



Universidade de São Paulo – USP
Instituto de Química de São Carlos – IQSC
Laboratório de Eletroquímica Interfacial – LEQI

Desenvolvimento de Materiais Catalíticos para Degradação Fotoeletroquímica de Pesticidas

Geoffroy R. P. Malpass; Sidney Aquino Neto; Ana Luiza de T. Fornazari;
Douglas W. Miwa; Adalgisa R. de Andrade e Artur de J. Motheo

São Paulo – Brazil – May, 18–20, 2011



“CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD”

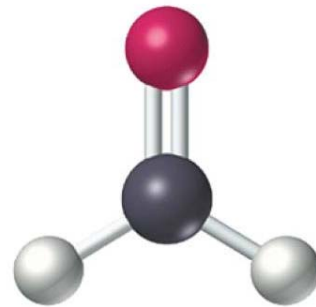
Motivação



Esmaltes



Estruturas e portas



Formaldeído



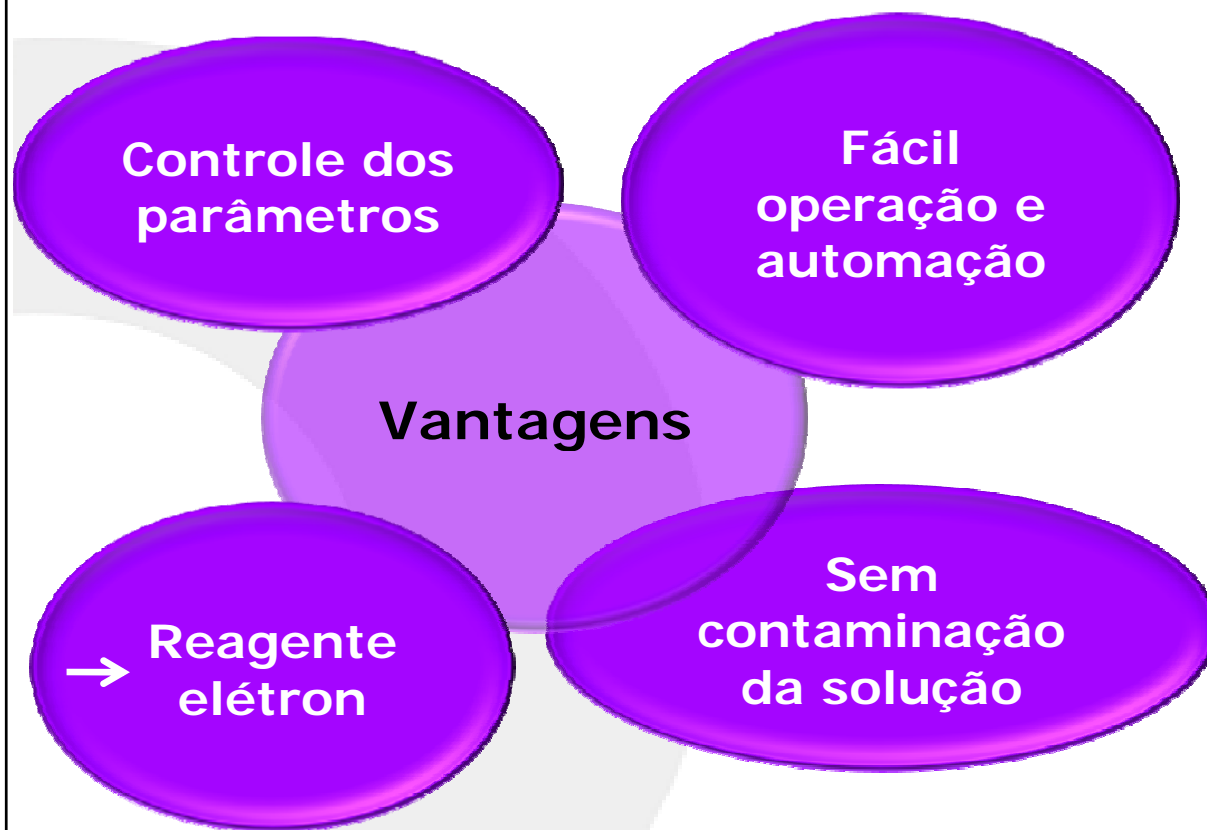
Pesticidas



Desinfetantes

Tratamento Eletroquímico e Fotoeletroquímico

Tratamento Eletroquímico



- Degradação de corante têxtil¹;
- Degradação de aldeídos^{2,3};
- Degradação do pesticida atrazina⁴.

¹Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Motheo, A.J., 2008. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition. *Journal of Hazardous Materials*. 156, 170-177;

²Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2003. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 14, 65-70;

³Motheo, A.J., Gonzales, E.R., Tremiliosi-Filho, G., Olivi, P., Andrade, A.R., Kokoh, B., Léger, J.M., Belgsir, E.M., Lamy, C., 2000. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 11, 16-21;

⁴Malpass, G.R.P., Miwa, D.W., Machado, S.A.S., Olivi P., Motheo A.J., 2006 a. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA (R) electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 137, 565-572.

Métodos Combinados – Escolha do Eletrodo

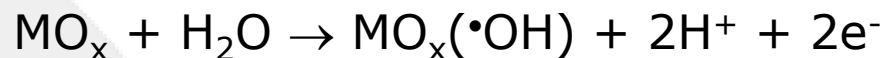
➤ Eletrodos compostos de óxidos catalíticos (p.ex. RuO_2 , SnO_2 , IrO_2 e PbO_2) que proporcionam a formação eletroquímica de agentes oxidantes fortes, tais como HO^\bullet , O_3 e H_2O_2 .



Eletrodos de $\text{Ti/Pb}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$

- **PbO_2** é um material eletródico do tipo *não-ativo*⁶.

Formação de um radical hidroxila adsorvido através da descarga de H_2O (em meio ácido) ou HO^- (em meio básico):

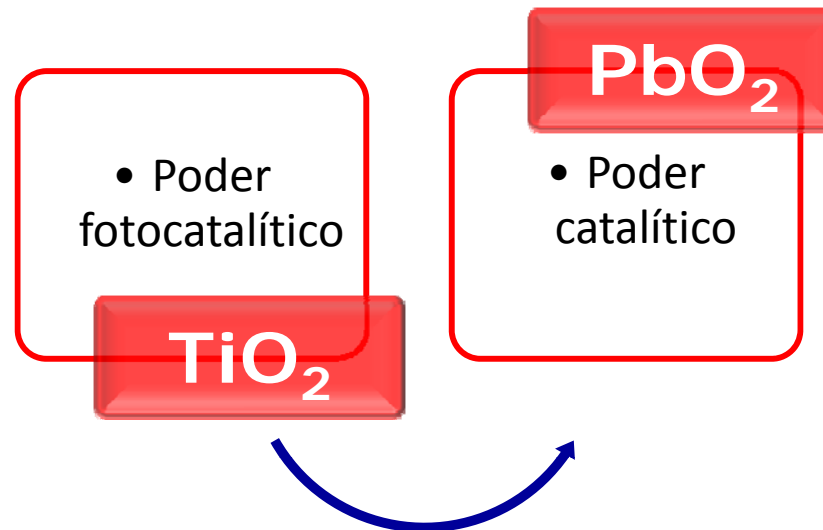


Em seguida o $\text{MO}_x(\cdot\text{OH})$ pode reagir com espécies no meio reacional:

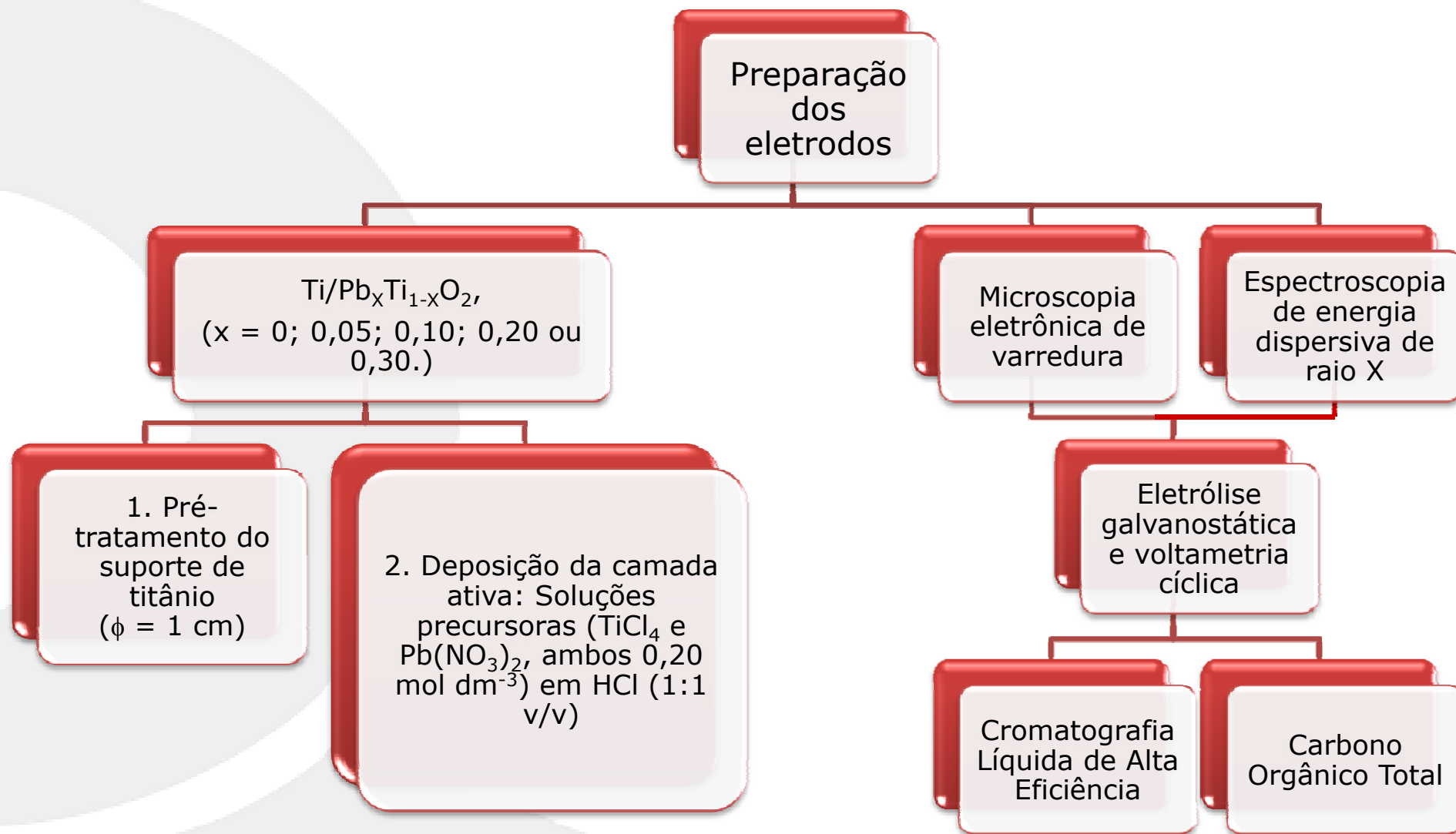


- **TiO_2** grande uso na fotocatalise, na forma de um pó em suspensão em solução ou imobilizado sobre um substrato (p.ex. Si ou C).

**Tratamento
Fotoeletroquímico**

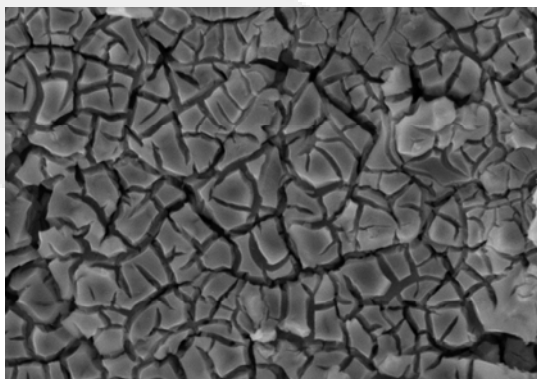


Experimental

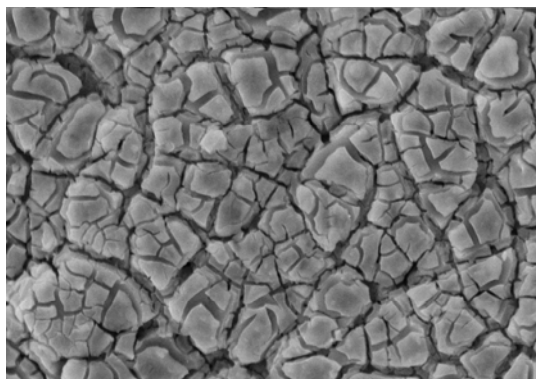


Caracterização dos Eletrodos

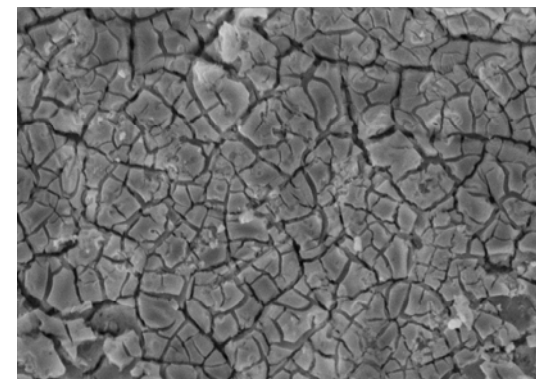
➤ Análise *ex-situ*: **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**



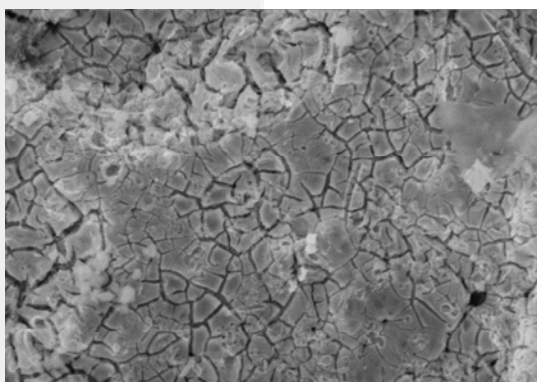
Ti/TiO₂



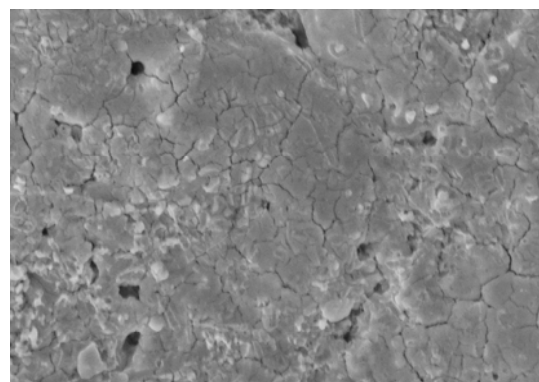
Ti/Pb_{0,05}Ti_{1-0,05}O₂



Ti/Pb_{0,1}Ti_{1-1,0}O₂



Ti/Pb_{0,2}Ti_{1-0,2}O₂

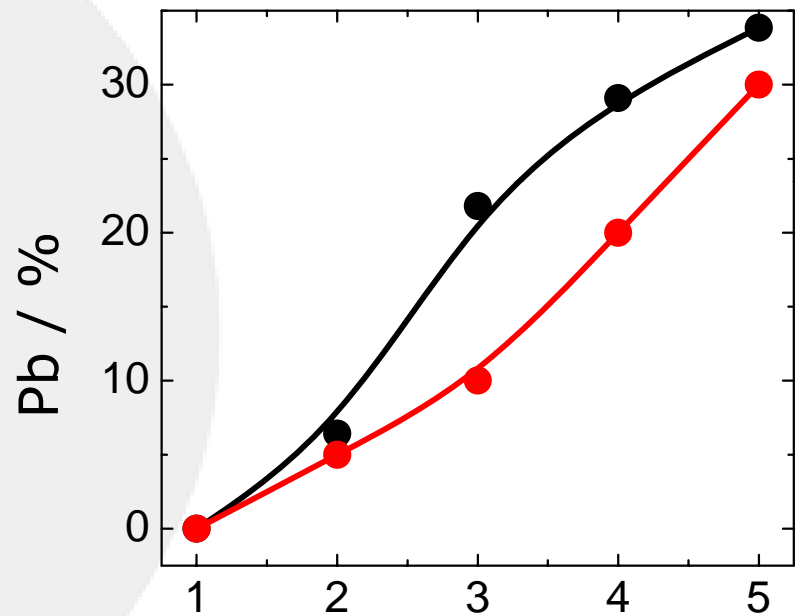


Ti/Pb_{0,3}Ti_{1-0,3}O₂

Imagens com mag. 5000 x

Caracterização dos Eletrodos

➤ Análise *ex-situ*: **Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDX)**



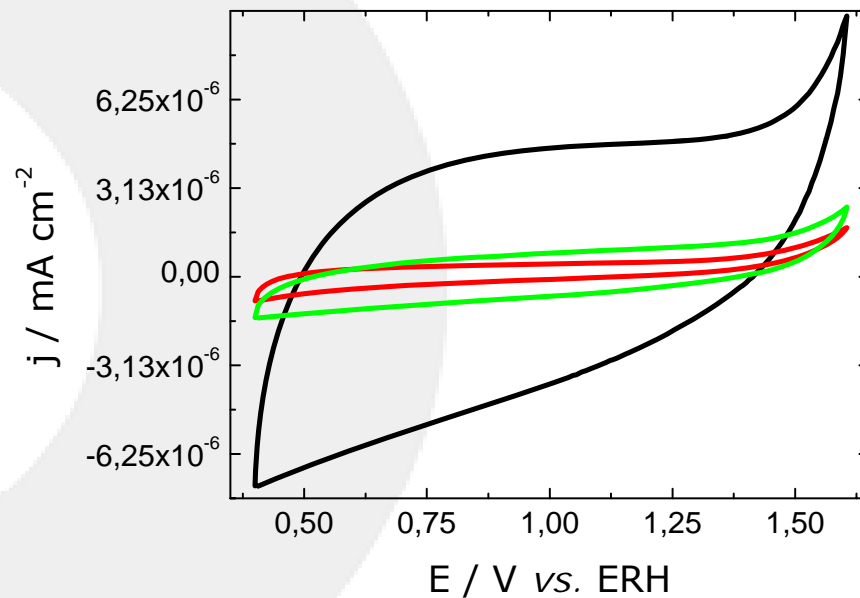
(●) experimental

(●) teórica

Caracterização dos Eletrodos

➤ Análise *in-situ*: **Voltametria Cíclica (VC)**

Ausência de orgânicos:



(—) Ti/TiO₂;

(—) Ti/Pb_{0,05}Ti_{0,95}O₂

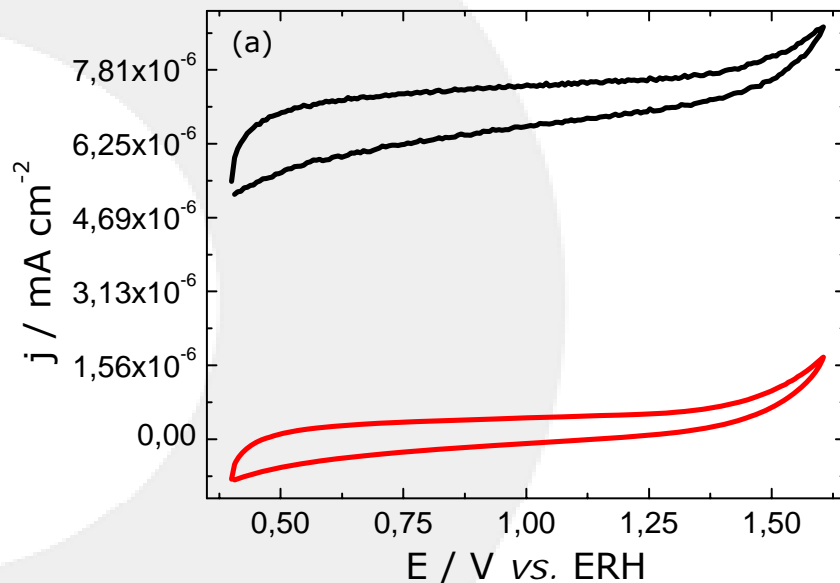
(—) Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O₂.

0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄; v = 50 mV s⁻¹.

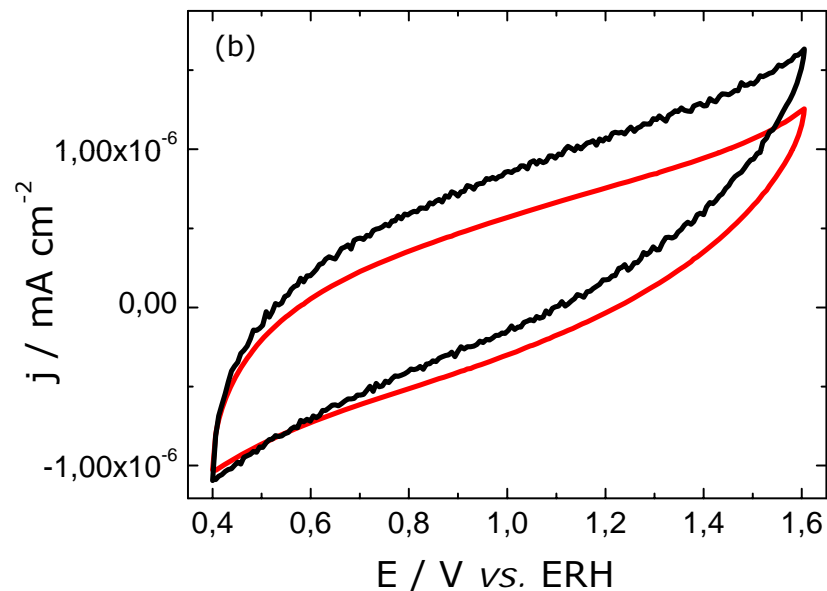
Caracterização dos Eletrodos

➤ Análise *in-situ*: **Voltametria Cíclica (VC)**

Ti/TiO₂



Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O₂



(—) Ausência de irradiação e (—) Presença de irradiação

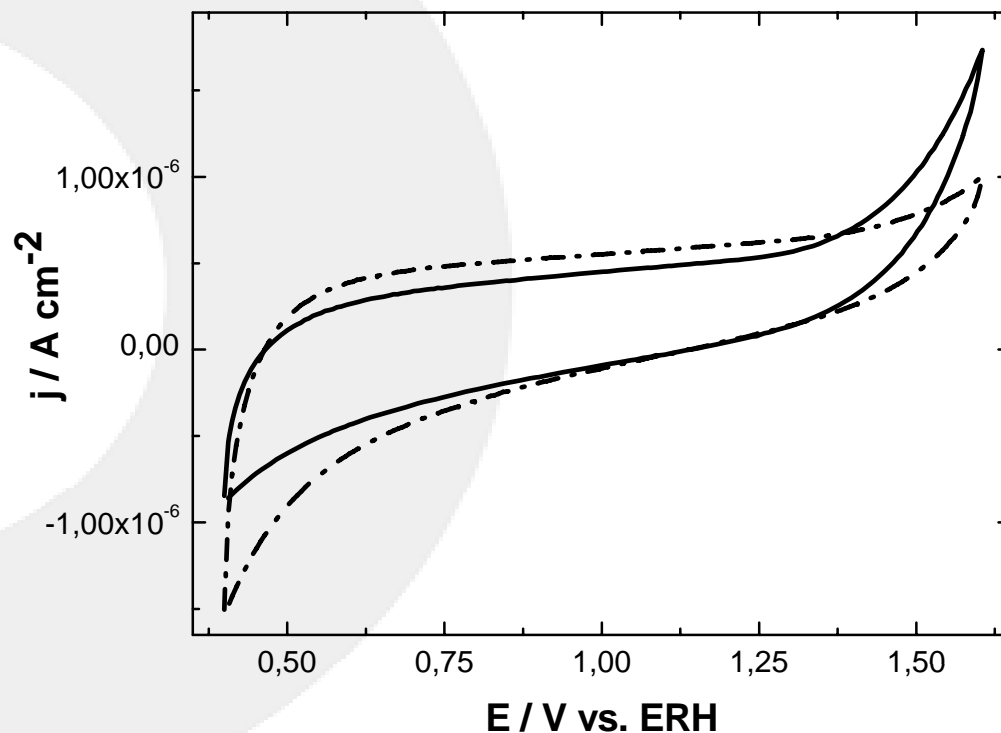
0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Caracterização dos Eletrodos

➤ Análise *in-situ*: **Voltametria Cíclica (VC)**

Presença de orgânicos:

Ti/TiO₂



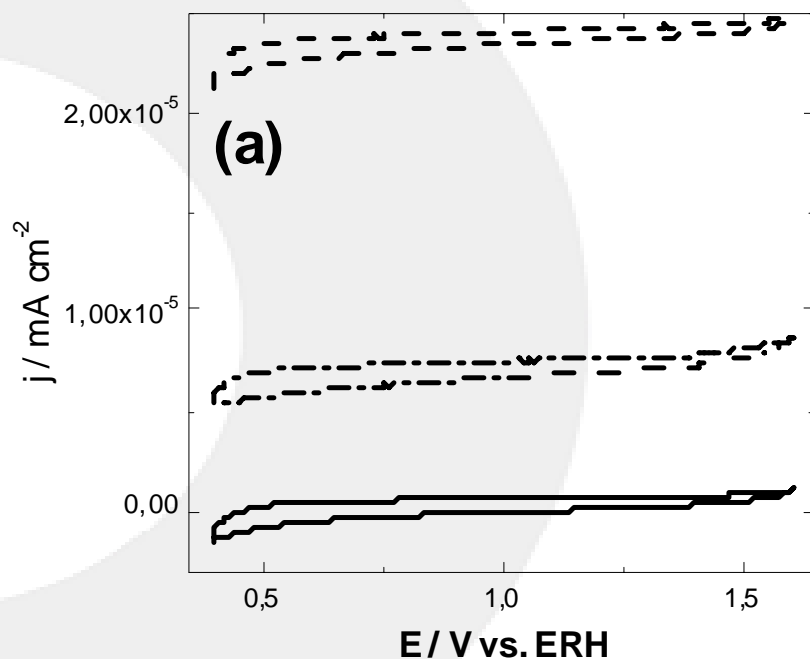
(—) Ausência de orgânicos
(-.-) $0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{CO}$

$0,10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

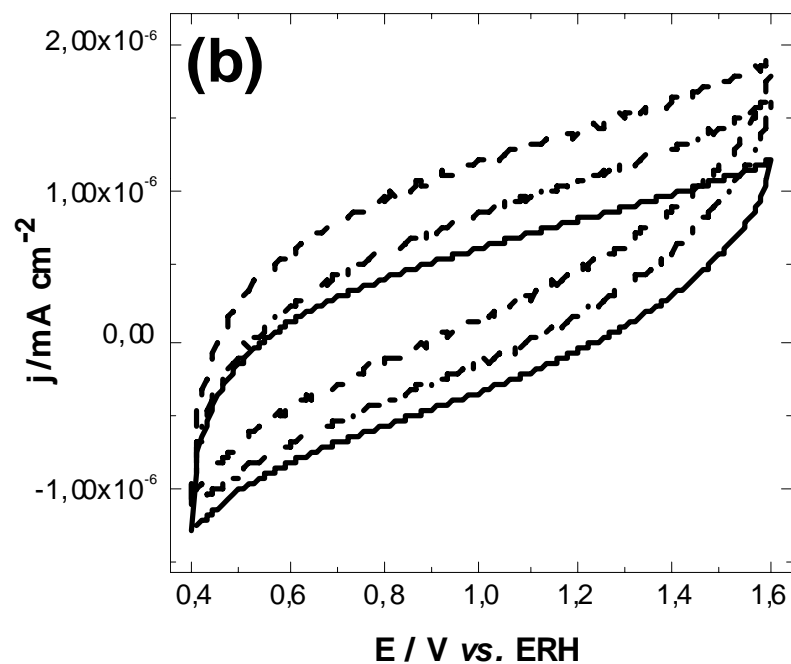
Caracterização dos Eletrodos

➤ Análise *in-situ*: **Voltametria Cíclica (VC)**

Ti/TiO₂



Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O₂



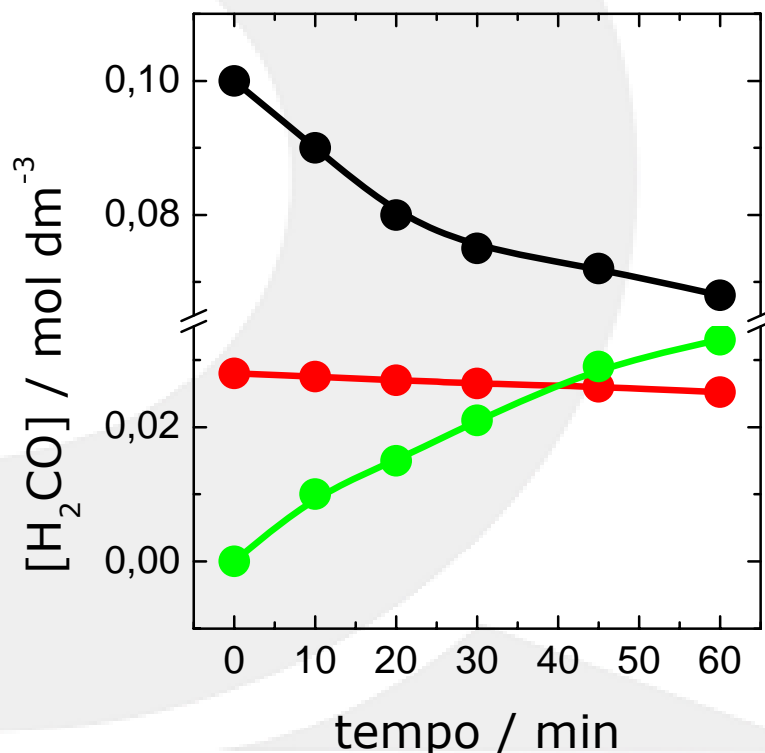
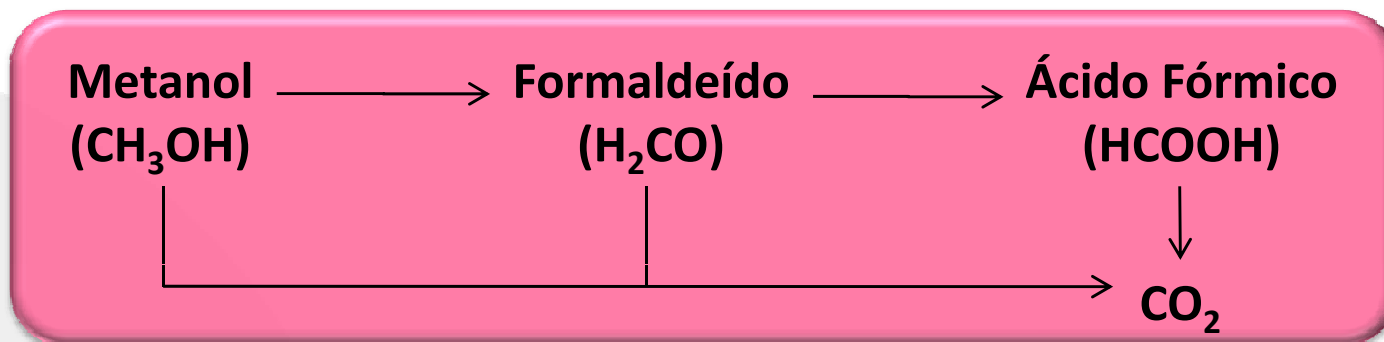
(-) 0,10 mol dm⁻³ H₂CO *sem luz*;

(-.-) 0,10 mol dm⁻³ Na₂SO₄ *com luz*;

(---) 0,1 mol dm⁻³ Na₂SO₄ + 0,10 mol dm⁻³ H₂CO *com luz*.

$v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Degradação de Formaldeído



Ti/Pb_{0,10}Ti_{0,90}O₂

2,0 V vs. ERH

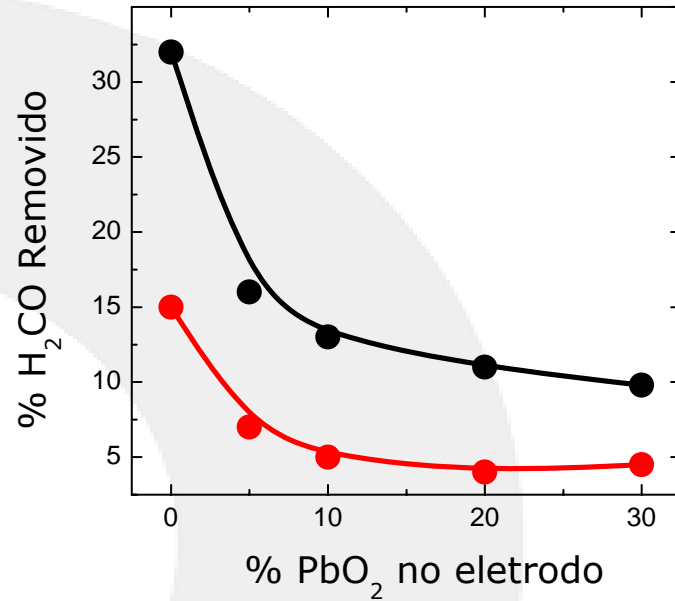
- (●) formaldeído;
- (●) metanol;
- (●) ácido fórmico.

✓ Cinética de 1^o ordem^{8,9}.

⁸Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2001. The galvanostatic oxidation of formaldehyde-methanol solutions on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. Journal of Applied Electrochemistry. 31, 1351-1357.

⁹Malpass, G.R.P., Motheo, A.J., 2003. The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ electrodes using a filter-press cell. Journal of the Brazilian Chemical Society. 14, 65-70.

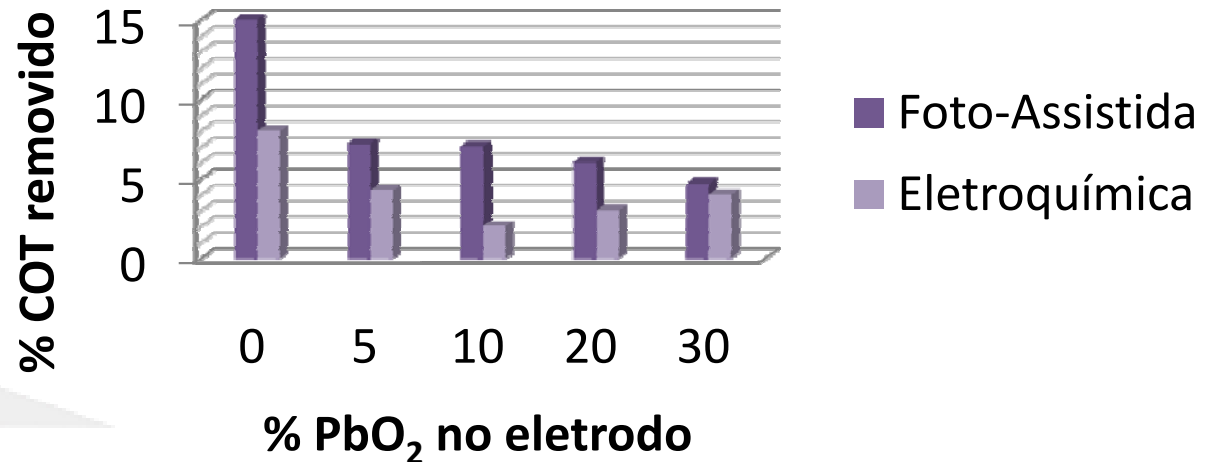
Degradação de Formaldeído



Remoção da [H₂CO]

(●) degradação fotoeletroquímica;
(●) degradação eletroquímica.

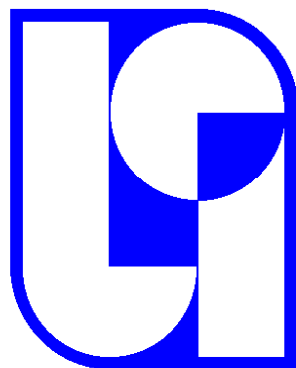
Remoção de COT



Conclusão

- ✓ Em estudos de voltametria cíclica mostram que os materiais apresentam uma boa estabilidade, sem perda do perfil, mesmo em condições drásticas de uso.
- ✓ A aplicação simultânea de irradiação UV resultou em um aumento considerável na remoção do conteúdo orgânico do sistema.

Agradecimentos



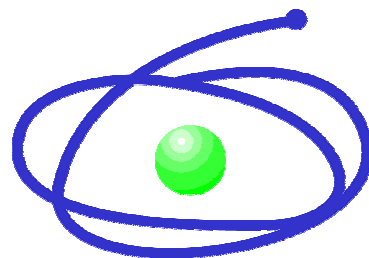
Grupo de Eletroquímica Interfacial
IQSC / USP



São Paulo – Brazil – May, 18–20, 2011

3rd
INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD”



C A P E S



Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico

anaforazari@gmail.com