; “Sb₂O₄ at high pressures and high temperatures”; Journal of Solid State Chemistry; 178; 2602-2607; **2005**.

Jüttner, K.; Galla, U.; Schmieder, H.; “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”; *Electrochimica Acta*; 45; 2575-2594; **2000**.

Kassinou, D.; Mantzavinos, D.; Klavarioti, M.; “Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes”; *Environment International*; 35; 402-417; **2009**.

Kümmerer K.; “The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges”; *Journal of Environmental Management*; 90; 2354-2366; **2009**.

Levine S.; Smith, A.L.;” Theory of differential capacity of the oxide/aqueous electrolyte interface” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*; 52; 290 (**1971**).

Martins L.; “Preparação e aplicação de eléctrodos de Ti/Pt/PbO₂ como ânodos na degradação da anilina de derivados”; Dissertação de Licenciatura; Universidade da Beira interior; **2007**.

Maury, F.; Duverneuil, P.; Pebere, N.; Senocq, F.; Vergnes, H.; “Chemical vapor deposition of SnO₂ coatings on Ti plates for the preparation of electrocatalytic anodes”; *Surface and Coatings Technology*; 151-152; 9-13; **2002**.

Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R. e Nogueira R. F. P.; “ Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados”; *Química. Nova*; 32; 1; 188-197; **2009**.

Morley, N. J; “Environmental risk and toxicology of human and veterinary waste pharmaceutical exposure to wild aquatic host-parasite relationships”; *Environmental Toxicology and Pharmacology*; 27; 161-175; **2009**.

Nikolau, A.; Meric, S.; Fatta, D.; “Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments”; *Anal Bioanal Chem*; 387; 1225-1234; **2007**.

Nunes, R.; Sobreira, S.; “Implementação de um processo electroquímico para o tratamento de efluentes”; *Projecto Industrial, UBI*, Julho **2008**.

Panizza, M.; Cerisola, G.; “Application of diamond electrodes to electrochemical processes”; *Electrochimica Acta*; 51; 191-199; **2005**.

Pereira J.; “Degradação electroquímica de poluentes orgânicos com ânodos de BaPb_{0,9}Sb_{0,1}O₃” Tese de licenciatura; Universidade da Beira Interior; **2008**.

Pereira, W.; Freire, R.; “Ferro Zero: Uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes”; *Quim. Nova*; 28; 1; 130-136; **2005**.

Rocha-Filho, R.; Andrade, L.; Bocchi, N.; Biaggio, S.; “Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades electrocatalíticas de eléctrodos de Ti-SnO₂/Sb preparados por decomposição térmica”; *Química Nova*; 27; 6; 866-872; **2004**.

Seo, M.; Akutsu, Y.; Kagemoto, H.; “Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating”; *Ceramics International*; 33; 625-629; **2007**.

Tambosi, J. L.; “Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento”; Tese de Doutorado; Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2008**.

Wilcock, A.; Brewster, W.; “Using electrochemical technology to treat textile wastewater: three case studies”; American Dyestuff Reporter;15; **1992**.

Zanta, C.; Comninellis, Ch.; Michaud, P.; Andrade, A.; Boodts, J.; “Electrochemical oxidation of *p*-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment”; Journal of Applied Electrochemistry; 33; 1211-1215; **2003**.

Zhao, X.; Ni, J.; Zheng, X.; Zhao, J.; Liu, B.; “Electrical, structural, photoluminescence and optical properties of p-type conducting, antimony-doped SnO₂ thin films”; Acta Materialia; 57; 278-285; **2009**.

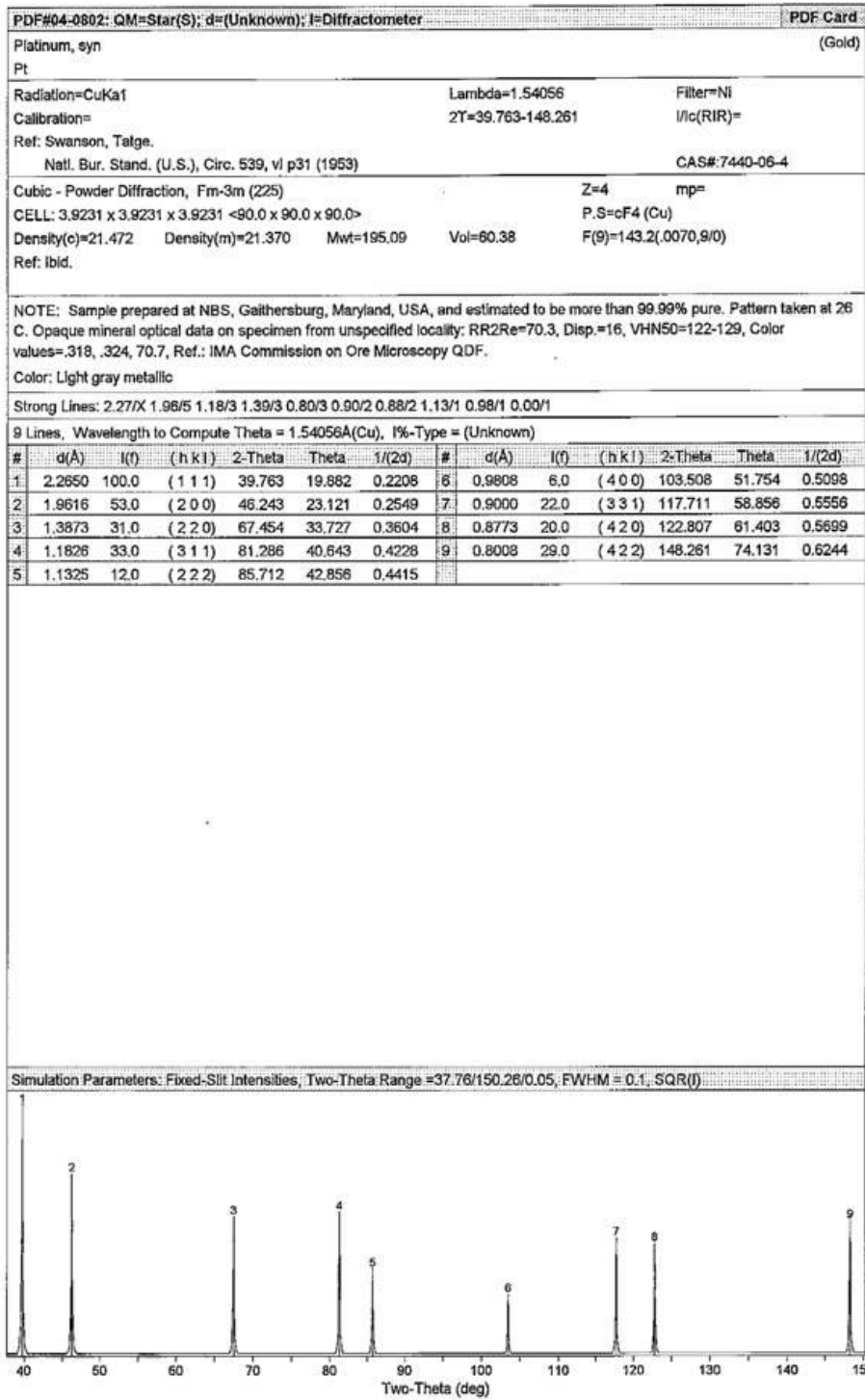
Zhou, J. L.; Zhang, Z.L.; Banks, E.; Grover, D.; Jiang, J. Q.; “Pharmaceutical residues in wastewater treatment works effluents and their impact on receiving river water”; Journal of Hazardous Materials; 166; 655-661; **2009**.

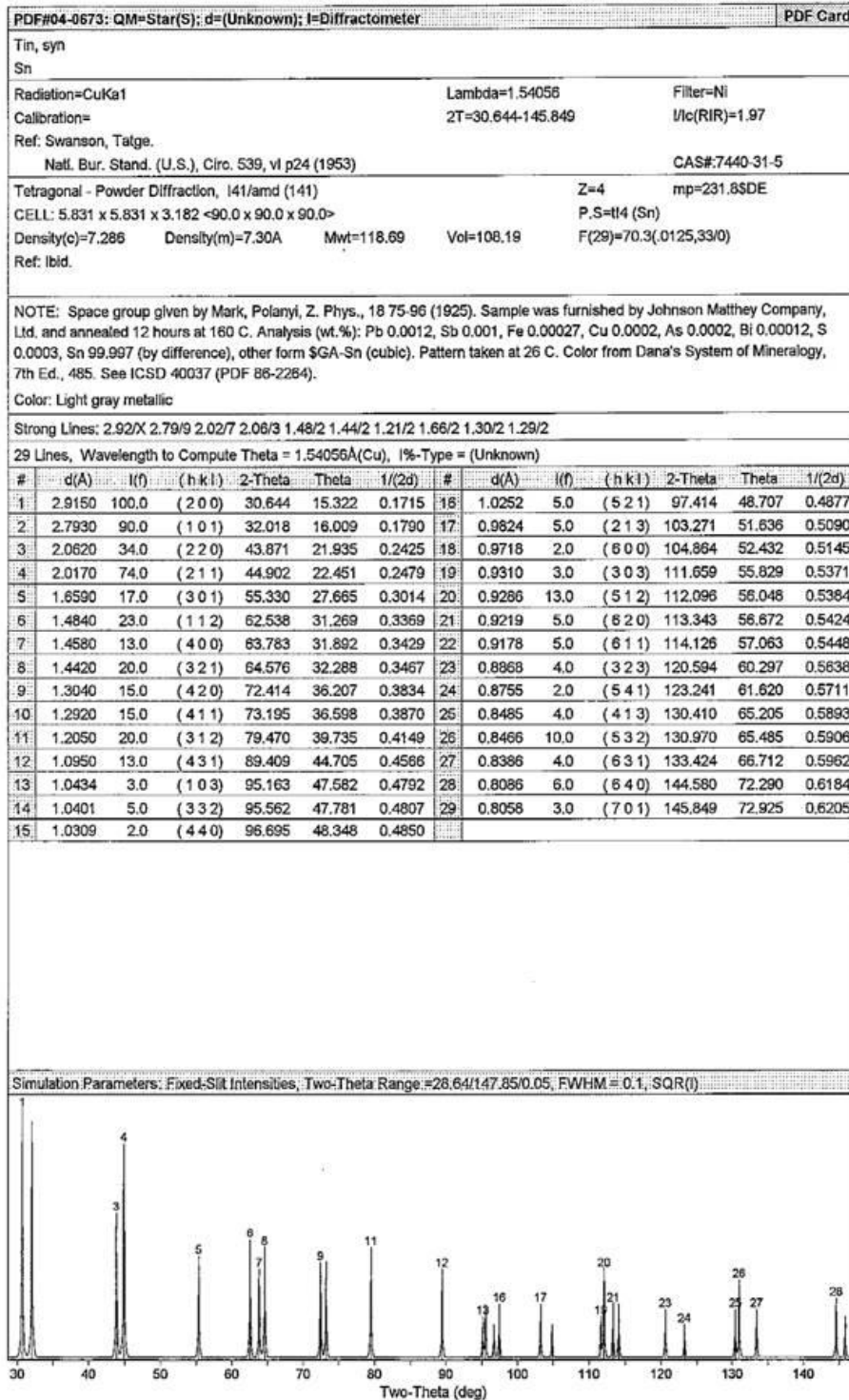
Zhu, K.; Zhang, W.; Wang, H.; Xiao, Z.; “Electro-Catalytic Degradation of Phenol Organics with SnO₂-Sb₂O₃/Ti Electrodes”; Clean; 36; (1); 97 - 102; **2008**.

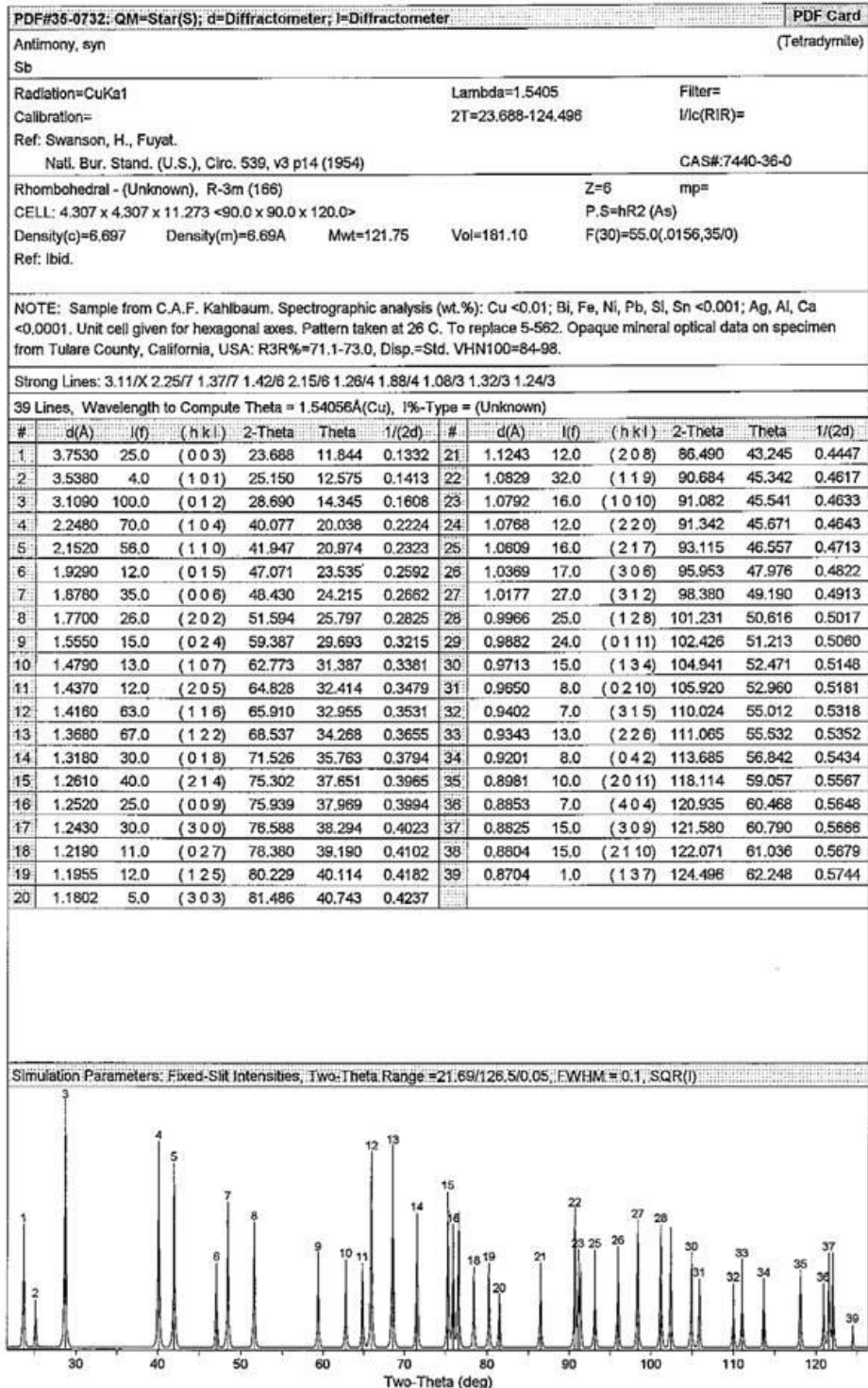
Anexo

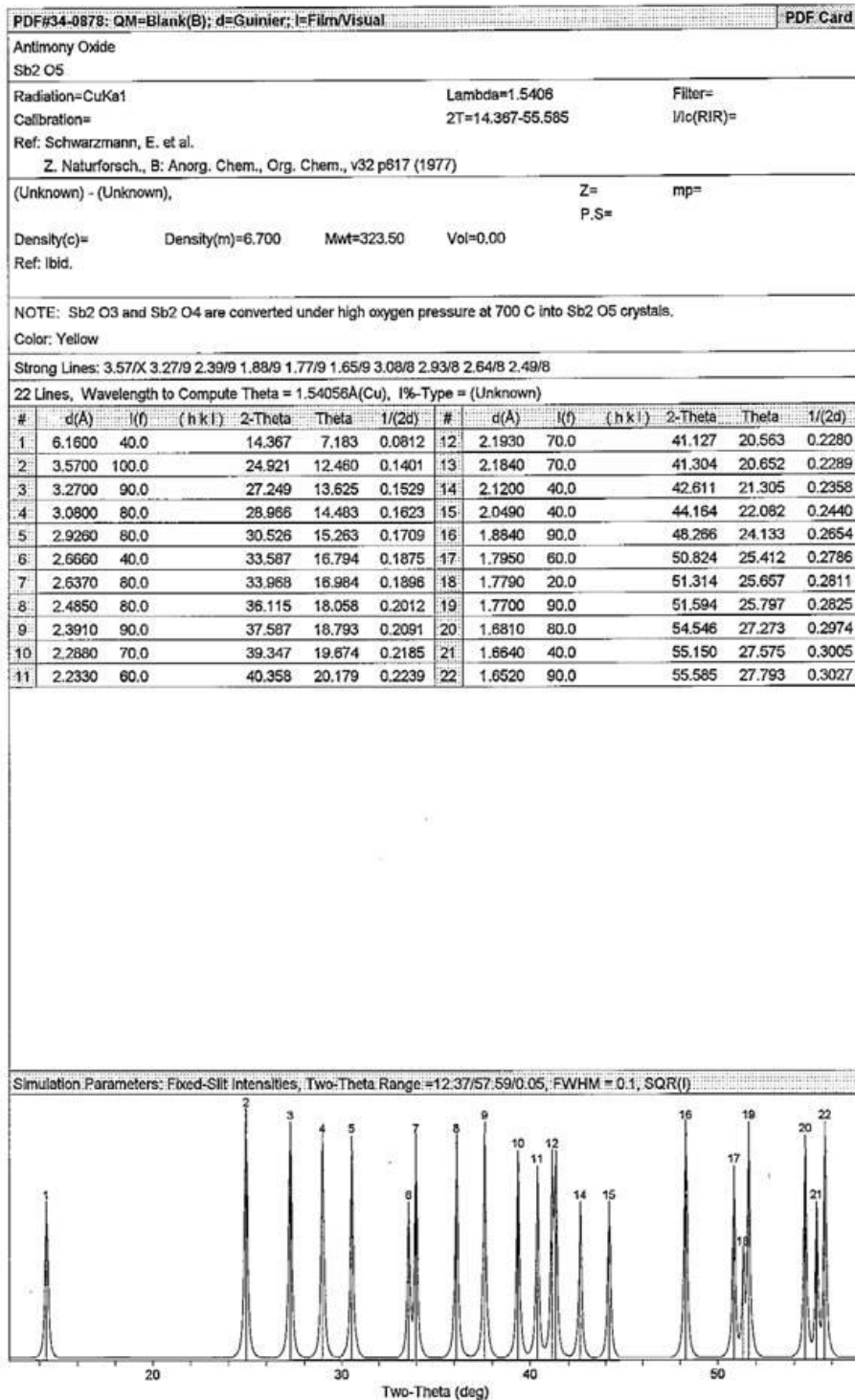
PDF cards, ficheiros da base de dados de difracção de raios X referentes ao Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) para as fases:

- Platina (Pt), PDF#04-0802
- Óxido de antimónio (IV) (Sb₂O₄), PDF#51-1558
- Óxido de antimónio (V) (Sb₂O₅), PDF#34-0878
- Óxido de estanho (IV) (SnO₂), PDF#41-1445
- Stistaite (SbSn), PDF#33-0118
- Estanho (Sn), PDF#04-0673
- Antimónio (Sb), PDF#35-0732
- Titânio (Ti), PDF#51-0631









PDF#33-0118: QM=Star(S); d=Diffraction; I=Diffraction												PDF Card			
Stilbite															
Sb Sn															
Radiation=CuKα1				Lambda=1.540598				Filter=							
Calibration=Internal(W)				2θ=29.091-98.082				I/Ic(RIR)=							
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, v16 p15 (1979)												CAS#:28990-49-6			
Rhombohedral - (Unknown), R-3m (168)												Z=1.5		mp=	
CELL: 4.3255 x 4.3255 x 5.3465 <90.0 x 90.0 x 120.0>												P.S=hR1 (Hg)			
Density(c)=13.827		Density(m)=6.77A		Mwt=240.44		Vol=86.63		F(14)=63.9(,0137,16/0)							
Ref: ibid.															
NOTE: Space group structure reference: Hagg, G., Hybinette, Phil. Mag., Ser. 7, 20 913 (1937). Made by heating Sb and Sn together at 1000 C and quenching. This phase has a homogeneity range of 45-55% Sb. Phase transformation at 320 C [Iwase, K. et al., Sc. Rep. Tokoku Imp. Univ., 20 353 (1931)]. To replace 1-830.															
Color: Black															
Strong Lines: 3.07/X 2.18/3 2.16/3 1.77/1 1.37/1 1.78/1 1.53/1 1.38/1 1.25/1 1.26/1															
14 Lines, Wavelength to Compute Theta = 1.54056Å(Cu), I%-Type = (Unknown)															
#	d(Å)	I(I)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)	#	d(Å)	I(I)	(h k l)	2-Theta	Theta	1/(2d)		
1	3.0670	100.0	(1 0 1)	29.091	14.546	0.1630	8	1.3683	10.0	(2 1 1)	68.520	34.260	0.3654		
2	2.1760	30.0	(0 1 2)	41.463	20.731	0.2298	9	1.2589	3.0	(1 0 4)	75.449	37.725	0.3972		
3	2.1620	30.0	(1 1 0)	41.744	20.872	0.2313	10	1.2512	7.0	(1 2 2)	75.996	37.998	0.3998		
4	1.7837	8.0	(0 0 3)	51.169	25.585	0.2803	11	1.0878	1.0	(0 2 4)	90.162	45.081	0.4596		
5	1.7679	14.0	(0 2 1)	51.660	25.830	0.2828	12	1.0814	1.0	(2 2 0)	90.845	45.422	0.4624		
6	1.5343	8.0	(2 0 2)	60.270	30.135	0.3259	13	1.0225	2.0	(3 0 3)	97.759	48.880	0.4890		
7	1.3757	8.0	(1 1 3)	68.100	34.050	0.3835	14	1.0200	3.0	(1 3 1)	98.082	49.041	0.4902		

