

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
PROGRAMA DE PÓS—GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA**

José Joaquim de Sá Teles

**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS ÓXIDOS TERNÁRIOS $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$
PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS E O ESTUDO DO
COMPORTAMENTO SUPERCAPACITIVO**

DIAMANTINA – MG

2019

José Joaquim de Sá Teles

**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DOS ÓXIDOS TERNÁRIOS $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$
PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS E O ESTUDO DO
COMPORTAMENTO SUPERCAPACITIVO**

Tese apresentada ao programa de pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG) na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como parte das exigências para obter o título de Doutor em Química.

Orientador: Leonardo Morais da Silva

Diamantina – MG

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

T269p

Teles, José Joaquim de Sá

Propriedades eletroquímicas dos óxidos ternários $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ para a degradação de poluentes orgânicos e o estudo do comportamento supercapacitivo / José Joaquim de Sá Teles, 2019. 186 p. : il.

Orientador: Leonardo Morais da Silva

Tese (Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2019.

I. Óxidos metálicos mistos. 2. Corante Cibacron. 3. Oxidação eletroquímica. 4. Propriedades supercapacitivas. 5. Difusão anômala. I. Silva, Leonardo Morais da. II. Título. III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 540

JOSÉ JOAQUIM DE SÁ TELES

**PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS DO ÓXIDO TERNÁRIOS
[Sn_{0,5}Ru(0,5-x)Ir_x]O₂ PARA A DEGRADAÇÃO DE POLUENTES
ORGÂNICOS E O ESTUDO DO COMPORTAMENTO SUPERCAPACITIVO**

Tese apresentada ao DOUTORADO
EM QUÍMICA, nível de DOUTORADO
como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTOR EM
QUÍMICA

Orientador (a): Prof. Dr. Leonardo
Morais Da Silva

Data da aprovação : 25/02/2019



Prof.Dr. LEONARDO MORAIS DA SILVA - UFVJM



Prof.Dr. LUCAS FRANCO FERREIRA - UFVJM



Prof.Dr. JOAO PAULO DE MESQUITA - UFVJM



Prof.Dr.^a DÉBORA VILELA FRANCO - UFVJM



Prof.Dr. DANE TADEU CESTAROLLI - UFSJ

DIAMANTINA

DEDICATÓRIA

**“Dedico esta tese aos meus pais, irmãos, Leida,
Arthur e Davi”**

AGRADECIMENTOS

Eu agradeço a Deus por ter me permitido realizar este trabalho.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva pela orientação, incentivo e confiança. Pelo direcionamento e discussões que fizeram que esta tese se tornasse uma realidade. Também agradeço à Profa. Dra. Débora Vilela Franco pelas orientações e apoio.

Aos meus pais, Miguel Ângelo de Sá Teles e Zulmira Couto de Sá Teles, aos meus irmãos, Francisco Ângelo de Sá Teles e Luzia Ângela de Sá Teles.

Em especial, à minha esposa, Leida Calegário de Oliveira, pelo companheirismo e estímulo. Pela sua dedicação que foi essencial para que eu pudesse realizar esta tese. Aos meus filhos Arthur Calegário de Sá Teles e Davi Calegário de Sá Teles.

A Lindomar Gomes de Souza, Jeferson Henrique, Emanuel Roberto Faria e Dilton Martins Pimentel pela amizade e apoio.

A todos os professores e técnicos do DEQUI.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO GERAL

Eletrodos de malha de óxidos mistos microestruturados denominados EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ foram preparados sobre tela de aço inoxidável por decomposição térmica usando-se o método de imersão (*dip-coating*). O estudo de MEV revelou uma morfologia superficial do tipo ‘barro-rachado’ para as diferentes composições. Os espectros de DRX revelaram a formação de filmes de óxidos com boa cristalinidade. A voltametria cíclica revelou um comportamento pseudocapacitivo reversível devido às transições redox superficiais no estado sólido, sendo que o fator de morfologia (ϕ) apresentou valores de 0,61–0,97 característicos de eletrodos altamente rugosos/porosos. O corante Cibacron LS-G dissolvido em água isenta de eletrólitos foi degradado numa célula munida de eletrólito polimérico sólido (EPS). A reação de captura de radicais hidroxila (OH^\bullet) com o reagente *N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) confirmou que os EMOM geram radicais fracamente adsorvidos durante a eletrólise da água. A energia elétrica consumida por ordem (E_{EO}) que caracteriza o processo da degradação do corante não foi significativamente influenciada pela concentração inicial do corante. A análise da taxa de mineralização revelou que o EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{0,2}\text{Ir}_{0,3}\text{O}_2$ apresenta o melhor desempenho global para a degradação do Cibacron LS-G. Eletrodos de óxidos metálicos mistos nanoestruturados denominados $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ foram preparados sobre titânio por decomposição térmica usando-se o método de gotejamento da solução precursora (*drop-coating*). A análise de MEV revelou a presença de domínios micrométricos ($\approx 50 \mu\text{m}$) que contêm em seus sub-domínios nanométricos ($< 1 \mu\text{m}$) nanopartículas com diâmetro médio de $\approx 200 \text{ nm}$. A análise de DRX revelou um baixo grau de cristalinidade. O fator de morfologia apresentou valores no intervalo de 0,11–0,33. O estudo cronoamperométrico conduzido em tempos curtos ($t \leq 50 \text{ ms}$) revelou valores máximos da capacitância específica da dupla camada no intervalo de 68–75 F g^{-1} para o $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$. Já o estudo conduzido em tempos longos ($0,1 \text{ s} \leq t \leq 3 \text{ s}$) revelou que as reações Faradáticas reversíveis no estado sólido exibem comportamento anômalo. O estudo de impedância revelou que os EMOMs exibem um comportamento do tipo poroso, permitindo a determinação da pseudocapacitância e a resistência do eletrólito no interior dos poros. Os óxidos mistos contendo Sn, Ru e Ir apresentam propriedades interessantes tanto para a degradação de corantes industriais como para o armazenamento de energia limpa.

Palavras-chave: Óxidos metálicos mistos; Corante Cibacron; Oxidação eletroquímica; Propriedades supercapacitivas; Difusão anômala; Impedância de eletrodos porosos.

OVERVIEW

Microstructured mesh mixed oxide electrodes denoted as EMOM- $\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{(0.5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ were prepared onto a stainless-steel mesh by thermal decomposition using the dip-coating method. The SEM study showed a ‘cracked-mud’ surface morphology for the different electrodes. The XRD spectra revealed the formation of oxide layers with good crystallinity. Cyclic voltammetry revealed a reversible pseudo-capacity behavior due to the solid-state surface redox transitions, while the morphology factor (ϕ) showed values of 0.61–0.97 which are characteristic of porous/rough electrodes. The dye Cibacron LS-G dissolved in electrolyte-free water was degraded using a cell containing a solid polymer electrolyte (SPE). The reaction involving the capture of hydroxyl radicals (OH^\bullet) with *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline (RNO) confirmed that EMOM generate weakly adsorbed radicals during the water electrolysis. The electric energy per order consumed (E_{EO}) which characterizes the degradation process did not change significantly as a function of the initial dye concentration. The rate of mineralization allowed us to conclude that the best composition for the electrochemical degradation of Cibacron LS-G was the electrode EMOM- $\text{Sn}_{0.5}\text{Ir}_{0.3}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_2$. Nanostructured mixed metal oxide electrodes denoted $\text{Ti}/\text{Sn}_{0.5}\text{Ru}_{(0.5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ were prepared on titanium by thermal decomposition using the drop-coating method. The SEM analysis revealed the presence of micrometric domains ($\approx 50 \mu\text{m}$) which contain nanoparticles in the nanometric sub-domains ($< 1 \mu\text{m}$) with an average diameter of $\approx 200 \text{ nm}$. The XRD analysis revealed a poor degree of crystallinity. The supercapacitive properties of nanostructured mixed metal oxide electrodes (OMMs) containing Sn, Ru, and Ir with the nominal composition $\text{Ti}/\text{Sn}_{0.5}\text{Ir}_x\text{Ru}_{(0.5-x)}\text{O}_2$ were also investigated, which were prepared using the method of coating by drop. SEM analysis revealed the presence of isotopes of oxides in the microscopic domains of about $50 \mu\text{m}$. The analysis of nanometric domains revealed the presence of nanostructures with an average diameter of about 200 nm . XRD analysis revealed a low degree of crystallinity. The morphology factor exhibited values in the range of 0.11–0.33. The chronoamperometric study accomplished for short times ($t \leq 50 \text{ ms}$) revealed maximum values of the specific double-layer capacitance in the range of $68\text{--}75 \text{ F g}^{-1}$ for the $\text{Ti}/\text{Sn}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{O}_2$. It was verified for long times ($0.1 \text{ s} \leq t \leq 3 \text{ s}$) an anomalous behavior accounting for the reversible Faradaic reactions. The impedance study revealed that EOMM show porous behavior, permitting to determine the pseudocapacitance and the electrolyte resistance inside pores. The mixed oxides containing Sn, Ru and Ir present interesting properties for the degradation of textile dyes as well as for the storage of clean energy.

Keywords: Mixed metal oxides; Cibacron dye; Electrochemical oxidation; Supercapacitive properties; Anomalous diffusion; Impedance of porous electrodes.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
Figura 1.1	Estrutura cristalina do RuO ₂ .	28
Figura 1.2	Estrutura cristalina da perovskita.	29
Figura 1.3	Estrutura cristalina da espinélios incluindo estruturas octaédricas (Oh) e tetraédricas (Td).	29
Figura 1.4	Reação do radical hidroxila com a <i>p</i> -nitrosodimetilanilina.	36
Figura 1.5	Esquema do mecanismo de conversão/combustão proposto por Comninellis (1994).	37
Figura 1.6	Esquema do mecanismo eletroquímico representando a conversão/combustão de compostos orgânicos proposto por Da Silva et al., 2014.	38
Figura 1.7	Fórmula estrutural do EPS (Nafion [®]).	40
Figura 1.8	Estrutura do EPS (Nafion [®]).	41
Figura 1.9	Modelo de rede em cluster para membranas Nafion, onde os íons poliméricos e absorvidos separam a fase do eletrólito em aglomerados aproximadamente esféricos conectados por canais estreitos e curtos.	42
Figura 1.10	Esquema dos principais componentes e reações que ocorrem no interior do MEA.	43
Figura 1.11	Gráfico de Ragone para vários dispositivos de armazenamento/conversão de energia.	45
Figura 1.12	Voltamograma cíclico para um filme de RuO ₂ em H ₂ SO ₄ 1,0 M.	51
Figura 1.13	Esquema para a dopagem reversível sob ação de um campo elétrico para (a) p-doping e (b) n-doping.	53
Figura 1.14	Resposta senoidal da corrente em um sistema linear.	55
Figura 1.15	Origem da figura de Lissajous.	56
Figura 1.16	Diagrama de Nyquist.	57

Figura 1.17	Diagrama de Argand mostrando o vetor de impedância.	58
Figura 3.1	Imagens de MEV dos EMOM-Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _(x) O ₂ .	77
Figura 3.2	Difratogramas de raios-X obtidos para os diferentes EMOM-Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _(x) O ₂ .	81
Figura 3.3	Voltamogramas cíclicos e os espectros eletroquímicos obtidos para os diferentes eletrodos no domínio de potencial pseudo-capacitivo.	83
Figura 3.4	Dependência das densidades aparentes de carga anódica (q_a^*) e catódica (q_c^*) em função do percentual de IrO ₂ presente nos EMOM-Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _(x) O ₂ .	84
Figura 3.5	Tratamento gráfico proposto por Trasatti e cols., 2010.	87
Figura 3.6	Dependência da corrente pseudo-capacitiva (j_c) mensurada em $E = 0,29$ V/SCE com a velocidade de varredura (v).	92
Figura 3.7	Correlação linear entre os diferentes parâmetros superficiais extensivos (C_T e q_t^* - Figura 3.7A) e intensivos (φ e ϕ - Figura 3.7B) obtidos para os eletrodos do tipo EMOM-Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _(x) O ₂ .	94
Figura 4.1	Vista frontal (A) e lateral (B) do MEA. Dimensões em cm.	109
Figura 4.2	Vista frontal (A) e lateral (B) do MEA utilizado no estudo de degradação eletroquímica dos EMOMs- Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _(x) O ₂ .	109
Figura 4.3	Reator eletroquímico. (A) Reator de filtro-prensa SPE usando ânodo EMOM- Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _(x) O ₂ imerso em água isenta de eletrólito e (B) Em destaque a reação na zona anódica, região de triplo contato EPS/H ₂ O/ânodo.	110
Figura 4.4	Estrutura molecular do corante Cibacron Marinho LS-G.	112
Figura 4.5	Espectros de UV-Vis obtidos para o RNO em função do tempo de eletrólise.	116
Figura 4.6	Perfil cinético de pseudo-primeira ordem correspondente à reação de descoloração.	118
Figura 4.7	Espectro UV-Vis do cibacron LS-G em função do tempo de eletrólise.	121

Figura 4.8	Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para oxidação do cibacron para $IDC = 30 \text{ mg dm}^{-3}$ e $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ em função do teor de Ir nos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$.	122
Figura 4.9	Porcentagem de redução de DQO do cibacron em função do tempo de eletrólise. Condições $IDC = 30 \text{ mg dm}^{-3}$ e $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ em função ao teor de Ir para os EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$.	125
Figura 5.1	Imagens de MEV obtidas da microestrutura (A) e nanostrutura (B–F) dos OMM contendo Sn, Ru e Ir. $\text{Ti}/[\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}]\text{O}_2$.	142
Figura 5.2	Difratogramas de raios-X obtidos para os diferentes OMMs - $\text{Ti}/[\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}]\text{O}_2$.	144
Figura 6.1	Perfis voltamétricos ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (A) e curvas carga-descarga galvanostáticas ($i = 5 \text{ A g}^{-1}$) (B) obtidas para OMMs com a composição nominal $\text{Ti}/[\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}]\text{O}_2$.	155
Figura 6.2	Dependência de C_{esp} com a velocidade de varredura e a composição do eletrodo.	160
Figura 6.3	Dependência da corrente gravimétrica em função da velocidade de varredura. (j^*) em função da velocidade de varredura (v).	163
Figura 6.4	Cronoamperometria obtida para diferentes passos de potenciais únicos ($\delta E = 5\text{--}100 \text{ mV}$).	165
Figura 6.5	Dependência da capacitância da dupla camada elétrica (C_{edl}) obtida para os OMMs em função do passo de potencial (δE).	166
Figura 6.6	Diferentes curvas obtidas para MMOs usando a técnica de cronoamperometria de único passo de potencial.	169
Figura 6.7	Gráfico no plano complexo obtido em diferentes potenciais ($E_{\text{dc}} = 0,2\text{--}0,8 \text{ V/SCE}$).	175

LISTA DE TABELAS

Tabela	Título	Página
Tabela 1.1	Elementos elétricos da impedância.	59
Tabela 3.1	Valores das composições nominal (teórica) e real (EDS) dos eletrodos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ expressos em termos das percentagens atômicas (at.%) dos elementos constituintes.	78
Tabela 3.2	Tamanho médio dos cristalitos referente ao plano cristalográfico (1 0 1) em função do teor de IrO_2 presente na mistura de óxidos ternária EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$.	80
Tabela 3.3	Densidades de carga total (q_t^*), externa (q_s^*) e interna (q_i^*) e a porosidade eletroquímica (ϕ) em função da composição dos eletrodos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$.	88
Tabela 3.4	Parâmetros superficiais extensivos (C_T , C_I e C_E) e intensivo (φ) em função da composição dos eletrodos do tipo EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$.	93
Tabela 4.1	Valores de k_{ap} e r_{max} para as diferentes composições nominais de eletrodos.	120
Tabela 4.2	Valores de k_{obs} obtidos para degradação do cibacron em função das variáveis operacionais segundo dados do estudo espectrofotométrico.	123
Tabela 4.3	Parâmetros de desempenho para a combustão eletroquímica do cibacron com EMOMs em água isenta de eletrólitos em função das variáveis operacionais.	128
Tabela 5.1	Composição experimental expressa em porcentagem atômica (at.%) dos OMMs preparados de composição nominal $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$.	143
Table 6.1	Pseudocapacitâncias específica diferencial (C_t^* , C_o^* e C_i^*) e o fator de morfologia (φ) obtidos para os OMM.	163
Tabela 6.2	Parâmetro de impedância para os OMM.	176

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABS	Absorbância
ADS	Adsorvido
APF	Âodos Permeáveis à Fluídos
BDD	<i>Boron Doped Diamond</i>
CE	Contra Eletrodo
DDB	Diamente Dopado com Boro
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difratometria de Raio-X
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDX	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X
EIE	Especroscopia de Impedância Eletroquímica
EMOM	Eletrodo de Malha De Óxido Metálico Misto
EPA	Agência de Proteção Ambiental
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
EPS	Eletrólito Polimérico Sólido
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> (Conjunto Eletrodo Membrana)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHz	Megahertz
MM	Massa Molar
AO	Oxidação Anódica
OMM	Óxidos Metálicos Mistos
POA	Processo Oxidativo Avançado
POAE	Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RNO	<i>N,N</i> -dimetil- <i>p</i> -nitrosoanilina
TRSES	Transições Redox Superficiais no Estado Sólido
VC	Voltametria Cíclica
ZNA	Zonas de Nucleação Anódica
ZNC	Zonas de Nucleação Catódica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área ativa do eletrodo
A	Ampére
B	Largura à meia altura do pico (rad)
C_d	Capacitância diferencial
C_e	Capacitância diferencial externa
C_i	Capacitância diferencial interna
C_T	Capacitância diferencial total
D_{hik}	Tamanho do cristalito
ECT	Eficiência de corrente total
E_{EO}	Energia elétrica por ordem
F	Constante de Faraday
Hz	Unidade de Frequência (Hertz)
I	Corrente elétrica
J	Densidade de corrente
K	Constante de Scherrer
k_{ap}^0	Constante de velocidade aparente
K_{obs}	Constante de velocidade observável
P	Potência elétrica
Q_a	Densidade de carga voltamétrica anódica
Q_c	Densidade de carga voltamétrica catódica
Q_e	Densidade de carga voltamétrica externa
Q_i	Densidade de carga voltamétrica interna
q_{τ}	Densidade de carga voltamétrica total
R_{Ω}	Resistência ôhmica
T	Temperatura
T	tempo
U	Diferença de potencial da célula eletroquímica
V	Volume
V	Velocidade de varredura do potencial de eletrodo
V	Volts
W	Watts

ε	Constante de absorvidade molar
θ e β	Coberturas superficiais
θ_B	Ângulo de Bragg
ϕ	Porosidade eletroquímica
φ	Fator de morfologia
λ	Comprimento de onda
σ	Condutividade elétrica
τ	Constante de tempo

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA	27
1.1 INTRODUÇÃO	27
1.1.1 Características gerais dos óxidos metálicos mistos	27
1.1.2 Óxidos nanoestruturados ternários	31
1.1.3 Métodos de obtenção dos óxidos metálicos mistos (OMMs).....	32
1.1.4 Poluição das águas.....	34
1.1.5 Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos - POAEs	35
1.1.6 Eletrólito Polimérico Sólido (EPS).....	39
1.1.7 Armazenamento de energia e o estudo de supercapacitores.....	44
1.1.8 A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	54
1.1.9 Aspectos inovadores desta tese.....	60
REFERÊNCIAS	61
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS.....	69
2.1 Objetivo geral.....	69
2.2 Objetivos específicos.....	69
CAPÍTULO 3 – CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS A BASE DE ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS.....	71
RESUMO	71
ABSTRACT	72
3.2. METODOLOGIA	74
3.2.1 Fabricação dos eletrodos	74
3.2.2 Procedimentos e equipamentos	75
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
3.3.1 Estudos de caracterização ‘ <i>ex situ</i> ’: MEV, EDX e DRX	76
3.3.2 Estudos de caracterização ‘ <i>ex situ</i> ’: EDX.....	78
3.3.3 Estudos de caracterização ‘ <i>ex situ</i> ’: DRX	78
3.3.4 Estudos eletroquímicos - Caracterização superficial “ <i>in situ</i> ” dos EMMOs.....	82
3.4. CONCLUSÕES	95

REFERÊNCIAS.....	97
APÊNDICE – Artigo publicado em periódico.....	101
CAPÍTULO 4 – DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CIBACRON MARINHO LS-G UTILIZANDO ELETRODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS A BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS CONTENDO Sn, Ru e Ir, NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS.....	103
RESUMO	103
ABSTRACT	104
4.1 INTRODUÇÃO	105
4.2 METODOLOGIA	108
4.2.1 Preparação dos ânodos para a célula SPE	108
4.2.2 Preparação do cátodo.....	108
4.2.3 Confeção do conjunto eletrodo-membrana (MEA)	108
4.2.4 Reator eletroquímico	109
4.2.5 Detecção da formação de radicais hidroxilas fracamente adsorvidos ($\text{OH}^{\bullet}(\text{ads.})$).....	111
4.2.6 Degradação eletroquímica do cibacron em água isenta de eletrólitos dissolvidos.....	111
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
4.3.1 Detecção dos radicais hidroxila fracamente adsorvidos ($\text{OH}^{\bullet}(\text{ads.})$)	115
4.3.2 Análise de espectroscopia UV-Vis e a descoloração das soluções de cibacron LS-G..	121
4.3.3 Combustão eletroquímica do cibacron em água isenta de eletrólitos.....	124
4.3.4 Parâmetros de desempenho para a degradação eletroquímica do cibacron LS-G em água isenta de eletrólitos utilizando-se um reator do tipo EPS.....	126
4.4 CONCLUSÕES.....	129
REFERÊNCIAS	131
CAPÍTULO 5 – CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS SUPOSTADOS SOBRE TITÂNIO VISANDO O ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS	136
RESUMO	136
ABSTRACT.....	137
5.1 INTRODUÇÃO	138
5.2. METODOLOGIA	139
5.2.1. Preparação dos eletrodos	139
5.2.2. Caracterização <i>ex situ</i> das camadas de óxidos: Estudos de MEV, EDX e DRX.....	140
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	140
5.3.1. Análises de MEV, EDX e DRX	140

5.4. CONCLUSÕES.....	146
REFERÊNCIAS.....	147
CAPÍTULO 6 – INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS DOS ÓXIDOS MISTOS TERNÁRIOS UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	150
RESUMO.....	150
ABSTRACT.....	151
6.1 INTRODUÇÃO.....	152
6.2. METODOLOGIA.....	153
6.2.1. Caracterização <i>in situ</i> : estudos eletroquímicos.....	153
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	155
6.3.1. Análise das curvas voltamétricas e a origem da pseudocapacitância.....	155
6.3.2. Análise cronoamperométrica obtida para tempos curtos.....	164
6.3.3 Análise cronoamperométrica para tempos longos.....	167
6.3.4. Análise de impedância.....	171
6.4. CONCLUSÕES.....	178
REFERÊNCIAS.....	181
APÊNDICE – Artigo publicado em periódico.....	185
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	187

CAPÍTULO 1 – REVISÃO DE LITERATURA

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Características gerais dos óxidos metálicos mistos

Os óxidos metálicos mistos (OMMs) representam uma classe de materiais que tem se destacado pelo seu emprego recorrente na eletrocatalise heterogênea. Estes materiais são formados pela mistura de diferentes óxidos metálicos com o propósito de otimizar as propriedades elétricas e eletroquímicas. (WU, HUANG, LIM, 2014). De fato, os OMMs têm sido empregados nas reações de desprendimento de oxigênio (RDO) (CARDARELLI et al., 1998), cloro (RDCI) (TRASATTI 1984) e hidrogênio RDH (MERRILL, DOUGHERTY, 2008), bem como na purificação da água (FRANCO et al., 2008) e no tratamento de efluentes, como aqueles produzidos pelas indústrias têxteis, petroquímicas e farmacêuticas, bem como no tratamento de esgoto doméstico (GARCIA-SEGURA, OCON, NAN, 2017).

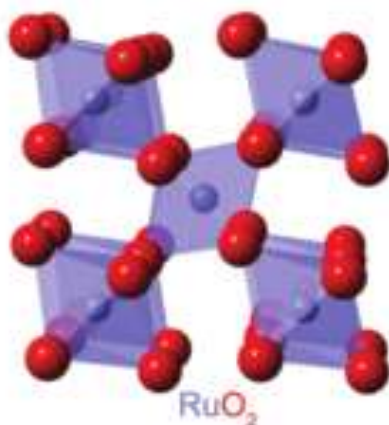
De acordo com a literatura, outra aplicação promissora dos OMMs está relacionada com o desenvolvimento de uma classe especial de dispositivos elétricos supercapacitores denominados de pseudocapacitores (PCs). Portanto, as propriedades supercapacitivas de diversos OMMs foram relatadas nos últimos anos (PÉTRISSANS et al., 2012; RIBEIRO, ANDRADE 2006; AUDICHON, 2017).

Os eletrodos de óxido constituem um dos maiores avanços tecnológicos da história da eletroquímica (TRASATTI, 2000). A literatura registra que se tem estudado os óxidos de metais, individualizados (puros) ou misturados (mistos). Por exemplo, Galizioli et al. (1974) estudaram as propriedades do estado sólido e a resistividade elétrica do RuO_2 . Murakami et al. (1994) investigaram algumas misturas binárias de óxidos constituído de IrO_2 e Ta_2O_5 . As propriedades eletroquímicas das camadas de óxido mistos de $\text{SnO}_2 + \text{IrO}_2$ foram descritas por De Pauli e Trasatti (1995). Da Silva e cols. (2000) investigaram o desempenho anódico das misturas de óxidos contendo $\text{RuO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$.

Mais recentemente, Marshall e Haverkamp (2010) examinaram o comportamento eletrocatalítico do sistema eletródico $\text{IrO}_2 + \text{RuO}_2$ suportado em nanopartículas de SnO_2 dopadas com Sb. Moradi e Dehghanian (2015) relataram a atividade eletrocatalítica de uma mistura ternária de composição nominal $\text{Ir}_x\text{Ru}_{(0,6-x)}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$. A oxidação eletroquímica do pesticida atrazina utilizando óxidos binários de composição nominal $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}(\text{MO}_2)_{0,2}$, com $\text{M} = \text{Ce}, \text{Sn}$ ou Ir , foram estudadas por Santos et al. (2015). Yi et al. (2018) relataram que óxidos de metal de transição, incluindo RuO_2 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , Co_3O_4 e IrO_2 , exibem um forte comportamento pseudocapacitivo.

Segundo Trasatti (1984), os principais óxidos conhecidos apresentam-se nas formas cristalinas do tipo: (i) rutila, (ii) perovskita e (iii) espinélio. A estrutura rutila apresenta a composição geral MO_2 , onde M localiza-se no centro de um octaedro rodeado por seis íons O^{2-} , e por sua vez, cada íon O^{2-} é circundado por três íons M^{4+} num arranjo trigonal plano (GONÇALVES, 2012). Uma estrutura representativa do RuO_2 é mostrada na Figura 1.1.

Figura 1.1 Estrutura cristalina do RuO_2

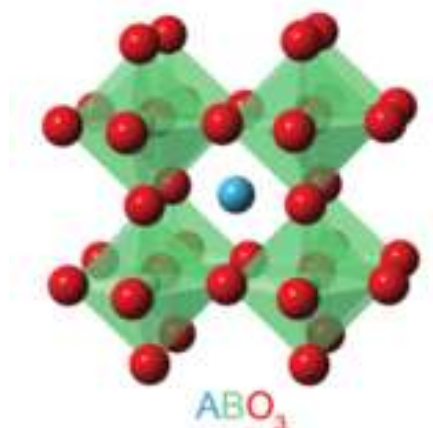


Fonte: Xu, Ming, 2017.

A estrutura do tipo rutila é verificada para um grande número de dióxidos de elementos químicos representativos (Pb, Sn, Ge, Te e Si) e de transição (Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) (TRASATTI, 1984).

As perovskita possuem a fórmula geral ABO_3 , onde A é um metal, e B é um metal de transição. Como ilustrado na Figura 1.2, o metal de transição B reside no centro do octaedro e cada octaedro se une para formar a espinha dorsal da estrutura onde A pode preencher o espaço aberto e completar a perovskita. São exemplo de perovskita os sistemas $CaTiO_3$, $SrRuO_3$ e $LaNiO_3$.

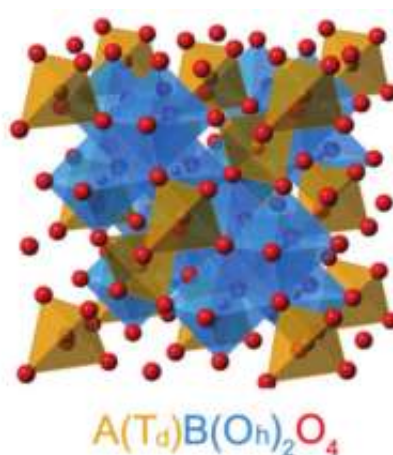
Figura 1.2 Estrutura cristalina da perovskita



Fonte: Xu, Ming, 2017

Os sistemas constituídos de óxidos metálicos de composição geral AB_2O_4 são chamados de espinélios, onde A representa um cátion bivalente e B um cátion trivalente. Os íons óxidos se encontram numa estrutura cúbica compacta e os íons metálicos em interstícios tetraédricos e octaédricos (RIBEIRO, 2015). Alguns exemplos de óxidos do tipo espinélio são $NiCo_2O_4$, Co_3O_4 e $MnCo_2O_4$. A estrutura de um espinélio é ilustrada na Figura 1.3.

Figura 1.3 Estrutura cristalina dos espinélios incluindo as variações de interstícios octaédricos (Oh) e tetraédricos (Td).



Fonte: Xu, Ming, 2017.

É bem conhecido da literatura (TRASATTI, 1984, 1991) que as propriedades ácido-base superficiais dos eletrocatalisadores de óxidos são importantes na determinação de suas propriedades eletrocatalíticas. No entanto, em eletrocatalise heterogênea, os sítios ativos são expostos de modo que os íons metálicos se comportam como ácidos de Lewis. Em um ambiente aquoso, a superfície do óxido é coberta por um “tapete” de grupos OH os quais

atuam como intermediários nas interações da superfície do óxido com as espécies em solução (ARDIZZONE, TRASATTI, 1996).

As propriedades eletrocatalíticas dos óxidos são atribuídas ao efeito da área de superfície (geométrica) e sua natureza eletrocatalítica intrínseca (efeito eletrônico). O primeiro é determinado pela morfologia da superfície, enquanto o segundo está relacionado à composição química do óxido. Nesse sentido, as propriedades eletrocatalíticas e a estabilidade química dos óxidos podem ser moduladas (ajustadas) variando-se a composição do material e, ou as condições de preparo (condições de síntese) (ANGELINETTA et al., 1986).

Nesse sentido, diversos pesquisadores têm aplicado técnicas eletroquímicas, como, Voltametria Cíclica (CV) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), com o intuito de caracterizar as propriedades superficiais dos eletrodos constituídos de óxidos metálicos. Neste contexto, destacam-se as metodologias proposta por Trasatti e cols. (1990) e por Da Silva e cols. (2001), as quais são fundamentadas no uso da técnica de voltametria cíclica.

De acordo com a literatura, os óxidos IrO_2 e RuO_2 possuem aplicações práticas nos processos envolvendo a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos presentes em fase aquosa (COMNINELLIS 1994; KLAMKLANG et al., 2012). O eletrocatalisador IrO_2 exibe alta estabilidade frente ao processo de desgase via corrosão em elevadas densidades de corrente e uma ligeira desvantagem em relação à atividade eletrocatalítica para o processo da RDO quando comparado com o RuO_2 (SIRÉS, BRILLAS 2012; ALVES et al., 1994). Assim, o uso destes óxidos reduz a diferença de potencial de operação da célula eletroquímica, conseqüentemente diminuindo o consumo de energia elétrica. Por outro lado, é interessante em certas aplicações obter um material eletródico que apresente elevado sobrepotencial para a RDO. Isto pode ser conseguido adicionando-se o SnO_2 nos óxidos mistos visando proporcionar um aumento na estabilidade e seletividade do ânodo (ZHANG et al., 2011; YE et al., 2010).

Estudos realizados por Hutchings et al. (1984) constataram que um eletrocatalisador baseado na mistura ternária contendo SnO_2 , RuO_2 e IrO_2 exibiu uma estabilidade eletroquímica superior à de um eletrocatalisador binário contendo $(\text{Ru}+\text{Ir})\text{O}_2$. Portanto, a inclusão do óxido de estanho (SnO_2) na mistura $(\text{Ru}+\text{Ir})\text{O}_2$ pode modular as propriedades eletrocatalíticas do óxido misto de modo a elevar o sobrepotencial para a RDO e aumentar o seu tempo de vida útil, facilitando assim a ocorrência do processo da combustão eletroquímica de poluentes orgânicos em ambientes aquosos. De fato, alguns autores (CHELLAMMAL et al., 2012; MAKGAE, KLINK, CROUCH, 2008; COSTA et al., 2008)

utilizaram eletrodos constituídos de misturas ternárias contendo Ir, Ru e Sn na degradação de poluentes orgânicos.

1.1.2 Óxidos nanoestruturados ternários

Os óxidos metálicos mistos são uma classe de materiais intensamente investigados na literatura. Estes exibem propriedades físicas e químicas únicas que incluem alta tolerância ao desgaste mecânico durante o desprendimento intenso de microbolhas, alta resistência ao processo da corrosão em meio ácido e boa condutividade elétrica. Quase todos os eletrocatalisadores usados em aplicações industriais envolvem o uso de um óxido com atividade eletrocatalítica disperso numa matriz de óxido estabilizadora (FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2004).

A reatividade química dos sítios superficiais de uma nanopartícula de óxido é uma questão muito importante para aplicações em eletrocatalise (RDO, RDH, etc.), controle de poluição ambiental, células a combustível, dispositivos sensores, etc. De modo geral, a pesquisa científica tem sido feita com objetivo de desenvolver nanoestruturas portadoras de uma grande área superficial eletroquimicamente ativa. Em geral, os nanomateriais apresentam altas relações área/volume que aumentam à medida que o tamanho das nanopartículas diminui (NUNES, 2019).

As duas estratégias fundamentais para melhorar a atividade de um sistema eletrocatalisador e, assim, minimizar os sobrepotenciais das reações de interesse são (1) aumentar o número de sítios ativos por unidade de área e (2) aumentar a atividade inerente de cada sítio ativo. Embora progressos notáveis tenham sido alcançados no que tange o projeto de eletrocatalisadores, ainda há substancial espaço para a realização de várias melhorias.

Entre os vários materiais eletrocatalíticos, os nanomateriais metálicos, especialmente nanoestruturas de metal nobre, apresentam grande potencial para o campo da eletrocatalise. Em comparação com os materiais microestruturados, os materiais nanoestruturados constituídos de metais normalmente exibem áreas interfaciais específicas maiores e expõem à solução sítios altamente reativos e, portanto, estes exibem elevadas atividades eletrocatalíticas (LI, CHEN, 2019).

Vários materiais constituídos de óxidos metálicos foram relatados nos últimos anos, destacando-se o óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO₂), óxido de tungstênio (WO₃), óxidos de cobre (CuO e Cu₂O) e óxidos de estanho (SnO e SnO₂), os quais têm sido obtidos em diferentes arranjos dimensionais (NUNES, 2019).

A rede contínua em nanoestruturas linear (1D), incluindo nanofios, nanobastões, nanotubos e nanoagulhas, pode atuar como a “rodovia” para o transporte de carga ao longo de uma dada direção. Em comparação com as nanoestruturas 1D, as nanoestruturas bidimensionais (2D), incluindo nanofolhas e nanoflocos, geralmente exibem melhor desempenho em processos eletroquímicos devido a maior eficiência para o transporte de íons e elétrons, podendo assim acomodar melhor a mudança estrutural ocorrida durante a reação eletroquímica. Um caso típico é o da intercalação e de-intercalação de íons na estrutura dos óxidos usados em alguns tipos de supercapacitores e baterias. Os óxidos metálicos estruturados na forma tridimensional (3D), incluindo nanoesferas e nanoflores, têm chamado muita atenção, devido à sua alta área superficial e grande quantidade de defeitos provenientes de blocos de construção na escala de alguns nanômetros. Estes possuem aplicações em diversas áreas, como a eletrocatalise, baterias, supercapacitores, sensores químicos e dispositivos eletrocromáticos (CHEN et al., 2015).

Diante do exposto, constata-se que um melhor controle durante o processo de síntese da estrutura e dimensão das partículas dos óxidos ternários é sempre almejado, pois as morfologias dos materiais de eletrodo têm uma influência substancial na velocidade de transferência de íons e elétrons na interface eletrodo/solução, bem como na capacidade de armazenamento de energia em dispositivos supercapacitores e baterias.

1.1.3 Métodos de obtenção dos óxidos metálicos mistos (OMMs)

Basicamente, os OMMs com aplicações tecnológicas são constituídos de um suporte metálico (e.g., titânio, tela de aço, etc.) sobre o qual é depositada uma camada fina de óxidos. Existem vários métodos de preparação dos OMMs, valendo destacar a decomposição térmica dos sais precursores, o método dos precursores poliméricos (Pechini & Adams), sol-gel e a eletrodeposição.

No que tange a pesquisa, a decomposição térmica, ou pirólise, tem sido um dos métodos de síntese mais empregados na fabricação dos OMMs devido à sua facilidade de execução, praticidade e baixo custo. De fato, este método é bastante utilizado para a obtenção de eletrocatalisadores em escala industrial (ARDIZZONE, TRASATTI, 1996). Normalmente, este método consiste na calcinação de uma solução alcoólica acidificada contendo os sais precursores apropriados de baixa temperatura de decomposição, como é o caso de alguns cloretos, nitratos e carbonatos. Para evitar a hidrólise dos sais metálicos em fase alcoólica é necessário aumentar a acidez da solução precursora através da adição de ácido. A temperatura de calcinação do sal precursor dependerá do suporte escolhido e do sal de partida. Essa

temperatura deverá ser suficientemente alta para decompor o sal e não poderá ultrapassar o ponto de sinterização e cristalização extensiva do óxido (WU, HUANG, LIM, 2014).

Da Silva et al. (2004) mostraram que o uso de uma taxa controlada de resfriamento lento pode reduzir a rugosidade dos filmes de óxidos mistos. Rufino et al. (2011) provaram que a morfologia dos OMMs é dependente do tipo de resfriamento adotado no processo de calcinação, ou seja, choque térmico ou lento, sendo a concentração superficial das rachaduras/fissuras minimizada mediante o uso do processo de resfriamento lento.

O método de Pechini & Adams, ou método dos precursores poliméricos, consiste no uso de uma solução contendo etilenoglicol e citrato dos metais de interesse (PECHINI, 1967). Por aquecimento, tem-se a formação de um poliéster, o qual é calcinado a 400°C, transformado em CO₂ e água. Desta forma, a decomposição térmica dificulta a perda de materiais voláteis durante a síntese do respectivo óxido. Os ânodos obtidos por esse processo apresentam propriedades eletrocatalíticas para a RDCl similares àqueles preparados pelo método de decomposição térmica (PANÍĆ et al., 2005).

No método da eletrodeposição utiliza-se uma célula eletrolítica contendo um eletrólito de suporte na presença dos sais precursores. A formação do óxido hidratado no compartimento anódico (polo positivo) se dá mediante aplicação de uma corrente anódica por um tempo determinado. Este pode ser considerado um método simples de síntese e tem aplicação particularmente extensa para a preparação de OMMs constituído de PbO₂. As condições de eletrodeposição, incluindo pH, densidade de corrente, concentração dos íons Pb²⁺ e temperatura, têm influência significativa na morfologia superficial, cristalinidade e na adesão sobre o substrato dos filmes de PbO₂ (COSTA, DA SILVA, 2012).

Outro método de preparação dos OMMs que também têm recebido atenção pela comunidade científica envolve o uso de ‘líquidos iônicos’, os quais são um tipo particular de eletrólito intrínseco que dispensa o uso de solventes (e.g., hidrogenossulfato de metilimidazólio) (SANTOS et al., 2015).

Também merece destaque a deposição química em fase vapor ou CVD (*chemical vapour deposition*), que pode ser definido como a formação de um filme fino sólido pela deposição atômica ou molecular, em uma superfície aquecida, sendo o sólido oriundo de uma reação química onde os precursores estão na fase de vapor. Por exemplo, Liu et al. (2004) prepararam filmes finos de SnO₂ a diferentes temperaturas usando o método CVD assistido por plasma. Os óxidos metálicos mistos obtidos de diferentes métodos encontram grande aplicação para fins ambientais.

1.1.4 Poluição das águas

Uma das principais preocupações atuais no mundo é o crescimento da poluição da água por compostos orgânicos provenientes de diversas atividades industriais, agrícolas e urbanas. A grande maioria desses compostos são poluentes orgânicos persistentes devido à sua resistência a tratamentos convencionais, como coagulação, oxidação biológica, adsorção, troca iônica e oxidação química. Como resultado, estes compostos já foram detectados em rios, lagos, oceanos e até mesmo em águas potável em todo o mundo. Portanto, a presença antrópica destes contaminantes constitui um grave problema de saúde ambiental, principalmente devido à sua toxicidade e efeitos potencialmente perigosos (carcinogenicidade e mutagenicidade) em organismos vivos, incluindo seres humanos (MOREIRA et al., 2016).

A contaminação de corpos hídricos por substâncias químicas orgânicas produzidas pelo homem é definitivamente uma questão crítica que as legislações ambientais vigentes estão tentando abordar a fim de garantir uma boa qualidade da água e ecossistemas saudáveis (BRILLAS, MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Devido às características extremamente diversas dos resíduos que geralmente contêm uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, nenhuma estratégia universal de recuperação é viável. Quanto ao tratamento de efluentes poluídos com compostos orgânicos, a oxidação biológica é certamente o processo mais barato, mas a presença de moléculas altamente tóxicas ou biorefratárias pode dificultar essa abordagem tradicional (PANIZZA, CERISOLA 2009).

As quantidades de metais pesados e compostos orgânicos sintetizados gerados pelas atividades industriais aumentaram e novos compostos orgânicos são obtidos a cada ano (PATEL et al., 2013). Uma parte desses contaminantes consiste em compostos orgânicos dissolvidos que tendem a ser resistentes ao ataque biológico, como por exemplo, nitro compostos, compostos poli-halogenados e outros contaminantes contendo substituintes que retiram elétrons. Neste caso, processos alternativos de tratamento devem ser utilizados (COMNINELLIS 1994).

Neste contexto, as tecnologias eletroquímicas oxidativas têm potencial de oferecer uma solução alternativa para muitos problemas ambientais na indústria de processos. Isto porque os elétrons fornecem um reagente versátil (pois é produzido *in situ*), eficiente (quando comparado à oxidação direta), e facilmente automatizável (pois os parâmetros como corrente e tempo são de fácil monitoramento). O principal destaque destas tecnologias está no uso do elétron em detrimento aos reagentes químicos, o que resulta num processo econômico e limpo. (PANIZZA, CERISOLA 2009).

O método eletroquímico para a mineralização de poluentes orgânicos é uma tecnologia que tem atraído muita atenção. Esta tecnologia é interessante para o tratamento de águas residuais diluídas ($DQO < 5 \text{ g dm}^{-3}$) e está em competição com o processo de oxidação química usando oxidantes fortes. A principal vantagem dessa tecnologia é que não são usados produtos químicos. De fato, somente energia elétrica é consumida para a mineralização dos poluentes orgânicos (COMNINELLIS 2010).

Assim, a utilização desta tecnologia tem focado no desenvolvimento de novos eletrocatalizadores mais baratos e mais resistentes. Para isso, os custos de investimento, principalmente relacionados a células eletroquímicas e também os custos operacionais, incluindo energia elétrica para operação de células e plantas eletroquímicas, reagentes e manutenção, devem ser considerados (MOREIRA et al., 2016). Também é fundamental o desenvolvimento de eletrodos que limitam a formação de subprodutos tóxicos (CHAPLIN 2016). A avaliação do custo-benefício e o impacto ambiental são decisivos para viabilização da tecnologia eletroquímica para o tratamento de um dado tipo de efluente.

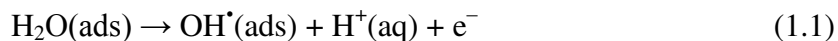
Além disso, a pesquisa aplicada tem buscado alternativas como metodologias de pré ou pós-tratamento necessárias para a implementação dos processos eletroquímicos (CHAPLIN 2016). Foi verificado que o ‘tratamento integrado’, isto é, uso do tratamento biológico seguido de pós-tratamento com o método eletroquímico, exigiu menos energia do que o tratamento eletroquímico isolado (GARCIA-SEGURA, OCON, NAN 2017).

Desta forma, as tecnologias eletroquímicas, especificamente os processos de oxidação avançados eletroquímicos (POAEs), têm sido consideradas como alternativas promissoras para o tratamento efluentes, por exemplo, a oxidação eletroquímica do alaranjado de metila com diferentes ânodos (ISARAIN-CHÁVEZ et al., 2017). Embora os aspectos tecnológicos neste campo ainda estejam em desenvolvimento, é fato que os padrões futuros de potabilidade da água e da qualidade de efluentes para o descarte adequado em corpos d’água serão aplicados com crescente severidade pelas agências reguladoras. Portanto, é imprescindível o desenvolvimento de processos de tratamento mais eficazes, amplamente aplicáveis e comercialmente viáveis para se efetuar a remoção dos diversos poluentes orgânicos presentes em ambientes aquosos (JOSHI, BANSAL, PURWAR 2004).

1.1.5 Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos - POAEs

Os processos oxidativos avançados eletroquímicos baseiam-se na produção “*in situ*” de radicais hidroxilas para que estes propiciem a degradação oxidativa de compostos

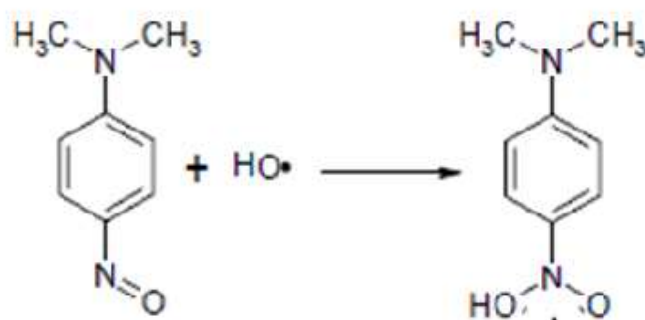
orgânicos. Estes radicais são gerados eletroquimicamente em ânodos apropriados durante a primeira etapa da reação de eletrólise da água (GARCIA-SEGURA, OCON, NAN 2017):



As hidroxilas formadas “*in situ*”, no compartimento anódico, tem a característica de serem espécies altamente oxidantes, de vida curta e capazes de oxidar de forma não seletiva diversos compostos orgânicos, transformando-os em gás carbônico, água e sais minerais (ISARAIN-CHÁVEZ et al., 2017). Os OH^\bullet podem ser utilizados prontamente, dispensando a adição de substâncias químicas, pois o principal reagente do processo, o elétron, é um reagente limpo (PANIZZA, CERISOLA 2009). As constantes de velocidade das reações envolvendo os POAEs normalmente se encontram na faixa de 10^8 a $10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (COMNINELLIS 1994).

A instabilidade dos radicais gerados e a elevada velocidade de reação obtidas nos POAEs dificultam a medida direta da concentração dos radicais OH^\bullet . Portanto, estes são comumente detectados através da reação específica com a *p*-nitrosoanilina (RNO) como conforme mostrado na figura 1.4.

Figura 1.4 Reação do radical hidroxila com a *p*-nitrosodimetilanilina.



Fonte: Simonsen et al., 2010.

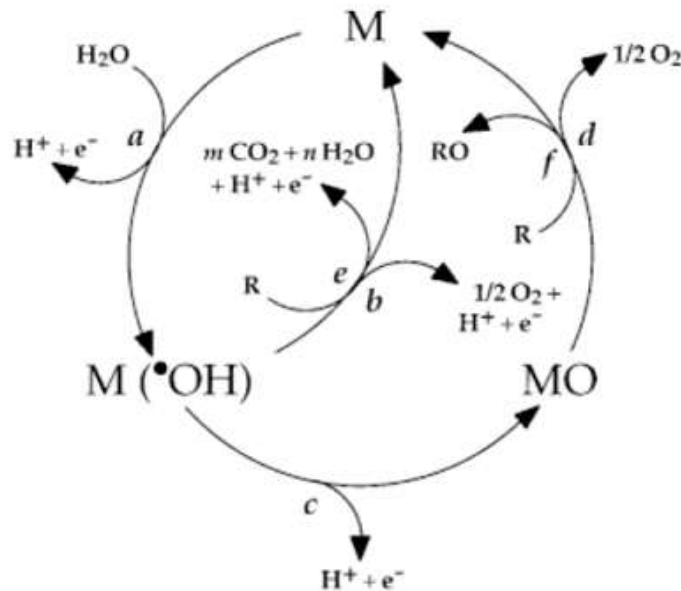
Os radicais hidroxila destroem o grupo cromóforo da RNO resultando numa reação de descoloração (KRALJIC, TRUMBORE, 1965). Outra vantagem para usar o RNO para a detecção de radicais hidroxila é a facilidade de sua aplicação, pois observa-se a descoloração do composto no comprimento de onda de 440 nm ($\epsilon = 3,44 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (COMNINELLIS, 1994).

Os radicais hidroxila têm sido amplamente empregados na oxidação de diversos compostos orgânicos, sendo que a eficiência do POAE está associada à natureza do eletrodo

(MOREIRA et al., 2016; XU, MING 2017). Comninellis (1994) propôs um modelo teórico para os POAEs onde alguns ânodos se ligam fortemente a hidroxila, favorecendo a oxidação parcial (ânodos ativos) enquanto outros se ligam fracamente à hidroxila favorecendo a combustão total (ânodos inertes).

A Figura 1.5 ilustra o esquema de reação proposto por Comninellis (1994), onde M designa um sítio ativo na superfície do ânodo. O passo inicial é a descarga de moléculas de água para formar radicais hidroxila adsorvidos (OH^\bullet) pela etapa (a). Nesta etapa, ocorre a formação da espécie ativa $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$ que pode ser responsável pela combustão completa ou oxidação seletiva do composto orgânico.

Figura 1.5 Esquema do mecanismo de conversão/combustão.

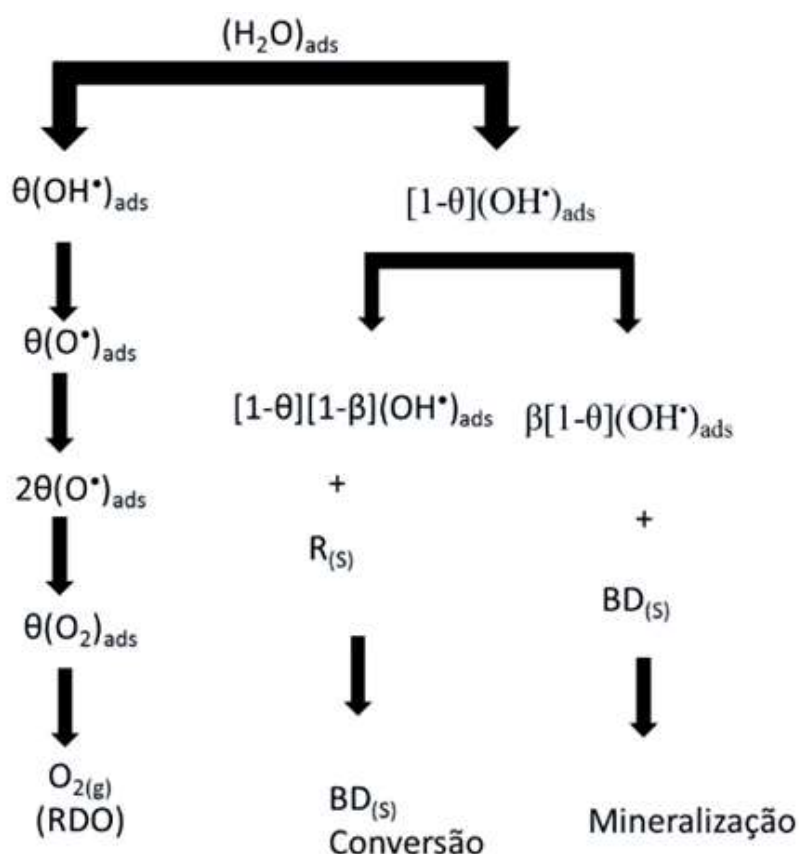


Fonte: Comninellis, 1994.

Neste esquema reacional, um eletrodo é classificado como ativo quando ocorre forte interação na ligação do complexo superficial $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$, com possível transferência de oxigênio do radical OH^\bullet para a estrutura do ânodo. Isto pode permitir que um par redox M/MO seja formado resultando na formação de estados de oxidação mais elevados do metal (M), por exemplo, $\text{M} = \text{IrO}_2$ ou RuO_2 (ver reação (b)). Por outro lado, um eletrodo é classificado como inativo quando ocorre fraca interação no complexo $\text{M}(\text{OH}^\bullet)$. Neste caso, o metal do ânodo está no seu estado de oxidação mais elevado ou não varia seu número de oxidação (nox), por exemplo, $\text{M} = \text{SnO}_2$ ou PbO_2 (ver reações c, d) (COMNINELLIS 1994; FÓTI et al., 1999).

Uma teoria geral para a oxidação parcial (conversão) e, ou mineralização de compostos orgânicos em eletrodos 'ativos' e 'inertes' foi recentemente proposta por Da Silva et al. (2014). Os aspectos gerais do mecanismo eletroquímico proposto estão apresentados na Figura 1.6.

Figura 1.6 Esquema do mecanismo eletroquímico representando a conversão/combustão de compostos orgânicos.



Fonte: Adaptado de Da Silva et al., 2014.

No esquema reacional apresentado acima o complexo superficial $(\text{OH}^*)_{\text{ads}}$ representa os radicais hidroxila adsorvidos enquanto os parâmetros θ e β definem as diferentes coberturas parciais de superfície contendo os intermediários de reação oxigenados. Os radicais OH^* fortemente adsorvidos nos sítios ativos, representado pela cobertura θ , produzirão O_2 (reação da RDO). Os radicais restantes representados pela fração superficial $[1-\theta](\text{OH}^*)_{\text{ads}}$ compõem duas outras frações: (i) parcela dos radicais hidroxila que permanecem fracamente adsorvidos no ânodo permitindo, assim, a oxidação parcial do composto, representado pela fração $[1-\theta][1-\beta](\text{OH}^*)_{\text{ads}}$ e (ii) cobertura de superfície parcial

disponível para a reação de mineralização (combustão), representado pela fração $\beta[1-\theta](OH^*)_{ads}$. Com base em pressupostos teóricos e estudos experimentais, é possível efetuar o cálculo das eficiências de corrente para cada uma das reações paralelas incorporadas neste mecanismo eletroquímico.

1.1.6 Eletrólito Polimérico Sólido (EPS)

Geralmente, o uso de filmes de óxidos puros de metais nobres (e.g., RuO_2 e IrO_2) não possuem aplicações práticas em processos eletroquímicos e, portanto, utiliza-se óxidos mistos nas formas binárias (e.g., RuO_2+TiO_2), ternárias (e.g., $RuO_2+TiO_2+IrO_2$) e até mesmo quaternárias (e.g., $RuO_2+TiO_2+IrO_2+SnO_2$) (ARDIZZONE, TRASATTI 1996; KÖTZ, STUCKI 1986; XU, MING 2017). O emprego de óxidos mistos visa à obtenção de uma maior estabilidade dimensional associada a um melhor desempenho eletrocatalítico a custos inferiores. Para o caso do processo da degradação de poluentes orgânicos em fase aquosa, tem-se que este ocorre como reação paralela (parasítica) à reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (COMNINELLIS 2010). Os materiais eletródicos mais promissores para os POAEs são aqueles constituídos de materiais altamente resistentes ao processo da corrosão e dispersos em matrizes de óxidos estabilizadores (e.g., IrO_2 estabilizado com Ta_2O_5 ou com TiO_2) (DE PAULI, TRASATTI 1995; SIMOND, COMNINELLIS 1997).

Desta forma, constitui um importante desafio do ponto de vista tecnológico e ambiental (CHEN et al., 2010; KÖTZ, STUCKI, CARCER 1991) a melhoria da estrutura dos eletrodos, a fim de se obter maiores áreas superficiais ativas e ganhos na relação custo/volume de produção; bem como avanços na confecção de membranas trocadoras de íons, objetivando maior estabilidade, seletividade e controle do transporte eletro-osmótico, e integração adequada dos reatores eletroquímicos com seus acessórios.

Nesse contexto, parâmetros como a distância entre os eletrodos, a condutividade eletrônica (eletrodos e coletores) e iônica (eletrólitos) merecem atenção, uma vez que esses contribuem consideravelmente para a dissipação de energia térmica no reator, aumentando o custo do processo (COSTA, DA SILVA 2012).

Estudos envolvendo a confecção de eletrocatalisadores com geometria porosa (tridimensional) visando à obtenção de ânodos permeáveis a fluidos (APFs) para a realização da eletrólise na ausência de eletrólitos aquosos (água isenta de eletrólitos) são bastante escassos (HOUK et al., 1998; COSTA, DA SILVA 2012; COSTA, FRANCO, DA SILVA 2013; SIMOND, SCHALLER, COMNINELLIS 1997; HEYL, JÖRISSEN 2006; JOHNSON, FENG, HOUK 2000). Portanto, o desenvolvimento de reatores eletroquímicos do tipo

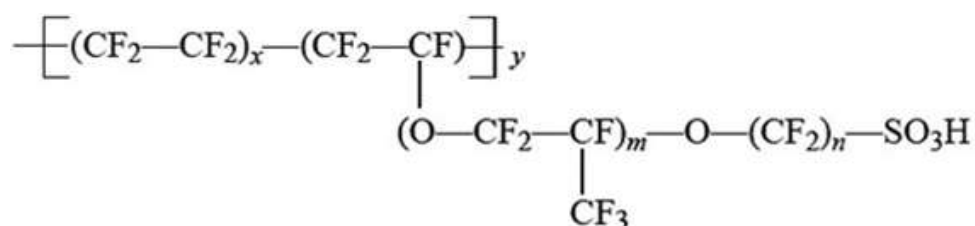
‘sanduíche’, baseado no uso de APFs arranjados na condição de “*zero-gap*” mediante uso de eletrólito polimérico sólido (EPS) (e.g., Nafion[®], Flemion[®], etc.) constitui uma importante alternativa do ponto de vista tecnológico e ambiental aos reatores convencionais que fazem uso de eletrólitos líquidos (COMNINELLIS 2010; SIRÉS, BRILLAS 2012; KÖTZ, STUCKI, CARCER 1991; HEYL, JÖRISSSEN 2006; DA SILVA, BOODTS, DE FARIA 2001; XU et al., 2011).

A condição “*zero-gap*” baseia-se na concepção de distância nula entre os elementos do reator (cátodo/EPS/ânodo), visto que os eletrodos são prensados diretamente sobre o EPS (e.g., membrana condutora de prótons) (DA SILVA et al., 2010). A condição de “*zero-gap*” para reatores que operam em fluxo contínuo sem a recirculação minimiza os custos operacionais totais, pois não é necessário o uso de sistemas de resfriamento devido ao fato destes reatores operarem em máximo desempenho na temperatura ambiente (25 a 35 °C). Além disso, o calor produzido no interior do reator é prontamente removido pela água em circulação (FRANCO et al., 2008).

A utilização dos EPSs em reatores do tipo ‘conjunto eletrodo-membrana’ (MEA) tem possibilitado efetuar a combustão eletroquímica de poluentes na total ausência de eletrólitos convencionais (ácidos, bases e sais) (JÖRISSSEN 1996; WALSH 2001). Os EPSs mais comuns são membranas constituídas por uma estrutura polimérica de carbono e flúor apresentando terminações do tipo –SO₃H, que conferem um caráter ácido à sua estrutura, similar a uma solução de H₂SO₄ 10% (m/m). Dentre os EPSs comercializados, vale destacar as membranas da família Nafion[®] da DuPont, uma vez que elas apresentam maior resistência mecânica e melhor condutividade iônica em relação às de outros fabricantes (MAURITZ, MOORE 2004).

O Nafion[®] é um polímero de ácido perfluorossulfônico desenvolvida pela DuPont Company (GROT, 1978), cuja estrutura pode ser representada conforme mostrado na Figura 1.7.

Figura 1.7 Fórmula estrutural do EPS (Nafion[®]).



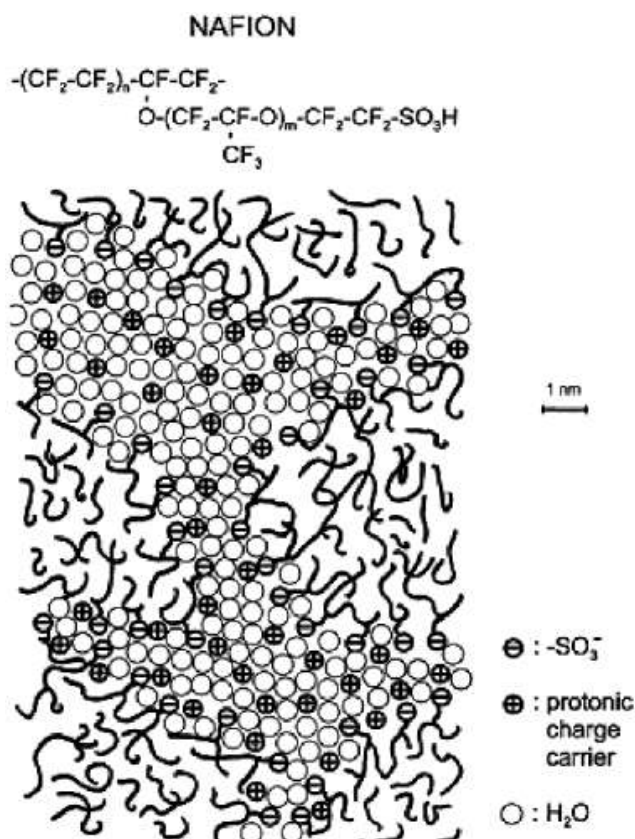
Fonte: Grot, 1978.

O grupo sulfônico ligado ao ionômero na forma hidrolisada forma o sítio de troca iônica (GROT 1978). Para distinguir diferentes composições de copolímeros é utilizado o peso equivalente (EW), que é definido como a massa, em gramas, de Nafion seco na forma ácida que neutralizaria um equivalente de base (HSU, W. Y., GIERKE 1983). A designação “117” refere-se a um filme com 1100 de EW e uma espessura nominal de $\sim 200 \mu\text{m}$ (MAURITZ, MOORE 2004).

As extremidades sulfônicas da estrutura polimérica fazem com que a membrana seja hidrofílica. O próton hidratado é transportado através das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água vizinhas, de acordo com o mecanismo proposto por Grotthuss (CHOI, JALANI, DATTA 2005).

A Figura 1.8 mostra um esquema representativo da estrutura polimérica do Nafion[®].

Figura 1.8 Estrutura do EPS (Nafion[®]).

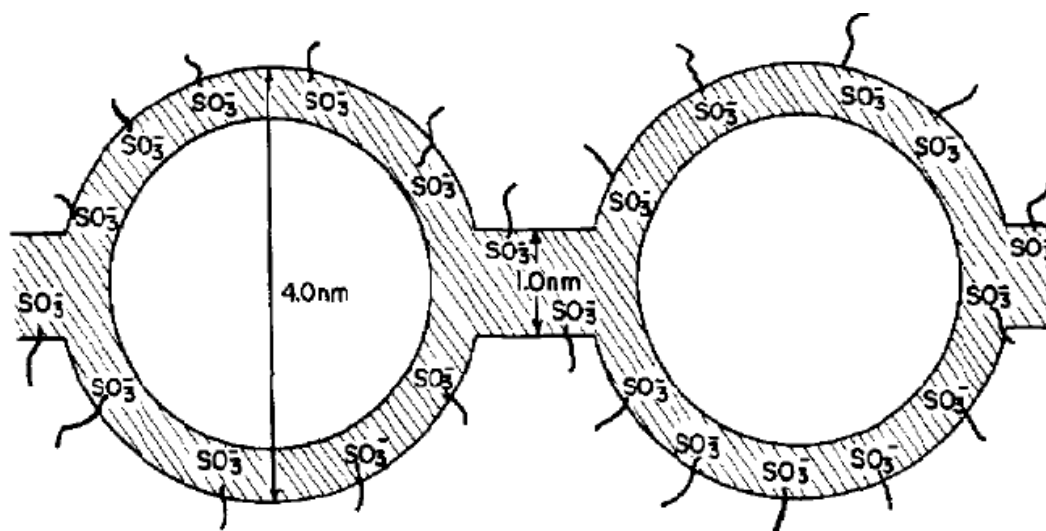


Fonte: Adaptado de Mauritz; Moore, 2004.

No Nafion[®], grupos sulfônicos estão presos nas terminações da cadeia polimérica, como observado na Figura 1.8 (HAN et al., 2004; MAURITZ; MOORE, 2004). Tem sido

proposto que a membrana Nafion[®] é modelada por uma rede de agrupamentos nos quais íons poliméricos e água absorvida existem em um domínio esférico, separado da matriz polimérica. Admite-se que os agrupamentos são conectados por curtos canais de diâmetros $\sim 10 \text{ \AA}$, sendo que o tamanho dos agrupamentos aumenta com a quantidade de água absorvida, até atingir um certo limite. Dependendo do tratamento dado à membrana, a absorção de água pode atingir cerca de 30 % (m/m). A Figura 1.9 apresenta a evolução do tamanho dos agrupamentos com a hidratação da membrana, proposta por Hsu e Gierke (1983).

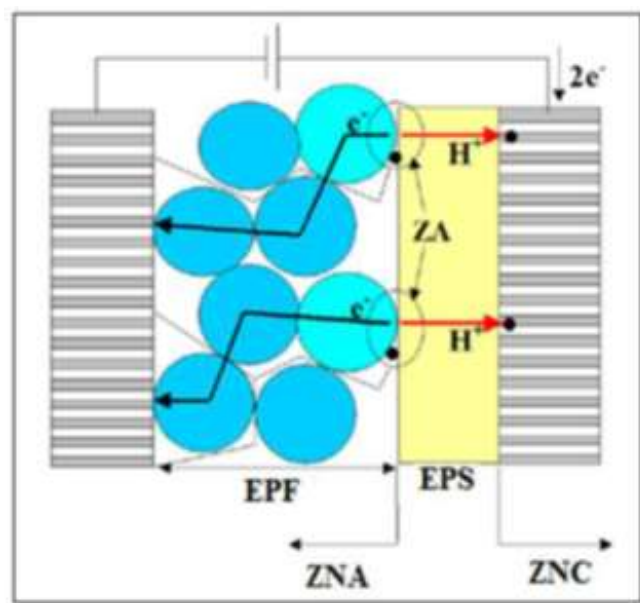
Figura 1.9 Modelo de rede em cluster para membranas Nafion, onde os íons poliméricos e absorvidos separam a fase do eletrólito em aglomerados aproximadamente esféricos conectados por canais estreitos e curtos.



Fonte: Hsu, Gierke, 1983.

Os processos elementares responsáveis pela condução iônica e a geração de produtos da oxidação (O_2 , CO_2 ou subprodutos da degradação de poluentes) nos reatores eletroquímicos do tipo ‘sanduiche’ contendo um EPS podem ser compreendidos com base no esquema de reator descrito na Figura 1.10.

Figura 1.10 Esquema dos principais componentes e reações que ocorrem no interior do conjunto eletrodo-membrana.



Fonte: Da Silva, 2006

Neste esquema, as partículas esféricas representam o material eletródico “inerte”, constituindo o eletrodo permeável a fluidos (EPF), quando em contato direto com o EPS e a água, constituem as zonas de nucleação anódicas (ZNA), ou seja, regiões de tríplice-fronteira onde ocorre a descarga da água, com geração de radicais OH^\bullet , próton e elétron. O elétron é conduzido pelo filme do óxido até o coletor de corrente anódico perfurado, enquanto o próton é conduzido pelo EPS até o cátodo poroso em contato com o coletor de corrente catódico perfurado. As regiões de contato EPS/cátodo formam as zonas de nucleação catódicas que possibilitam a redução dos prótons a gás hidrogênio, ao receber elétrons da fonte de corrente/potencial e, ou na formação da água, caso haja grande teor de oxigênio dissolvido na água.

O fato do ânodo ser poroso e tridimensional e os coletores de corrente serem perfurados, permite o suprimento de reagentes (água e, ou poluentes orgânicos) nas ZNA e também permitem a saída dos produtos da degradação eletroquímica dos poluentes e dos gases gerados nas reações secundárias (O_2 , CO_2 ou subprodutos da degradação de poluentes). Esse reator do tipo ESP é altamente eficiente no tocante a remoção dos produtos gerados visto que pode-se aplicar densidade de correntes aparentes de até $1,5 \text{ A cm}^{-2}$ (DA SILVA et al., 2010).

1.1.7 Armazenamento de energia e o estudo de supercapacitores

Tendo-se em vista a versatilidade das propriedades físico-químicas do sistema eletródico ternário em apreço, $(\text{Sn}+\text{Ru}+\text{Ir})\text{O}_2$, tem-se que este pode também ser aplicado em processos envolvendo o armazenamento de energia em dispositivos supercapacitores.

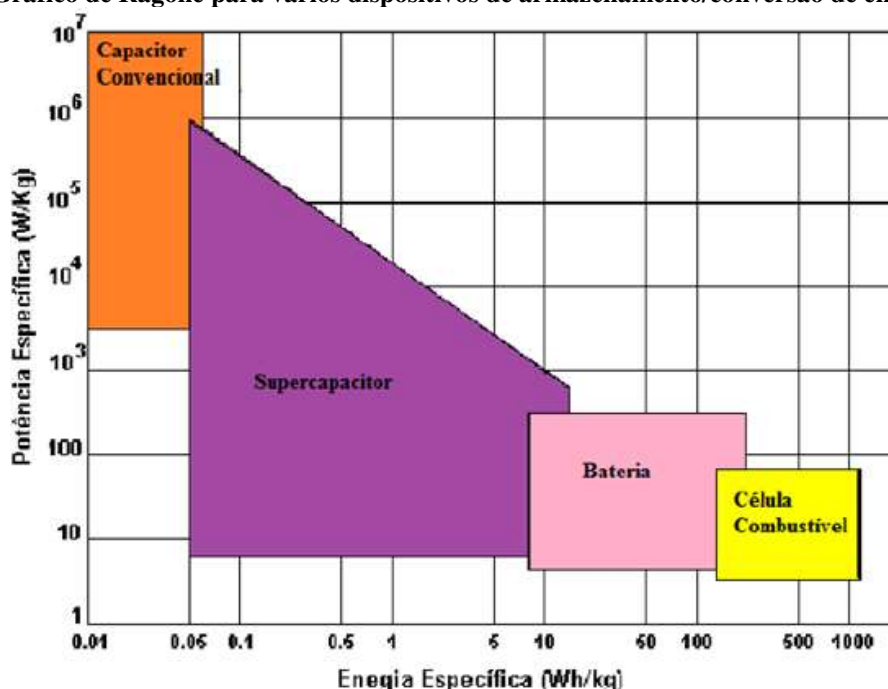
1.1.7.1 Aspectos gerais do supercapacitor

O capacitor convencional é um dispositivo do estado sólido presente num circuito elétrico que tem a característica de armazenar cargas elétricas em suas armaduras (placas) separadas por um dielétrico. Ele acumula a carga quando submetido a uma tensão e libera esta carga no circuito quando necessário. Entre as diferentes tecnologias de armazenamento e conversão de energia, as eletroquímicas, como baterias, células a combustível e capacitores eletroquímicos (CEs), são reconhecidas como relevantes. Particularmente, o CE, também conhecido como supercapacitor, ultracapacitor ou capacitor eletroquímico de dupla camada, pode armazenar uma densidade de energia relativamente maior que a dos capacitores convencionais. Com várias vantagens, como carregamento rápido, longos ciclos de carga e descarga e amplas faixas de temperatura de operação, os CEs encontram ampla aplicação em veículos híbridos ou elétricos, dispositivos eletrônicos diversos, aeronaves e redes inteligentes. No entanto, ainda existem alguns desafios com os sistemas CEs, como densidade de energia relativamente baixa e alto custo de fabricação (KIM et al., 2015).

Ao contrário dos supercapacitores convencionais baseados em materiais de carbono onde a capacitância é quase um fenômeno puramente eletrostático (por exemplo, capacitores de carvão ativado denominados de EDLCs), no caso de ‘pseudocapacitores’ (PCs) baseados em óxidos metálicos e polímeros condutores, tem-se o envolvimento de reações Faradáticas reversíveis do estado sólido e, portanto, a pseudocapacitância é um fenômeno caracterizado pela intercalação/de-intercalação de prótons na camada de óxido hidratado (camada de gel). Como o transporte de prótons na camada de gel localizada próxima à superfície não causa mudanças de fase, esses PCs podem ser carregados e descarregados por milhares de ciclos, mantendo boa retenção da capacitância específica (OZOLINS, ZHOU 2013).

Uma análise útil para se comparar o desempenho relativo dos diferentes dispositivos de armazenamento/conversão de energia consiste em graficar a potência específica (em W/kg) em função da energia específica (em Wh/kg). Esta ordenação é conhecida como gráfico de Ragone, representado pela Figura 1.11.

Figura 1.11 Gráfico de Ragone para vários dispositivos de armazenamento/conversão de energia.



Fonte: Adaptado de Libich, 2018.

A análise da Figura 1.11 revela claramente que as baterias e células a combustível podem fornecer uma energia específica muito alta, mas com uma potência específica baixa. Contrariamente, os capacitores convencionais exibem alta potência específica, devido a rápida mobilidade dos elétrons nas placas condutoras (armaduras), não são capazes de oferecer uma alta energia específica para atender vários tipos de aplicações (demandas) de longa duração. Portanto, fica evidente a partir da análise da Figura 1.11 que devido às propriedades intrínsecas dos supercapacitores que estes preenchem a lacuna no gráfico de Ragone existente entre os dois tipos de dispositivos supracitados, ou seja, os supercapacitores exibem uma alta potência específica quando comparado às baterias e células a combustível e uma alta energia específica quando comparado aos capacitores convencionais.

De modo geral, a capacitância dos supercapacitores surge principalmente da superfície dos materiais mediante adsorção/dessorção de cátions e ânions na interface eletrodo (EDLCs), mecanismo tipicamente capacitivo, e reações Faradáticas superficiais que conferem um comportamento pseudocapacitivo (PCs) (WANG, SONG, XIA 2016; SIMON, GOGOTSI 2008).

1.1.7.2 Capacitores Eletrolíticos (e-caps) e suas limitações

Os capacitores do estado sólido que exibem uma baixíssima capacitância (e.g., 10^{-12} – 10^{-9} F) são comumente constituídos de folhas de metal (armaduras) enroladas na forma

de bobina tendo papel como dielétrico. Capacitores um pouco mais robustos denominados de e-caps (sigla do inglês: *electrolytic capacitors*) fazem uso de placas metálicas porosas (armaduras) contendo um dielétrico muito fino aderido em sua superfície e estas são separadas por um separador poroso embebido com eletrólito. Os e-caps utilizam os óxidos correspondentes de seus metais (ex: tântalo, Ta_2O_5) como sendo o material dielétrico (isolante) e, portanto, os e-caps não constituem um dispositivo verdadeiramente eletroquímico. Isto se deve ao fato que neste caso a interface sólido/líquido está efetivamente bloqueada para a transferência de elétrons, ou seja, esta interface exibe em condições ideais (ausência de uma corrente de fuga através do dielétrico) um comportamento puramente capacitivo.

Os e-caps são designados especificamente para aplicações em circuitos impressos e que requeiram baixa corrente de fuga e baixa perda de potência. Características principais: (i) longa vida operacional; (ii) altamente compactos, e (iii) elevada estabilidade dos parâmetros elétricos. Além do tântalo, também utiliza-se o alumínio (Al), nióbio (Nb), titânio (Ti), zircônio (Zr) e háfnio (Hf), ou seja, utiliza-se metais que permitem a formação em sua superfície, via anodização, de uma finíssima camada de óxido do metal de modo a dar origem à película com propriedades dielétricas.

Atualmente, os e-caps mais utilizados para pequenos dispositivos elétricos são constituídos de alumínio ou tântalo. Como a constante dielétrica do óxido de tântalo ($\epsilon \approx 25$) é maior do que a do óxido de alumínio ($\epsilon \approx 7$), os capacitores de tântalo permitem uma maior miniaturização do dispositivo. Como a estabilidade química do óxido (dielétrico) necessita de um processo que envolve a polarização, estes capacitores são componentes intrinsecamente polarizados e, portanto, não podem ser ligados com a polarização invertida. Existem também e-caps não-polarizados denominados de bipolares. Nestes casos, em lugar do cátodo convencional utiliza-se uma segunda camada do ânodo. Os e-caps não-polarizados permitem tanto o funcionamento em tensão contínua em qualquer polaridade, como também em tensões alternadas.

Os componentes principais dos e-caps são: (i) eletrodo (ex: folha de alumínio recoberta por Al_2O_3), (ii) eletrólito (ex: papel embebido com eletrólito) e (iii) separador (ex: papel). As boas características do dielétrico incluem alta capacidade de ciclagem, estabilidade de longo prazo, alta área específica superficial, e inércia frente à ocorrência de reações eletroquímicas.

Existe também disponível comercialmente desde 1991 os ‘capacitores eletrolíticos de alumínio poliméricos’ ou ‘SP-Caps’ (Panasonic), os quais empregam

polímeros condutores como o polipirrol (PPy) ou PEDOT para desempenhar a função simultânea de eletrólito e cátodo (ex: Panasonic SP-EU, 180/6.3). Os SP-Caps podem exibir capacitâncias de até 330 μF (ex: Kemet T543, 330/10). Tem-se que SP-Caps de até 4700 μF (ex: SC 4700/25) estão disponíveis comercialmente. No entanto, para várias aplicações de grande porte, como é o caso de carros e ônibus elétricos, o uso dos e-caps ou SP-Caps é inviável.

1.1.7.3 Capacitores Eletroquímicos (EDLCs ou PCs): Supercapacitores

Devido às limitações exibidas pelos *Capacitores Eletrolíticos* (e-caps e SP-Caps) no que tange sua baixa ‘capacitância específica’ ($C_{\text{esp}}/\text{F g}^{-1}$), ocorre que uma das grandes vertentes no estudo de novos dispositivos capacitores está fortemente direcionada no desenvolvimento de *Capacitores Eletroquímicos* (CE) ou *Supercapacitores* (SC), visto que estes dispositivos podem apresentar valores elevadíssimos da capacitância específica (GONZÁLEZ et al., 2016). De fato, um supercapacitor de pequeno porte geometricamente similar aos SP-Caps pode exibir capacitâncias elevadíssimas em torno de $\approx 500\text{--}3400\text{ F}$ (ex: Maxwell DuraBlue 2,85 V DC).

Mais especificamente, as pesquisas de vanguarda buscam a obtenção de materiais eletródicos com elevadíssima área superficial e com baixa resistividade elétrica (CONWAY 1999; WINTER, BRODD, 2004), visando assim maximizar o acúmulo de carga na interface eletrodo/eletrólito e minimizar fortemente os componentes ôhmicos em série (*equivalente series resistance* – ESR) que causam dissipação de parte da energia armazenada no dispositivo.

Contrariamente aos casos dos e-caps e SP-Caps, nos dispositivos supercapacitores não há a presença de um dielétrico sólido, ou seja, a própria estrutura molecular da Dupla Camada Elétrica (DCE ou EDL) ($\epsilon \approx 70\text{--}80$), estabelecida no eletrólito (condutor iônico) do lado imediatamente adjacente ao eletrodo (condutor eletrônico), é que bloqueia o fluxo de elétrons na condição da polarização ideal puramente capacitiva (e.g., eletrodo idealmente polarizável - EIP) (LIBICH 2018). Assim, quando a diferença de potencial (tensão) interfacial não propicia em nenhuma reação de oxirredução, como é o caso da decomposição do eletrólito (eletrólise), tem-se que a interface eletrodo/eletrólito apresenta uma corrente de fuga nula (e.g., ausência de processo faradáico). Isto ocorre normalmente em eletrólitos aquosos para uma curta janela de potencial (e.g., $\Delta V \approx 1,0\text{ V}$). Deste modo, tem-se que a interface eletrodo/eletrólito pode ser devidamente utilizada para o armazenamento de energia elétrica.

Com relação aos materiais de eletrodo os capacitores eletroquímicos podem ser distinguidos em três categorias principais: à base de carbono, óxidos metálicos e materiais poliméricos.

1.1.7.4 Carvão Ativado (CA) como material para confecção de capacitores eletroquímicos

O armazenamento de carga em eletrodos de carbono é predominantemente capacitivo na região da dupla camada elétrica. Os capacitores eletroquímicos à base de carbono aproximam-se do que se poderia chamar de um capacitor eletroquímico de dupla camada elétrica. No entanto, existem contribuições de grupos funcionais de superfície que estão geralmente presentes em carbonos ativados e que podem ser carregados e descarregados dando origem à pseudocapacitância (KOTZ, CARLEN 2000).

O carvão ativado utilizado para confecção de eletrodos possui uma grande área superficial de mais de $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que fornece capacitâncias de 200 F g^{-1} e 100 F g^{-1} em eletrólitos aquosos e orgânicos, respectivamente. Geralmente, a capacidade de acumulação de carga de materiais de carbono na interface eletrodo/eletrólito é aumentada com sua área de superfície específica (SSA). Exceto para poros menores que $0,5 \text{ nm}$, pois estes são dificilmente acessíveis aos íons do eletrólito (WANG, SONG, XIA 2016).

O carvão é ativado partindo-se de precursores carbonáceos, como petróleo, carvões, madeiras e cascas duras. A ativação com hidróxido de potássio (KOH) é uma das técnicas mais utilizadas devido ao seu baixo custo de processamento. Durante a ativação, energia suficiente é aplicada a pequenos anéis de carbono hexagonais, que também são conhecidos como folhas de grafeno. Essa energia rompe a ligação entre essas folhas, deformando a estrutura e criando poros que aumentam a área da superfície e contribui para o alto desempenho capacitivo (KIM et al., 2015).

1.1.7.5 Grafeno como material para confecção de capacitores eletroquímicos

O grafeno é um alótropo do carbono de espessura monoatômica que apresenta hibridização sp^2 e arranjo hexagonal. A sobreposição de orbitais p para formar ligações π deslocalizadas é responsável pela condutividade (ALLEN, TUNG, KANER 2010). Este material é adequado para sistemas de armazenamento de energia de alto desempenho devido à sua capacidade de ciclagem de potencial aprimorada e excelentes propriedades físico-químicas. Entre as vantagens deste material, destacam-se sua grande área superficial, boa flexibilidade, boa condutividade elétrica, boa estabilidade química e térmica, ampla janela

potencial e abundantes grupos funcionais de superfície (GONZÁLEZ et al., 2016). O grafeno pode possuir uma área superficial teórica de até $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ que se traduz em 550 F g^{-1} . Entretanto, a aglomeração e reempilhamento das folhas de grafeno limitam a capacitância específica do grafeno entre 100 e 200 F g^{-1} (KIM et al., 2015).

1.1.7.6 Nanotubos de carbono (CNTs) como material para confecção de capacitores eletroquímicos

Os nanotubos de carbono são produzidos pela decomposição catalítica de hidrocarbonetos. Com base na morfologia tubular em nano-escala, os CNTs são classificados como: (i) CNTs de parede única (SWCNTs) e (ii) CNTs de paredes múltiplas (MWCNTs) (FAN et al., 2006; MASSER, BENITO, MARTINEZ 2002). A área superficial dos CNTs é relativamente menor que a do carvão ativado, exibindo capacitância específica de 15 a 80 F g^{-1} . No entanto, a textura superficial dos CNTs pode ser alterada e funcionalidades adicionais podem ser incluídas por meio de tratamento oxidativo, sendo que nestes casos a capacitância específica pode ser aumentada para até 130 F g^{-1} (FRACKOWIAK, JUREWICZ, SZOSTAK 2002a e 2002b). Os CNTs apresentam um comportamento capacitivo praticamente ideal do ponto de vista da simetria retangular das curvas voltamétricas. Visto que os CNTs possuem características únicas de estrutura de poros como alta resistência mecânica, elevada condutividade elétrica, boa acessibilidade eletrolítica, boa estabilidade química e térmica, ocorre então que os CNTs são, pelo menos em princípio, considerados como material promissor para a fabricação de supercapacitores para uso comercial em grande escala (FRACKOWIAK, JUREWICZ, SZOSTAK 2002a; ZENG et al., 2018).

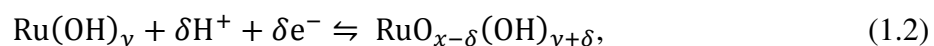
1.1.7.7 Óxidos metálicos como material para confecção de capacitores eletroquímicos

Os óxidos metálicos geralmente exibem capacitâncias nominais muito maiores em comparação com os materiais de carbono (EDLCs). Vários óxidos metálicos (por exemplo, $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{IrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , NiO , Co_3O_4 , SnO_2 e Fe_2O_3) e alguns hidróxidos ($\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, ou seus compósitos) têm sido amplamente investigados como materiais de eletrodos pseudocapacitivos (WANG, SONG, XIA 2016).

O óxido de rutênio (RuO_2) é o material mais explorado para confecção de eletrodos com propriedades supercapacitivas, com grandes vantagens sobre os demais. Ele exibe a mais alta capacitância específica, cerca de 1000 F g^{-1} , reações redox altamente

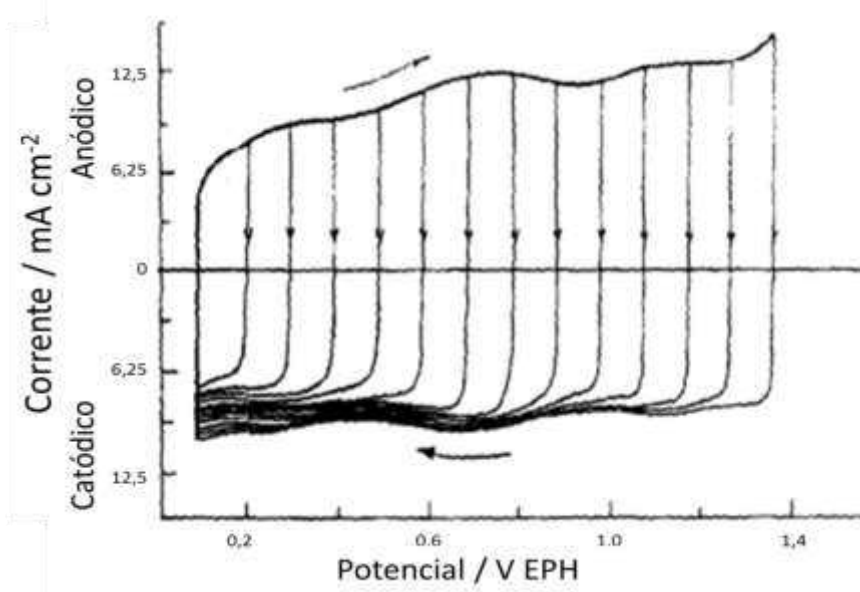
reversíveis, alta condutividade, boa estabilidade térmica e longo ciclo de vida. Além disso, é um óxido com três estados de oxidação acessíveis numa janela de potencial de 1,2 V (GONZÁLEZ et al., 2016).

O voltamograma cíclico de um filme de RuO₂ assemelha-se ao de um capacitor do tipo EDLC e o armazenamento de carga ocorre através da reação de dupla inserção eletrônica. Este tipo de processo pseudocapacitivo pode ser representado pela seguinte Equação (TRASATTI, BUZZANCA 1971):



A forma quase retangular do voltamograma de RuO₂ deve-se à existência de uma ampla distribuição de energia para os prótons adsorvidos durante as reações redox no estado sólido.

Figura 1.12 Voltamograma cíclico para um filme de RuO₂ em H₂SO₄ 1,0 M.



Fonte: Adaptado de Conway, Birss, Wojtowicz, 1997.

Na Figura 1.12, vê-se que, a direção do pontencial de varredura pode ser invertida em vários valores gerando uma reversão quase imediata da direção da resposta. Isso também é uma característica de reversibilidade pseudocapacitiva do processo carga/descarga (CONWAY, BIRSS, WOJTOWICZ 1997).

Diante do exposto, percebe-se que o dióxido de rutênio (RuO₂) é um dos materiais mais promissores para uso em pseudocapacitores. Entretanto, devido ao alto custo deste material, a fabricação em grande escala de PCs usando o RuO₂ puro é restringida a uso militares e aeroespaciais. De fato, um cálculo aproximado do custo do capacitor mostrou que 90% é referente ao RuO₂ (KOTZ, CARLEN 2000). Ainda assim, os pesquisadores têm o RuO₂ como material modelo para investigar os mecanismos fundamentais da supercapacitância eletroquímica (OZOLINS, ZHOU, 2013).

Uma boa estratégia para o uso do RuO₂ é sua aplicação como um componente minoritário em OMMs, visando a modulação de propriedades eletrônicas e superficiais (SHUKLA, SAMPATH, VIJAYAMOHANAN 2000), como é o caso dos óxidos de espinélio contendo Ni e Co. Na verdade, Da Silva et al. (2000) demonstraram que misturas binárias de óxidos contendo Ru e Co podem fornecer um aumento no processo de armazenamento de carga de até 413% quando o RuO₂ puro foi substituído pela mistura binária (RuO₂+Co₃O₄) contendo 60 %mol de Ru. Obviamente, resultados mais promissores podem ser obtidos usando materiais compósitos, onde nanopartículas de RuO₂ finamente divididas são suportadas em materiais de óxido e, ou carbono que exibem uma área superficial alta, como

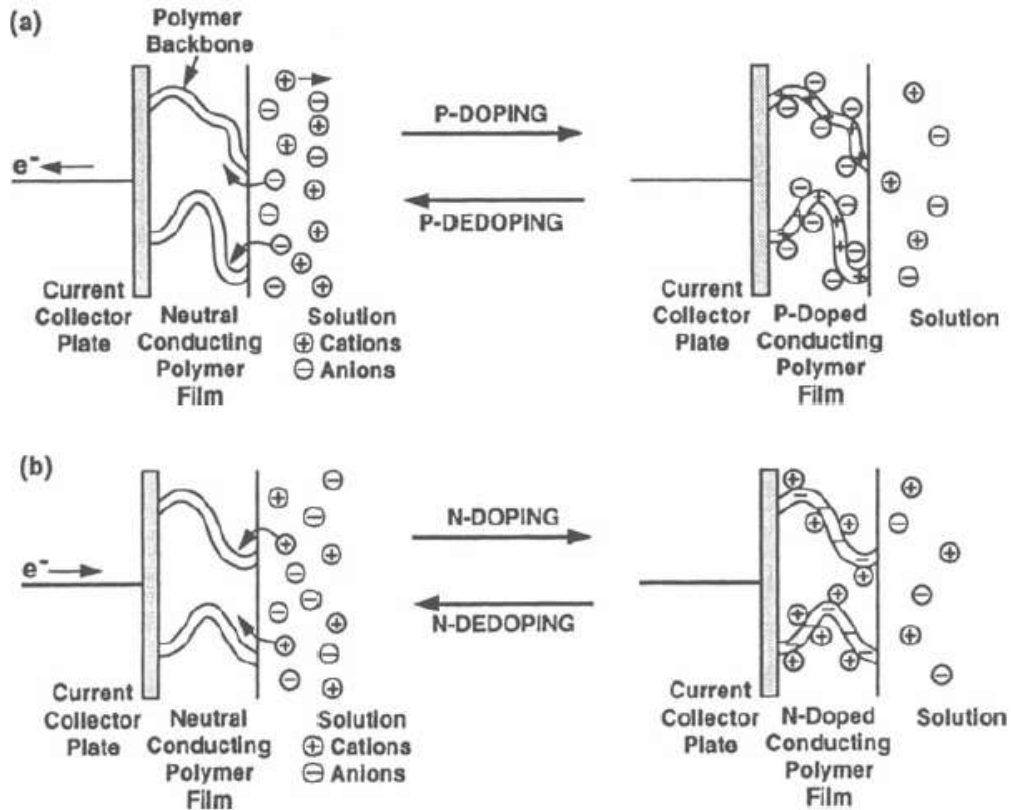
carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno (LOKHANDE, DUBAL, JOO 2011; BI et al., 2010; JIANG et al., 2012).

1.1.7.8 Polímeros condutores como material para confecção de capacitores eletroquímicos

Polímeros são moléculas grandes formadas por muitas subunidades repetidas conhecidas como monômeros. Polímeros condutores são aqueles polímeros que conduzem eletricidade devido à deslocalização de elétrons da ligação π ao longo da cadeia polimérica (AWUZIE 2017). Polímeros condutores vêm se destacando devido à alta condutividade elétrica e baixo custo (comparado com os óxidos metálicos relativamente caros). Os polímeros condutores armazenam carga no seu volume. Portanto, a densidade de energia é consideravelmente maior que a dos materiais redox de superfície. Entretanto, a densidade de potência é afetada pela lenta difusão do íon intercalante no material (SNOOK, KAO, BEST 2011; WANG, SONG, XIA 2016).

Pode-se introduzir cargas elétricas nas cadeias conjugadas por meio das reações de oxidação ou redução eletroquímica cuja extensão depende do potencial aplicado. A capacitância obtida é considerável e pode ser pensada como uma pseudocapacitância gerada por processos redox (CONWAY 1999). O processo de dopagem leva a formação de defeitos na cadeia polimérica que são responsáveis pelo aumento da condutividade. O nível de dopante é um parâmetro essencial no armazenamento da carga eletroquímica. A dopagem do tipo p ocorre com a remoção de elétrons π conjugados. A perda de elétrons gera uma carga positiva. Por outro lado, a dopagem do tipo n resulta em cargas negativas na estrutura do polímero (LOKHANDE et al., 2016). Durante os períodos de carga e descarga, os polímeros condutores alternam entre os dois estados de dopagem (p-doping/n-doping) onde íons do eletrólito são inseridos/extraídos da cadeia polimérica (KIM et al., 2015) conforme mostrado na Figura 1.13.

Figura 1.13 Esquema para a dopagem reversível sob ação de um campo elétrico para (a) p-doping; (b) n-doping (KIM et al., 2015).



Fonte: Kim et al., 2015.

As propriedades dos polímeros condutores podem ser bastante aprimoradas pela formação de compósitos entre o polímero condutor e outros materiais, como materiais formados por carbono, óxidos e hidróxidos inorgânicos. Segue abaixo alguns dos principais polímeros:

1.1.7.8.1 Polianilina (Pani)

A polianilina possui alta eletroatividade, alto nível de dopagem, estabilidade moderada e alta capacitância específica ($400\text{-}500\text{ F g}^{-1}$ em meio ácido). Além disso, tem boa condutividade elétrica, e facilidade de fabricação. Uma grande desvantagem da polianilina é que ela requer que um próton seja devidamente carregado e descarregado; portanto, um solvente prótico, uma solução ácida ou um líquido iônico prótico é necessário (KIM et al., 2015).

1.1.7.8.2 Polipirrol (PPy)

O polipirrol oferece um maior grau de flexibilidade no processamento eletroquímico do que a maioria dos polímeros, apresentando alta capacitância por volume unitário (400–500 F cm⁻³). Um aspecto desvantajoso do crescimento do polímero é que isso leva a acesso limitado dos íons dopantes aos locais ativos do polímero. Isso reduz a capacitância específica, especialmente para revestimentos mais espessos nos eletrodos (MENG et al., 2017).

1.1.7.8.3 Poli-3,4 –etileno-dioxi-tiofeno (PEDOT)

O PEDOT é um polímero condutor baseado no monômero de 3,4-etileno-dioxil-tiofeno. Possui várias vantagens, que incluem transparência óptica em películas finas e oxidadas, alta estabilidade e baixo potencial redox. Porém, possui menor capacitância específica devido a uma combinação do grande peso molecular da unidade monomérica e do baixo nível de dopagem (SNOOK, KAO, BEST 2011).

1.1.8 A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os supercapacitores são comumente caracterizados “*in situ*” usando as técnicas de voltametria cíclica (VC), curva de carga e descarga galvanostática (GCD), e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Visto que, no caso das duas primeiras técnicas, não há um modelo particular de interface para a sua aplicação, os fundamentos inerentes à técnica são amplamente conhecidos pelos pesquisadores. Contrariamente, no caso da EIE, há vários erros na literatura devido ao seu uso inapropriado, empregando-se modelos de circuitos equivalentes que não representam a natureza física da interface eletrodo/solução.

Portanto, é apresentada a seguir uma breve introdução sobre os fundamentos da EIE. Isto é importante, pois no capítulo final desta tese será utilizado o modelo do eletrodo poroso baseado na linha de transmissão de um canal proposto por De Levie em 1963.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), a qual é amplamente utilizada na caracterização de diversos tipos de materiais de eletrodo, fundamenta-se na análise da resposta linear da razão Perturbação/Resposta (Função de Transferência) e consiste na aplicação de uma perturbação de potencial de pequena amplitude, monitorando-se a corrente elétrica gerada (DA SILVA, 2010).

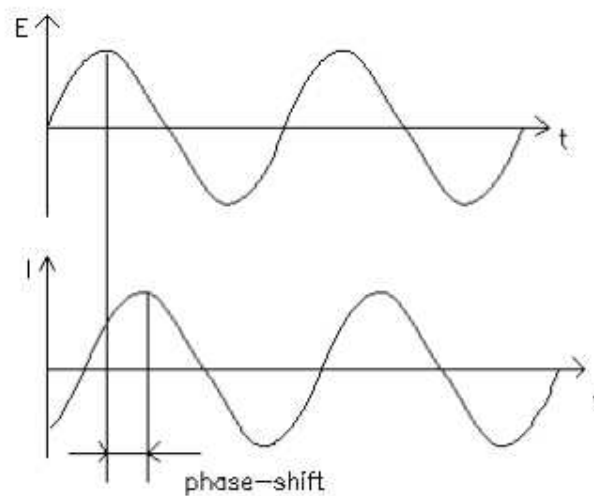
Quando um sistema de estado estacionário, que não se alteram no tempo, é perturbado, ele relaxa para um novo estado estacionário. O tempo (em segundos) levado para este relaxamento é conhecido como a constante de tempo e dada por:

$$\tau = RC, \quad (1.3)$$

onde R é a resistência (em ohms) e C a capacitância (em farads) do sistema. A análise da Função de Transferência fornece informações importantes sobre o sistema eletródico investigado (CARVALHO et al., 2006).

O sinal de excitação, expresso em função do tempo, tem a forma senoidal apresentada na Figura 1.14:

Figura 1.14 Resposta senoidal da corrente em um sistema linear.



Fonte: Gamry Instruments, 2019.

O sinal de excitação, expresso em função do tempo, tem a forma apresentada na Equação 1.4:

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t), \quad (1.4)$$

onde E_t é o potencial no tempo t , E_0 é a amplitude do sinal e ω é a frequência angular. A relação entre frequência angular ω (expressa em radianos/segundo) e a frequência f (expressa em hertz) é:

$$\omega = 2\pi f \quad (1.5)$$

Em um sistema linear, o sinal de resposta em termos da corrente é deslocado por uma fase (ϕ) e tem uma amplitude diferente, I_0 .

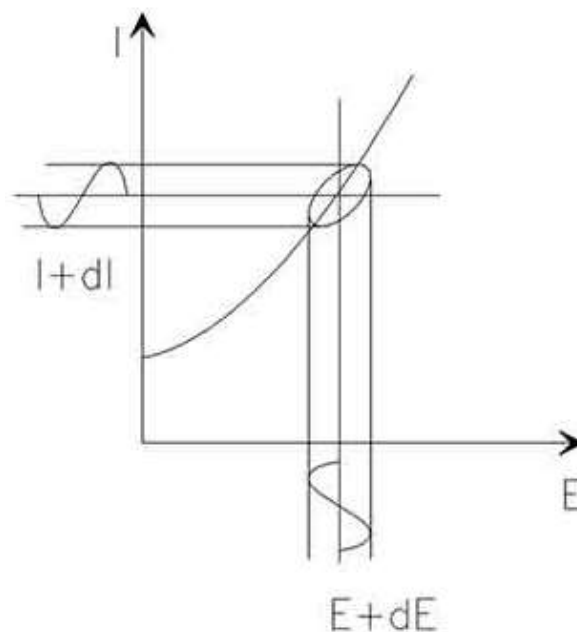
$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (1.6)$$

Uma expressão análoga à Lei de Ohm nos permite calcular a impedância do sistema como:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (1.7)$$

A impedância é, portanto, expressa em termos de magnitude, Z_0 , e um deslocamento de fase, ϕ . Se traçarmos o sinal senoidal aplicado $E(t)$ no eixo X de um gráfico e o sinal de resposta senoidal $I(t)$ no Eixo Y, o resultado é uma figura oval conhecida como ‘figura de Lissajous’ (ver Figura 1.15).

Figura 1.15 Origem da figura de Lissajous.



Fonte: Gamry Instruments, 2019.

Usando a relação de Euler, fórmula matemática da análise complexa que mostra a identidade matemática entre as funções trigonométricas e função exponencial, é possível expressar a impedância como uma função complexa:

$$\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\text{sen}(\phi) \quad (1.8)$$

O potencial é descrito como:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (1.9)$$

A resposta da corrente é dada por:

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (1.10)$$

A impedância é então representada por um número complexo:

$$Z(\omega) = E/I = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos(\phi) + j\text{sen}(\phi)) \quad (1.11)$$

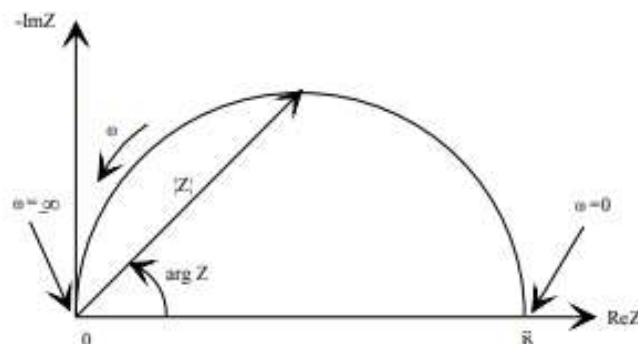
Esta equação pode ser reescrita como:

$$Z(\omega, t) = |Z(\omega)| (\cos(\theta) + j \text{sen}(\theta)) = Z'(\omega) + jZ''(\omega), \quad (1.12)$$

onde $|Z|$ é o módulo da impedância e θ é o ângulo de fase. $Z' = |Z|\cos(\theta)$ é a parte real e $Z'' = |Z|\text{sen}(\theta)$ é a parte imaginária.

Se a parte real Z' é plotada no eixo X e a parte imaginária Z'' é plotada no eixo Y tem-se o diagrama de Nyquist (plano complexo). No diagrama de Nyquist Z' varia em função de Z'' para cada valor de frequência. O lado esquerdo deste diagrama representa a região das frequências mais altas. No gráfico de Nyquist, a impedância pode ser representada como um vetor (seta) de comprimento $|Z|$. O ângulo entre este vetor e o eixo X, comumente chamado de “ângulo de fase”, é $\theta (= \arg(Z))$.

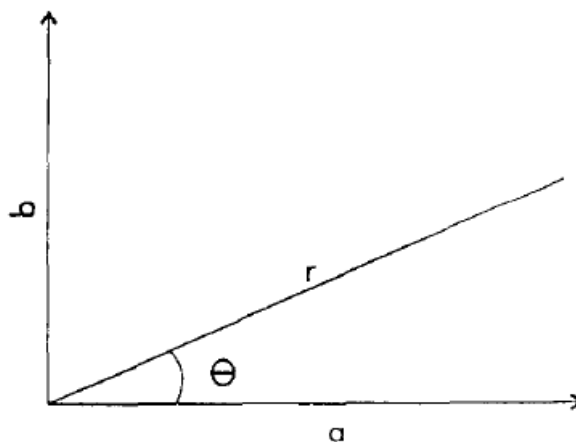
Figura 1.16 Diagrama de Nyquist.



Fonte: Gamry Instruments, 2019.

Independentemente do modo como os resultados são apresentados, o equipamento usado nos estudos de EIE deve obter quatro parâmetros a , b , r e θ , conforme mostrado na Figura 1.17. Estes são calculados a partir dos dados brutos obtidos que consistem nos componentes reais e imaginários da tensão e corrente em cada frequência aplicada.

Figura 1.17 Diagrama de Argand-Gauss mostrando o vetor de impedância (r).



Fonte: Amirudin, Thierry, 1995.

1.1.8.1 Interpretação da EIE

A interpretação das medições do EIE é geralmente feita ajustando-se os dados de impedância a um circuito elétrico equivalente que seja representativo dos processos físicos e químicos que ocorrem no sistema sob investigação.

Os elementos mais importantes que podem ser usados em circuitos equivalentes estão resumidos na Tabela 1.1. O resistor, R , representa a resistência que os portadores de carga encontram em um processo ou material específico. O capacitor, C , representa o acúmulo de espécies carregadas. A indutância, L , é usada para representar efeitos de adsorção.

O elemento Warburg, W , é usado para modelar a difusão linear semi-infinita que ocorre quando a camada de difusão tem uma espessura semi-infinita. O elemento de fase constante, EFC , é um elemento que pode representar uma variedade de elementos tais como indutor ($n = -1$), resistor ($n = 0$), Warburg ($n = 0,5$) e capacitor ($n = 1$), ou mesmo o comportamento não ideal ($-1 < n < 1$) resultante de uma distribuição de tempos de relaxação ou de difusão não uniforme cujo análogo elétrico é uma linha de transmissão RC não distribuída de forma homogênea (AMIRUDIN, THIERRY, 1995).

A difusão de comprimento finito de limite aberto, OFLD, ou elemento 0 (FLW), ocorre quando a camada de difusão possui dimensões finitas (δ) e um limite impõe uma concentração fixa para as espécies difusoras, como no caso de eletrodos condutores de oxigênio e difusão relacionada à corrosão. A difusão do comprimento finito bloqueado, BFLD, ou elemento T (FSW), ocorre quando a camada de difusão tem dimensões finitas e um limite bloqueia as espécies difusoras, como no caso do eletrodo condutor (misto).

Outros parâmetros na Tabela 1.1 são: Y_0 (parâmetro do EFC independente da frequência), n (expoente do EFC) e B (parâmetro das difusões FLW e FSW) dado por:

$$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}} \quad (1.13)$$

onde δ , e D são a espessura da camada de difusão de Nernst e o coeficiente de difusão da espécie, respectivamente.

Tabela 1.1 Elementos elétricos da impedância.

Elemento	Símbolo	Expressão da Impedância
Resistor	R	R
Capacitor	C	$1/(j\omega C)$
Indutor	L	$j\omega L$
Warburg	W	$1/[Y_0(j\omega)^{1/2}]$
EFC	Q	$1/[Y_0(j\omega)^n]$
OFLD	O	$\tanh[\{B(j\omega)^{1/2}\}/\{Y_0(j\omega)^{1/2}\}]$
BFLD	T	$\coth[\{B(j\omega)^{1/2}\}/\{Y_0(j\omega)^{1/2}\}]$

Fonte: Amirudin; Thierry, 1995.

Como pode ser observado, a Impedância (Z) é a resistência genérica à passagem de corrente elétrica que reúne tanto uma *resistência pura* “ R ” (ôhmica, independente da frequência), representada por elementos resistores, quanto uma *reatância* “ X ” (resistência que é dependente da frequência aplicada ao sistema) representada por elementos *indutores* (X_L) e *capacitores* (X_C) (DA SILVA, 2010).

1.1.8.2 Aplicação do modelo de impedância De Levie para a caracterização de eletrodos porosos

Os principais parâmetros característicos dos materiais porosos são largura, diâmetro, número de poros, forma geométrica, área específica e grau de uniformidade dos poros (GASSA, 1990). As dificuldades de aplicar métodos de impedância são associadas à solução de uma complexa descrição matemática do sistema, que deve incluir a informação geométrica apropriada e a subsequente adaptação dos dados ao modelo para extrair informações eletroquímicas relevantes (RAISTRICK, 1990).

Para resolver o problema relacionado à impedância de eletrodos porosos bloqueados, De Levie (DE LEVIE, 1963) assumiu que a impedância de um eletrodo poroso poderia ser descrita por uma associação de poros cilíndricos idênticos em paralelo. Para tanto, este fez as seguintes considerações:

- (i) A superfície do eletrodo consiste essencialmente de cilindros circulares de diâmetro uniforme e de comprimento semi-infinito, negligenciando a superfície externa do eletrodo;
- (ii) Os poros devem ser homogeneamente preenchidos com solução e ter resistência uniforme e capacitância distribuída por unidade de comprimento;
- (iii) A curvatura das superfícies equipotenciais dentro dos poros deve ser negligenciada;
- (iv) Nenhuma reação de eletrodo deve ocorrer, sendo apenas os efeitos de capacitância considerados.

Como será visto com mais profundidade ao longo deste trabalho, o uso do modelo de eletrodo poroso proposto por De Levie pode ser de grande valia para o estudo de materiais porosos/rugosos que exibem comportamento fortemente pseudocapacitivo (estudo dos supercapacitores).

1.1.9 Aspectos inovadores desta tese

É bastante conhecido da literatura que o sistema binário $(\text{Sn} + \text{Ru} + \text{Ir})\text{O}_2$ já foi amplamente discutido no que tange as suas propriedades superficiais e estruturais, bem como, de sua atividade eletrocatalítica para reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Além disso, há alguns estudos envolvendo degradação de poluentes orgânicos. No entanto, não foi encontrado na literatura o uso deste óxido ternário em reator do tipo EPS onde se realiza a eletrólise em água isenta de eletrólitos dissolvidos. Neste contexto, a degradação de um corante utilizado na indústria têxtil (Cibacron-LSG) se torna uma novidade a ser explorada neste estudo.

Adicionalmente, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho no tema “Armazenamento de energia” envolvendo sistema supercapacitivos que empregam o presente sistema ternário. Assim o estudo das propriedades supercapacitivas, de transporte anômalo, e de comportamento poroso destes óxidos se torna um tema altamente relevante a ser investigado nesta tese.

REFERÊNCIAS

ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R., B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v.110, p. 132–145, 2010.

ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 39, n.11–12, p. 1585–1589, 1994.

AMIRUDIN, A.; THIERRY, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, p. 1–28, 1995.

ANGELINETTA, C.; TRASATTI, S.; ATANOSOSKA, L.J. D.; ATANASOSKI, T. Surface properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 214, n. 1–2, p. 535–46, 1986.

ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 173–251, 1996.

ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; BORGESE, L.; CAPPELLETTI, G.; LOCATELLI C.; MINGUZZI, A.; RONDININI, S.; VERTOVA, A.; RICCI P.C.; CANNAS, C.; MUSINU A. Physico-chemical characterization of IrO₂-SnO₂ sol-gel nanopowders for electrochemical applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 11, p.2093–2105, 2009.

ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 1, p. 263–67, 1990.

AUDICHON, T.; GUENOT, B.; BARANTON, S.; CRETIN, M.; LAMY, C.; COUTANCEAU, C. Preparation and characterization of supported Ru_xIr_(1-x)O₂ nano-oxides using a modified polyol synthesis assisted by microwave activation for energy storage applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 493–502, 2017.

AWUZIE, C I. Conducting Polymers. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 4, p. 5721–5726, 2017.

BARSUKOV, I.; JOHNSON, C.; DONINGER, J.; BARSUKOV, V. **New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems**. Springer, New York, 2006.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 603–643, 2015.

CARDARELLI, F.; TAXIL, P.; SAVALL, A.; COMNINELLIS, C.; MANOLI, G.; LECLERC, O. Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 245–250, 1998.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

CHAPLIN, B. P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental science. Processes & impacts**, v. 16, n. 6, p. 1182–1203, 2016.

CHELLAMMAL, S.; KALAISELVI, P.; GANAPATHY, P.; SUBRAMANIAN, G. Anodic incineration of phthalic anhydride using $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2$ coated on Ti anode. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1690–S1699, 2012.

CHEN Y.; HONG, L.; XUE H.; WANG, L.; SUM, X.; LI, J. Preparation and characterization of $\text{TiO}_2\text{-NTs/SnO}_2\text{-Sb}$ electrodes by electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 648, n. 2, p. 119–127, 2010.

CHEN, D.; WANG, Q.; WANG, R.; SHEN, G. ternary oxide nanostructured materials for supercapacitors: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, v.3, p. 10158–10173, 2015.

CHOI, P.; JALANI, N. H.; DATTA, R. Thermodynamics and proton transport in nafion. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 152, p. 123–130, 2005.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; CHEN, G. *Electrochemistry for the Environment*. 1. ed. Springer Verlag, New York, 2010.

COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Problems in DSA® coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 136–42, 1991.

CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**. Springer, New York, 1999.

CONWAY, B. E.; BIRSS, V.; WOJTOWICZ, J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 66, p. 1–14, 1997.

COSTA, F. R.; DA SILVA, L. M. Fabrication and characterization of a porous gas-evolving anode constituted of lead dioxide microfibers electroformed on a carbon cloth substrate. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 365–74, 2012.

COSTA, F. R.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Electrochemical impedance spectroscopy study of the oxygen evolution reaction on a gas-Evolving anode composed of lead dioxide microfibers. **Electrochimica Acta**, v. 90, p. 332–43, 2013.

COSTA, R. C.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. **Journal of hazardous materials**, v. 153, p. 616–627, 2008.

DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Determination of the morphology factor of oxide layers. **Electrochimica Acta**, v.47, n. 3, p. 395–403, 2001.

DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. Oxygen evolution at $\text{RuO}_{2(x)}\text{CO}_3\text{O}_{4(1-x)}$ electrodes from acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 9, p. 1369–1375, 2001.

DA SILVA, L. M. **Introdução a Análise de Sistemas Eletroquímicos no Domínio da Frequência : Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**. Diamantina: UFVJM, 2010.

DA SILVA, L. M. Desenvolvimento de um reator eletroquímico para a geração de ozônio e sua aplicação na degradação de efluentes industriais. **Relatório de pós-doutorado**.

UNICAMP. Campinas. p. 72, 2006.

DA SILVA, L.M.; BOODTS, J.; DE FARIA, L. “*In situ*” and “*ex situ*” Characterization of the surface properties of the $\text{RuO}_{2(x)} + \text{Co}_3\text{O}_{4(1-x)}$ system. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 17, p. 2719–2727, 2000.

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; SOUZA, L. G.; GONÇALVES, I. C. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 40, p. 855–864, 2010.

DA SILVA, L. M.; GONÇALVES, I. C.; TELES, J. J. S.; FRANCO, D. V. Application of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO_2 for the electrochemical oxidation of cibacron marine FG using an SPE filter-press reactor. **Electrochimica Acta**, v. 146, p. 714–732, 2014.

DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. **Electrochim. Acta**, v. 8, n. 10, p. 751–780, 1963.

DE SOUSA, L. G.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Electrochemical ozone production using electrolyte-free water for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.4, n. 1, p. 418–427, 2016.

DE PAULI, C. P.; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, p. 161–168, 1995.

FAN, Y.; KAUFMANN, A.; MUKASYAN, A.; VARMA, A. Single- and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: Synthesis, purification and hydrogen up-take. **Carbon**, v. 44, n. 11, p. 2160–2170, 2006.

FERNANDES, K. C.; DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of the $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Ru}+\text{Ce})\text{O}_2$ -system for the oxygen evolution reaction in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 14, p. 2809–2818, 2006.

FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS C.; PERRET A.; HAENNI A. Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO_2 and synthetic diamond. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, n. 5, p. 228–230, 1999.

FRACKOWIAK, E.; JUREWICZ K.; SZOSTAK K.; DELPEUX, S. Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation. **Chemical Physics Letters**, v. 361, n. 1, p. 35–41, 2002a.

FRACKOWIAK, E.; JUREWICZ K.; SZOSTAK K.; DELPEUX, S. Nanotubular materials as electrodes for supercapacitors. **Fuel Processing Technology**, v. 77, n. 1, p. 213–219, 2002b.

FRANCO, D. V.; JARDIM, W. F.; BOODTS, J. F. C.; DA SILVA, L. M. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean – Soil, Air, Water**, v.36, n. 1, p. 34–44, 2008.

GALIZZIOLI, D.; TANTARDINI, F.; TRASATTI, S. Ruthenium dioxide: A new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.4, n. 1, p. 57–67, 1974.

GAMRY INSTRUMENTS. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Disponível em: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. Acesso em 23 de jan. 2019.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; NAN, M. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 48–67, 2017.

GASSA, L. M. Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.20, p. 677–685, 1990.

GONÇALVES, I., C. Desenvolvimento de eletrodos difusores de fluido para aplicações direcionadas ao tratamento de água. Dissertação de Mestrado. **Universidade Federal de dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri**, Diamantina – MG, 2012.

GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; ANDONI, J.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: **Technologies and materials**, v. 58, p. 1189–1206, 2016.

GROT, W. Use of nafion perfluorosulfonic acid products as separators in electrolytic cells. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 50, n. 4, p. 299–301, 1978.

HAN, S. D.; KIM, J. D.; SINGH, K.; CHAUDHARY, R. Electrochemical generation of ozone using solid polymer electrolyte-State of the art. **Indian Journal of Chemistry**, v. 43A, p. 1599-1614, 2004.

HEYL, A.; JÖRISSEN, J. Electrochemical detoxification of waste water without additives using solid polymer electrolyte (SPE) technology. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 11, p. 1281–1290, 2006.

HOUK, L L; JOHNSON, S. K.; FENG, J.; HOUK, J.; JOHNSON D. C. Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.28, n. 11, p. 1167–1177, 1998.

HSU, W. Y.; GIERKE, T. D. Ion transport and clustering in nafion perfluorinated membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 13, n. 3, p. 307–326, 1983.

HUTCHINGS, R., MÜLLER, K.; KÖTZ, R.; STUCKI, S. A Structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 12, p. 3987–3994, 1984.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ROSSINYOL, E.; BARÓ, M. D.; MORALES, U. Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes. **Electrochimica Acta**, v. 244, p. 199–208, 2017.

JIANG, J.; LI, Y.; LIU, J.; HUANG, X.; YUAN, C.; LOU, X. W. Recent advances in metal oxide-based electrode architecture Design for electrochemical energy storage. **Advanced Materials**, v. 24, p. 5166–5180, 2012.

JOHNSON, D. C., FENG, F.; HOUK, L. L. Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 2–3, p. 323–330, 2000.

JÖRISSEN, J. Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (SPE) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 4, p. 553–

562, 1996.

JOSHI M, BANSAL R, PURWAR R. Colour removal from textile effluents. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 29, p. 239–259, 2004.

KIM, B. K.; SY, S.; YU, A.; ZHANG, J. **Handbook of Clean Energy Systems**. John Wiley & Sons, Ltd, Nova Jersey, 2015.

KLAMKLANG, S.; VERGNES, H., PRUKSATHORN, K.; DAMRONGLERD, S. **Electrochemical incineration of organic pollutants for wastewater treatment: Past, present and prospect. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**. In Tech Open, London, 2012.

KÖTZ, R.; CARLEN, M. Principles and applications of electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2483–2498, 2000.

KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 10, p. 1311–1316, 1986.

KÖTZ, R.; STUCKI, S; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 1, p. 14–20, 1991.

KRALJIC, I. and TRUMHORE, C., N. p-nitrosodimethylaniline as an OH radical scavenger in radiation chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v.87, p. 2547, 1965.

LI, P.; CHEN, W. Recent advances in one-dimensional nanostructures for energy electrocatalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v.40, n. 1, p. 4–22, 2019.

LIBICH, J.; MACA, J.; VONDRÁK, J.; CECH, O.; SEDLARIKOVA, M. Supercapacitors: properties and applications. **Journal of Energy Storage**, v. 17, p.224–227, 2018.

LIU, P. Y.; CHEN, J. F.; SUN, W. D. Characterizations of SnO₂ and SnO₂: Sb thin films prepared by PECVD. **Vacuum**, v.76, p. 7–11, 2004.

LOKHANDE, C. D.; DUBAL, D. P.; JOO, O. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Current Applied Physics**, v.11, n. 3, p. 255–270, 2011.

LOKHANDE, V. C.; LOKHANDE, A. C; LOKHANDE, C. D; KIM, J.H.; JI, T. Supercapacitive composite metal oxide electrodes formed with carbon, metal oxides and conducting polymers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 381–403, 2016.

MAKGAE, M. E.; KLINK, M. J.; CROUCH, A. M. Performance of sol-gel titanium mixed metal oxide electrodes for electro-catalytic oxidation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3–4, p. 659–666, 2008.

MARSHALL, A.T.; HAVERKAMP, R.G. Electrocatalytic activity of IrO₂-RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 6, p.1978–1984, 2010.

MASSER, W. K.; BENITO, A. M.; MÁRTINES M. T. Production of carbon nanotubes: the light approach. **Carbon**, v. 40, p. 1685–1695, 2002.

MAURITZ, K. A; MOORE, R. B. State of understanding of nafion. **Chemical Reviews**, v.104, p. 4535–4585, 2004.

MENG, Q.; CAI, K.; CHEN, Y.; CHEN, L. Nano energy research progress on conducting polymer based supercapacitor electrode materials. **Nano Energy**, v. 36, p. 268–285, 2017.

MERRILL, M. D.; DOUGHERTY, R. C. Metal oxide catalysts for the evolution of O₂ from H₂O. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 3655–3666, 2008.

MORADI, F.; DEHGHANIAN, C. Addition of IrO₂ to RuO₂ + TiO₂ coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 4, n. 2, p. 134–141, 2015.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2016.

MURAKAMI, Y.; TSUCHIYA, S.; YAHIKOZAWA, K.; TAKASU, Y. Preparation of ultrafine IrO₂-TiO₂ binary oxide particles by a sol-gel process. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 5, p. 651–654, 1994.

NUNES, D.; PIMENTEL, A.; SANTOS, L.; BARQUINHA, P.; PEREIRA, L.; FORTUNATO, E.; MARTINS, R. **Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications**. 1. ed. Elsevier, Amsterdam, 2019.

OZOLINS, V.; ZHOU, F.; ASTA, M. Ruthenia-based electrochemical supercapacitors: Insights from first-principles calculations. **Accounts of Chemical Research**, v. 6, n. 5, p. 1084–1093, 2013.

PANIĆ V.; DEKANSKI A.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B.; MILONJIĆ, S.; NIKOLIĆ, B. On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel Procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 1, p. 67–76, 2005.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569. 2009.

PATEL, P. S.; BANDRE, N.; SARAF, A.; RUPARELIA, J. P. Electro-catalytic materials (electrode materials) in electrochemical wastewater treatment. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 430–435, 2013.

PECHINI, M. P.; ADAMS, N.; **US Patent**, 3, 330, 697, 1967.

PÉTRISSANS, X.; GIAUME, D.; BÉTARD, A.; BARBOUX, P. Solution synthesis of nanometric layered cobalt oxides for electrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 306–312, 2012.

RAISTRICK, I. D. Impedance studies of porous electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1579–1586, 1990.

RIBEIRO, F. M. Desenvolvimento de eletrocatalisadores semicondutores difusores de fluido à base de cobalto e níquel e suas aplicações em reator filtro-prensa visando à combustão de poluentes emergentes presentes em águas. Dissertação de Mestrado. **Universidade Federal de dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri**, Diamantina – MG, 2015.

RIBEIRO, J.; ANDRADE, A.R. Investigation of the electrical properties, charging process, and passivation of RuO₂-Ta₂O₅ oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, n. 2, p. 153–162, 2006.

- RUFINO, E. C. G., DE FARIA, L.A., DA SILVA, L. M. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 200–205, 2011.
- SANTOS, T. E. S.; SILVA, R. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Development of Ti/(RuO₂)_{0.8}(MO₂)_{0.2} (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. influence of the synthesis method. **Materials Letters**, v.146, p. 4–8, 2015.
- SHUKLA, A. K.; SAMPATH, S.; VIJAYAMOHANAN, K. Electrochemical supercapacitors: Energy storage beyond batteries. **Current Science**, v. 79, n. 12, p. 1656-1661, 2000.
- SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nature Materials**, v. 7, p. 845–854, 2008.
- SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion[®] as electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13, p. 2013–2018, 1997.
- SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13–14, p. 2009–2012, 1997.
- SIMONSEN, M. E.; MUFF, J.; BENNEDSEN, L. R.; KOWALSKI, K. P.; SOGAARD, E. G. Chemistry photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 216, p. 244–249, 2010.
- SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012.
- SNOOK, G. A.; KAO, P.; BEST, A. S. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 1, p. 1–12, 2011.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1503–1512, 1984.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2377–2385, 2000.
- TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225–241, 1991.
- TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**. v. 29, p. 1–5, 1971.
- WALSH, F C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion **Pure Appl. Chem.** v. 73, No. 12: 1819–37, 2001.
- WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Characterization and applications chemical functional materials. **Chemical Society Reviews** , v.45, p. 5925–5950, 2016.
- WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chemical Reviews.**, v. 104, n.10, p. 4245–4269, 2004.

WU, W.; HUANG, Z. H.; LIM, T. T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Applied Catalysis A: General**, v.480, p. 58–78, 2014.

XU, J.; WANG, M.; LIU, G.; LI, J.; WANG, X. The physical-chemical properties and electrocatalytic performance of iridium oxide in oxygen evolution. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 10223–10230, 2011.

XU, Y.; MING, H. electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017.

YE, F.; LI, J.; WANG, X.; WANG, T.; LI, S.; WEI, H.; LI, Q.; CHRISTENSEN, E. Electrocatalytic properties of Ti / Pt – IrO₂ anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p. 8049–8055, 2010.

YI, C.; ZOU, J.; YANG, H.; LENG, X. Recent advances in pseudocapacitor electrode materials: transition metal oxides and nitrides. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 28, n. 10, p. 1980–2001, 2018.

ZENG, R. et al. Cross-linked graphene / carbon nanotube networks with polydopamine ‘glue’ for flexible supercapacitors. **Composites Communications**, v.10, p.73–80, 2018.

ZHANG, J. J.; HU, J. M.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. IrO₂-SiO₂ Binary oxide films: geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 9, p. 5218–5226, 2011.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Confeccionar e caracterizar eletrodos de óxidos mistos do tipo malha suportados sobre tela de aço inoxidável. Os eletrodos contendo estanho, rutênio e irídio (EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$) foram preparados por decomposição térmica usando o método de impregnação pela solução precursora do tipo *dip-coating*. Estes eletrodos permeáveis a fluidos (APFs) foram obtidos visando sua aplicação no processo de degradação de efluente sintético. Adicionalmente, outro conjunto de eletrodos de mesma composição nominal foi preparado sobre placas de titânio via método de impregnação do tipo *drop-coating*, sendo estes designados como $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. Estes eletrodos foram utilizados nos estudos das propriedades supercapacitivas visando o armazenamento de energia em supercapacitores.

2.2 Objetivos específicos

(i) Avaliar o desempenho dos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ para a degradação do corante modelo, Cibacron LS-G, em diferentes condições experimentais utilizando-se água isenta de eletrólitos. Os estudos eletroquímicos foram conduzidos em uma célula de compartimento único munida de eletrólito polimérico sólido (membrana Nafion[®] 117 da DuPont) e de um contra eletrodo permeável a fluido constituído de tecido de carbono. Experimentos específicos foram realizados para a detecção da formação dos radicais hidroxila (OH^\bullet) fracamente adsorvidos, os quais são responsáveis pelo processo de degradação e, ou combustão de compostos orgânicos durante a eletrólise da água.

(ii) Elucidar os aspectos fundamentais inerentes ao processo de armazenamento de carga (propriedades supercapacitivas) na interface $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ /solução mediante realização de diversos estudos eletroquímicos envolvendo as técnicas de voltametria cíclica (CV), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

(iii) Em todos os casos os eletrodos de óxidos mistos foram caracterizados com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X (DRX).

CAPÍTULO 3 – CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS A BASE DE ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS

RESUMO

Filmes finos constituídos de óxidos mistos contendo Sn, Ru e Ir de composição nominal EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂ foram preparados por decomposição térmica (*dip-coating*) e suportados em malha fina de aço inoxidável, a fim de obter eletrodos permeáveis a fluidos (EPFs) para aplicações em reatores do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS). As propriedades superficiais, a análise de composição e as propriedades estruturais dos óxidos mistos foram avaliados utilizando-se as técnicas de MEV, EDS e DRX, respectivamente. O estudo de MEV revelou que os revestimentos de óxidos mistos exibiram uma morfologia superficial áspera contendo várias rachaduras/fissuras. Os dados de EDS revelaram uma discrepância entre as concentrações nominal e real dos diferentes elementos presentes na mistura ternária. Os espectros de DRX revelaram que os filmes finos de óxidos mistos apresentam boa cristalinidade além de propiciar na obtenção de uma solução sólida. O estudo com a técnica de voltametria cíclica (VC) realizado em solução ácida revelou um comportamento voltamétrico pseudo-capacitivo reversível para as transições redox superficiais no estado sólido (Ru^{III}/Ru^{IV} e Ir^{III}/Ir^{IV}). O estudo de caracterização superficial “*in situ*” fundamentado na técnica de VC, tendo como base os parâmetros intensivos adimensionais denominados de Porosidade Eletroquímica (ϕ) e Fator de Morfologia (φ), demonstrou que a substituição de Ru por Ir na mistura ternária ocasionou em variações na morfologia superficial dos eletrodos. Foi verificado uma correlação linear entre os parâmetros φ e ϕ para o presente sistema.

Palavras-chave: Porosidade eletroquímica; Fator de morfologia; Eletrodos de óxidos mistos do tipo malha; Propriedades superficiais dos óxidos.

CHAPTER 3 - MANUFACTURE AND CHARACTERIZATION OF FLUID PERMEABLE ELECTRODES COMPOSED OF MIXED METAL OXIDES

ABSTRACT

Mixed oxide-covered mesh electrodes containing Sn, Ru, and Ir with a nominal composition of $\text{MOME-Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ were prepared by thermal decomposition (dip-coating). The oxide films were supported on stainless-steel fine meshes to generate fluid-permeable electrodes for use in solid polymer electrolyte (SPE) reactors. The surface properties, compositions, and structural properties of the mixed oxides were assessed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD) techniques, respectively. The SEM study showed that the mixed oxide coatings had a rough superficial morphology with several cracks and/or fissures. The EDS data revealed a small discrepancy between the nominal and true concentrations of different elements in the ternary mixture. From the XRD spectra, it was evident that the mixed oxide thin films display good crystallinity and resulted in formation of a solid solution. Cyclic voltammetry (CV) in acidic solution revealed reversible pseudocapacitive voltammetric behaviour of solid-state surface redox transitions ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ and $\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}$). *In situ* surface characterisation of the mixed oxide thin films based on CV and consideration of the intensive dimensionless parameters electrochemical porosity (ϕ) and morphology factor (φ) demonstrated that substituting Ru with Ir in the ternary mixture caused variations in the surface morphology of the electrodes. A linear correlation was verified between the parameters φ and ϕ for the present system.

Keywords: Electrochemical porosity; Morphology factor; Mixed oxide-covered mesh electrodes; Surface properties of oxides.

3.1 INTRODUÇÃO

O aumento da poluição da água por compostos orgânicos recalcitrantes exige o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e menos agressivas ao meio ambiente. Neste sentido surgem como alternativa promissora para o tratamento de água os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs) que, mediante o uso de materiais eletródicos apropriados, permitem a geração “*in situ*” dos radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet - E^\circ = 2,80\text{V}$) os quais são bastante efetivos para o processo da combustão/degradação eletroquímica de diversos tipos de compostos orgânicos (COMNINELLIS, 1994).

Neste contexto, destaca-se o uso dos óxidos mistos metálicos (OMMs) contendo um ou mais metais de transição em sua composição e comumente suportados em uma base metálica como é o caso do titânio (TRASATTI, 2000). Os OMMs que apresentam uma boa condutividade elétrica podem ser aplicados em diversos tipos de processos eletródicos de interesse comercial. Isto se deve ao fato de que grandes variações (modulações) nas propriedades eletrocatalíticas destes materiais podem ser obtidas mediante mudanças na composição e, ou nas condições de preparo do eletrocatalisador (MAKGAE et al., 2005).

Os materiais eletródicos que apresentam melhor desempenho para o processo da combustão eletroquímica de poluentes orgânicos são baseados nos sistemas BDD (e.g., diamante dopado com boro), PbO_2 , Sb-SnO_2 , $(\text{Ru+Ir})\text{O}_2$, $(\text{Ta+Ir})\text{O}_x$, além de uma infinidade de outros tipos de OMMs (COMNINELLIS, 2010).

Os óxidos de rutênio (RuO_2) e irídio (IrO_2) possuem alta atividade catalítica para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), a qual ocorre paralelamente ao processo da combustão de poluentes em meio aquoso. Portanto, o uso destes óxidos puros é pouco efetivo para a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos. Devido a este fato, estes materiais são comumente utilizados na forma de OMMs, onde os demais elementos são adicionados na mistura de óxidos para propiciar o aumento do sobrepotencial para o processo da RDO, melhorando assim o desempenho do eletrocatalisador para a combustão de poluentes orgânicos.

Conforme relatado por Hutchings et al (1984) um eletrocatalisador ternário do tipo $(\text{Sn+Ru+Ir})\text{O}_2$ exibiu uma estabilidade química e mecânica superior à do eletrocatalisador binário $(\text{Ru+Ir})\text{O}_2$ durante a RDO sob intenso desprendimento de gás. Além disso, a inclusão do óxido de estanho (SnO_2) na mistura binária $(\text{Ru+Ir})\text{O}_2$ permite modular as propriedades eletrocatalíticas da mistura de óxidos de modo a elevar o sobrepotencial para a RDO, facilitando assim o processo da combustão eletroquímica de poluentes. De fato, alguns

autores (CHELLAMMAL et al., 2012; MAKGAE, KLINK, CROUCH 2008; COSTA et al., 2008) têm utilizado eletrodos constituídos da mistura ternária (Sn+Ru+Ir)O₂ para a degradação de poluentes orgânicos (DA SILVA et al., 2014).

Entretanto, ainda não há relatos na literatura do uso do sistema eletródico ternário (Sn+Ru+Ir)O₂ na fabricação de eletrodos permeáveis a fluidos (EPFs) visando à degradação eletroquímica de poluentes orgânicos em água isenta de eletrólitos mediante uso de reatores do tipo eletrólito polimérico sólido (SPE). Portanto, estes eletrodos serão confeccionados com a composição nominal EMOM- Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂ empregando-se a impregnação por *dip-coating* seguida da decomposição térmica (método do resfriamento lento). Após os estudos de caracterização (*ex situ* e *in situ*) os eletrodos serão aplicados na degradação de um poluente modelo (corante têxtil: cibacron LS-G).

3.2. METODOLOGIA

3.2.1 Fabricação dos eletrodos

Eletrodos de malha de óxidos mistos denominados EMOMs, foram preparados pelo método da decomposição térmica dos sais precursores ($T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$), seguida do método da taxa de resfriamento lento (RUFINO, DE FARIA; DA SILVA, 2011) tendo-se a composição nominal EMOM- Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂, com $0,1 \leq x \leq 0,5$, variando-se “x” em etapas de 10% mol. Um total de cinco eletrodos foram preparados em triplicata. Os suportes metálicos (AISI-304: $A_G = 4,0\text{ cm}^2$, $\varnothing = 0,125\text{ mm}$ e $\varepsilon = 0,075\text{ mm}$) fornecidos pela Mesh Co. (Brazil) foram previamente lixados de ambos os lados com lixa d’água n° 100 visando facilitar a aderência do filme de óxidos. Após esta etapa, os suportes foram desengordurados em isopropanol por 15 min a 24 °C e em seguida limpos em solução 50% v/v de ácido nítrico em ebulição por 15 min.

Soluções estoques de $0,2\text{ mol dm}^{-3}$ foram preparadas para cada um dos sais (SnCl₂ (VETEC), RuCl₃·xH₂O (SIGMA-ALDRICH), M.M. = 207,43 g mol⁻¹ e IrCl₃·xH₂O (SIGMA-ALDRICH), M.M. = 298,58 g mol⁻¹) empregando-se o isopropanol como solvente (LABSYNTH). Volumes apropriados das soluções estoques foram misturados para se obter as cinco soluções precursoras referentes às diferentes composições nominais. Em cada caso, o suporte metálico foi primeiramente imerso na solução precursora (método *dip-coating*) e o solvente evaporado num forno tipo mufla pré-aquecido a 150 °C. Este procedimento foi repetido diversas vezes até se obter a massa desejada do filme depositado de 2,6 mg cm⁻². Após isto, a etapa de calcinação final foi realizada a 450 °C durante 1 h. Após isto, foi

aplicada a etapa de resfriamento lento (RUFINO et al. 2011; SANTANA et al. 2004) que consistiu no desligamento do forno do tipo mufla sendo que os eletrodos só foram removidos do interior do forno após este alcançar o equilíbrio térmico com o ambiente laboratorial. O processo de resfriamento lento permite a fabricação de camadas de óxido compactas na ausência de rachaduras/fissuras profundas. Os eletrodos preparados no presente trabalho foram designados como EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$.

3.2.2 Procedimentos e equipamentos

3.2.2.1 Estudos de MEV e EDX

A morfologia superficial da camada de óxido foi examinada usando um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN modelo VEGA3 LMH (República Tcheca). A composição verdadeira da camada de óxido (porcentagens atômicas de Sn, Ru e Ir) foi determinada usando a técnica de espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS/EDX) usando um analisador EDX da Oxford Instruments acoplado ao microscópio. A correção ZAF para o efeito da matriz foi realizada com o software fornecido pela Oxford Instruments (Reino Unido).

3.2.2.2 Estudo de difração de raio-X

A estrutura cristalográfica da camada de óxido depositada sobre a tela de aço inoxidável foi determinada usando um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000 (Japão) usando radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$ - 40 kV e 30 mA) a uma taxa de varredura de $1,0 \text{ grau min}^{-1}$ cobrindo a escala 2θ de $10\text{--}80^\circ$. O software Crystallographica Search-Match (Versão 2.0) foi utilizado para analisar as amostras.

3.2.2.3 Estudos eletroquímicos

Os estudos de voltametria cíclica dos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ir}_x\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{O}_2$ foram realizados em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ utilizando um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT128N da AUTOLAB (Holanda). As curvas voltamétricas foram registradas em função da velocidade de varredura do potencial (v/mV s^{-1}) cobrindo-se o intervalo de potencial pseudo-capacitivo de $-0,4$ a $1,1 \text{ V/SCE}$ ($T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$).

No caso do uso da metodologia proposta por Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI 1990; ARDIZZONE, TRASATTI 1996; DE PAULI,

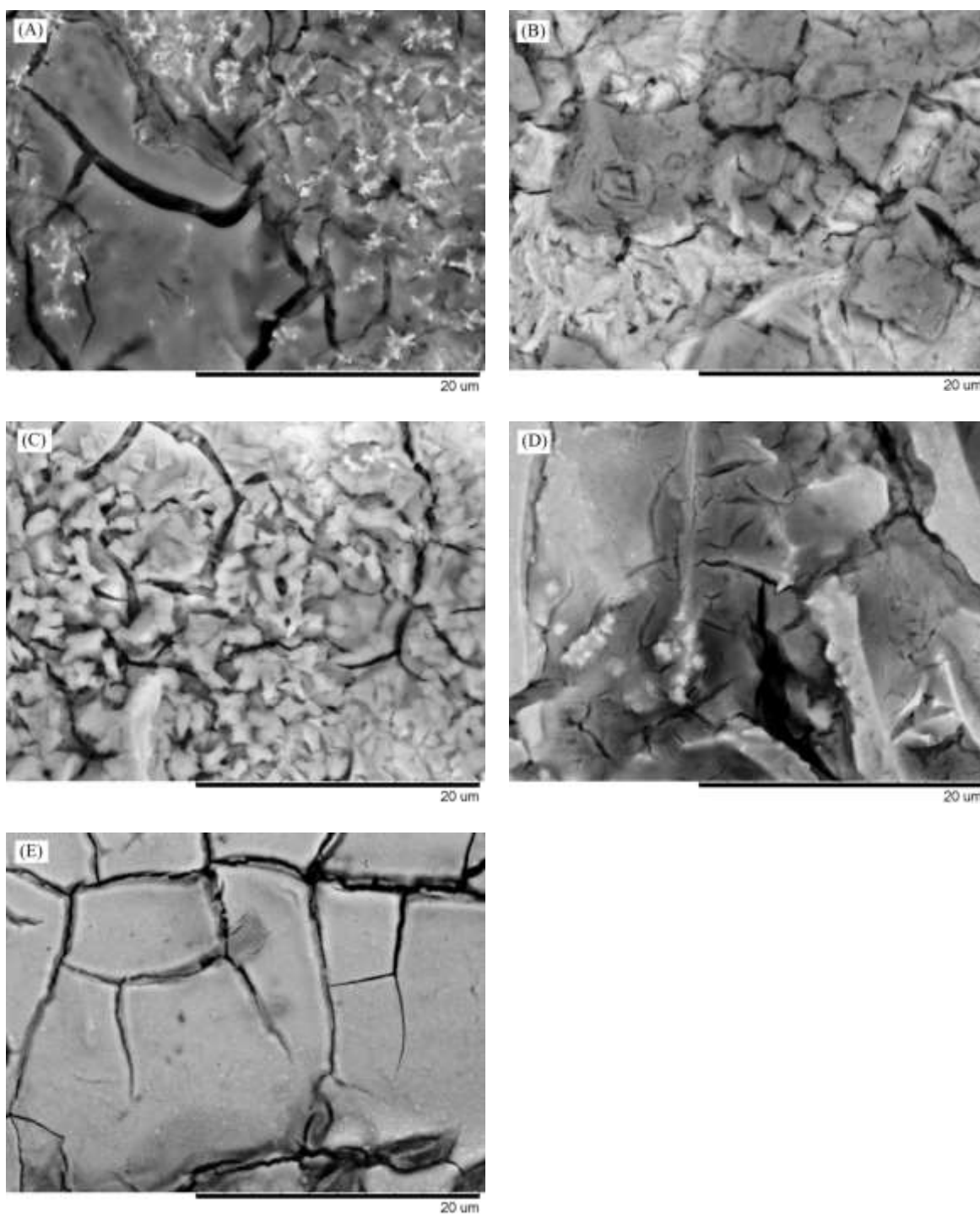
TRASATTI 1995), os valores da carga voltamétrica anódica pseudo-capacitiva (q_a^*) foram obtidos por integração gráfica dos voltamogramas registrados no intervalo de $-0,4$ a $1,1$ V/SCE com o auxílio do software GPES fornecido pela AUTOLAB. No caso do uso da metodologia proposta por Da Silva et al. (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001), foi efetuado a varredura do potencial no intervalo pseudo-capacitivo de $0,2$ a $0,3$ V/SCE, visando assim atender as premissas teóricas relatadas na referência (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001). Os valores experimentais das capacitâncias diferencial total e externa foram calculados a partir dos valores das correntes voltamétricas mensuradas em $0,28$ V/SCE (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001).

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Estudos de caracterização ‘*ex situ*’: MEV, EDX e DRX

As imagens de MEV (5000 X) das superfícies dos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ são apresentadas na Figura 3.1. Verifica-se para os diferentes eletrodos que a topografia superficial é de natureza rugosa, sendo caracterizada por elevada concentração superficial de rachaduras/fissuras. Pode-se verificar que há uma influência da composição dos eletrodos sobre a concentração superficial de defeitos. Em todos os casos verifica-se que há uma boa cobertura da tela de aço inoxidável pelo filme de óxidos.

Figura 3.1 Imagens de MEV dos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$, onde: (A) $x = 0,1$; (B) $x = 0,2$; (C) $x = 0,3$; (D) $x = 0,4$ e (E) $x = 0,5$.



Fonte: Próprio autor, 2016.

3.3.2 Estudos de caracterização ‘*ex situ*’: EDX

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores da composição nominal (teórica) referentes aos cinco eletrodos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$, bem como os respectivos valores da composição real mensurados com a técnica EDS. É oportuno mencionar que para cada composição de eletrodo apresentada na Tabela 3.1, a concentração dos elementos é o resultado da média dos valores obtidos para as diferentes regiões superficiais das amostras. A análise da Tabela 3.1 mostra que a concentração real do Sn é menor que a nominal, enquanto que as concentrações reais de Ir e Ru são superiores aos respectivos valores nominais. A diferença entre as concentrações nominal e real em eletrodos de óxidos mistos preparados por decomposição térmica pode ser atribuído a diversos fatores relacionado ao preparo do eletrodo, como é o caso da volatilização preferencial de um ou mais dos metais constituintes, bem como o uso de sais altamente higroscópicos para o preparo das soluções precursoras (COMNINELLIS; VERCESI, 1991; LASSALI; BOODTS; BULH, 2000; RUFINO; DE FARIA; DA SILVA, 2011).

Tabela 3.1 Valores das composições nominal (teórica) e real (EDS) dos eletrodos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ expressos em termos das percentagens atômicas (at.%) dos elementos constituintes.

Eletrodo	Composição Nominal			Composição Real		
	Mol% Sn	Mol% Ir	Mol% Ru	Mol% Sn	Mol% Ir	Mol% Ru
$x=0,1$	50	10	40	45	12	43
$x=0,2$	50	20	30	43	21	36
$x=0,3$	50	30	20	31	35	34
$x=0,4$	50	40	10	45	43	12
$x=0,5$	50	50	0	42	58	0

Fonte: Próprio autor, 2017.

Por questão de conveniência, apesar da discrepância verificada entre os valores nominais e reais das cinco composições de eletrodo, ocorre que estes serão representados doravante em termos dos respectivos valores nominais.

3.3.3 Estudos de caracterização ‘*ex situ*’: DRX

Na Figura 3.2 são apresentados os difratogramas de raio-X dos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. A análise do DRX revelou que os filmes dos óxidos mistos apresentam um bom grau de cristalinidade. De acordo com o banco de dados do “Joint Committee on Powder

Diffraction Standards (JCPDS)” os picos obtidos podem ser atribuídos ao SnO₂ na forma de cassiterita (PDF# 41-1445 estrutura tetragonal com $a = b = 4,7382 \text{ \AA}$ e $c = 3,1871 \text{ \AA}$, e grupo espacial P42/mnm), ao IrO₂ (PDF# 15-0870, estrutura tetragonal com $a = b = 4,4983 \text{ \AA}$ e $c = 3,1544 \text{ \AA}$, e grupo espacial P42/mnm) e ao RuO₂ (PDF# 21-1172, estrutura tetragonal com $a = b = 4,4902 \text{ \AA}$ e $c = 3,1052 \text{ \AA}$, e grupo espacial P42/mnm).

Os sinais nos difratogramas designados por “M” são referentes à presença da tela de aço de composição ASTM-304 (PDF# 33-0397, estrutura cúbica com $a = b = c = 3,5911 \text{ \AA}$, e grupo espacial Fm3m). A baixa intensidade relativa dos picos da tela de aço em relação aos dos óxidos mistos indica que houve uma cobertura efetiva da tela com os óxidos, conforme já evidenciado anteriormente com as imagens de MEV.

Os óxidos metálicos constituintes da mistura ternária designada por EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂ compartilham do mesmo sistema de simetria. Além disto, a posição dos picos na Figura 3.2 é indicativa da formação de uma solução sólida. De acordo com a regra de Hume-Rothery a formação de uma solução sólida a partir de uma mistura de óxidos depende da diferença do raio iônico dos elementos que não pode exceder a 15%. Os raios iônicos do Sn⁴⁺, Ir⁴⁺ e Ru⁴⁺ são 0,060; 0,0625 e 0,062 nm, respectivamente, o que permite, de fato, a formação de uma solução sólida (HUTCHINGS et al., 1984).

O tamanho médio dos cristalitos dos óxidos mistos foi calculado a partir dos dados de DRX com base na Equação de Debye-Scherrer (CULLITY, 1956) empregando-se a metodologia proposta por Abdullah e Khairurrijal (2008), tendo-se o pico referente ao plano cristalográfico hkl (1 0 1) utilizado como referência. Os dados obtidos neste estudo estão apresentados na Tabela 3.2.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{(\beta \cos \theta)}, \quad (3.1)$$

onde D_{hkl} (em nm) é o tamanho médio do cristalito na orientação hkl ; k é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (assumindo-se como sendo esférica, tem-se $k = 0,9$) (CULLITY 1956); λ é o comprimento de onda “monocromático” da radiação de raios-X emitida pelo alvo de cobre e que atinge a amostra ($= 0,15406 \text{ nm}$); β é a largura à meia-altura do pico (em rad) e θ é o ângulo de incidência que permite o fenômeno da difração (ângulo de Bragg). Os valores obtidos de $D_{(101)}$ estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Tamanho médio dos cristalitos referente ao plano cristalográfico (1 0 1) em função do teor de IrO₂ presente na mistura de óxidos ternária EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂.

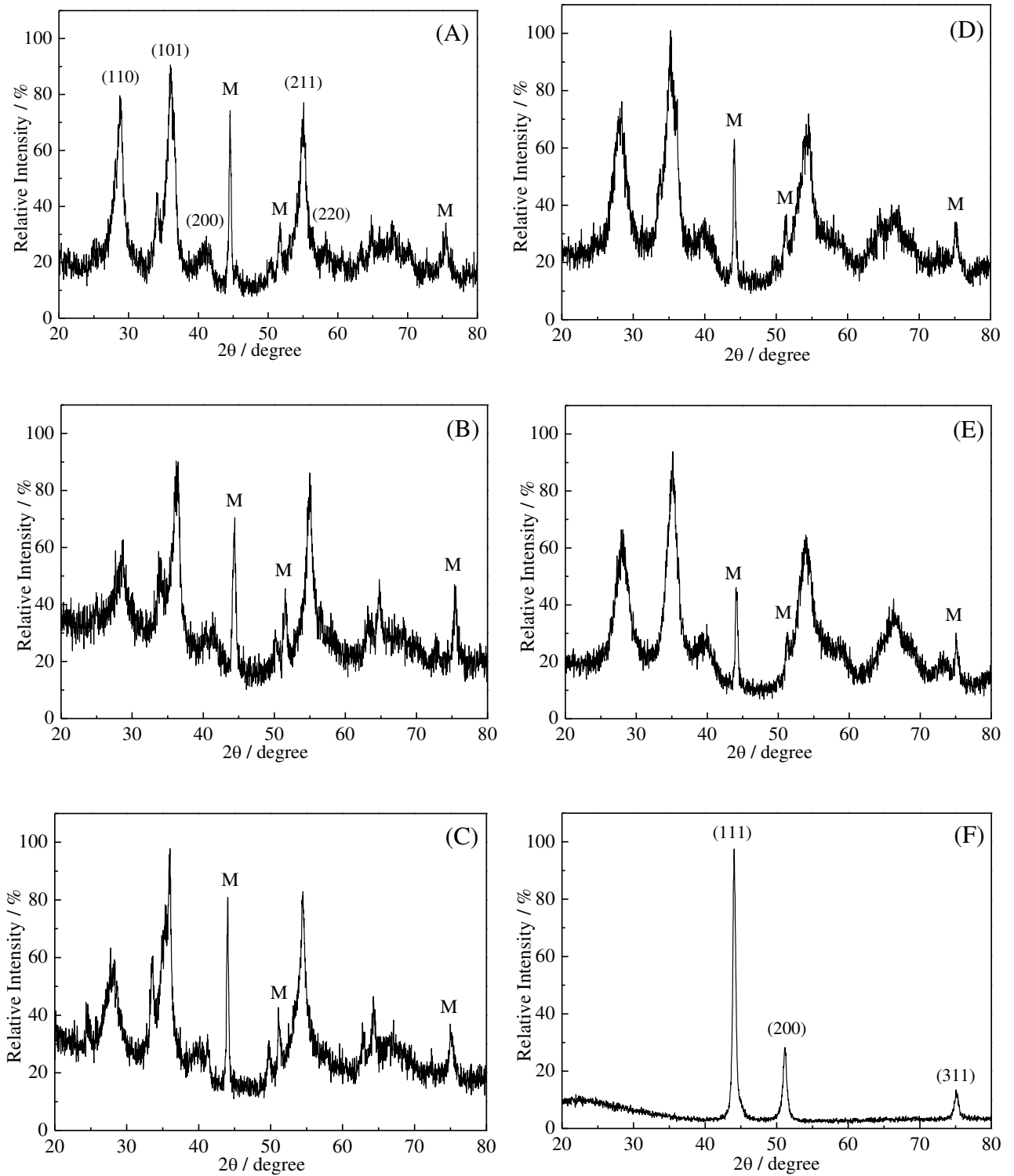
Eletrodo	$D_{(101)} / \text{nm}$
$x = 0,1$	15
$x = 0,2$	13
$x = 0,3$	9
$x = 0,4$	8
$x = 0,5$	12

Fonte: Próprio autor, 2017

A análise da Tabela 3.2 revela que o tamanho médio dos cristalitos variou entre 8 e 15 nm, sendo os menores valores verificados para as composições de óxidos contendo valores intermediários de Ir. Estes dados indicam que os eletrodos de composição intermediárias (e.g., $x = 0,3$ e $x = 0,4$) podem apresentar maiores valores da área eletroquimicamente ativa representada pelos valores da densidade de carga voltamétrica pseudocapacitiva e da capacitância diferencial.

Pode-se afirmar que o tamanho dos cristalitos é dependente da composição do eletrodo. Comportamento semelhante foi relatado na literatura (VAZQUEZ-GOMEZ et al., 2006) onde foram obtidos menores dos cristalitos para composições intermediárias.

Figura 3.2 Difratogramas de raios-X obtidos para os diferentes EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂. (A) $x = 0,1$; (B) $x = 0,2$; (C) $x = 0,3$; (D) $x = 0,4$; (E) $x = 0,5$; (F) substrato metálico de aço inoxidável.



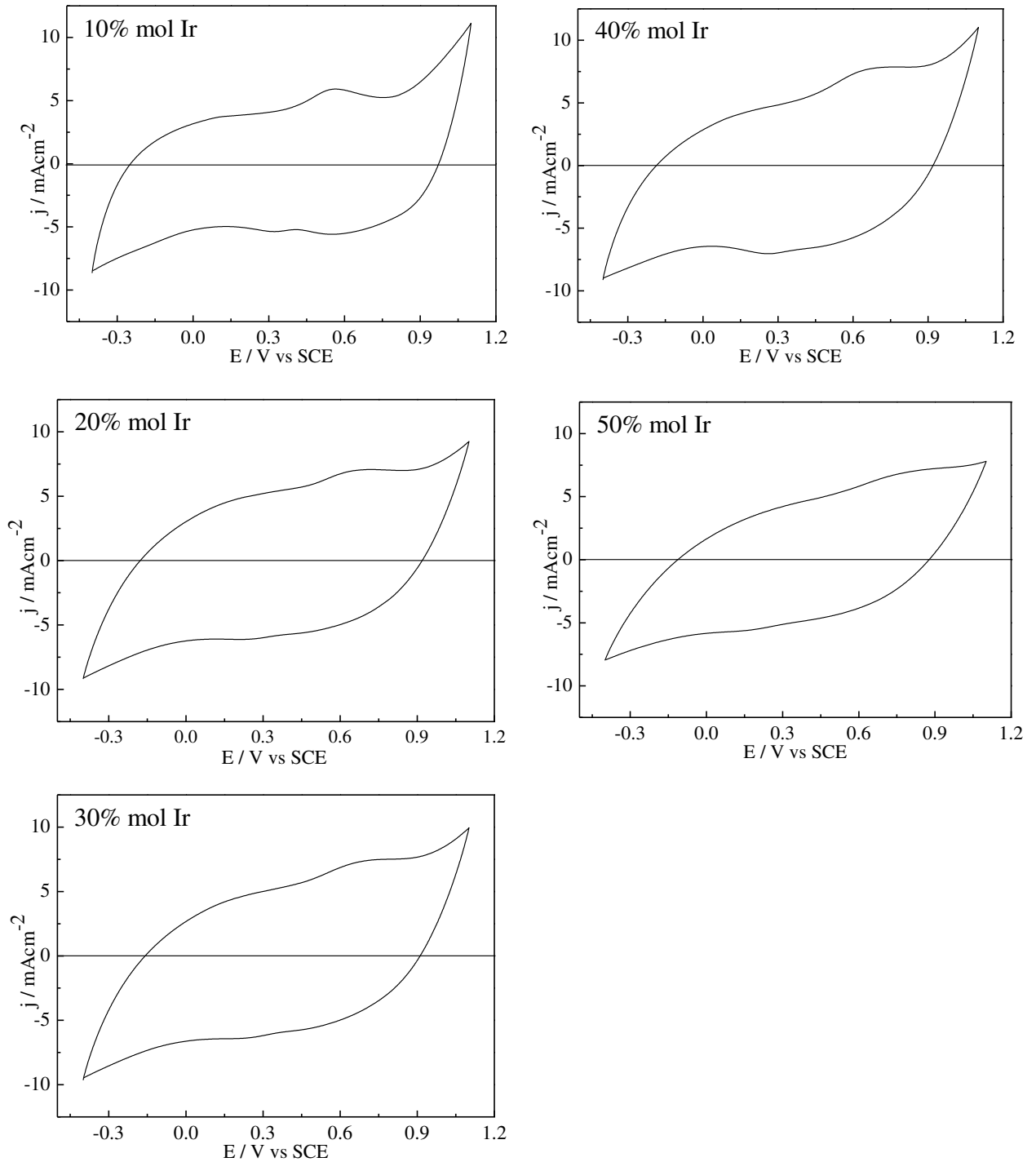
Fonte: Próprio autor, 2017.

3.3.4 Estudos eletroquímicos - Caracterização superficial “*in situ*” dos EMMOs

3.3.4.1 Voltametria cíclica

A caracterização “*in situ*” das superfícies dos óxidos mistos se deu por meio da técnica de voltametria cíclica nas seguintes condições: $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E = -0,4$ a $1,1 \text{ V/SCE}$ e $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 . A Figura 3.3 mostra o espectro eletroquímico dos diferentes eletrodos de óxidos no domínio pseudo-capacitivo onde se observa as transições redox superficiais no estado sólido (e.g., $\text{Ru}^{(\text{III})}/\text{Ru}^{(\text{IV})}$ e $\text{Ir}^{(\text{III})}/\text{Ir}^{(\text{IV})}$) em meio ácido (CHELLAMMAL et al., 2012; H. CHEN, TRASATTI, 1993; GALIZZIOLI, TANTARDINI, TRASATTI, 1974), as quais estão localizadas entre as reações de desprendimento de hidrogênio (RDH) e de oxigênio (RDO). Os perfis das curvas voltamétricas são ligeiramente distintos, demonstrando que a substituição do rutênio por irídio exerce certa influência sobre o comportamento pseudocapacitivo dos eletrodos. Foi verificado um deslocamento do pico localizado em $\approx 0,56 \text{ V}$ ($x = 0,1$) para o valor de $\approx 0,76 \text{ V}$ ($x = 0,5$). As pequenas mudanças observadas nos perfis voltamétricos da Figura 3.3 são condizentes com os valores do potencial em circuito aberto (PCA) que são ligeiramente distintos dos potenciais padrões previstos para os pares redox das espécies eletroquimicamente ativas na região pseudo-capacitiva (e.g., $E^0(\text{Ru}(\text{III})/\text{Ru}(\text{IV})) = 0,71 \text{ V/SCE}$ e $E^0(\text{Ir}(\text{III})/\text{Ir}(\text{IV})) = 0,93 \text{ V/SCE}$).

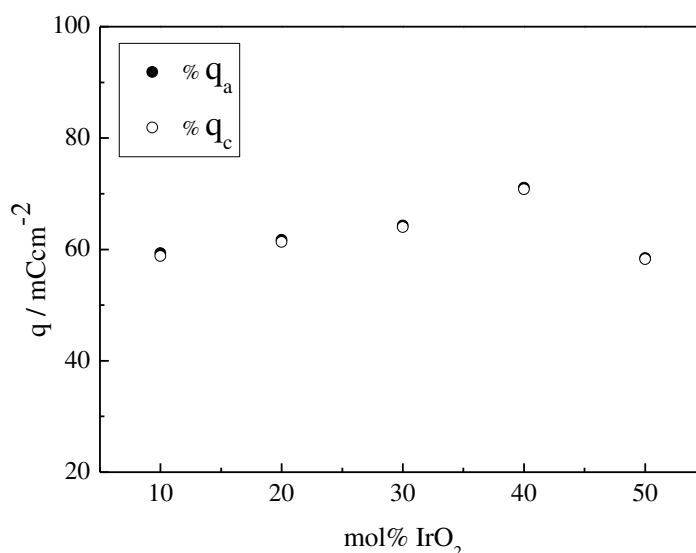
Figura 3.3 Voltamogramas cíclicos e os espectros eletroquímicos obtidos para os diferentes eletrodos no domínio de potencial pseudocapacitivo. Condições: EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂; H₂SO₄ 0,5 mol dm⁻³; T = 24 °C e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Próprio autor, 2017.

A Figura 3.4 mostra os valores das densidades aparentes de carga anódica (q_a^*) e catódica (q_c^*) em função do percentual de IrO_2 presente nos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ir}_x\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{O}_2$.

Figura 3.4 Dependência das densidades aparentes de carga anódica (q_a^*) e catódica (q_c^*) em função do percentual de IrO_2 presente nos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. Condições: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

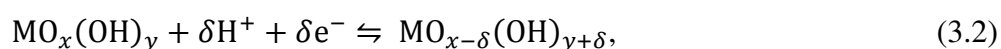


Fonte: Próprio autor, 2017.

Primeiramente, verifica-se na Figura 3.4 que os valores da densidade de carga voltamétrica sofreu ligeiro aumento passando por um máximo (e.g., 72 mC cm^{-2}) quando $[\text{IrO}_2] = 40 \text{ mol\%}$. De fato, tem sido relatado que eletrodos de óxidos mistos ternários apresentam um aumento de carga para composições intermediárias (ALVES et al., 1994; LASSALI et al., 1998; TRASATTI, 1991). Este comportamento pode ser atribuído à formação de cristalitos menores dos óxidos constituintes devido a diferenças de interação entre os diferentes tipos de óxidos durante o processo de sinterização (RIBEIRO, ANDRADE, 2006; ZHANG et al., 2011). Além disso, foi verificado que os valores da razão entre as densidades das cargas anódica e catódica é unitário ($q_a^*/q_c^* = 1$), sendo isto indicativo de comportamento reversível para as transições redox superficiais no estado sólido.

3.3.4.2 Aplicação do método de Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990) para caracterização *in situ* dos EMMOs.

Os estados de oxidação do rutênio e irídio mudam conforme a variação do potencial, sendo as transições redox superficiais no estado sólido acopladas à transferência de prótons entre a superfície do eletrodo e o eletrólito responsáveis pelo comportamento pseudocapacitivo dos eletrodos constituídos de óxidos condutores. Este tipo de processo pseudocapacitivo pode ser representado pela Equação (3.2) (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990):



onde $M = \text{Ru}$ ou Ir .

Se cada local da superfície submetido a oxidação (ou redução) é assumido como sendo um local (sítio) ativo para a reação anódica, então a densidade de carga voltamétrica pseudo-capacitiva (e.g., q_a^*) pode ser considerada como uma medida relativa da área superficial eletroquimicamente ativa (TRASATTI, 1984, 1991).

A dependência da densidade de carga voltamétrica pseudocapacitiva (q^*) com a velocidade de varredura do potencial (v) pode indicar a existência de regiões menos acessíveis às espécies constituintes do eletrólito, sendo estas denominadas de superfície interna (e.g., poros, fissuras, etc.). Estas regiões superficiais de mais difícil acesso podem ser progressivamente excluídas da resposta voltamétrica à medida que a velocidade de varredura do potencial é aumentada. Neste contexto, Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990) assumiram que a densidade de carga voltamétrica total (q_t^*) é dada por duas contribuições distintas:

$$q_t^* = q_i^* + q_e^*, \quad (3.3)$$

onde q_i^* e q_e^* são as densidades das cargas voltamétrica “interna” (“inner surface”) e “externa” (“outer surface”), respectivamente.

Assumindo-se condições de difusão linear semi-infinita para o transporte de prótons na interface eletrodo/solução, foi proposto por Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990) que a densidade da carga voltamétrica mensurada experimentalmente (q^*) pode variar com a velocidade de varredura do potencial (v) conforme as equações equações (3.4) e (3.5),:

$$q^*(v) = q_{\infty}^* + \text{const}(1/\sqrt{v}), \text{ onde } q_{\infty}^* \equiv q_e^* \quad (3.4)$$

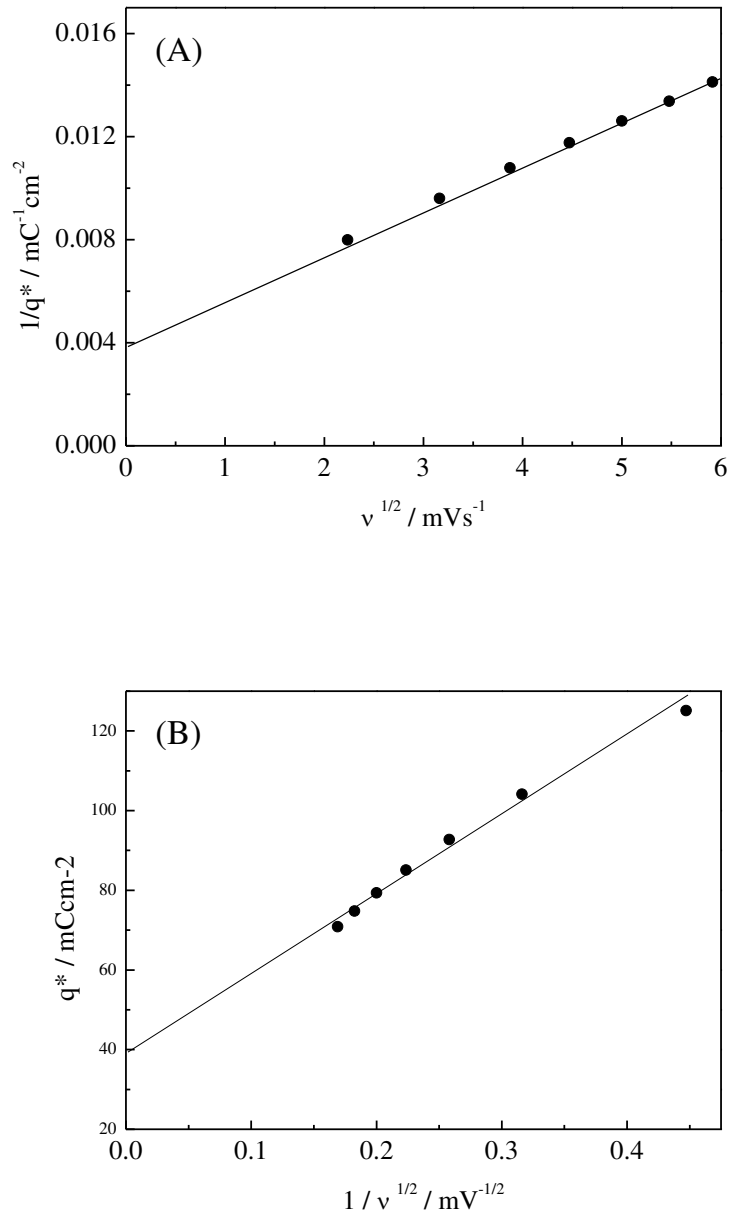
$$1/q^*(v) = 1/q_0^* + \text{const}'(\sqrt{v}), \text{ onde } q_0^* \equiv q_t^* \quad (3.5)$$

Dessa forma graficando-se q^* vs. $1/\sqrt{v}$ a densidade de carga voltamétrica externa (q_e^*) pode ser determinada extrapolando-se para infinito a velocidade de varredura ($v \rightarrow \infty$). Concordantemente, graficando-se $1/q^*$ vs. \sqrt{v} a densidade de carga voltamétrica total (q_t^*) pode ser obtida extrapolando-se para zero a velocidade de varredura ($v \rightarrow 0$). Assim, a partir dos valores de q_e^* e q_t^* obtidos pelo método gráfico pode-se então calcular o valor da densidade de carga voltamétrica interna (q_i^*) empregando-se a seguinte relação (DE PAULI, TRASATTI, 1995):

$$q_i^* = q_t^* - q_e^* \quad (3.6)$$

A Figura 3.5 ilustra o tratamento gráfico proposto por Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990; DE PAULI, TRASATTI, 1995), sendo os dados obtidos para o eletrodo contendo 40 mol% de IrO_2 . Gráficos semelhantes a estes foram obtidos para os demais eletrodos empregados neste estudo.

Figura 3.5 Tratamento gráfico proposto por Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990; SIRACUSANO ET AL., 2010): (A) $v \rightarrow 0$ e (B) $v \rightarrow \infty$. Condições: 40 mol% IrO₂; H₂SO₄ 0,5 mol dm⁻³; T = 24 °C.



Fonte: Próprio autor, 2017.

O parâmetro adimensional intensivo denominado “porosidade” ou “porosidade eletroquímica” (ϕ) foi definido como sendo a razão entre as cargas interna e total (DE PAULI, TRASATTI, 1995; SPINOLO, ARDIZZONE, TRASATTI, 1997).

$$\phi = \frac{q_i^*}{q_t^*} \quad (3.7)$$

Quanto maior o valor de (ϕ) maior será a contribuição das regiões de mais difícil acesso á carga total, ou seja, elevados valores de ϕ implicam que grande parte da área eletroquimicamente ativa do eletrodo está confinada nas regiões mais profundas dos defeitos superficiais (e.g., rachaduras, poros, etc.).

A Tabela 3.3 mostra a dependência das diferentes cargas voltamétricas e da porosidade eletroquímica com a composição dos eletrodos EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂. Conforme pode ser observado, tanto os valores da densidade de carga total q_t^* como os da porosidade eletroquímica (ϕ) são fortemente dependentes da composição do eletrodo. Verifica-se também que as maiores variações ocorreram na densidade de carga voltamétrica interna q_i^* , visto que os valores da densidade de carga voltamétrica externa q_e^* permaneceram praticamente inalterados. É interessante notar que as composições de eletrodo que apresentaram os maiores valores de q_t^* também apresentaram os menores valores de q_i^* . Os elevados valores de ϕ verificados para todos os eletrodos indicam que a área superficial eletroquimicamente ativa está principalmente confinada nas regiões de mais difícil acesso (*inner surface*) dos filmes de óxidos mistos.

Tabela 3.3 Densidades de carga total (q_t^*), externa (q_e^*) e interna (q_i^*) e a porosidade eletroquímica (ϕ) em função da composição dos eletrodos EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂.

Eletrodo	$q_t^*/\text{mC cm}^{-2}$	$q_e^*/\text{mC cm}^{-2}$	$q_i^*/\text{mC cm}^{-2}$	ϕ
I ($x = 0,1$)	146	36	110	0,75
II ($x = 0,2$)	235	36	199	0,85
III ($x = 0,3$)	298	34	263	0,88
IV ($x = 0,4$)	372	30	342	0,92
V ($x = 0,5$)	363	26	336	0,93

Fonte: Próprio autor, 2017.

É importante salientar que a caracterização voltamétrica conduzida com a presente metodologia proposta por Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990; (DE PAULI, TRASATTI, 1995; SPINOLO, ARDIZZONE, TRASATTI, 1997) permite uma caracterização única da superfície eletroquimicamente ativa de eletrodos de óxidos condutores, ou seja, é praticamente impossível que dois eletrodos distintos apresentem os mesmos valores para os parâmetros extensivo (varia diretamente com a massa do eletrodo) e intensivo (independente da massa do eletrodo) representados por q_t^* e ϕ , respectivamente.

Assim, estes dois parâmetros quando analisados em conjunto constituem uma espécie de “identidade eletroquímica” (“*fingerprint*”) para os eletrodos de óxidos condutores.

3.3.4.3 Aplicação do método de Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2001) para caracterização *in situ* dos EMMOs.

Do ponto de vista eletrostático, a densidade de corrente capacitiva total (capacitiva + pseudo-capacitiva) que flui na interface eletrodo/solução durante a varredura cíclica do potencial do eletrodo (E) pode ser representada pela seguinte Equação (3.8) (DA SILVA et al., 2001):

$$j_c = C_d v \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta E}{RC_d v}\right) \right], \quad (3.8)$$

onde j_c é a densidade de corrente capacitiva total, C_d é a capacitância diferencial total da interface eletrodo/solução, v é a velocidade de varredura do potencial, R é a soma de todas as resistências ôhmicas presentes no sistema (e.g., solução, filme e poros) e $\Delta E (= E(t) - E^*)$, sendo E^* o potencial no início da varredura ($t = 0$ e $j_c = 0$).

Conforme demonstrado anteriormente por Da Silva et al. (2001), verifica-se a partir da Eq. 3.8 para um dado valor de v que somente quando $E(t) \gg E^*$ que a seguinte relação linear é obtida:

$$j_c = C_d v \quad (3.9)$$

Do ponto de vista experimental a condição $E(t) \gg E^*$ para que a Eq. 3.9 possa ser aplicada pode ser alcançada empregando-se valores de j_c referentes a um valor de E localizado próximo ao potencial de retorno da varredura do potencial.

Portanto, a partir da variação experimental de $j_c(E)$ com v pode-se efetuar o cálculo do valor experimental de C_d conforme a seguinte definição:

$$C_d = \left(\frac{\partial j_c}{\partial v} \right)_E \quad (3.10)$$

Normalmente, verifica-se para eletrodos rugoso/porosos que o gráfico $j_c(E)$ vs. v é constituído por duas regiões lineares distribuídas nos domínios das baixas e elevadas velocidades de varredura do potencial (DA SILVA et al., 2001; DA SILVA et al., 2004;

FERNANDES, SILVA, BOODTS, DE FARIA, 2006; MALPASS, NEVES, MOTHEO, 2006; MERRILL, DOUGHERTY, 2008; PEREIRA et al, FIGUEIREDO, PONCE-DE-LEÓN, BERTAZZOLI, 2016; RUFINO et al, 2010; SANTANA, FARIA, BOODTS, 2005). Portanto, contrariamente ao comportamento exibido por um capacitor clássico de placas planas paralelas, onde somente um valor de capacitância é observado, o comportamento voltamétrico exibido por eletrodos rugosos/porosos indica que o carregamento da interface eletrodo/solução durante a polarização pode ser constituído por dois valores de capacitância, ou seja, dois capacitores associados em paralelo. Este fato experimental pode ser compreendido do ponto de vista eletrostático considerando-se que para uma superfície não plana irregular, onde o campo elétrico superficial é não uniforme, que para um curto intervalo de potencial (e.g., 100–200 mV) a ciclagem do potencial em frequências mais elevadas (e.g., elevados valores de ν) ocasiona numa exclusão gradativa da resposta eletroquímica das regiões de mais difícil acesso do eletrodo rugoso/poroso devido a uma menor taxa de penetração da perturbação oscilante (E) nestas regiões.

Fazendo-se uma analogia com os trabalhos de Trasatti et al. (DE PAULI, TRASATTI, 1995; DA SILVA et al., 2001) e de Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2004) propuseram para eletrodos apresentando uma morfologia superficial rugosa/porosa que a densidade de corrente capacitiva total ($j_{c,t}$) é composta por com contribuições referentes às regiões superficiais de mais difícil (*inner surface*) e mais fácil (*outer surface*) acessos, obtendo-se então a seguinte relação (DA SILVA et al., 2004):

$$j_{c,t} = j_{c,i} + j_{c,e}, \quad (3.11)$$

onde $j_{c,i}$ e $j_{c,e}$ são as densidades de corrente distribuídas nas regiões internas e externas do eletrodo, respectivamente.

Assim, aplicando-se na Eq. 3.11 a definição representada pela Eq. 3.10 obtêm-se as seguintes capacitâncias interfaciais (DA SILVA et al., 2004):

$$C_T = C_I + C_E, \quad (3.12)$$

onde C_T , C_I e C_E são as capacitâncias diferencial total, interna e externa, respectivamente.

Inspirado no conceito de “porosidade eletroquímica” proposto por Trasatti et al. (DE PAULI, TRASATTI, 1995; SPINOLO, ARDIZZONE, TRASATTI, 1997), Da Silva et

al. (DA SILVA et al., 2001) definiram o “Fator de Morfologia (φ)” como sendo um parâmetro intensivo capaz de descrever a contribuição das regiões de mais difícil acesso da superfície rugosa/porosa para a resposta voltamétrica do sistema eletródico:

$$\varphi = \frac{C_I}{C_T} \quad (3.13)$$

É oportuno mencionar que embora haja semelhanças aparentes entre as metodologias propostas por Trasatti et al. (DA SILVA et al., 2001; DE PAULI, TRASATTI, 1995; SPINOLO, ARDIZZONE, TRASATTI, 1997) e por Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2004), que no caso da primeira metodologia esta é fundamentado na existência de um processo difusional dos prótons na interface eletrodo/solução, enquanto que no caso da segunda metodologia esta é fundamentada em conceitos puramente eletrostáticos, sendo neste caso a interface eletrodo/solução representada pela combinação em série entre um pseudocapacitor e um resistor equivalente (DA SILVA et al., 2004).

Conforme mencionado anteriormente (DA SILVA et al., 2004; FERNANDES et al., 2006; RUFINO et al., 2010), o Fator de Morfologia (φ) é um parâmetro muito importante para a caracterização “*in situ*” de eletrodos rugosos/porosos. Isto deve-se ao fato que vários valores de φ podem estar associados a uma mesmo valor de C_T ($= C_I + C_E$) devido às diferentes possibilidades de distribuição superficial das irregularidades morfológicas dos eletrodos. No entanto, para uma dada combinação do par C_T e φ é muito pouco provável que se obtenha os mesmos valores para estes parâmetros para dois ou mais eletrodos distintos. Assim, pode-se inferir que eletrodos distintos só possuirão a mesma “identidade eletroquímica” (“electrochemical fingerprint”) caso os respectivos valores do par C_T e φ sejam os mesmos para os diferentes eletrodos.

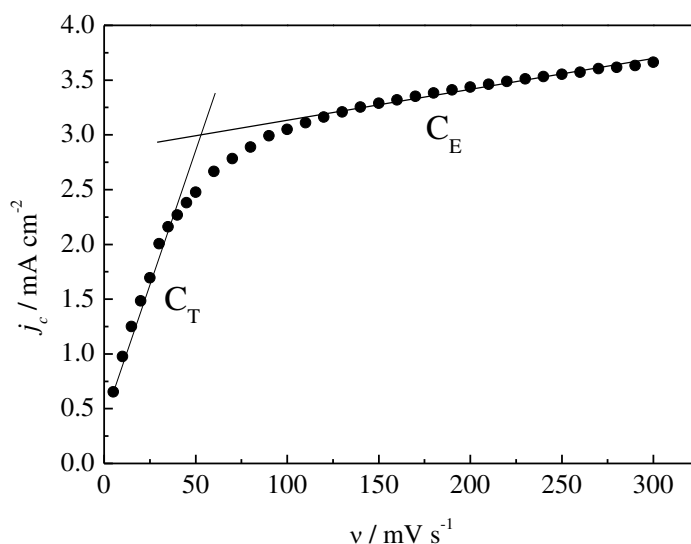
Conforme recomendado por Da Silva et al. (2004), a obtenção dos voltamogramas pseudocapacitivos visando a determinação das capacitâncias diferencial total e externa devem ser obtidos para um curto intervalo de potencial (e.g., $\Delta E = 100$ mV) de modo a maximizar a influência da velocidade de varredura sobre a corrente pseudocapacitiva obtida para eletrodos rugosos/porosos.

A Figura 3.6 mostra um gráfico representativo da dependência da corrente pseudocapacitiva mensurada em $E = 0,29$ V/SCE com a velocidade de varredura (v) obtida para os eletrodos do tipo EMOM-Sn_{0,5}Ir_xRu_(0,5-x)O₂. Este tipo de comportamento observado na Figura 3.6, onde se verifica a presença de dois coeficientes lineares bem definidos

distribuídos nos domínios das baixas e elevadas velocidades de varredura, já foi observado por diferentes autores para diferentes tipos de materiais de eletrodo (MERRILL, DOUGHERTY, 2008; PANIĆ et al., 2005; PEREIRA et al., 2016; SANTANA et al., 2005).

Os valores das pseudocapacitâncias total (C_T) e externa (C_E) foram obtidos a partir dos dados apresentados na Figura 3.6 empregando-se os coeficientes angulares observados nos domínios das baixas e elevadas velocidades de varredura, respectivamente. Os valores da pseudocapacitância interna (C_I) e do fator de morfologia (ϕ) foram calculados empregando-se as equações (3.12) e (3.13), respectivamente.

Figura 3.6 Dependência da corrente pseudo-capacitiva (j_c) mensurada em $E = 0,29$ V/SCE com a velocidade de varredura (v). Condições: EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$, com $x = 0,1$; $\Delta E = 0,20-0,30$ V/SCE; H_2SO_4 $0,5$ mol dm^{-3} ; $T = 24$ °C.



Fonte: Próprio autor, 2017.

Os valores dos parâmetros superficiais extensivos (C_T , C_I e C_E) e intensivo (ϕ) obtidos para os diferentes eletrodos estão reunidos na Tabela 3.4. Verifica-se com base nestes dados que o aumento da concentração de IrO_2 aumenta o Fator de Morfologia, indicando que a substituição de RuO_2 pelo IrO_2 na mistura ternária contribui para o aumento na concentração superficial dos sítios ativos localizados nas regiões de mais difícil acesso dos filmes de óxidos (*inner surface*). Também é possível observar a influência da concentração de IrO_2 nas capacitâncias diferencial total C_T , interna C_I e externa C_E .

Verifica-se que o aumento da concentração de IrO_2 na mistura de óxidos ternária influencia bastante na extensão da área superficial eletroquimicamente ativa total representada por C_T , sendo o valor máximo para este parâmetro obtido para o eletrodo contendo 40 mol%

IrO₂. Além disso, verifica-se nos dados da Tabela 3.4 que enquanto não há uma variação sistemática nos valores de C_T com a composição dos eletrodos, que a substituição gradativa de Ru por Ir na mistura ternária resulta num aumento sistemática nos valores de C_I e numa diminuição também sistemático nos valores de C_E . No que tange o Fator de Morfologia, o maior valor de ϕ foi obtido para o eletrodo contendo 50 mol% de IrO₂. De modo geral, os elevados valores de ϕ obtidos para os diferentes eletrodos do tipo EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂ indicam que a maior parte da área superficial eletroquimicamente ativa está localizada nas regiões de mais difícil acesso dos filmes de óxidos (*inner surface*).

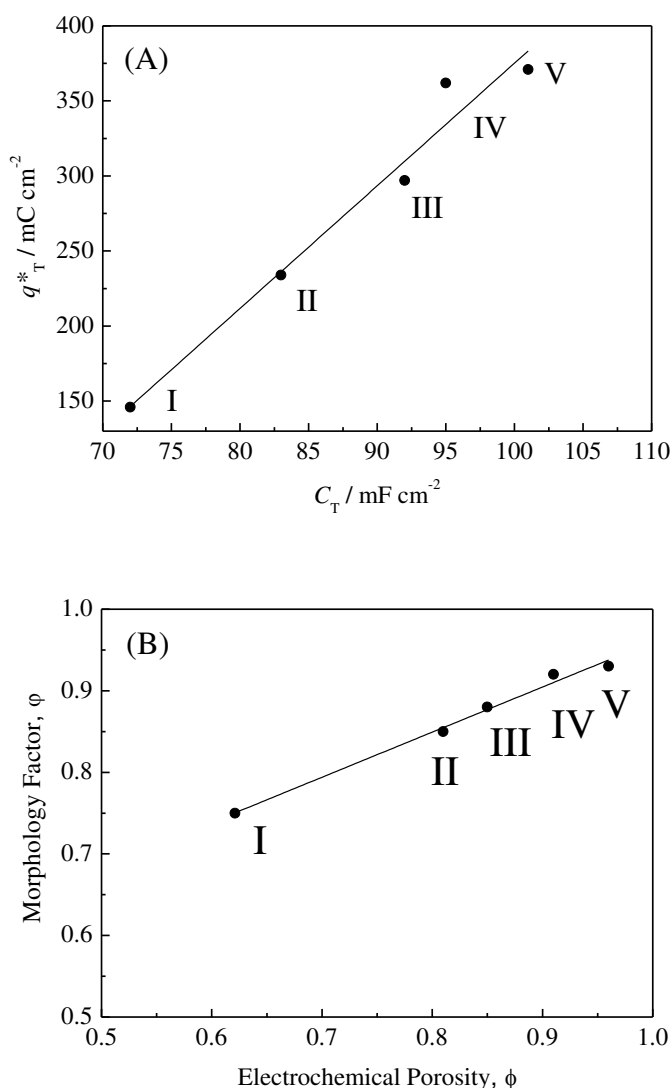
Tabela 3.4 Parâmetros superficiais extensivos (C_T , C_I e C_E) e intensivo (ϕ) em função da composição dos eletrodos do tipo EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂.

Eletrodo	$C_T/\text{mF cm}^{-2}$	$C_E/\text{mF cm}^{-2}$	$C_I/\text{mF cm}^{-2}$	ϕ
I ($x = 0,1$)	72	27	44	0,62
II ($x = 0,2$)	83	16	67	0,81
III ($x = 0,3$)	92	13	78	0,85
IV ($x = 0,4$)	101	8	93	0,92
V ($x = 0,5$)	95	4	92	0,96

Fonte: Próprio autor, 2017.

A Figura 3.7 mostra as correlações entre os parâmetros superficiais extensivos (C_T e q_t^* - Figura 3.7A) e intensivos (ϕ e ϕ - Figura 3.7B). Conforme pode ser constatado há uma boa correlação linear em ambos os casos revelando, pelo menos para os eletrodos empregados no presente estudo, uma boa concordância entre as diferentes metodologias propostas por Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990) e por Da Silva et al. (DA SILVA et al., 2001).

Figura 3.7 Correlação linear entre os diferentes parâmetros superficiais extensivos (C_T e q_t^* - Figura 3.7A) e intensivos (φ e ϕ - Figura 3.7B) obtidos para os eletrodos do tipo EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂.



Fonte: Próprio autor, 2017.

De modo geral, os dados apresentados na Figura 3.7 sugerem que tanto C_T quanto q_t^* pode ser utilizado no presente caso como uma medida de extensão da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de óxidos ternários. Adicionalmente, tanto φ como ϕ pode ser utilizado como parâmetro intensivo para caracterizar a superfície rugosa/porosa dos eletrodos de óxidos. A analogia entre os parâmetros φ e ϕ foi também recentemente verificada por Wu et al. (2014) e por Rashkova et al. (2007).

O uso das diferentes metodologias de caracterização de eletrodos discutidas no presente trabalho fundamentas na técnica de voltametria cíclica é de grande importância para estudos de eletrodos sólidos. Isto deve-se ao fato que enquanto q_t^* ou C_T fornecem uma

medida relativa da extensão da área total eletroquimicamente ativa, tem-se que ϕ e φ fornecem o percentual das áreas mais internas do eletrodo, as quais podem contribuir menos ou mesmo serem inativadas pelo processo de aprisionamento de bolhas durante reações eletródicas que envolvem o desprendimento de gases, como é o caso da RDO. Adicionalmente, eletrodos apresentando elevados valores de ϕ ou φ são, pelo menos em princípio, mais propensos ao desgaste mecânico ocasionado pelo intenso desprendimento de gases devido estes possuírem uma estrutura mais frágil (menos compacta) quando comparado a eletrodos de estrutura mais compacta.

Com base na discussão acima, diversos autores tem utilizado a metodologia de Trasatti et al. (ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990) para a caracterização de diversos tipos de eletrodos de óxidos (AUDICHON, 2017; BERENGUER, QUIJADA, MORALLÓN, 2009; CHEN et al., 2010; PÉTRISSANS et al., 2012; ZHANG et al., 2011). Já no que tange a metodologia de Da Silva et al. (2004), verifica-se que vários autores têm empregado-a para caracterizar diferentes tipos de materiais eletródicos, sendo a maioria destes constituídos de óxidos metálicos condutores (MALPASS, NEVES, MOTHEO, 2006; PALMAS et al., 2007; PANIĆ et al., 2005; SANTANA, DE FARIA, BOODTS, 2004; SANTANA, FARIA, BOODTS, 2005; SUN, XU, 2015). Santana et al. (2005) empregaram esta metodologia (DA SILVA et al., 2004) para a caracterização “*in situ*” de eletrodos rugosos constituídos de diamante dopado com boro (DDB).

3.4. CONCLUSÕES

Óxidos mistos ternários contendo os elementos Sn, Ir e Ru foram suportados sobre micro tela de aço inoxidável mediante uso do método de preparo por decomposição térmica (*dip-coating* e resfriamento lento) e tiveram sua composição nominal designada de EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. Estudos de MEV revelaram que as camadas de óxido apresentam morfologia superficial do tipo rugosa contendo uma grande quantidade de rachaduras/fissuras. A análise de DRX indicou a formação de uma solução sólida para as misturas de óxidos ternária contendo diferentes concentrações de IrO_2 . A análise das curvas voltamétricas no domínio de potencial pseudo-capacitivo revelou a presença de transições redox superficiais reversíveis no estado sólido para os diferentes eletrodos.

O estudo da caracterização superficial “*in situ*” dos eletrodos de óxidos empregando-se a metodologia proposta por Trasatti et al. revelou que tanto os valores da carga total (q_t^*) como os da porosidade eletroquímica (ϕ) são fortemente dependentes da

substituição do rutênio pelo irídio na mistura de óxidos ternária. Concordantemente, a aplicação da metodologia de caracterização de eletrodos sólidos proposta por Da Silva et al. revelou que a substituição do rutênio pelo irídio na mistura de óxidos ternária provocou um aumento nos valores da área superficial representada pela capacitância diferencial total (C_T) e no Fator de Morfologia (φ).

Foi observada uma forte correlação linear entre os parâmetros superficiais extensivos (C_T e q_t^*) e intensivos (φ e ϕ) propostos nas diferentes metodologias. Estes resultados indicam que a extensão da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de óxidos pode ser representada tanto por C_T quanto por q_t^* . Concordantemente, ambos os parâmetros intensivos φ e ϕ podem ser utilizados para caracterizar a morfologia superficial dos eletrodos de óxidos mistos.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL. Derivation of Scherrer relation using an approach in basic physics course. **Journal Nanosains & Nanoteknologi**, v. 1, p. 28–32, 2008.
- ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1585–1589, 1994.
- ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, p. 173–251, 1996.
- ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, 35, n. 1, p. 263–267, 1990.
- AUDICHON, T.; GUENOT, B.; BARANTON, S.; CRETIN, M.; LAMY, C.; COUTANCEAU, C. Preparation and characterization of supported Ru_xIr_(1-x)O₂ nano-oxides using a modified polyol synthesis assisted by microwave activation for energy storage applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 493–502, 2017.
- BERENGUER, R.; QUIJADA, C.; MORALLÓN, E. Electrochemical characterization of SnO₂ electrodes doped with Ru and Pt. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 22, p. 5230–5238, 2009.
- CHELLAMMAL, S.; KALAISELVI, P.; GANAPATHY, P.; SUBRAMANIAN, G. Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO₂–IrO₂–SnO₂–TiO₂ coated on Ti anode. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1690–S1699, 2012.
- CHEN Y.; HONG, L.; XUE H.; WANG, L. SUM, X.; LI, J. Preparation and characterization of TiO₂-NTs/SnO₂-Sb electrodes by electrodeposition. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 648, n.2, p. 119–127, 2010.
- CHEN, H.; TRASATTI, S. Cathodic behaviour of IrO₂ electrodes in alkaline solution part I: electrochemical surface characterization. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, n. 6, p. 559–566, 1993.
- COMNINELLIS, C.H. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.
- COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment**. 1. ed. Springer Verlag, New York, 2010.
- COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Problems in DSA® coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 136–42, 1991.
- COSTA, R. C.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. **Journal of hazardous materials**, v. 153, p. 616–627, 2008.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1956.
- DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Determination of the morphology factor of oxide layers. **Electrochimica Acta**, v.47, n. 3, p. 395-403, 2001.

DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. Oxygen evolution at $\text{RuO}_{2(x)} + \text{CO}_3\text{O}_{4(1-x)}$ electrodes from acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 9, p. 1369–1375, 2001.

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of $\text{Ti}/(\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$ electrodes, prepared using controlled cooling rate, for ozone production. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3977–3988, 2004.

DA SILVA, L.M.; GONÇALVES, I. C.; TELES, J. J. S.; FRANCO, D. V. Application of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO_2 for the electrochemical oxidation of cibacron marine FG using an SPE filter-press reactor. **Electrochimica Acta**, v.146, p. 714–732, 2014.

DE PAULI, C. P.; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.396, p. 161–168, 1995.

FERNANDES, K. C.; DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of the $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Ru}+\text{Ce})\text{O}_2$ -system for the oxygen evolution reaction in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 14, p. 2809–2818, 2006.

GALIZZIOLI, D.; TANTARDINI, F.; TRASATTI, S. Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. behaviour in acid solutions of inert electrolytes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 4, n. 1, p. 57–67, 1974.

HUTCHINGS, R., MÜLLER, K.; KÖTZ, R.; STUCKI, S. A structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 9, n. 12, p. 3987–3994, 1984.

LASSALI, T. A. F. et al. Structural, morphological and surface properties as a function of composition of $\text{Ru} + \text{Ti} + \text{Pt}$ mixed-oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, 43, n. 97, p.2515–2525, 1998.

MAKGAE, M. E.; KLINK, M. J.; CROUCH, A. M. Performance of sol-gel titanium mixed metal oxide electrodes for electro-catalytic oxidation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3–4, p. 659–666, 2008.

MAKGAE, M. E.; THERON, C. C.; PRZYBYLOWICZ, W. J.; CROUCH, A. M. Preparation and surface characterization of $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ thin films as electrode material for the oxidation of phenol. **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, n. 2–3, p. 559–564, 2005.

MALPASS, G. R. P.; NEVES, R.S.; MOTHEO, A. J. A comparative study of commercial and laboratory-made $\text{Ti}/\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ DSA electrodes: “*In situ*” and “*ex situ*” surface characterisation and organic oxidation activity. **Electrochimica Acta** 52, n. 3, p. 936–944, 2006.

MERRILL, M. D; DOUGHERTY, R. C. Metal oxide catalysts for the evolution of O_2 from H_2O . **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 10, p. 655–666, 2008.

PALMAS, S.; FERRARA, F.; VACCA, A.; MASCIA, M.; POLCARO, A. M. Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline médium. **Electrochimica Acta**, v. 53 , n.2, p. 400-406, 2007.

PANIĆ V.; DEKANSKI A.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V. B.; MILONJIĆ, S.; NIKOLIĆ, B. On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 579, n. 1, p. 67–76, 2005.

PEREIRA, J. F.; FIGUEIREDO, R. S.; PONCE-DE-LEÓN, C.; BERTAZZOLI, R. Platinum-free lead dioxide electrode for electrooxidation of organic compounds. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 1167–1173, 2016.

PÉTRISSANS, X.; GIAUME, D.; BÉTARD, A.; BARBOUX, P. Solution synthesis of nanometric layered cobalt oxides for electrochemical applications. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 306–312, 2012.

RASHKOVA, V.; KITOVA, S.; VITANOV, T. Electrocatalytic behavior of thin Co-Te-O films in oxygen evolution and reduction reactions. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 3794–3803, 2007.

RIBEIRO, J.; ANDRADE, A. R. Investigation of the electrical properties, charging process, and passivation of RuO₂-Ta₂O₅ oxide films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 592, n. 2, p. 153–162, 2006.

RUFINO, E. C. G., DE FARIA, L. A., DA SILVA, L. M. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 200–205, 2011.

RUFINO, E. C. G.; SANTANA, M. H. P.; FARIA, L. A.; DA SILVA, L. M. Influence of lead dioxide electrodes morphology on kinetics and current efficiency of oxygen-ozone evolution reactions. **Chemical Papers**, v. 64, n. 6, p. 749–757, 2010.

SANTANA, M. H. P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical characterisation and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 10, p. 2017–2027, 2005.

SANTANA, M. H. P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Investigation of the properties of Ti/[IrO₂-Nb₂O₅] electrodes for simultaneous oxygen evolution and electrochemical ozone production, EOP. **Electrochimica Acta**, v. 49, n.12, p. 1925–1935, 2004.

SPINOLO, G.; ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Surface characterization of Co₃O₄ electrodes prepared by the sol-gel method. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 423, p. 49–57, 1997.

SUN, S.; XU, Z. J. Composition dependence of methanol oxidation activity in nickel–cobalt hydroxides and oxides: an optimization toward highly active electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 56–66, 2015.

TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. **Electrochimica Acta**, v. 29, n.11, p. 1503–1512, 1984.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2377–2385, 2000.

TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225–241, 1991.

VAZQUEZ-GOMEZ, L.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. Preparation and characterization of

RuO₂-IrO₂-SnO₂ ternary mixtures for advanced electrochemical technology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1–2, p. 34–40, 2006.

WU, W.; HUANG, Z.H.; LIM, T.T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 58–78, 2014.

ZHANG, J. J.; HU, J. M.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. IrO₂-SiO₂ Binary oxide films: geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 9, p. 5218–5226, 2011.

APÊNDICE – Artigo publicado em periódico

Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 1755 – 1773, doi: 10.20964/2017.03.34

International Journal of
**ELECTROCHEMICAL
SCIENCE**
www.electrochemsci.org

Inner and Outer Surface Areas, Electrochemical Porosity, and Morphology Factor of Mixed Oxide-Covered Mesh Electrodes with a Nominal Composition of MOME-Sn_{0.5}Ir_xRu_(0.5-x)O₂

José J.S. Teles, Emanuel R. Faria, Débora V. Franco, Leonardo M. Da Silva*

Departamento de Química, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Rodovia MGT 367, km 583, 5000, Alto da Jacuba, 39.100-000 Diamantina, MG, Brazil.

*E-mail: lsilvamorais@hotmail.com

Received: 6 November 2016 / Accepted: 9 January 2017 / Published: 12 February 2017

Mixed oxide-covered mesh electrodes containing Sn, Ru, and Ir with a nominal composition of Sn_{0.5}Ir_xRu_(0.5-x)O₂ were prepared by thermal decomposition. The oxide films were supported on stainless-steel fine meshes to generate fluid-permeable electrodes for use in solid polymer electrolyte (SPE) reactors. The surface properties, compositions, and structural properties of the mixed oxides were assessed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD) techniques, respectively. The SEM study showed that the mixed oxide coatings had a rough superficial morphology with several cracks and/or fissures. The EDS data revealed a small discrepancy between the nominal and true concentrations of different elements in the ternary mixture, which was attributed to the stock solutions containing precursor salts. From the XRD spectra, it was evident that the mixed oxide thin films display good crystallinity and resulted in formation of a solid solution. Cyclic voltammetry (CV) in acidic solution revealed reversible pseudocapacitive voltammetric behaviour of solid-state surface redox transitions (Ru^{III}/Ru^{IV} and Ir^{III}/Ir^{IV}). In situ surface characterisation of the mixed oxide thin films based on CV and consideration of the intensive dimensionless parameters electrochemical porosity (ϕ) and morphology factor (φ) demonstrated that substituting Ru with Ir in the ternary mixture caused variations in the surface morphology of the electrodes. A linear correlation was verified between the parameters φ and ϕ .

Keywords: Electrochemical porosity; Morphology factor; Mixed oxide-covered mesh electrodes; Inner and outer surface areas.

1. INTRODUCTION

Increase in water pollution caused by recalcitrant organic compounds released in the environment demands the development of alternative advanced treatment technologies. A promising alternative to water treatment is available based on the electrochemical advanced oxidation processes

CAPÍTULO 4 – DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CIBACRON MARINHO LS-G UTILIZANDO ELETRODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS A BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS CONTENDO Sn, Ru e Ir, NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS.

RESUMO

A degradação eletroquímica do Cibacron LS-G (corante modelo) em água isenta de eletrólitos foi realizada utilizando eletrodos de malha constituídos de óxidos mistos designados por EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂ com $0,1 \leq x \leq 0,5$, na condição de batelada usando uma célula do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS). As diferentes composições dos EMOMs foram aplicadas no processo de degradação em função da concentração inicial de corante (IDC) e da densidade de corrente aparente (j). A composição do eletrodo não exerceu influência na degradação do Cibacron LS-G. Além disso, a reação de captura de radicais livres do tipo (\cdot OH) empregando-se o reagente *N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) revelou que os EMOMs apresentam um desempenho semelhante para a geração de radicais hidroxilas durante a eletrólise da água conduzida na ausência de um eletrólito líquido convencional. A energia eléctrica por ordem (E_{EO}) aumentou com o aumento de corrente, mas não foi influenciada pela IDC. Levando-se em conta as semelhanças no desempenho dos diferentes eletrodos e o custo dos materiais, concluiu-se a melhor composição para degradação eletroquímica de Cibacron LS-G em ausência total de um eletrólito líquido foi a do eletrodo EMOM-Sn_{0,5}Ru_{0,4}Ir_{0,1}O₂.

Palavras-chave: Água isenta de eletrólitos; Eletrodos de malha cobertos com óxido mistos; Degradação eletroquímica do Cibacron LS-G; Óxidos misto de Sn, Ru e Ir.

CHAPTER 4 - ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF MARINE CIBACRON LS-G USING FLUID PERMEABLE ELECTRODES COMPOSED OF MIXED METAL OXIDES CONTAINING Sn, Ru and Ir, IN THE ABSENCE OF LIQUID ELECTROLYTES

ABSTRACT

The electrochemical degradation of Cibacron LS-G in electrolyte-free water was carried out with mixed oxide-covered mesh electrodes denoted as MMOs- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{0,4}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$, with $0.1 \leq x \leq 0.5$, in batch mode using a solid polymer electrolyte (SPE) cell. For the different MMO compositions, their properties were investigated as a function of the initial dye concentration (IDC) and the current density (j). The composition of the electrode did not influence the degradation of Cibacron LS-G. In addition, the free radical ($\bullet\text{OH}$) capture with the *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline (RNO) revealed that MMOs show similar performance for the generation of hydroxyl radicals during electrolysis of the electrolyte-free water. The electrical energy per order (E_{EO}) increased with the applied current, but was not influenced by the IDC. Taking into account the similarities in the performance of the different electrodes and the cost of the materials, it was concluded that the best composition for electrochemical degradation of Cibacron LS-G in total absence of a liquid electrolyte was the MOME- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{0,4}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$ electrode.

Keywords: Electrolyte-free water; Mixed oxide-covered mesh electrodes; Electrochemical degradation of Cibacron LS-G; Mixed oxides of Sn, Ru and Ir.

4.1 INTRODUÇÃO

A reação de desprendimento de oxigênio (RDO) tem sido uma das reações mais estudadas no campo da eletroquímica, pois esta reação secundária é a principal causa de perda de energia em processos como o refinamento de metais, conversão/estocagem de energia e na combustão eletroquímica de compostos orgânicos (EFTEKHARI, 2017; TAMURA, IWAKURA, 1982; TRASATTI, 1984). A RDO ocorre em várias etapas, as quais ocorrem com uma elevada energia de ativação, causando assim uma elevada irreversibilidade do processo com grande dissipação de calor (efeito Joule) (TAHIR et al., 2017). Devido a estas peculiaridades, em vários estudos buscam-se materiais de eletrodo que exibam alto sobrepotencial para a RDO de modo a aumentar a eficiência de corrente para outros processos anódicos concorrentes em fase aquosa, como é o caso da combustão eletroquímica de poluentes orgânicos recalitrantes (GONÇALVES et al., 2014).

Dentre os materiais utilizados destacam-se os óxidos metálicos mistos (OMMs) geralmente depositados sobre o titânio (ARDIZZONE et al., 2009; TRASATTI, 2000; WU, HUANG, LIM, 2014). Estes óxidos, de acordo com os seus valores de sobrepotencial para a RDO, podem ser classificados em ânodos ativos e inertes. Os ânodos ativos são aqueles que apresentam baixos sobrepotenciais para a RDO, como o IrO_2 e RuO_2 . Já os ânodos inertes incluem aqueles materiais que apresentam altos sobrepotenciais para a RDO, como PbO_2 , SnO_2 e DDB (COMNINELLIS 2010; PANIZZA, CERISOLA 2009). Em óxidos mistos, o óxido ativo atua como eletrocatalisador enquanto o óxido inerte modula as propriedades eletroquímicas da mistura, proporcionando alta atividade catalítica e maior vida útil (PATEL et al., 2013).

De acordo com a literatura, o IrO_2 e RuO_2 possuem aplicações práticas nos processos de combustão eletroquímica (DI BLASI et al., 2009; COMNINELLIS, 1994; KLAMKLANG et al., 2012; SIRÉS, BRILLAS 2012). O ânodo de IrO_2 exibe elevada resistência à corrosão e apenas uma ligeira inferioridade na atividade eletrocatalítica quando comparado ao RuO_2 (ALVES et al., 1994). Assim o uso destes óxidos reduz a diferença de potencial operacional da célula e conseqüentemente o consumo de energia elétrica. Por outro lado, nos estudos envolvendo a degradação de poluentes orgânicos é necessário obter um alto sobrepotencial para a RDO (reação parasítica). Isto pode ser obtido, por exemplo, adicionando-se estanho (SnO_2) aos óxidos mistos (YE et al., 2010).

O SnO_2 é um semicondutor de tipo n. Este material geralmente é dopado com antimônio (Sb) para reduzir o intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*) e aumentar sua condutividade (KÖTZ, STUCKI, CARCER, 1991;

YANG et al., 2012). O SnO_2 pode atuar como uma base de Brønsted e aceitar prótons quando misturado ao IrO_2 devido às diferenças nas propriedades ácido-base intrínscas. Isto implica que a adição de SnO_2 pode efetivamente remover espécies adsorvidas e aumentar a taxa de utilização do elemento ativo (YANG et al., 2012).

Os catalizadores ternários contendo IrO_2 , RuO_2 e SnO_2 geralmente têm o titânio como substrato (COMNINELLIS, VERCESI, 1991; HUTCHINGS et al., 1984; KÖTZ, STUCKI, 1986; KÖTZ, STUCKI, CARCER, 1991). O Ti apresenta excelentes propriedades mecânicas e morfológicas, além do fato que qualquer falha na cobertura do óxido não interfere na atividade catalítica do ânodo devido a rápida passivação (TiO_2) da região afetada do eletrocatalisador que bloqueia localmente o transporte de elétrons (ALVES, SILVA, BOODTS, 1998; GONÇALVES et al., 2014; OUATTARA et al., 2003). Devido às potencialidades deste eletrocatalisador de óxido ternário, serão efetuados estudos neste trabalho visando avaliar o desempenho para a degradação de um corante industrial utilizado na indústria têxtil.

O crescimento da população e o aumento da produção de corantes sintéticos faz com que a indústria têxtil seja uma das atividades que mais consomem água e contaminam o meio ambiente (KOSITZI et al., 2007; KUNZ, PERALTA-ZAMORA, 2002). Isto se deve ao fato que pequenas quantidades de corantes são facilmente detectadas, trazendo alteração na cor e na transparência da água, diminuindo a penetração da luz do sol e interferindo na fotossíntese dos organismos aquáticos (NATARAJAN, BAJAJ, TAYADE, 2017). Os corantes azo são o maior grupo dentre os corantes sintéticos, formados principalmente pelo grupo azo ($\text{R-N} = \text{N-RO}$), onde R representa o grupo aril. A sua cor é devida a deslocalização dos elétrons π ao longo da molécula (BABU, PARANDE, KUMAR; 2011).

A ruptura da ligação azo produz aminas tóxicas nos efluentes, agravando a poluição ambiental (JIA et al., 2016; JOSHI, BANSAL, PURWAR, 2004). Além disso, tem sido relatado que os azo compostos e seus subprodutos podem ser carcinogênicos ou mutagênicos (CHEQUER, et al., 2015).

Várias tecnologias tem sido propostas para a despoluição das águas contaminadas com corantes têxteis, tais como: a) métodos biológicos como a digestão aeróbica e anaeróbica; b) métodos físicos, como a adsorção e separação por membrana; c) métodos químicos tais como ozonólise, oxidação e redução química, e d) métodos eletroquímicos baseados na geração 'in situ' de radicais hidroxilas (OH^\bullet) (BRILLAS, MARTÍNEZ-HUITLE 2015; JOSHI, BANSAL, PURWAR 2004; SALAZAR-GASTÉLUM et al., 2013).

Os métodos eletroquímicos também conhecidos como processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs), tem se mostrado promissores devido sua eficácia para a degradação dos diferentes corantes. Além disso, a compatibilidade ambiental é a principal vantagem, pois o principal reagente do processo, o elétron, é um reagente limpo (BRILLAS, MARTÍNEZ-HUITLE 2015; PANIZZA, CERISOLA, 2009).

Recentemente, Moreira et al. (2016) revisaram o uso dos POAEs para o tratamento de águas residuárias oriundas de efluentes reais e sintéticos. Verificou-se que embora seja relatado um grande número de trabalhos relacionados com a oxidação eletroquímica para a remediação de efluentes sintéticos, tipicamente contaminadas artificialmente com corantes, que existem poucas aplicações em larga escala dos POAEs envolvendo sistemas reais. De modo geral, constata-se que células eletroquímicas menos onerosas e mais eficientes devem ser desenvolvidas para difundir a aplicação dos POAEs em escala industrial.

Nesse sentido, o uso de reatores do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS), que permite a combustão eletroquímica de compostos na ausência de eletrólitos dissolvidos, surge como uma alternativa, pois torna o processo mais versátil e barato, devido à redução das quedas ôhmicas e à facilidade de remoção dos produtos gerados (DA SILVA et al., 2010).

Uma revisão da literatura revelou que não há relatos prévios da degradação eletroquímica de poluentes orgânicos em água isenta de eletrólitos usando-se reatores do tipo EPS baseados no sistema ternário EMOM-(Sn+Ru+Ir)O₂. A fabricação e caracterização de óxidos mistos ternários contendo Sn, Ir e Ru suportados em um substrato de malha fina de aço inoxidável denominados EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂ usando o método de decomposição térmica foi relatado recentemente pelo autor da presente Tese (TELES, 2017).

Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar a combustão eletroquímica do corante Cibacron Marinho LS-G (CAS 161935-19-9) utilizando-se um reator do tipo EPS de único compartimento munido de ânodos constituídos de EMOM- Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂ e de cátodo constituído de tecido de carbono com trama do tipo sarja. É oportuno mencionar que o corante industrial utilizado neste estudo é um típico azo corante aniônico usado para tingir tecidos de algodão, lã e materiais de seda (MUTHURAMAN, ALI 2012).

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Preparação dos ânodos para a célula SPE

Eletrodos de malha constituídos de óxidos mistos (EMOMs) contendo estanho, irídio e rutênio, designados como $\text{EMOM-Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$, com $0,1 \leq x \leq 0,5$, foram preparados de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.2.1, ou seja, utilizou-se o método da decomposição térmica seguido de resfriamento lento para obtenção de filmes de óxidos bastante aderentes à superfície da tela de aço inoxidável para que haja a formação de um estrutura tridimensional no contato EMOM/EPs, permitindo assim que os reagentes e os produtos sejam adequadamente transportados através do conjunto eletrodo-membrana (MEA).

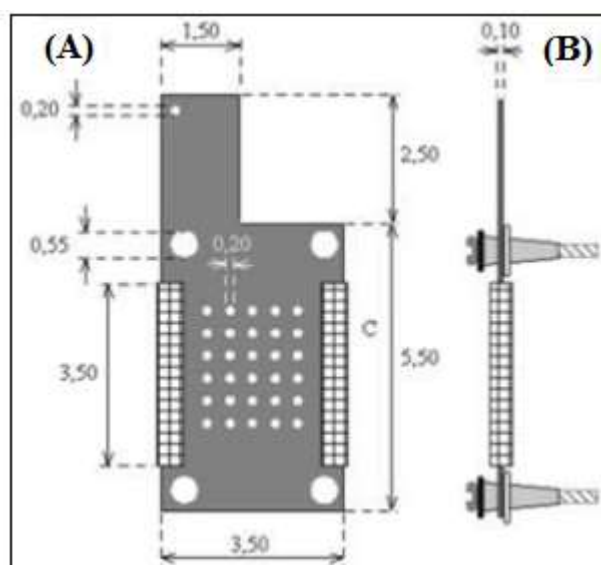
4.2.2 Preparação do cátodo

Um tecido de carbono com trama tipo sarja (CCS200, fornecido pela Maxepoxi Industrial e Comercial Ltda., Brasil) com área geométrica, $A_G = 4,0 \text{ cm}$ e dimensões $2,0 \text{ cm} \times 2,0 \text{ cm}$ e $\varepsilon = 0,34 \text{ mm}$, foi usado como cátodo. Este foi inicialmente limpo em isopropanol P.A. (Isofor) sob agitação por 30 min, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$, e em seguida tratado com solução 50% v/v de ácido nítrico em ebulição por 5 min, com posterior enxágue com água desionizada.

4.2.3 Confeção do conjunto eletrodo-membrana (MEA)

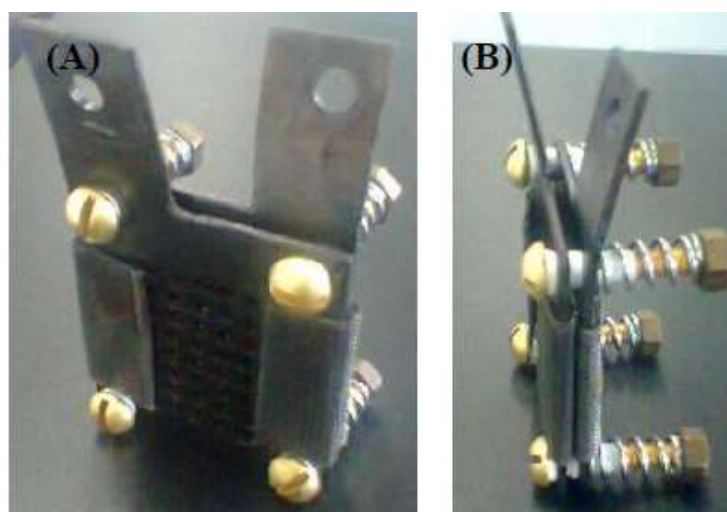
Nos estudos de degradação foi empregado um conjunto eletrodo-membrana (“Membrane Electrode Assembly” - MEA) que foi confeccionado utilizando-se coletores de corrente catódica e anódica constituídos por placas de aço inoxidável ASTM 316 perfuradas. O cátodo e o ânodo foram feitos com microtela de aço ASTM 316 e separados como se fosse um sanduíche pelo EPs (Nafion[®] 117 da Dupont, Brasil). O pré-tratamento da membrana Nafion consistiu na sua imersão em ácido nítrico 50% (v/v) (Neon, Brasil) em ebulição por 30 min. Em seguida ocorreu o tratamento com água desionizada em ebulição por 1 h para promover a hidratação da membrana. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram o MEA utilizado no presente estudo.

Figura 4.1 Vista frontal (A) e lateral (B) do MEA. Dimensões em cm.



Fonte: Costa, Da Silva, 2012.

Figura 4.2 Vista frontal (A) e lateral (B) do MEA utilizado no estudo de degradação eletroquímica do corante com os EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$.



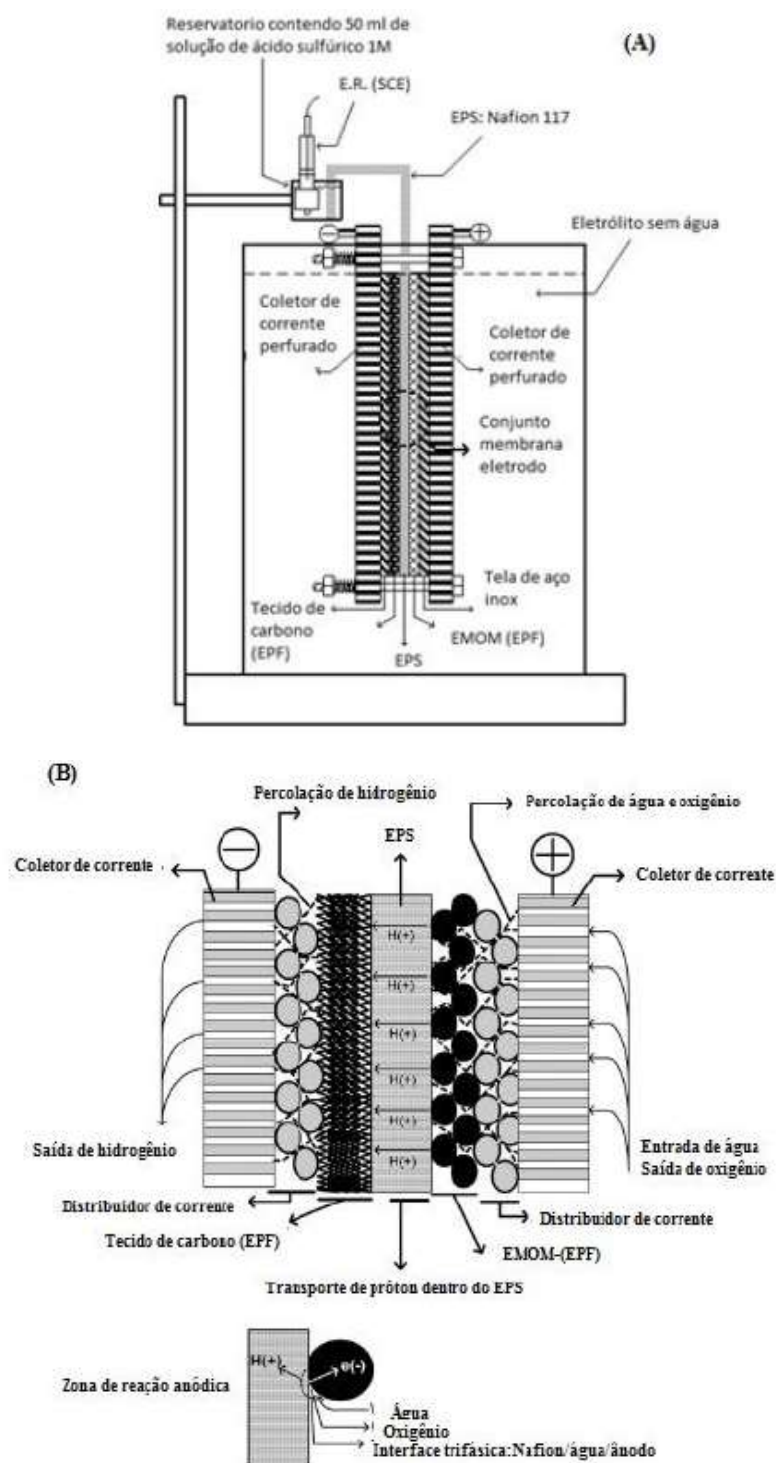
Fonte: Próprio autor, 2017.

4.2.4 Reator eletroquímico

A Figura 4.3 mostra a configuração do reator eletroquímico de único compartimento do tipo EPS utilizado neste estudo, bem como o esquema dos diferentes

elementos que compõem o conjunto eletrodo-membrana (MEA) e os processos elementares que ocorrem nas zonas de reação anódica.

Figura 4.3 Reator eletroquímico. (A) Reator do tipo EPS usando ânodos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ imersos em água isenta de eletrólito e (B) destaque da reação na zona anódica (região do triplo contato EPS/ H_2O /ânodo).



4.2.5 Detecção da formação de radicais hidroxilas fracamente adsorvidos (OH[•](ads.))

A geração de radicais hidroxila “*in situ*” durante a eletrólise da água foi investigada quantitativamente pelo método da captura com *N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) mediante estudo da reação de descoloração (RNO_(amarelo) + [•]OH → spin-aduto_(incolor)) (ARAÚJO et al., 2017; COMNINELLIS, 1994; GRIMM et al., 2000). O RNO é um bom candidato para a identificação da formação de radicais hidroxila devido a sua reação seletiva, estabilidade eletroquímica e boa taxa de descoloração (JAYATHILAKA, PATHIRAJA, BANDARA, 2015). A eletrólise de uma solução $2,0 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³ de RNO (CAS 138-89-6) em solução de Na₂SO₄ $1,0 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ foi realizada numa célula de compartimento único. A monitoração da descoloração foi realizada por medições da absorbância em 440 nm (TRUMBORE 1965) usando um espectrofotômetro da VARIAN Cary modelo 50 na condição de escuro (ausência de luz).

4.2.6 Degradação eletroquímica do cibacron em água isenta de eletrólitos dissolvidos

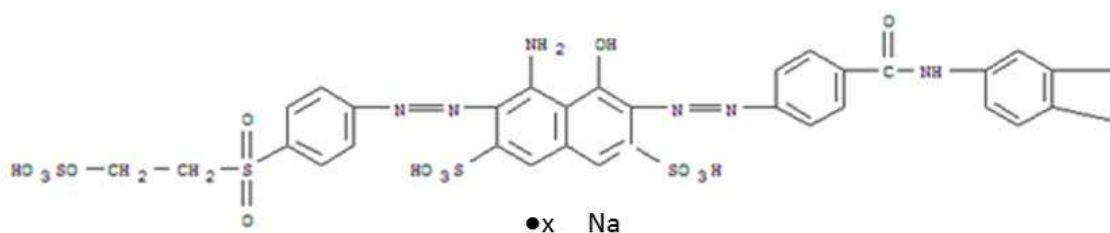
4.2.6.1 Soluções e técnicas de caracterização das amostras submetidas ao processo de degradação eletroquímica

Soluções de concentração inicial de 30, 50 e 70 mg dm⁻³ do corante cibacron LS-G (C.I. *reactive blue* 269) fornecido Ciba especialidade química, Switzerland, (CAS: 161935-19-9; C₄₉H₄₁N₁₁O₃₀S₉×Na; M.M. = 1575,49 g mol⁻¹) foram empregadas nos diversos experimentos. A água ultra pura utilizada para a preparação das soluções foi obtida usando um sistema de ultrapurificação modelo MS 2000 da Gehaka (Brasil) que apresentou uma resistividade de 18,2 MΩ cm a 25°C.

Os valores iniciais do pH e da condutividade das diferentes soluções foram $6,26 \pm 0,20$ e $152,6 \pm 5$ μS m⁻¹, respectivamente. O reator EPS foi operado no modo galvanostático aplicando diferentes correntes: 40, 200 e 400 mA. Levando-se em conta que a área geométrica da superfície dos eletrodos de malha coberta com óxido misto era de 4,0 cm², tem-se que os valores da densidade de corrente aparente foram de 10, 50 e 100 mA cm⁻², respectivamente. A eletrólise da solução de corante foi realizada em condição de semi-batelada ($V = 100$ cm³) sob agitação magnética. Foi empregada uma fonte de corrente/tensão modelo DC PS-4000 (3A/30V) da ICEL (Brasil). A temperatura no interior do reator EPS foi de 24 ± 1 °C.

A Figura 4.4 mostra a estrutura molecular do corante industrial Cibacron Marinho LS-G usado na presente tese.

Figura 4.4 Estrutura molecular do Cibacron Marinho LS-G.



Fonte: Edward, Woody, 1979.

A cinética de descoloração do corante industrial foi monitorada utilizando um espectrofotômetro modelo Cary 50 da Varian com varredura de 190 a 800 nm, tendo-se a banda de máxima absorção localizada em 621 nm.

Para avaliar o processo de mineralização, foram coletadas amostras ($V_T = 3 \text{ cm}^3$) a cada 30 min até o tempo total de eletrólise. A análise de DQO foi realizada a partir de adaptação da metodologia relatada nos métodos padrão de análise (APHA, 1995) e de Souza (2017).

A DQO foi determinada empregando-se o método titulométrico de refluxo fechado. A análise consiste na digestão de $2,5 \text{ cm}^{-3}$ de amostra ($150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h) num tubo de vidro hermeticamente fechado, na presença de um excesso de dicromato de potássio e de ácido sulfúrico.

O sulfato de prata (Ag_2SO_4) é utilizado como catalisador para assegurar a oxidação total de compostos alifáticos de cadeia reta. Entretanto, o sulfato de prata pode reagir com cloro, bromo e iodeto, produzindo precipitado que oxida parcialmente. Para evitar tal precipitado, adiciona-se sulfato de mercúrio II. Como a molécula de Cibacron Marinho LS-G não contém cloro, bromo ou iodeto, não foi utilizado o sulfato de mercúrio II para evitar precipitação.

Para a realização das análises de DQO, foram preparadas as seguintes soluções: (i) Solução padrão de dicromato de potássio ($0,01667 \text{ mol dm}^{-3}$) com qualidade padrão primário, previamente seco a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Para cada litro desta solução digestora, colocou-se 167 cm^{-3} de ácido sulfúrico; (ii) A solução catalisadora foi preparada dissolvendo-se 10,12 g de Ag_2SO_4 em cada litro de H_2SO_4 concentrado (5,5 g de $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{kg}$ de H_2SO_4). A dissolução completa ocorreu após 24 horas; (iii) A solução titulante, padrão de sulfato ferroso amoniacal ($0,05 \text{ mol dm}^{-3}$), foi preparada na presença de 10 cm^{-3} de H_2SO_4 concentrado para cada litro de solução. Esta solução foi preparada diariamente e padronizada com solução padrão de dicromato de potássio. Para isso, foi adotado o mesmo procedimento das amostras com

exceção de levar no bloco para digerir, substituindo o volume das amostras de Cibacron Marinho LS-G por água. Para efeito de cálculo da concentração do sulfato ferroso amoniacal, usou a Equação 4.1.

$$M_1 = \frac{1,50}{\frac{V_{TS}}{2}} \times 0,1000 \text{Eq.} \quad (4.1)$$

onde M_1 é a molaridade da solução de sulfato ferroso amoniacal, V_{TS} volume total de sulfato ferroso amoniacal usado na titulação em cm^{-3} ; (iv) A solução de biftalato de potássio foi utilizada como amostra controle, pois a mesma possui um valor de DQO conhecido ($1,176 \text{ mg O}_2 / \text{mg}$). Foi pesado 170 mg de $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (seco por 2 h a $120 \text{ }^\circ\text{C}$) e dissolvido para 1000 cm^{-3} (valor teórico de $199,92 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$); (v) A solução de indicador ferroína foi preparada dissolvendo-se $1,485 \text{ g}$ de 1,10-fenantrolina-monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) juntamente com $0,695 \text{ g}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e completando-se o volume a 100 cm^{-3} .

Todas as análises foram realizadas em triplicata, incluindo o branco e o biftalato de potássio em tubos de 10 cm^{-3} da HACH. A sequência colocada nos tubos obedeceu à ordem: $2,5 \text{ cm}^{-3}$ da amostra (ou água para o branco ou biftalato de potássio como padrão); $1,5 \text{ cm}^{-3}$ de solução de dicromato de potássio; $3,5 \text{ cm}^{-3}$ da solução catalisadora, colocada lentamente para não aquecer (para evitar o aquecimento, a solução catalisadora foi colocada gelada). Em seguida, os tubos foram hermeticamente fechados e homogeneizados e colocados num bloco digestor da HACH a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas . Após a digestão, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente até que atingisse o equilíbrio térmico. Em seguida, foi adicionado aproximadamente 15 cm^{-3} de água ultra pura (usado para lavar os tubos) em cada tubo e, titulada volumetricamente com solução de sulfato ferroso amoniacal, com adição de uma gota de indicador.

Para que as análises de DQO tivesse um erro mínimo (menor que 2% - padrão de biftalato de potássio), foram utilizadas apenas vidrarias calibradas e exclusivas para DQO (pipeta e bureta de 5 cm^{-3}). Como o volume de cada gota dispensada pela bureta era muito grande, foi feita uma adaptação com uma ponteira amarela universal de $200 \mu\text{L}$ (colada com silicone e vedada com parafilm).

Para calcular o valor de DQO em $\text{mg O}_2 \text{ dm}^{-3}$, foi utilizado a Equação 4.2.

$$DQO = \frac{(V_{TSB} - V_{TSA}) \times M_1 \times 8000}{\text{cm}^3 \text{ da amostra}} \quad (4.2)$$

onde V_{TSB} é o volume total de sulfato ferroso amoniacal usado na titulação do branco (cm^{-3}), V_{TSA} é o volume total de sulfato ferroso amoniacal usado na titulação da amostra (cm^{-3}) e 8000 é o peso miliequivalente de oxigênio $\times 1000 \text{ cm}^{-3} \text{ dm}^{-3}$.

4.2.6.2 Desempenho da combustão eletroquímica (mineralização) do cibacron em água isenta de eletrólitos dissolvidos

Embora a remoção de poluentes orgânicos através de processos de oxidação avançados possa ser complexa, a cinética global ou a taxa de remoção de um contaminante específico pode muitas vezes ser descrita fenomenologicamente por expressões cinéticas simples que apresentam ordem zero ou primeira em relação ao contaminante orgânico. Portanto, há figuras de mérito baseadas em parâmetros cinéticos (constante de velocidade aparente) que permitem comparar a eficiência da energia elétrica ou solar consumida num dado processo de tratamento, independentemente da natureza particular do sistema. Assim, pode-se efetuar comparações entre diferentes POAes. Para remoção do corante foram utilizadas as figuras de mérito denominadas Energia Elétrica por Ordem (E_{EO}) e Eficiência da Corrente Total (ECT).

Para o caso especial em que a remoção de poluentes segue um modelo de pseudo-primeira ordem, a quantidade de energia elétrica necessária para provocar uma redução de uma ordem de magnitude na concentração do poluente é independente da concentração inicial. Portanto, a figura de mérito definida como E_{EO} (expressa em $\text{W h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$) pode ser calculada usando a seguinte equação (BOLTON et al., 2001):

$$E_{EO} = \frac{38,4P}{Vk_{obs}} \quad (4.3)$$

onde $P (= I \times U)$ é a potência dissipada (kW) pelo POAE, enquanto I e U são a corrente aplicada e a tensão da célula, respectivamente. V é o volume (dm^3) da solução tratada e k_{obs} é a constante cinética de pseudo-primeira observável (aparente) para combustão do cibacron (min^{-1}). Os valores da E_{EO} foram dados em unidades de $\text{kWh m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$.

Para a eficiência da corrente total (ECT) foram considerados os valores da DQO obtidos no tempo zero (antes da eletrólise) e final (após a eletrólise). A ECT representa a quantidade de energia elétrica necessária para remover 1 kg de DQO (VAZQUEZ-GOMEZ et al., 2012). Este parâmetro foi calculado usando a seguinte equação:

$$ECT_{DQO} = \left(\frac{FV}{8I}\right) \frac{[(DQO)_i - (DQO)_f]}{\Delta t} \quad (4.4)$$

onde $(DQO)_i$ e $(DQO)_f$ são a demanda química de oxigênio ($\text{g}(\text{O}_2) \text{ dm}^{-3}$) considerada nos valores inicial e final, respectivamente. I é a corrente elétrica aplicada (A), F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), V é o volume da solução tratada (dm^3) e 8 é a massa equivalente de oxigênio (g eq^{-1}). Os valores da *ECT* foram dados em unidades de kWh kg^{-3} .

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Detecção dos radicais hidroxila fracamente adsorvidos (OH^\bullet (ads.))

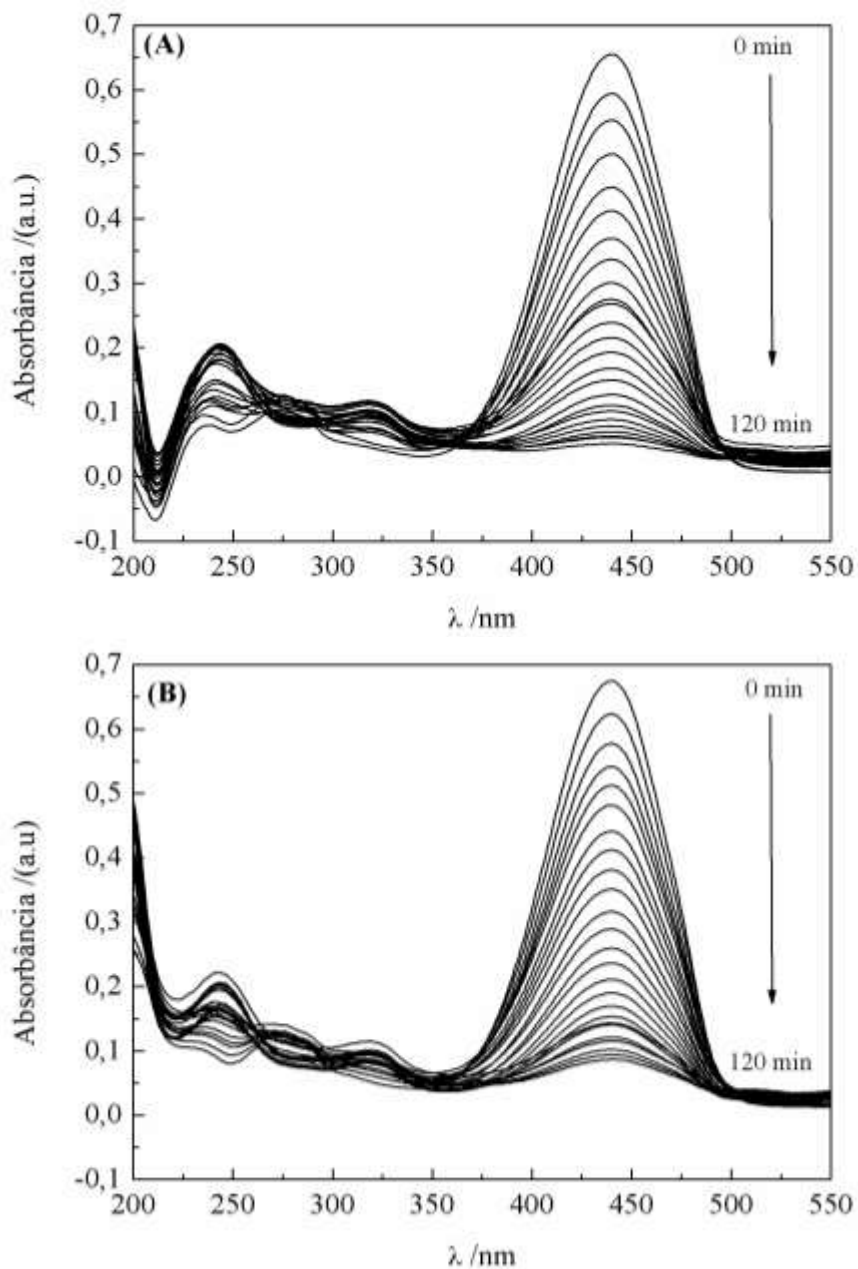
Os radicais hidroxila tem sido amplamente empregados para oxidação de compostos orgânicos, mas a eficiência do POAE está associada a natureza do eletrodo (MOREIRA et al., 2016; XU, MING, 2017). De fato, alguns ânodos se ligam fortemente à hidroxila favorecendo a oxidação parcial (ânodos ativos) do composto orgânico alvo, enquanto outros ânodos se ligam fracamente à hidroxila favorecendo a combustão total (ânodos inerte) (COMNINELLIS, 1994). Assim, o uso do reagente RNO como sonda tem mostrado que a reação de desprendimento de oxigênio nos eletrodos de SnO_2 e DDB envolve a produção de radicais OH^\bullet fracamente adsorvidos sobre a superfície destes eletrodos, diferentemente do que ocorre com os eletrodos de IrO_2 e Pt onde há uma forte interação destes radicais com a superfície do ânodo (PANIZZA, CERISOLA, 2009). Portanto, a produção de radicais OH^\bullet fracamente adsorvidos no ânodo indica que um dado material de eletrodo é promissor para uso em POAEs onde busca-se a combustão (mineralização) de poluentes orgânicos recalcitrantes.

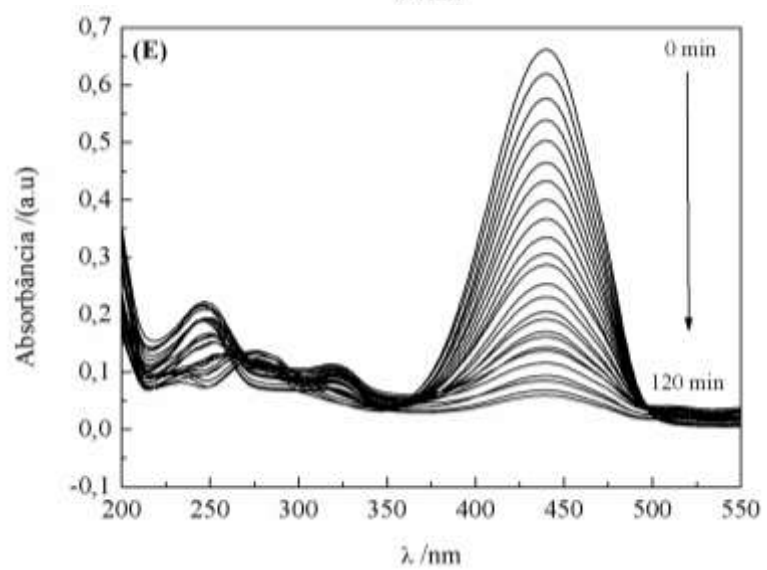
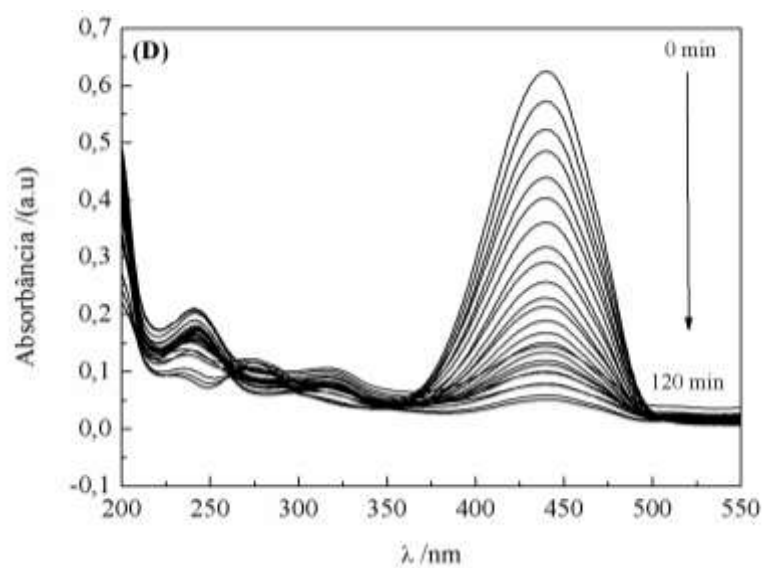
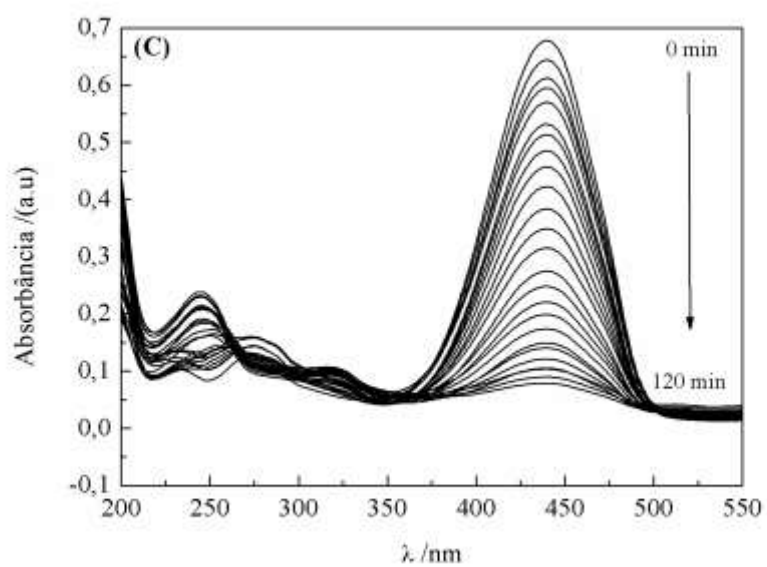
A Figura 4.5 mostra espectros de UV-Vis obtidos para soluções de RNO em função do tempo de eletrólise empregando-se os EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. A diminuição da absorvância em 440 nm deve-se a descoloração da solução amarelada de RNO em decorrência da reação desta espécie com os radicais hidroxila fracamente adsorvidos sobre o ânodo (JAYATHILAKA, PATHIRAJA, BANDARA, 2015). A alta velocidade desta reação de descoloração ($\approx 10^{10} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) aliada a sua elevada seletividade faz com que o RNO seja um poderoso detector de radicais hidroxila (OH^\bullet) (TRUMBORE, 1965). Sugere-se que o branqueamento da solução de RNO ocorra através de um processo de oxidação seletiva onde os radicais hidroxila reagem com as ligações duplas conjugadas desta espécie (SIMONSEN et al., 2010).

O sinal espectroscópico na região inferior a 350 nm não é diretamente relacionado com a reação spin-aduto que caracteriza a captura do radical hidroxila fracamente adsorvido.

Provavelmente, o sinal espectroscópico em questão é resultante de reações secundárias que não são de interesse no presente caso.

Figura 4.5 Espectros de UV-Vis obtidos para as soluções de RNO em função do tempo de eletrólise para os diferentes EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$: (A) $x = 0,1$; (B) $x = 0,2$; (C) $x = 0,3$; (D) $x = 0,4$ e (E) $x = 0,5$.

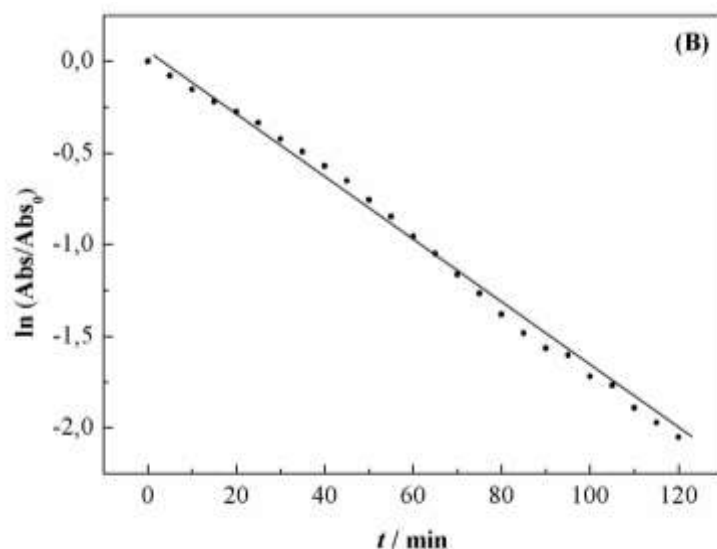
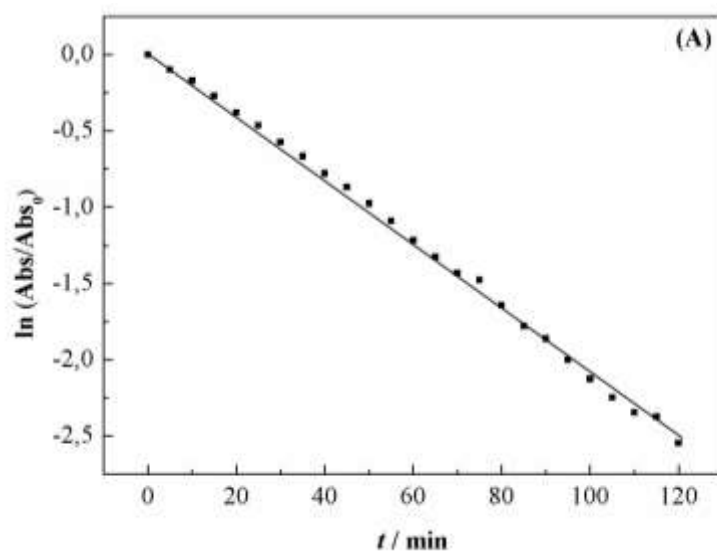


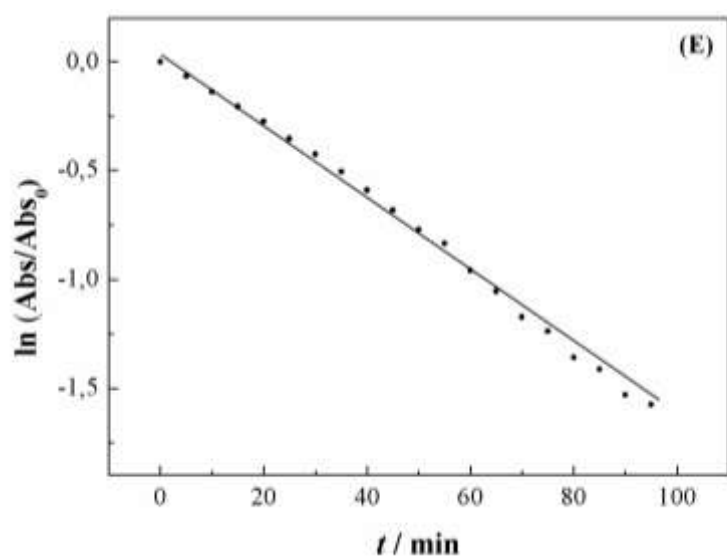
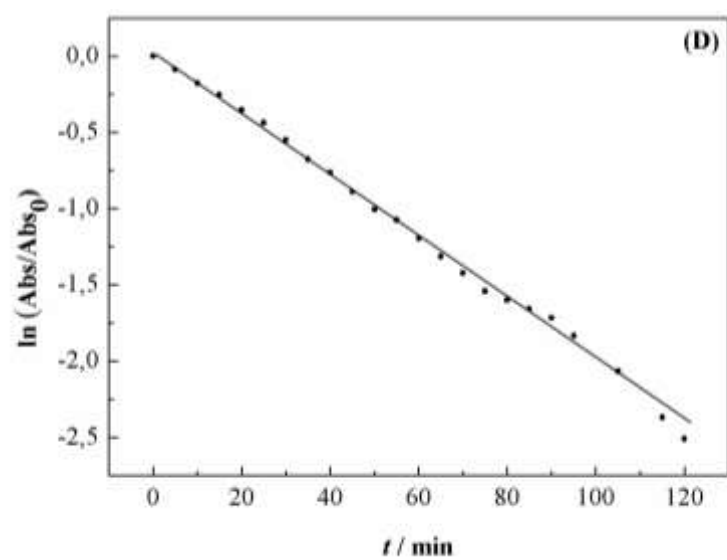
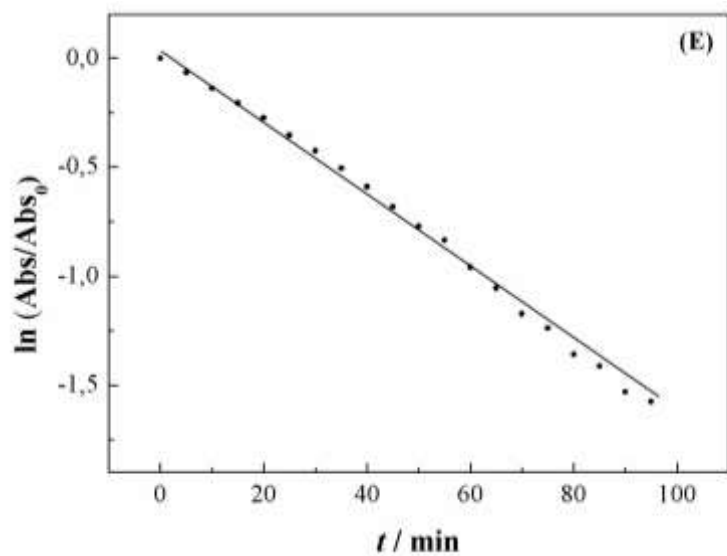


Fonte: Próprio autor, 2019.

A Figura 4.6 mostra as curvas experimentais referente ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem representativo da cinética de descoloração das soluções de RNO para os diferentes EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂. Essa abordagem cinética é possível devido à concentração dos radicais hidroxila (OH[•]) exceder a concentração do RNO na superfície do ânodo.

Figura 4.6 Perfil cinético de pseudo-primeira ordem correspondente à reação de descoloração do RNO para os diferentes EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂: (A) $x = 0,1$; (B) $x = 0,2$; (C) $x = 0,3$; (D) $x = 0,4$ e (E) $x = 0,5$.





A quantidade gerada de radicais hidroxila em função da composição dos EMOMs foi avaliada de forma comparativa empregando-se o método da velocidade inicial mediante uso dos valores da constante cinética de pseudo-primeira ordem. Assim, para mensurar a taxa de captura dos radicais livres OH^\bullet pelo RNO foi determinada a velocidade de reação máxima (r_{\max}) com uso da equação $r_{\max} = k_{\text{ap}}[\text{RNO}]_0$, onde $[\text{RNO}]_0$ é a concentração inicial do RNO e k_{ap} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (coeficiente angular). Os valores de k_{ap} e r_{\max} para os diferentes eletrodos são mostrados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Valores de k_{ap} e r_{\max} para as diferentes composições nominais dos eletrodos

EMOM-Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _x O ₂	$10^3 \times k_{\text{ap}}/\text{min}^{-1}$	$10^7 \times r_{\max}/\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
$x = 0,1$	21	4,3
$x = 0,2$	17	3,4
$x = 0,3$	18	3,6
$x = 0,4$	20	4,0
$x = 0,5$	19	3,8

Fonte: Próprio autor, 2019.

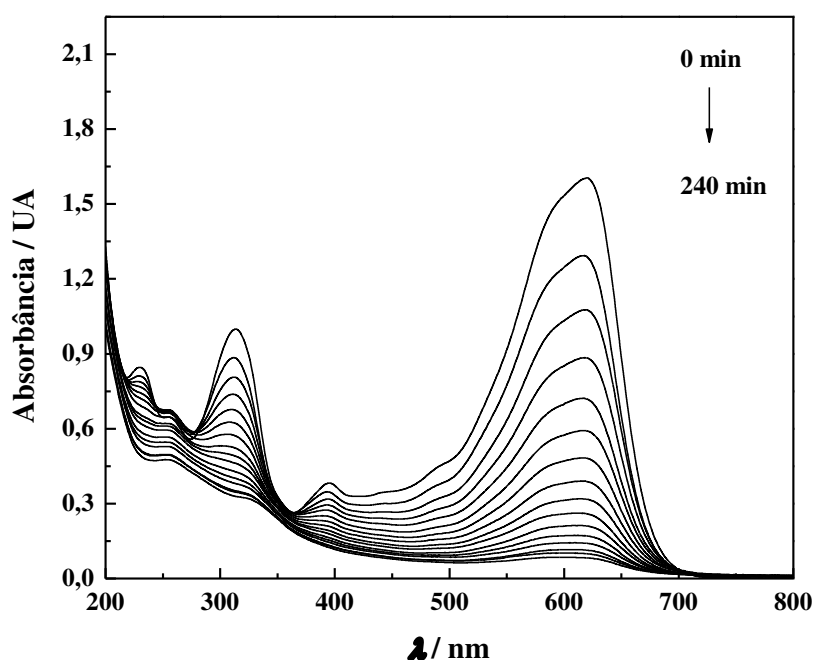
Os dados da Tabela revelam que a k_{ap} variou no intervalo de $(17-21) \times 10^3 \text{ min}^{-1}$, o que representa uma taxa de degradação do RNO de $\approx 92\%$. Consequentemente, estes dados implicam num valor praticamente invariante de r_{\max} , ou seja, a composição dos EMOM praticamente não afeta a produção dos radicais hidroxila. Estes dados estão em concordância com aqueles relatados por outros autores para outros tipos de ânodos inertes (COMNINELLIS 1994; LI et al., 2009; PANIZZA, CERISOLA, 2009). Este estudo prova que mesmo eletrodos de óxidos contendo metais de transição (Ru e Ir), os quais são comumente designados como eletrodos “ativos”, podem, de fato, se comportarem sob certas condições como sendo eletrodos “inertes”, favorecendo assim a formação de radicais hidroxila fracamente adsorvidos durante a eletrólise da água.

Verifica-se que os diferentes eletrodos produzem praticamente a mesma quantidade de radicais hidroxila. Visto que vários autores já verificaram que os óxidos RuO₂ e IrO₂ não produzem, de forma efetiva, este tipo de radical, é plausível assumir que os sítios ativos para a formação deste radical é constituído de SnO₂. De fato, os materiais de eletrodo maiores produtores de radical hidroxila são o SnO₂ e DDB.

4.3.2 Análise de espectroscopia UV-Vis e a descoloração das soluções de cibacron LS-G

A Figura 4.7 mostra o espectro de UV-Vis representativo do comportamento de todos os EMOMs referente à descoloração/degradação do cibacron LS-G dissolvido em água isenta de eletrólito. Verifica-se que houve uma drástica redução da absorbância em todas as regiões do espectro (ultravioleta e visível). Em princípio, estes dados revelam que além da descoloração mensurada em termos do comprimento de onda máximo do visível em 621 nm, ou seja, da ruptura das ligações azo, que houve também uma degradação de outras partes da molécula do corante visto que a intensidade das bandas do UV também foi reduzida (MUTHURAMAN, PALANIVELU 2005). De fato, de acordo com a literatura a redução da intensidade das bandas de UV localizadas em 230 e 313 nm indica a remoção de grupos aromáticos presentes na molécula do corante (SALAZAR-GASTÉLUM et al., 2013).

Figura 4.7 Espectro UV-Vis do cibacron LS-G em função do tempo de eletrólise. Condições: EMOM-Sn_{0,5}Ru_{0,1}Ir_{0,4}O₂; IDC = 30 ppm; $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 24^\circ \text{C}$.



Fonte: Próprio autor, 2019.

Num reator do tipo EPS na ausência de eletrólitos dissolvidos, a oxidação do corante ocorre na tríplice fronteira da interface ânodo/EPS/solução por intermédio da atividade oxidante dos radicais OH^\bullet formados na etapa de descarga primária da água (COMNINELLIS 1994). Esta reação depende das concentrações da hidroxila e do corante. A hidroxila está em grande excesso, portanto, a sua concentração dificilmente muda à medida

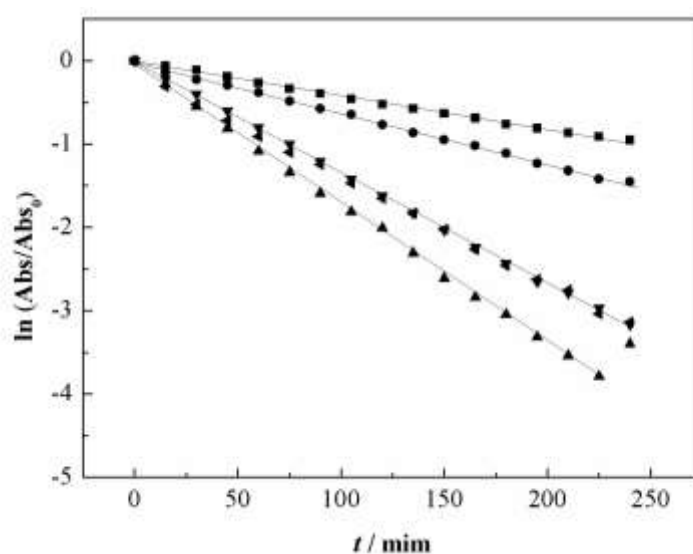
que a reação prossegue. Assim a concentração na interface destes radicais é muito alta quando comparada com a corante. Desta forma, esta reação que não é de primeira ordem, parece se comportar como tal, por isto é chamada de pseudo-primeira ordem em relação ao corante (pseudo significa falso), representado pela equação (4.3):

$$\ln\left(\frac{Abs}{Abs_0}\right) = -k_{obs} \cdot t \quad (4.5)$$

onde as concentrações inicial $[R]_0$ e instantânea $[R]$ em solução dos centros cromóforos do Cibacron LS-G e de seus subprodutos de oxidação foram substituídas pelos valores da absorbância mensurada em $\lambda_{m\acute{a}x} = 621\text{nm}$ e então representadas como $Abs_{(0)}$ e Abs , respectivamente. A constante cinética aparente (observável) pode ser representada por k_{obs} ($= k [\text{HO}^{\bullet}_{(ads)}]_S$), ficando implícito que durante a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) a concentração superficial dos radicais hidroxila fracamente adsorvidos é constante sob condições galvanostáticas (DA SILVA et al., 2014).

A Figura 4.8 mostra os perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para a descoloração das soluções de corante para as diferentes composições dos EMOM. Como pode ser constatado, o perfil das curvas é estritamente linear ($r^2 > 0,997$), corroborando assim com as premissas do modelo cinético adotado.

Figura 4.8 Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para oxidação do cibacron. Condições: IDC = 30 mg dm^{-3} ; $V = 100 \text{ cm}^3$ e $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$. EMOM-Sn_{0,5}Ru_(0,5-x)Ir_xO₂: (■) $x = 0,1$; (●) $x = 0,2$; (▲) $x = 0,3$; (▼) $x = 0,4$; (◄) $x = 0,5$.



Fonte: Próprio autor, 2019.

A Tabela 4.2 mostra os valores de k_{obs} obtidos em função das diferentes variáveis operacionais. Como pode ser constatado, houve uma boa influência da densidade de corrente (j) sobre os valores de k_{obs} . Contrariamente, verifica-se que não há uma influência considerável e sistemática relacionada à concentração inicial do corante (IDC). A influência da densidade de corrente pode ser entendida considerando-se que este parâmetro governa a concentração superficial de radicais hidroxilas e que o aumento do desprendimento de bolhas de oxigênio com a elevação da corrente induz a um aumento no transporte convectivo das moléculas de corante na região da tríplice fronteira da interface.

Tabela 4.2 Valores de k_{obs} obtidos para descoloração do cibacron em função das variáveis operacionais segundo dados do estudo espectrofotométrico.

Eletrodo $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$	IDC/ mg dm^{-3}	$j/\text{mA cm}^{-2}$	$k_{\text{obs}} \times 10^3/\text{min}^{-1}$
$x = 0,1$	30	10	2,9
		50	3,1
		100	4,5
	50	10	3,0
		50	3,1
		100	3,2
	70	10	2,6
		50	2,5
		100	3,9
$x = 0,2$	30	10	4,2
		50	8,9
		100	6,2
	50	10	4,6
		50	3,1
		100	15,1
	70	10	3,8
		50	4,6
		100	9,8
$x = 0,3$	30	10	3,8
		50	8,7
		100	14,3
	50	10	4,2
		50	5,7
		100	14,6
	70	10	4,5
		50	6,0
		100	9,9

continua

$x = 0,4$	30	10	9,7
		50	7,6
		100	13,4
	50	10	4,1
		50	6,5
		100	13,5
	70	10	4,1
		50	11,8
		100	15,3
$x = 0,5$	30	10	8,9
		50	7,3
		100	14,3
	50	10	6,3
		50	8,5
		100	15,0
	70	10	5,1
		50	10,1
		100	15,2

Fonte: Próprio autor, 2019.

A análise dos dados tabelados também deixa claro que não há uma influência significativa da composição dos eletrodos sobre a cinética de descoloração. Em princípio, esses dados estão de acordo com o estudo prévio envolvendo o reagente RNO, onde se verificou que os diferentes EMOMs apresentam uma eficácia muito semelhante, para uma dada corrente aplicada, no que tange a geração de radicais hidroxila fracamente adsorvidos. Portanto, pode-se concluir que a substituição de Ru por Ir na composição dos eletrodos de óxidos mistos não propicia em melhorias no que tange o processo de descoloração. No entanto, vale a pena mencionar que a presença de Ir acarreta em consideráveis melhorias no que tange o tempo de vida útil dos eletrodos, especialmente quando elevadas densidades de corrente são aplicadas.

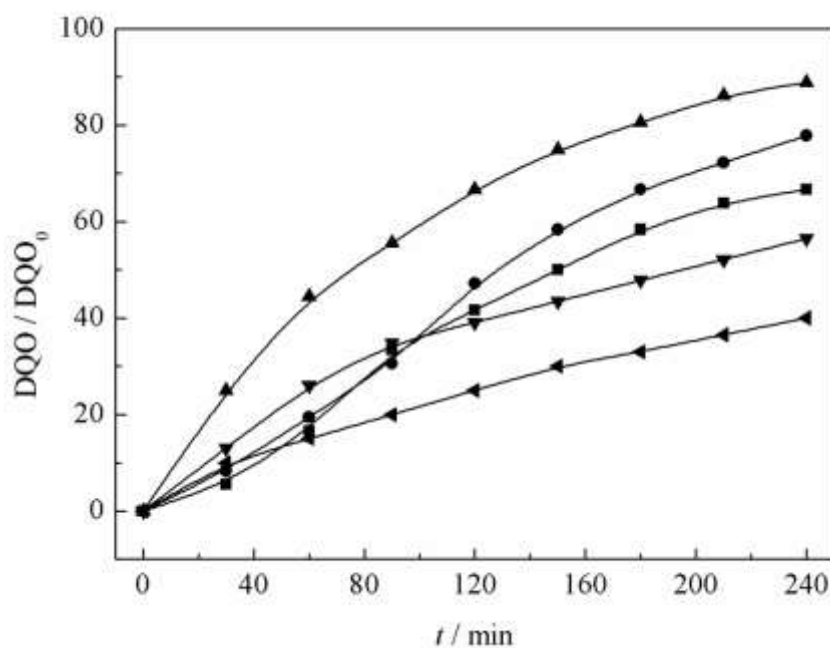
4.3.3 Combustão eletroquímica do cibacron em água isenta de eletrólitos

As medições da demanda química de oxigênio (DQO) e, ou do carbono orgânico total (COT) são necessárias para se avaliar o grau de mineralização da matéria orgânica dissolvida (cibacron e seus subprodutos de oxidação) em função do tempo de eletrólise. A análise do COT mede a quantidade de dióxido de carbono produzida via combustão da amostra, enquanto a demanda química de oxigênio (DQO) representa indiretamente a quantidade de oxigênio que seria necessária para converter a matéria orgânica em substâncias minerais na presença de um poderoso agente oxidante (VON SPERLING, 1996). Desta

forma, uma diminuição nos valores da DQO obtidos em vários tempos de eletrólise pode ser correlacionada com o grau de degradação (oxidação) do corante.

A Figura 4.9 mostra um gráfico representativo da redução da DQO em função do tempo de eletrólise. Como pode ser constatado, todos os eletrodos apresentaram uma taxa significativa para a remoção da DQO ao final de 240 min de eletrólise. Estes dados são condizentes com o comportamento do tipo “eletrodo inerte” verificado anteriormente neste trabalho. No entanto, é importante ressaltar que o eletrodo contendo 30 %mol de IrO_2 ($x = 0,3$) apresentou uma taxa de remoção máxima de 86% após 240 min de eletrólise. É importante salientar que não houve um comportamento sistemático entre a remoção da DQO e a composição dos EMOMs. De fato, o pior desempenho neste caso (remoção máxima de 40%) foi verificado para o eletrodo contendo 50 %mol de IrO_2 ($x = 0,5$). Em face dessas considerações, tem-se que a interpretação dos presentes dados envolvendo a DQO não é trivial, tendo-se em vista que todos os EMOMs apresentaram uma taxa semelhante para a produção de radicais hidroxila lábeis (fracamente adsorvidos). Uma possível explicação para esses dados aparentemente anômalos de DQO seria uma influência do EPS sobre as condições físico-químicas da interface eletrodo/EPS/solução, o que poderia acentuar a influência do material de eletrodo sobre a taxa de formação de radicais hidroxila lábeis.

Figura 4.9 Porcentagem de redução da DQO para as soluções de cibacron em função do tempo de eletrólise. Condições: $\text{IDC} = 30 \text{ mg dm}^{-3}$ e $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$. EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$: (■) $x = 0,1$; (●) $x = 0,2$; (▲) $x = 0,3$; (▼) $x = 0,4$; (◄) $x = 0,5$.



4.3.4 Parâmetros de desempenho para a degradação eletroquímica do cibacron LS-G em água isenta de eletrólitos utilizando-se um reator do tipo EPS

Os valores da redução da DQO (taxa de oxidação) e os demais parâmetros de desempenho (figuras de mérito) vinculados ao processo de oxidação/degradação eletroquímica do cibacron LS-G estão reunidos na Tabela 4.3.

Analisando-se os valores da eficiência de corrente total (ECT), observa-se que não houve uma variação sistemática deste parâmetro com a composição dos eletrodos. Verifica-se também que ocorreu uma diminuição da ECT com o aumento da densidade de corrente, sendo isto devido ao aumento da competição entre a RDO e a oxidação do poluente (ISARAIN-CHÁVEZ et al., 2017), ou seja, a eficiência da corrente para o POAE diminui a medida que se aumenta a densidade de corrente aplicada devido a atividade da água ($[H_2O] \approx 55 \text{ M}$) ser bastante superior a do composto orgânico dissolvido.

A Tabela 4.3 também exhibe os resultados referentes à taxa de oxidação (degradação) da matéria orgânica dissolvida (corante + subprodutos de oxidação). Os dados revelam que os maiores valores de degradação foram obtidos para o eletrodo contendo 30 %mol de IrO_2 . O fato de haver discrepâncias no grau de mineralização em função do tipo de eletrodo, mesmo considerando-se que estes apresentam praticamente a mesma capacidade de produção dos radicais OH^\bullet , indica que o uso de um EPS propicia em condições interfaciais, na região de tríplice contato, uma propriedade para oxidação da água diferenciada de uma solução aquosa neutra, ou seja, onde foi medida a cinética de descoloração das soluções de RNO.

Além disso, verifica-se que os menores valores para a energia elétrica consumida por ordem (E_{EO}) foram obtidos para o eletrodo contendo 10 %mol de IrO_2 (e.g., 7,0 a 153,6 $\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$), tendo este apresentado a pior taxa de oxidação. Comparativamente, o eletrodo contendo 40 %mol de IrO_2 apresentou os maiores valores de E_{EO} (e.g., 15,0 a 189,9 $\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$). Como poder ser verificado, não houve uma correlação entre a E_{EO} e a composição dos eletrodos.

Para fins de comparação, constata-se que a E_{EO} referente à degradação de diferentes poluentes orgânicos recalcitrantes empregando-se o processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 pode variar no extenso intervalo de 0,4 a 350 $\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ (DANESHVAR et al. 2005; BEHNAJADY et al. 2009). Adicionalmente, Pontes et al. (2016) trataram um efluente sintético contendo azul de metileno com uso da oxidação eletroquímica, empregando-se uma célula com ânodo de $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ e eletrólitos mistos aquosos (Na_2SO_4

+ NaCl), onde verificou-se valores da E_{EO} no extenso intervalo de 57,9 a 470,9 kW h m⁻³ ordem⁻¹.

Além disso, constata-se por análise comparativa com a literatura (DANESHVAR et al. 2005; BEHNAJADY et al. 2009; PONTES et al., 2016) que mesmo no pior cenário descrito acima referente aos dados de E_{EO} obtidos no presente estudo que os valores da energia elétrica consumida são substancialmente inferiores quando comparados aos relatos da literatura. Assim, verifica-se que a aplicação de POAEs mediante uso de reator do tipo EPS com água isenta de eletrólitos é uma tecnologia bastante promissora para a degradação de poluentes recalcitrantes.

Tabela 4.3 Parâmetros de desempenho para a oxidação/degradação eletroquímica do cibacron LS-G com EMOMs em água isenta de eletrólitos.

$\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$	j (mA cm ⁻²)	U (V)	CIC (mg L ⁻¹)	k_{obs} $\times 10^3$ (min ⁻¹)	Taxa de Oxidação (%)	E_{EO}^{-3} (kW m ⁻³ ordem ⁻¹)	ECT (%)	
0,1	10	1,9	30	4,2	62	7,0	25	
		1,9	50	2,4	46	12,2	40	
		2,0	70	3,0	29	10,2	39	
	50	2,8	30	8,3	61	25,9	7	
		2,7	50	2,9	53	71,5	10	
		2,9	70	3,0	30	74,2	8	
	100	3,2	30	5,0	67	98,3	4	
		3,0	50	3,0	60	153,6	5	
		4,5	70	4,8	38	104,7	6	
	0,2	10	2,5	30	3,8	61	1,0	24
			2,8	50	2,8	52	15,4	50
			3,5	70	2,6	51	20,7	67
50		3,5	30	5,2	74	48,0	9	
		3,8	50	4,2	77	69,5	16	
		6,4	70	5,3	74	92,7	20	
100		5,0	30	6,6	78	116,4	5	
		6,0	50	6,0	86	153,6	9	
		3,2	70	3,0	80	140,4	11	
0,3		10	3,0	30	6,1	79	7,6	24
			6,0	50	6,4	81	14,4	70
			3,8	70	3,0	62	14,5	14
	50	3,5	30	7,7	85	34,9	7	
		6,5	50	5,1	65	97,9	11	
		6,0	70	4,2	64	109,7	15	
	100	5,0	30	8,9	86	86,3	5	
		6,5	50	7,0	79	129,7	7	
		6,5	70	3,0	71	153,6	8	
	0,4	10	3,6	30	3,4	41	16,3	13
			4,1	50	3,8	78	16,6	72
			4,1	70	3,0	43	21,0	55
50		6,5	30	2,7	50	189,9	4	
		6,5	50	4,0	75	106,2	14	
		6,0	70	4,0	66	100,2	45	
100		9,0	30	4,0	75	153,6	5	
		12,6	50	4,3	82	15,0	8	
		6,5	70	2,9	80	184,9	10	
0,5		10	4,6	30	1,5	41	47,1	13
			4,8	50	4,7	70	15,7	70
			4,1	70	3,0	43	21,0	55
	50	6,0	30	2,9	49	158,9	4	
		6,5	50	4,5	79	10,4	15	
		6,0	70	4,6	66	100,2	55	
	100	6,5	30	5,4	70	81,5	4	
		4,6	50	5,8	84	121,8	8	
		5,5	70	3,0	80	179,7	10	

Fonte: Próprio autor, 2019.

4.4 CONCLUSÕES

O estudo da reação de descoloração do reagente *N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) revelou que há produção de radicais livres fracamente adsorvidos do tipo OH[•] durante a eletrólise da água empregando-se os ânodos EMOMs- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$. Portanto, do ponto de vista prático, esses óxidos mistos contendo metais de transição se comportam como “eletrodos inertes”, ao invés de “eletrodos ativos”. Esta é uma constatação experimental muito importante, considerando-se que a maioria dos relatos da literatura considera de forma indiscriminada os eletrodos de óxidos metálicos misto contendo metais de transição como sendo “ativos”.

A eletrólise das soluções contendo o corante cibacron LS-G dissolvidos em água pura conduzida com os ânodos EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$ inseridos em reator eletroquímico do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS) resultou numa degradação oxidativa de até 86%, sendo os valores mais promissores da degradação obtidos para o eletrodo contendo 30 %mol de IrO_2 .

O desempenho global do processo oxidativo avançado eletroquímico (POAE) foi avaliado em termos da energia elétrica por ordem (E_{EO}) e da eficiência de corrente total (ECT), sendo observado que a E_{EO} pode ser considerada relativamente inferior àquelas obtidas em outros processos alternativos de tratamento relatados na literatura. Não foi verificada uma correlação sistemática entre este parâmetro e a composição dos EMOMs. Este mesmo tipo de comportamento foi constatado para o parâmetro ECT sendo, no entanto, verificada uma diminuição deste parâmetro com o aumento da densidade de corrente aplicada.

Os resultados deste estudo revelaram que o POAE empregando-se um reator do tipo EPS e água isenta de eletrólitos pode constituir uma alternativa viável para a degradação de diversos tipos de poluentes recalcitrantes dissolvidos em águas contaminadas onde a introdução de um eletrólito na fase líquida iria causar prejuízos à qualidade da água tratada.

REFERÊNCIAS

- ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical impedance spectroscopic study of dimensionally stable anode corrosion. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.28, p. 899–905, 1998.
- ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1585–1589, 1994.
- APHA, A. WEF (American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th edition. Washington, D.C., 1995.
- ARAÚJO, D. T. et al. Ternary dimensionally stable anodes composed of RuO₂ and IrO₂ with CeO₂, SnO₂, or Sb₂O₃ for efficient naphthalene and benzene electrochemical removal. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.47, p. 547–561, 2017.
- ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. L.; BORGESE, L.; CAPPELLETTI, G.; LOCATELLI C.; MINGUZZI, A.; RONDININI, S.; VERTOVA, A.; RICCI P.C.; CANNAS, C.; MUSINU A. Physico-chemical characterization of IrO₂-SnO₂ sol-gel nanopowders for electrochemical applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 11, p. 2093–2105, 2009.
- BABU, B. R.; PARANDE, A. K.; KUMAR, S. A. Treatment of dye effluent by electrochemical and biological processes. **Journal of Safety Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 12-18, 2011.
- BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Evaluation of electrical energy per order (EEO) with kinetic modeling on the removal of malachite green by US/UV/H₂O₂ Process. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 99–103, 2009.
- BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.
- BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.
- CHEQUER, F. M. D., LIZIER, T. M., FELÍCIO, R., ZANONI, M. V. B., DEBONSI, H. M., LOPES, N. P., OLIVEIRA, D. P. Toxicology in vitro the azo dye disperse red 13 and its oxidation and reduction products showed mutagenic potential. **Toxicology in Vitro**, v. 29, n. 7, p. 1906–1915, 2015.
- COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.
- COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment** 1. Ed. Springer-Verlag, New York, 2010.
- COMNINELLIS, C. H.; VERCESI, G. P. Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 136–142, 1991.

COSTA, F. R.; DA SILVA, L. M. Fabrication and characterization of a porous gas-evolving anode constituted of lead dioxide microfibers electroformed on a carbon cloth substrate. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 365–374, 2012.

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; SOUZA, L. G.; GONÇALVES, I. C. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 855–864, 2010.

DA SILVA, L.M.; GONÇALVES, I. C.; TELES, J. J. S.; FRANCO, D. V. Application of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ for the electrochemical oxidation of cibacron marine FG using an SPE filter-press reactor. **Electrochimica Acta**, v.146, p. 714–732, 2014.

DANESHVAR, N; ALEBOYEH, A; KHATAEE, A. R. The evaluation of electrical energy per order (E_{EO}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p.761–767, 2005.

DI BLASI, A; D'URSO, C; BAGLIO, V.; ANTONUCCI, V.; S. ARICO, A; ORNELAS, R; MATTEUCCI, .F.; OROZCO, G. BELTRAN, D; MEAS, Y.; ARRIAGA, L. G. Preparation and evaluation of RuO₂–IrO₂, IrO₂–Pt and IrO₂–Ta₂O₅ catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 2, p. 191–196, 2009.

EDWARDS, R. A; WOODY, R.W. Spectroscopic studies of cibacron blue and congo red bound to dehydrogenases and kinases. evaluation of dyes as probes of the dinucleotide fold. **Biochemistry**, v. 18, n. 23, p.5197–5204, 1979.

EFTEKHARI, ALI. Tuning the electrocatalysts for oxygen evolution reaction. **Materials Today Energy**, v. 5, p. 37–57, 2017.

FARIA, E. R.; RIBEIRO, F. M.; VERLEY, R. M.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. An environmentally friendly electrochemical reactor for the degradation of organic pollutants in the total absence of a liquid electrolyte: A case study using diclofenac as a model pollutant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3873–3881, 2017.

GONÇALVES, I. C.; DOS SANTOS, W. T. P.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Fabrication and characterization of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ and study of oxygen evolution from the electrolysis of electrolyte-free water in a solid polymer electrolyte filter-press cell: possibilities for the combustion of organic. **Electrochimica Acta**, v. 121, p. 1–14, 2014.

GRIMM, J. H. et al. Characterization of doped tin dioxide anodes prepared by a sol-gel technique and their application in an SPE-reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 293–302, 2000.

HUTCHINGS, R., MÜLLER, K.; KÖTZ, R.; STUCKI, S. A Structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 12, p. 3987–3994, 1984.

ISARAIN-CHÁVEZ, E.; ROSSINYOL, E.; BARÓ, M. D.; MORALES, U. Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes. **Electrochimica Acta**, v. 244, p. 199–208, 2017.

JAYATHILAKA, P. B.; PATHIRAJA, G. C.; BANDARA, A. Electrochemical mechanisms

study: on electrodes for oxidation of phenol in water. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 95, p. 536–41, 2015.

JIA, Z.; MIAO, J.; LU, H. B.; HABINI, D. Photocatalytic degradation and absorption kinetics of cibacron brilliant yellow 3G-P by Nanosized ZnO catalyst under simulated solar light. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 267–274, 2016.

JOSHI M, BANSAL R, PURWAR R. Colour removal from textile effluents. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 29, p. 239–59, 2004.

KLAMKLANG, S.; VERGNES, H.; PRUKSATHORN, K.; DAMRONGLERD, S. Electrochemical incineration of organic pollutants for wastewater treatment: Past, present and prospect. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**. In Tech Open, London, 2012.

KOSITZI, M.; SAMARA, K.; POULIOS, I.; TSATSARONI, E. Photocatalytic oxidation of cibacron yellow LS-R. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p.680-5, 2007.

KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 10, p. 1311–1316, 1986.

KÖTZ, R.; STUCKI, S; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. part I: physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 1, p. 14–20, 1991.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LI, M; FENG, C.; HU, W.; ZHANG, Z.; SUGIURA, N. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti / RuO₂ – Pt and Ti / IrO₂ – Pt. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p. 455–462, 2009.

MOREIRA, F. C.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2016.

MUTHURAMAN, G.; ALI, P. J. Recovery of golden yellow and cibacron LSG dyes from aqueous solution by bulk liquid membrane technique recovery of golden yellow and cibacron LSG Dyes from Aqueous Solution by Bulk Liquid Membrane Technique. **Membrane Water Treatment**, v. 3, n. 4, p. 243–52, 2012.

MUTHURAMAN, G.; PALANIVELU, K. Selective extraction and separation of textile anionic dyes from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 63, p. 251-257, 2005.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p.201–222, 2017.

OUATTARA, L.; DIACO T.; DUO, I.; PANIZZA, M.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Dimensionally stable anode-type anode based on conductive P-silicon substrate. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, p. 41–45, 2003.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants.

Chemical Reviews, v. 109, n. 12, p. 6541–69, 2009.

PATEL, P. S.; BANDRE, N.; SARAF, A.; RUPARELIA, J. P. Electro-catalytic materials (electrode materials) in electrochemical wastewater treatment. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 430–435, 2013.

PONTES, J. P. S. D.; COSTA, P., R., F.; SILVA, D. R.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Methylene Blue Decolorization and Mineralization by Means of Electrochemical Technology at Pre-Pilot Plant Scale: Role of the Electrode Material and Oxidants. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 4878–4891, 2016.

SALAZAR-GASTÉLUM, M. I; REYNOSO-SOTO, E. A.; LIN, S. W.; PEREZ-SICAIROS, S.; FÉLIX-NAVARRO, R. M. Electrochemical and photoelectrochemical decoloration of amaranth dye azo using composited dimensional stable anodes. **Journal of Environmental Protection**, v. 4, n. 1, p. 136–143, 2013.

SIMONSEN, M. E.; MUFF, J.; BENNEDSEN, L. R.; KOWALSKI, K. P.; SOGAARD, E. G. Chemistry photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, p. 216, v. 244–249, 2010.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. **Environment International**, v. 40, n. 1, p. 212–229, 2012.

SOUZA, L. G. Ânodos tridimensionais com elevado tempo de vida útil para a produção eletroquímica de ozônio a partir da eletrólise da água pura. Tese de Doutorado. **Universidade Federal de dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri**, Diamantina – MG, 2017.

TAHIR, M.; PAN, L.; IDRESS, F.; ZHANG, X.; WANG, L.; ZOU, J.; WANG, Z. L. Nano energy electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: a comprehensive review. **Nano Energy**, v. 37, p. 136–157, 2017.

TAMURA, H.; IWAKURA, C. Metal oxide anodes for oxygen evolution. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 7, n. 11, p. 857–865, 1982.

TELES, J. J. S.; FARIA, E. R.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M.; Inner and outer surface areas, electrochemical porosity, and morphology factor of mixed oxide-covered mesh electrodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 1755–1773, 2017.

TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine.” **Electrochimica Acta**, v. 29, 11, p. 1503–1512, 1984.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2377–2385, 2000.

TRUMBORE, I.; KRALJIC, C.N. p-Nitrosodimethylaniline as an OH radical scavenger in radiation chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v. 87, n. 12, p. 2547–2550, 1965.

VAZQUEZ-GOMEZ, L. et al. Anodic oxidation as green alternative for removing diethyl phthalate from wastewater using Pb/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 40, n. 4, p. 408–415, 2012.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1. Editora UFMG, Belo Horizonte, 1996.

WU, W.; HUANG, Z. H.; LIM, T. T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p.58–78, 2014.

XU, Y.; MING, H. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017.

YANG, S. Y.; CHOO, Y. S.; KIM, S.; LIM, S. K.; LEE, J.; PARK, H. Boosting the electrocatalytic activities of SnO₂ electrodes for remediation of aqueous pollutants by doping with various metals. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 111–112, p. 317–325, 2012.

YE, F.; LI, J.; WANG, X.; WANG, T.; LI, S.; WEI, H.; LI, Q.; CHRISTENSEN, E. electrocatalytic properties of Ti / Pt – IrO₂ anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 15, p.8049–8055, 2010.

CAPÍTULO 5 – CONFECCÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS NANOESTRUTURADOS À BASE DE ÓXIDOS MISTOS METÁLICOS SUPOSTADOS SOBRE TITÂNIO VISANDO O ESTUDO DAS PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS

RESUMO

Diferentes eletrodos de óxido de metal misto (OMMs) nanoestruturados contendo Sn, Ru e Ir suportados em titânio com a composição nominal $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ foram preparados usando o método de revestimento por gotejamento (*drop-coating*). A análise de MEV revelou a presença de ilhas de óxidos nos domínios microscópicos com dimensões de $\approx 50 \mu\text{m}$ e circundadas por rachaduras. Sobre estas ilhas, verificou-se em maiores ampliações (resolução $< 1 \mu\text{m}$) a presença de nanoestruturas contendo grãos retangulares com diâmetro médio de $\approx 200 \text{ nm}$. A discrepância entre as composições nominal e real dos óxidos ternários foi atribuída à volatilização do Sn durante o tratamento térmico. A análise de DRX revelou um grau baixo de cristalinidade e um tamanho médio de cristalito de $\sim 15 \text{ nm}$.

Palavras-chave: Óxidos metálicos; Método do *drop-coating*; Propriedades supercapacitivas; Óxidos mistos nanoestruturados.

CHAPTER 5 – MANUFACTURING AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED ELECTRODES COMPOSED OF MIXED METAL OXIDES SUPPORTED ON TITANIUM FOR THE STUDY OF THE SUPERCAPACITIVE PROPERTIES

ABSTRACT

Different nanostructured mixed metal oxide (OMMs) electrodes containing Sn, Ru, and Ir supported on titanium with the nominal composition $\text{Ti/Sn}_{0.5}\text{Ru}_{(0.5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ were prepared using the drop-coating method. SEM analysis revealed the presence of oxide islands in the microsized domains of ca. 50 μm separated from each other by cracks. On these islands, it was verified for higher magnifications (resolution < 1 μm) the presence of nanostructures containing rectangular grains with an average diameter of ≈ 200 nm. The discrepancy between the nominal and real oxide compositions was attributed to volatilization of Sn during the heat treatment. XRD analysis revealed a poor degree of crystallinity and an average crystallite size of ~ 15 nm.

Keywords: Metal oxides; Drop-coating method; Supercapacitive properties; Nanostructured mixed oxides.

5.1 INTRODUÇÃO

A classe de materiais de eletrodos conhecidos como óxidos metálicos mistos (OMMs) é muito versátil, pois esses materiais podem ser usados em diversos processos eletroquímicos de interesse tecnológico (WENDT, KREYSA, 1999; TRASATTI, 2000; TROTOCHAUD et al., 2012; WU, HUANG, LIM, 2014). Alguns OMMs são de primordial importância em aplicações industriais, como a produção de cloro na indústria de cloro-álcali e a eletrodeposição catódica de metais, onde um ânodo estável usado como eletrodo auxiliar é obrigatório para realizar a eletrólise em altas densidades de corrente em soluções aquosas ácidas. Além disso, os OMMs são muito importantes no caso dos processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAEs) visando a remoção de poluentes orgânicos em fase aquosa. Mais recentemente, outras aplicações tecnológicas importantes envolvendo o uso de vários óxidos puros (e.g., RuO_2 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , Co_3O_4 , etc.) e óxidos metálicos mistos (e.g., $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$, $\text{RuO}_2\text{-NiO}$, NiCo_2O_4 , etc.) tem se preocupado com o desenvolvimento de uma classe especial de supercapacitores denominados de pseudocapacitores (PCs) (DING, QI, WANG, 2012; WANG, SONG, Y SHIA, 2016; DENG et al., 2011; MAI et al., 2016).

Os processos químicos elementares responsáveis pela pseudocapacitância em OMMs foram extensivamente investigados com ênfase especial nos eletrodos de RuO_2 (anidro) e $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (hidratado). Estudos recentes têm relatado que os eletrodos de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ preparados termicamente ou eletroquimicamente são amorfos, uma vez que os nanocristais de RuO_2 são separados por água estrutural dispersa presente nos limites dos grãos. Como proposto, esses limites de grãos podem permitir a penetração do eletrólito, resultando em uma enorme área de superfície interna para reações Faradáticas reversíveis no estado sólido (DMOWSKI et al., 2002; JUODKAZIS et al., 2008).

A importância dos materiais de eletrodos baseados em metais nobres como Pt, Ru e Ir para diferentes aplicações tecnológicas tem sido discutida na literatura (CHANDLER, GENDERS, PLETCHER, 1997; AHN et al., 2006; DENG et al., 2011). Embora o nicho de mercado para dispositivos que utilizam metais nobres possa ser restrito, o estudo desses materiais tem sido essencial para importantes avanços científicos e tecnológicos obtidos em diferentes áreas de interesse estratégico para a sociedade moderna. Por exemplo, o dióxido de irídio (IrO_2) é um material muito promissor para várias aplicações tecnológicas, incluindo dispositivos de armazenamento de energia, como supercapacitores (DENG et al., 2011; DA SILVA et al., 2004; CRUZ et al., 2011; NASA, 2019; BRANDON, WEST, BUGGA, 2016; BRANDON, SMART, WEST, 2014; VALDEZ, NARAYANAN, 2012; RIVERA-VÉLEZ et al., 2011; TRASATTI, 2000). Obviamente, as aplicações de novos materiais contendo

metais nobres, como RuO_2 e IrO_2 , devem envolver seu uso em pequenas quantidades como materiais altamente dispersos na superfície de substratos condutores de baixo custo que exibem elevadas áreas superficiais. Além disso, o uso de RuO_2 e, ou IrO_2 não pode ser desconsiderado em algumas aplicações tecnológicas estratégicas onde o custo do material não é relevante, como a fabricação de dispositivos elétricos para fins militares e em projetos envolvendo a construção de satélites e estações aeroespaciais (NASA, 2019; BRANDON, WEST, BUGGA, 2016; BRANDON, SMART, WEST, 2014; VALDEZ, NARAYANAN, 2012; RIVERA-VÉLEZ et al., 2011; TRASATTI, 2000).

O objetivo do presente estudo consiste da síntese e caracterização de óxidos metálicos mistos (OMMs) nanoestruturados suportados em titânio contendo Sn, Ru e Ir, com a composição nominal de $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$. Estes OMMs foram preparados termicamente a partir de sais precursores usando o método de revestimento por gotejamento (*drop-coating*). Nesse sentido, o Ru foi progressivamente substituído por Ir em etapas de 10 %mol, mantendo a quantidade de Sn constante em 50 %mol, a fim de verificar os ganhos na pseudocapacitância específica (gravimétrica). O uso de SnO_2 a uma alta concentração de 50 %mol é justificado pelo seu baixo custo e grande intervalo de potencial pseudocapacitivo devido ao seu alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO).

5.2. METODOLOGIA

5.2.1. Preparação dos eletrodos

O método de *drop-coating* seguido do processo de calcinação convencional foi aplicado para obtenção de camadas de óxido suportadas em titânio exibindo morfologias superficiais nanoestruturadas. A composição nominal de OMMs contendo Sn, Ru e Ir foi denominada de $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$, com $0,1 \leq x \leq 0,5$ e variando-se x em etapas de 0,1. Inicialmente, os suportes de titânio ($10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 0,15 \text{ mm}$) foram polidos em ambos os lados em água deionizada, utilizando papel abrasivo à prova d'água nº 100. Posteriormente, estes suportes foram imersos em banho ultrassônico para retirada dos resíduos sólidos do processo de polimento. Todos os suportes foram desengordurados com isopropanol imediatamente antes do uso. Em seguida foi submetido a um ataque químico com ácido oxálico 10% (SYNTH) em ebulição por 5 min. Foram preparadas três soluções estoques acidificadas ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) dissolvendo-se os sais ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) em isopropanol contendo algumas gotas de uma solução de HCl 10 mol dm^{-3} . Todos os produtos químicos utilizados foram de qualidade analítica (“*purum P.A.*”) adquiridos da

Sigma-Aldrich. Diferentes volumes das soluções estoque foram misturados para obter as cinco soluções precursoras usadas no método de preparação dos eletrodos. Em todos os casos, a preparação do eletrodo foi iniciada aplicando-se a solução utilizando um conta-gotas (e.g., 50 μL por gota) em ambos os lados do substrato de titânio pré-aquecido numa estufa contendo ar a 200°C. Esta temperatura moderada foi usada para evitar a passivação do substrato de titânio devido à formação de uma camada de TiO_2 isolante. Quando as gotas entram em contato com o substrato, o solvente ferve quase instantaneamente deixando uma camada de óxido parcialmente formada de aspecto áspero aderida no substrato. Esta etapa foi repetida 6 vezes para obter a massa de óxido desejada. Posteriormente, o substrato de titânio foi submetido a calcinação ao ar a 350°C por 1,0 h usando um forno convencional do tipo mufla para garantir a formação da camada de óxido. Obteve-se uma massa nominal de óxido de $1,2 \pm 0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ para as diferentes composições dos OMMs. Os eletrodos foram preparados em triplicata para verificar a reprodutibilidade dos dados experimentais. Todos os eletrodos foram imersos em água desionizada por 72 h antes do uso nos estudos eletroquímicos.

5.2.2. Caracterização *ex situ* das camadas de óxidos: Estudos de MEV, EDX e DRX

As imagens e a composição química das camadas de óxido suportadas em titânio foram obtidas usando um microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA LMH da TESCAN munido de sonda EDX da Oxford Instruments. Os difratogramas foram obtidos usando um difratômetro modelo XRD-6000 da Shimadzu cobrindo a escala 2θ de 10 a 80° nas seguintes condições: radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$ e taxa de varredura de 1° min^{-1} . Todos os difratogramas foram analisados usando o software Crystallographica Search-Match (versão 2.0).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

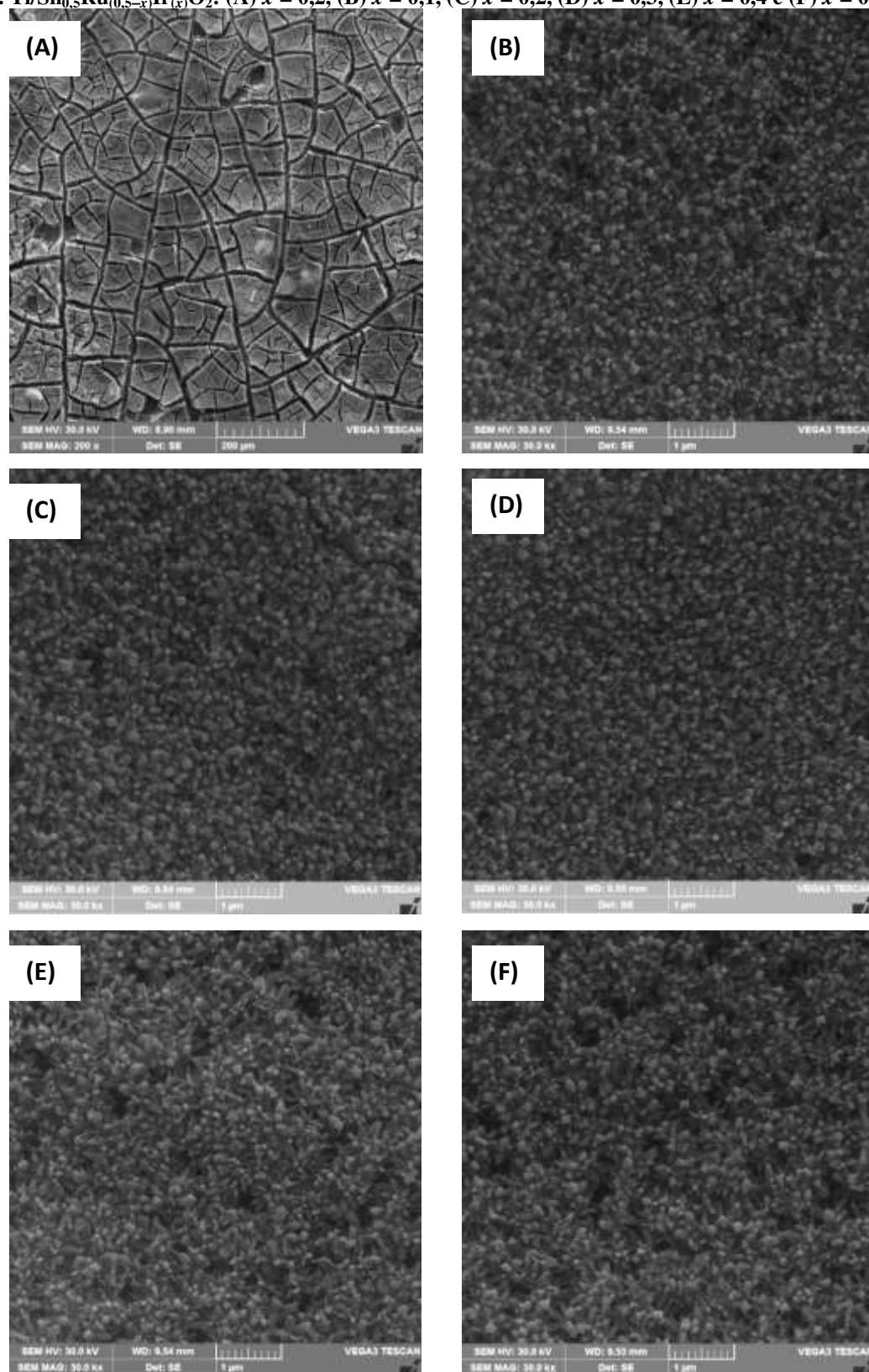
5.3.1. Análises de MEV, EDX e DRX

A Figura 5.1 mostra as imagens de MEV obtidas para os diferentes OMMs contendo Sn, Ru e Ir. Os aspectos morfológicos verificados no domínio micrométrico para o eletrodo contendo 20 mol% Ir (Figura 5.1A) são representativos das demais composições de eletrodos. Como pode ser visto, a morfologia da superfície é composta por ilhas com um tamanho médio de cerca de 50 μm separadas umas das outras por rachaduras. As Figuras 5.1B-F mostram os domínios nanométricos localizados sobre as ilhas supracitadas onde

verifica-se a presença de nanoestruturas compostas de grãos retangulares com diâmetro médio de cerca de 200 nm.

Uma comparação com dados relatados anteriormente (TELES et al., 2017) revelou claramente que o uso do método *drop-coating* no presente trabalho resultou em diferentes morfologias de superfície quando comparado ao uso do método convencional de *dip-coating*, já que neste último caso as camadas de óxidos não apresentaram morfologias superficiais nanoestruturadas sobre as ilhas de óxidos. Em princípio, a presença de heterogeneidades de superfície no domínio da nanoescala pode melhorar as propriedades supercapacitivas de OMMs devido a uma maior exposição do eletrólito aos locais de superfície ativa contendo os metais de transição com atividade redox (e.g., Ru e Ir).

Figura 5.1 Imagens de MEV obtidas da microestrutura (A) e nanoestrutura (B–F) dos OMMs contendo Sn, Ru e Ir. $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_x\text{O}_2$: (A) $x = 0,2$, (B) $x = 0,1$, (C) $x = 0,2$, (D) $x = 0,3$, (E) $x = 0,4$ e (F) $x = 0,5$.



Fonte: Próprio autor, 2019.

A Tabela 5.1 mostra a composição química dos OMMs determinada pela técnica

de EDX expressa em porcentagem atômica (at.%). Em todos os casos, a composição refere-se aos valores médios das análises de EDX realizadas em diferentes regiões das camadas de óxido. Uma boa uniformidade das distribuições elementares foi verificada para as diferentes camadas de óxidos. No entanto, existem discrepâncias entre as concentrações reais e nominais dos diferentes metais. Segundo a literatura, esse comportamento é devido à volatilização do Sn no interior do forno (COMNINELLIS, VERCESI, 1991). Como resultado, as composições reais de OMMs são mais ricas em Ru e Ir. Apesar destas considerações, por razões de simplicidade, as camadas de óxidos serão designadas neste trabalho usando suas composições nominais já especificadas neste trabalho.

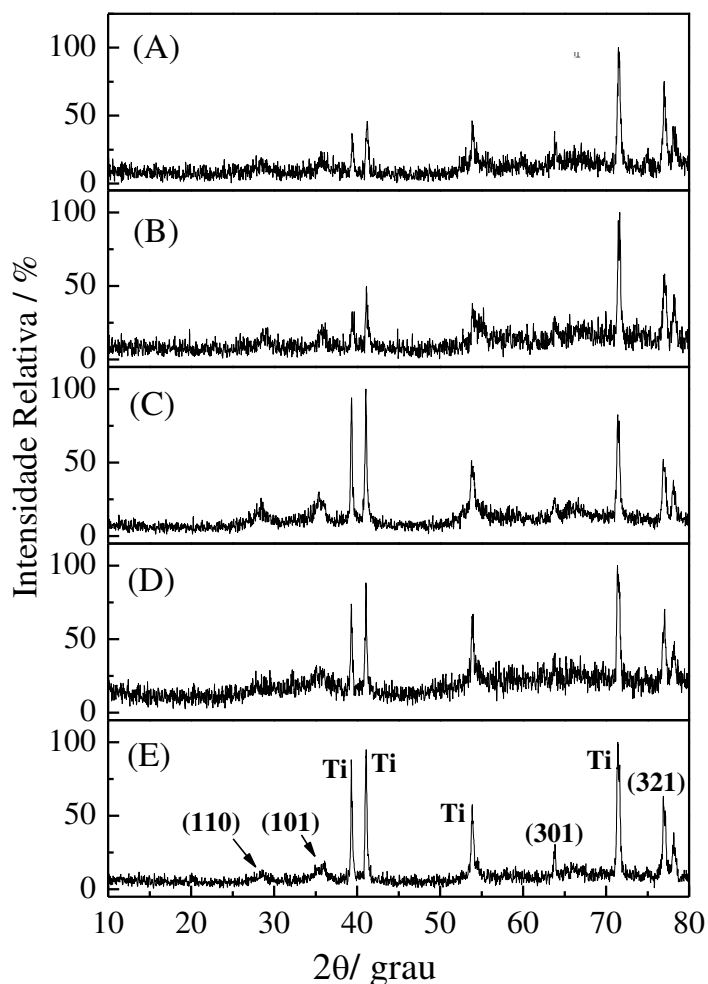
Tabela 5.1 Composição real expressa em porcentagem atômica (at.%) tendo como referência a composição nominal de $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$.

x	Composição nominal			Composição real		
	at.% Sn	at.% Ir	at.% Ru	at.% Sn	at.% Ir	at.% Ru
0,1	50	10	40	46	11	43
0,2	50	20	30	44	22	34
0,3	50	30	20	32	36	32
0,4	50	40	10	43	44	13
0,5	50	50	0	41	59	0

Fonte: Próprio autor, 2018.

A Figura 5.2 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para os diferentes OMMs suportados em titânio.

Figura 5.2 Difratogramas de raios-X obtidos para os diferentes OMMs. $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$: (A) $x = 0,1$, (B) $x = 0,2$, (C) $x = 0,3$, (D) $x = 0,4$ e (E) $x = 0,5$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Verifica-se uma baixa cristalinidade para os diferentes OMMs preparados a 350°C. Pelo contrário, uma cristalinidade muito boa foi previamente verificada para estes OMMs preparados a 450°C (TELES et al., 2017). De fato, o uso de altas temperaturas resulta na formação de óxidos com melhor cristalinidade devido a um alto processo de sinterização. No entanto, os óxidos com baixa cristalinidade são algumas vezes mais apropriados para aplicações em supercapacitores (LOKHANDE, DUBAL, JOO, 2011). Devido às semelhanças nos parâmetros de rede referentes ao RuO_2 e IrO_2 , a substituição de Ru por Ir não causou o aparecimento de novos picos nos difratogramas. Os picos agudos intensos verificados nos difratogramas correspondem ao suporte de titânio. Uma boa concordância foi verificada entre a posição dos picos de difração referentes aos planos hkl (1 1 0) e (1 0 1) (e.g., RuO_2 e, ou

IrO_2) e (3 0 1) e (3 2 1) (e.g., SnO_2) e os padrões obtidos a partir da base de dados JCPDS. Os diferentes óxidos presentes nos OMMs foram caracterizados pelos seguintes parâmetros de rede: (i) SnO_2 (PDF # 41-1445, estrutura tetragonal com $a = b = 0,47382$ nm e $c = 0,31871$ nm, e grupo espacial P42/mnm), (ii) RuO_2 (PDF # 21-1172, estrutura tetragonal com $a = b = 0,44902$ nm e $c = 0,31052$ nm, e grupo espacial P42/mnm), e (iii) IrO_2 (PDF # 15-0870, estrutura tetragonal com $a = b = 0,4983$ nm e $c = 0,31544$ nm, e grupo espacial P42/mnm). Como pode ser visto, os diferentes óxidos compartilham o mesmo grupo de simetria. Além disso, a análise dos difratogramas indicou a formação de uma solução sólida, que está de acordo com as previsões da conhecida regra de Hume-Rothery, estabelecida para diferenças em raios iônicos não superiores a 15%. De fato, os raios dos íons Sn^{4+} , Ir^{4+} e Ru^{4+} são de 0,083, 0,077 e 0,076 nm, respectivamente (HUTCHINGS et al., 1984).

O tamanho médio dos cristalitos (d_{110}) foi obtido a partir do plano hkl (1 1 0) usando a equação de Debye-Scherrer. Um valor médio de d_{110} de 15 ± 5 nm foi verificado para os diferentes OMMs. Como esperado, estes resultados indicam que a substituição de Ru por Ir não levou a mudanças significativas no tamanho dos cristalitos.

5.4. CONCLUSÕES

Camadas de óxidos mistos suportadas em titânio contendo Sn, Ru e Ir foram obtidas por decomposição térmica utilizando o método de gotejamento (*drop-coating*). A microestrutura das camadas de óxidos foi caracterizada pela estrutura irregular típica denominada “barro rachado” que contém alta concentração de fissuras. As ilhas de óxidos verificadas no domínio micrométrico separadas umas das outras por fissuras foram caracterizadas no domínio nanométrico pela formação de nanoestruturas compostas de grãos quase retangulares com diâmetro médio de 200 nm.

O estudo utilizando a técnica de EDX revelou uma boa uniformidade superficial no que tange a distribuição dos diferentes metais. No entanto, uma discrepância entre a composição nominal e real dos óxidos foi verificada devido à volatilização do Sn durante o processo de tratamento térmico. O estudo com a técnica de difratometria de raios-X revelou um baixo grau de cristalinidade para os diferentes óxidos mistos e um tamanho médio de cristalito de 15 ± 5 nm. Em princípio, estes dados indicam que estes óxidos metálicos mistos são promissores para o processo de armazenamento de carga em dispositivos supercapacitores. Isto deve-se ao fato que óxidos amorfos hidratados costumam exibir uma maior área eletroquimicamente ativa para as transições redox superficiais (e sub-superficiais) no estado sólido (fenômeno pseudocapacitivo) quando comparados com óxidos que apresentam um elevado grau de cristalinidade.

REFERÊNCIAS

- AHN, Y. R., SONG, M. Y., JO, S. M., PARK, C. R., KIM, D. Y. Electrochemical capacitors based on electrodeposited ruthenium oxide on nanofibre substrates, **Nanotechnology**, v. 17, p. 2865–2869, 2006.
- BRANDON, E. J., SMART, M. C., WEST, W. C. Low temperature double-layer capacitors using asymmetric and spiro-type quaternary ammonium salts, **U.S. Patent** N^o. 8,804,309, 2014.
- BRANDON, E. J., WEST, W. C., BUGGA, R. V. Systems and methods for implementing high-temperature tolerant supercapacitors, **U.S. Patent** No. 9,324,507, 2016.
- CHANDLER, G. K., GENDERS, J. D., PLETCHER, D. Electrodes based on noble metals. **Platinum Metals Review**, v. 41, n. 2, p. 54–63, 1997.
- COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 136–42, 1991.
- CRUZ, J. C., BAGLIO, V., SIRACUSANO, S., ORNELAS, R., ORTIZ-FRADE, L., ARRIAGA, L. G., ANTONUCCI, V., ARICÒ, A. S. Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer. **Journal of Nanoparticle Research**, v.13, p. 1639–1646, 2011.
- DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Surface, kinetics and electrocatalytic properties of Ti/(IrO₂ + Ta₂O₅) electrodes, prepared using controlled cooling rate, for ozone production. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3977–3988, 2004.
- DENG, W., JI, X., CHEN, Q., BANKS, C. E. Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: an update of recent developments. **RSC Advances**, v.1, p. 1171–1178, 2011.
- DING, R., QI, L., WANG, H. A facile and cost-effective synthesis of mesoporous NiCo₂O₄ nanoparticles and their capacitive behavior in electrochemical capacitors. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.16, p. 3621–3633, 2012.
- DMOWSKI, W., EGAMI, T., SWIDER-LYONS, K., LOVE, C.T., ROLISON, D.R. Local atomic structure and conduction mechanism of nanocrystalline hydrous RuO₂ from X-ray scattering. **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, p. 12677–12683, 2002.
- HUTCHINGS, R., MÜLLER, K.; KÖTZ, R.; STUCKI, S. A Structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 12, p. 3987–3994, 1984.
- JUODKAZIS, K.; JUODKAZYTE, J.; SUKIENE, V.; GRIGUCEVICIENE, A.; SELSKIS, A. On the charge storage mechanism at RuO₂/0.5 M H₂SO₄ interface, **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.12, p. 1399–1404, 2008.
- LOKHANDE, C. D.; DUBAL, D. P.; JOO, O. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 255–270, 2011.
- MAI, W., DU, L., SHEN, L., TAN, S., ZANG, Z., ZHAO, C. Flexible electrochromic supercapacitor hybrid electrodes based on tungsten oxide films and silver nanowires. **Chemical Communications**, v. 52, p. 6296–6299, 2016.

NASA. **Research – Supercapacitors.** Disponível em: <https://electrochem.jpl.nasa.gov/?page=research-supercapacitors>. Acesso em 21 de jan. 2019.

OZOLINS, V.; ZHOU, F.; ASTA, M. Ruthenia-based electrochemical supercapacitors: insights from first-principles calculations. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 5, p. 1084–1093, 2013.

RIVERA-VÉLEZ, N. E., VALDEZ, T., GONZÁLEZ, I., FACHINI, E., MANZO, M., CABRERA, C. R. Iridium and ruthenium electrodeposition at platinum nanopowder using the rotating disc slurry electrode technique, **ECS Transactions**, v. 35, p. 47–55, 2011.

TELES, J. J. S.; FARIA, E. R.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M.; Inner and outer surface areas, electrochemical porosity, and morphology factor of mixed oxide-covered mesh electrodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 1755–1773, 2017.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15–16, p. 2377–2385, 2000.

TROTOCHAUD, L., RANNEY, J. K., WILLIAMS, K. N., BOETTCHER, S. W. Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v.134, p. 17253–17261, 2012.

VALDEZ, T. I., NARAYANAN, S. R. Ir-doped ruthenium oxide catalysts for oxygen evolution, **U.S. Patent N° 8,183,174**, 2012.

WANG, Y.; SONG, Y.; XIA, Y. Characterization and Applications Chemical Functional Materials. **Chemical Society Reviews**, v. 45, p. 5925–5950, 2016.

WENDT, H.; KREYSA, G. **Electrochemical Engineering**. Berlin: Springer-Verlag, 1999.

WU, W.; HUANG, Z. H.; LIM, T. T. Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 480, p. 58–78, 2014.

CAPÍTULO 6 – INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES SUPERCAPACITIVAS DOS ÓXIDOS MISTOS TERNÁRIOS UTILIZANDO DIFERENTES TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

RESUMO

As propriedades eletroquímicas dos eletrodos de óxidos mistos metálicos (OMMs) nanoestruturados contendo Sn, Ru e Ir de composição nominal $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ foram investigadas mediante realização de diferentes estudos eletroquímicos. Foram obtidas com a técnica de voltametria cíclica pseudocapacitâncias específicas (gravimétricas) no intervalo de 175 a 222 F g^{-1} para o OMM contendo 50 %mol de IrO_2 . Os baixos valores obtidos para o fator de morfologia ($0,11 \leq \phi \leq 0,33$) indicam um intervalo relativamente estreito de 11 a 33% para as regiões ativas da superfície confinadas nas regiões superficiais internas das camadas de óxido. Os dados obtidos com a técnica de cronoamperometria para tempos curtos ($t \leq 50$ ms) permitiram a estimativa da contribuição da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) frente ao processo global pseudocapacitivo, fornecendo valores máximos de capacitância na faixa de 68 a 75 F g^{-1} para o OMM contendo 50 %mol de IrO_2 . Ao contrário, os dados experimentais obtidos para tempos longos ($0,1 \text{ s} \leq t \leq 3 \text{ s}$) revelaram que as reações Faradáticas reversíveis no estado sólido responsáveis pelo comportamento pseudocapacitivo exibem um comportamento anômalo (fractal) não previsto pelos modelos clássicos da eletroquímica. A análise eletroquímica realizada no domínio da frequência com a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica revelou que os OMMs exibem no domínio de potencial pseudocapacitivo um comportamento poroso conforme previsto pelo modelo de De Levie, permitindo assim a determinação da pseudocapacitância e a resistência do eletrólito no interior dos poros.

Palavras-chave: Óxidos metálicos mistos; Fator de morfologia; Difusão anômala; Impedância de eletrodos porosos.

CHAPTER 6 – STUDY OF THE SUPERCAPACTIVE PROPERTIES OF TERNARY MIXED OXIDES USING DIFFERENT ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

ABSTRACT

The electrochemical properties of nanostructured mixed metal oxides (MMOs) composed of Sn, Ru and Ir of nominal composition $\text{Ti/Sn}_{0.5}\text{Ru}_{(0.5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ were investigated by different electrochemical studies. Specific (gravimetric) pseudocapacitances were obtained with the cyclic voltammetry technique in the range of 175 to 222 F g^{-1} for MMO containing 50 mol% of IrO_2 . The low values obtained for the morphology factor ($0.11 \leq \varphi \leq 0.33$) indicate a relatively narrow range of 11 to 33% for the active surface regions confined to the inner surface regions of the oxide layers. The data obtained with the chronoamperometry technique for short times ($t \leq 50$ ms) allowed the estimation of the contribution of the electric double-layer capacitance (C_{edl}) in relation to the overall pseudocapacitance process, yielding maximum capacitance values in the range of 68 to 75 F g^{-1} for MMO containing 50 mol% of IrO_2 . In contrast, the experimental data obtained for long times ($0.1 \text{ s} \leq t \leq 3 \text{ s}$) revealed that the solid state reversible Faradaic reactions responsible for the pseudocapacitive behavior exhibit an anomalous (fractal) behavior not predicted by the classic electrochemical models. The electrochemical analysis carried out in the frequency domain using the electrochemical impedance spectroscopy technique showed that the OMMs exhibit in the pseudocapacitive potential domain a porous behavior as predicted by the De Levie's model, thus allowing the determination of pseudocapacitance and electrolyte resistance within the pores.

Keywords: Mixed metal oxides; Morphology factor; Anomalous diffusion; Impedance of porous electrodes.

6.1 INTRODUÇÃO

Os supercapacitores (capacitores eletroquímicos) comumente exibem uma energia específica relativamente alta ($\sim 5 \text{ Wh kg}^{-1}$) em comparação aos capacitores eletrolíticos convencionais (e-caps) e capacitores do estado sólido. No entanto, os supercapacitores exibem uma energia específica baixa em comparação com as baterias secundárias (e.g., $\sim 200 \text{ Wh kg}^{-1}$ para baterias de íons de lítio) (LOKHANDE, DUBAL, JOO, 2011; CONWAY, 1999; YU, CHABOT, ZHANG, 2017; BÉGUIN, FRACKOWIAK, 2013). Vários estudos demonstraram que os pseudocapacitores (PCs) baseados em óxidos contendo metais de transição podem fornecer capacitâncias específicas de até 1170 F g^{-1} (LOKHANDE, DUBAL, JOO, 2011). Neste cenário, os pseudocapacitores compostos de materiais à base de óxido são muito importantes para o desenvolvimento de novos dispositivos elétricos, uma vez que preenchem a lacuna existente no gráfico de Ragone, o qual representa o desempenho relativo de diferentes dispositivos de armazenamento de energia (CONWAY, 1999; YU, CHABOT, ZHANG, 2017; BÉGUIN, FRACKOWIAK, 2013).

É bem conhecido que o dióxido de rutênio (RuO_2) é um dos materiais mais promissores para uso em PCs devido às suas pronunciadas reações Faradáticas reversíveis no estado sólido (CONWAY, 1999). De fato, capacitâncias específicas até 1100 F g^{-1} foram obtidas para filmes finos nanoestruturados de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (LOKHANDE, DUBAL, JOO, 2011). No entanto, devido ao alto custo deste material, a fabricação em grande escala de PCs usando o RuO_2 puro é restrita. Portanto, uma boa estratégia para o uso do RuO_2 é sua aplicação como um componente minoritário em óxidos metálicos mistos (OMMs), visando a modulação das propriedades eletrônicas e superficiais (PANIC et al., 2013), como é o caso dos óxidos de espinélio contendo Ni e Co. Por exemplo, Da Silva et al. (DA SILVA, BOODTS, DE FARIA, 2000) demonstraram que misturas binárias de óxidos contendo Ru e Co podem fornecer um aumento no processo de armazenamento de carga de até 413% quando o Ru é substituído por Co na mistura binária ($\text{RuO}_2 + \text{Co}_3\text{O}_4$) contendo 60 %mol de Ru. Obviamente, resultados mais promissores podem ser obtidos usando materiais compósitos onde nanopartículas de RuO_2 finamente divididas são suportadas em materiais de óxido e, ou carbono que exibem uma área superficial alta, como carvão ativado, nanotubos de carbono e grafeno (LOKHANDE, DUBAL, JOO, 2011; BI et al., 2010; ZHENG, 1999).

As propriedades eletroquímicas dos filmes finos de IrO_2 preparados termicamente foram primeiramente estudadas por Ardizzone et al. (1981), enquanto a composição, estrutura e propriedades eletrônicas foram investigadas por Belova et al. (1988). As propriedades

superficiais de OMMs compostas de $\text{RuO}_2+\text{IrO}_2$ foram relatadas por Angelineta et al. (1986). Mais recentemente, os comportamentos da impedância e voltamétrico do IrO_2 nanoestruturado foram relatados por Sunde et al. (2010).

As propriedades estruturais e superficiais de uma mistura ternária contendo 50 %mol de SnO_2 , 25 %mol de RuO_2 e 25 %mol de IrO_2 , com enfoque no estudo da reação de despreendimento de oxigênio (RDO) e na estabilidade eletroquímica durante a eletrólise, foram relatadas por Hutchings et al. (1984). No entanto, estes autores não investigaram as propriedades pseudocapacitivas destes materiais.

Em princípio, OMMs ou compósitos de carbono-OMM contendo metais nobres são materiais muito promissores para aplicações em supercapacitores assimétricos onde materiais de eletrodo distintos são usados, ou seja, o pseudocapacitor (e.g., OMMs) pode ser usado como eletrodo positivo em conjunto com um capacitor de dupla camada elétrica (e.g., carvão ativado) usado como eletrodo negativo, visando assim aumentar o potencial (tensão) da célula, pois neste caso a célula eletroquímica se comporta como dois capacitores conectados em série. Como resultado, a energia (E) armazenada no dispositivo pode ser consideravelmente aumentada, uma vez que a energia é dada pela relação $E = CV^2/2$, onde C e V são a capacitância e a tensão da célula, respectivamente.

O objetivo do presente trabalho é o estudo das propriedades pseudocapacitivas dos OMMs de composição nominal $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$ de modo a se avaliar as potencialidades deste material para o processo de armazenamento de carga em dispositivos supercapacitores. O uso do SnO_2 a uma alta concentração de 50 %mol no composto ternário é justificado pelo seu baixo custo e o grande intervalo de potencial pseudocapacitivo comumente obtido com este material devido seu elevado sobrepotencial para a reação de despreendimento de oxigênio (RDO). Como o principal objetivo deste trabalho está vinculado com a elucidação dos aspectos fundamentais inerentes ao processo de armazenamento de carga na interface OMM/solução, todos os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos contendo uma solução de H_2SO_4 1,0 M, ao invés do uso de uma célula do tipo moeda (*coin cell*) que é um sistema simplificado de dois eletrodos.

6.2. METODOLOGIA

6.2.1. Caracterização *in situ*: estudos eletroquímicos

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados utilizando-se uma célula de compartimento único de vidro ($V = 100$ mL) contendo três eletrodos (ET, CE e ER)

imersos em solução de H_2SO_4 1,0 M. Utilizou-se um potenciostato modelo PGSTAT-128N da AUTOLAB (Holanda). Em todos os casos, foi utilizada uma área geométrica (A_G) de 20 cm^2 para os diferentes eletrodos de trabalho (ET). O contra-eletródo (CE) foi composto por duas barras de grafite simetricamente dispostas ($A_G = 30 \text{ cm}^2$), enquanto o eletrodo de referência (ER) utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado (ECS). A distância entre a extremidade do ER e a superfície do ET foi de $\approx 2 \text{ mm}$ para minimizar a influência da resistência ôhmica não compensada.

O comportamento pseudocapacitivo dos OMMs foi investigado com as técnicas de voltametria cíclica (VC), cronoamperometria de potencial de passo único (CA) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os VCs foram obtidos em diferentes velocidades de varredura ($\nu = 1\text{--}400 \text{ mV s}^{-1}$) para o intervalo pseudocapacitivo de $0\text{--}1,0 \text{ V/ECS}$ ($T = 24^\circ\text{C}$). Além disso, as curvas voltamétricas também foram obtidas em diferentes velocidades de varredura para um curto intervalo de potencial (e.g., $0,3\text{--}0,4 \text{ V/ECS}$) para determinar o fator de morfologia (ϕ) e as contribuições das regiões superficiais “internas” e “externas” para a resposta eletroquímica.

A carga voltamétrica anódica pseudocapacitiva (q_a^*) foi obtida por integração gráfica utilizando o programa GPES da AUTOLAB, enquanto os valores das pseudocapacitâncias diferencial total (C_t^*), externa (C_E^*) e interna (C_i^*) foram obtidos pelo método relatado por Da Silva et al. (2001).

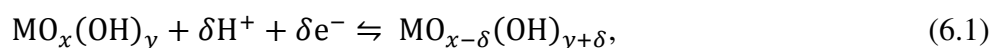
Os experimentos de CA foram realizados para tempos curtos ($t \leq 50 \text{ ms}$) e longos ($0,1 \text{ s} \leq t \leq 3 \text{ s}$), usando diferentes incrementos do potencial (e.g., $\delta E = 5\text{--}100 \text{ mV}$) partindo-se de $0,8 \text{ V/ECS}$, para obter informações sobre os processos capacitivo e pseudocapacitivo, respectivamente. Em todos os casos, os eletrodos foram previamente pré-condicionados por 300 s a $0,8 \text{ V/ECS}$, a fim de obter uma corrente residual insignificante.

Os dados de EIE foram obtidos em diferentes potenciais d.c. ($E_{\text{d.c.}} = 0,2, 0,4, 0,6$ e $0,8 \text{ V/SCE}$) localizados no domínio pseudocapacitivo após pré-condicionamento dos eletrodos por 300 s nos potenciais desejados. Estes experimentos foram realizados para a faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz usando uma amplitude do potencial senoidal de 10 mV (pico-a-pico). A linearidade da resposta de impedância foi verificada aplicando-se os testes de Kramers-Krönig (K-K), nos quais foram obtidos valores baixos do chi-quadrado (e.g., $\chi^2 < 10^{-4}$) em todos os casos. As simulações usando o modelo poroso de De Levie foram caracterizadas por $\chi^2 < 10^{-3}$, ou seja, simulações muito boas foram obtidas em todos os casos.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Análise das curvas voltamétricas e a origem da pseudocapacitância

De acordo com a literatura (TRASATTI, 1991; TRASATTI, BUZZANCA, 1971), o VC do RuO₂ se assemelha ao perfil quase retangular verificado para capacitores ideais (e.g., carvão ativado) visto que não há presença pronunciada de picos referentes às transições redox no estado sólido. A ocorrência de um processo Faradáico reversível no estado sólido responsável pelo comportamento pseudocapacitivo deste óxido foi generalizada para outros eletrodos de óxidos contendo metais de transição, como o IrO₂. Este processo pseudocapacitivo pode ser representado pela reação (6.1) (TRASATTI, 1991; TRASATTI, BUZZANCA, 1971; BATTAGLIN et al., 1985):



onde M (= Ru e, ou Ir) é o metal presente nos sítios ativos da matriz de óxido.

Nesse sentido, dependendo do grau de hidratação e espessura da camada de óxido, a quantidade δH^+ pode representar uma pseudocapacitância redox através da protonação eletroquímica que ocorre nas regiões superficiais e daquelas próximas da superfície da camada de óxido hidratado (camada de gel) (ZHENG, CYGAN, JOW, 1995). Quando $\delta = 2$ e considerando-se uma janela de potencial de 1,0 V, o RuO₂ exibe uma pseudocapacitância específica teórica máxima de 1450 F g⁻¹.

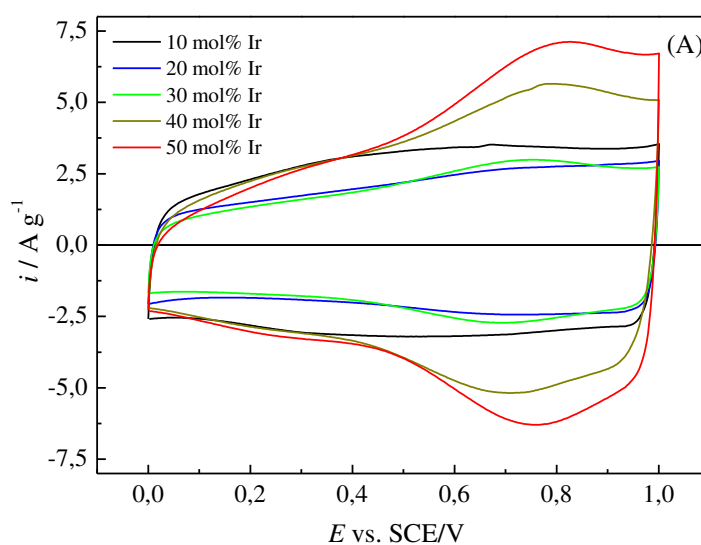
Segundo Panic et al. (2013), a pseudocapacitância representada pela eq. (6.1) é um processo lento no caso do RuO₂ cristalino (anidro). Pelo contrário, a pseudocapacitância pode ser considerada como sendo dominante (e.g., uma contribuição de ~65% para a carga voltamétrica global) e mais rápida no caso do RuO₂.xH₂O amorfo (hidratado). Análises teóricas realizadas usando cálculos de DFT revelaram que a inserção dupla elétron-próton na estrutura do RuO₂ é caracterizada principalmente pela formação de uma ligação OH covalente polar exibindo um aumento fracionário na carga do Ru de apenas 0,3 elétrons nas bandas-d deslocalizadas (OZOLINS, ZHOU, ASTA, 2013). Além disso, prevê-se que a intercalação de prótons seja um processo controlado por difusão caracterizado por uma barreira energética de 0,8 eV. A análise teórica também revelou que a incorporação de H₂O em vacâncias no cerne do óxido requer uma energia maior quando comparada com o transporte de H₂O entre os contornos de grãos do RuO₂ cristalino. Além disso, a capacitância específica do RuO₂.xH₂O (ou RuO_xH_y) é cerca de duas vezes a obtida para o RuO₂ anidro, mesmo considerando-se que

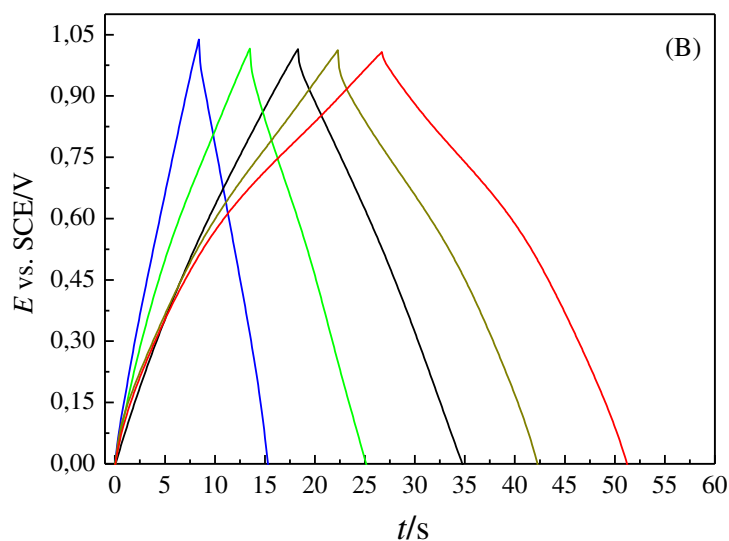
o primeiro exibe uma área superficial específica reduzida, isto é, $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ exibe condutividade mista de elétrons-prótons, diferente do RuO_2 que é um condutor metálico (ZHENG, CYGAN, JOW, 1995; MCKEOWN, 1999).

Portanto, torna-se óbvio que os íons Ru envolvidos no processo pseudocapacitivo não devem ser oriundos apenas da superfície, mas também de regiões sub-superficiais da camada de óxido hidratada (ZHENG, CYGAN, JOW, 1995). Comportamento semelhante pode ser esperado para o $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ hidratado devido à sua semelhança química com o $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

A Figura 6.1 mostra as curvas voltamétricas obtidas no intervalo pseudocapacitivo onde ocorrem as transições redox reversíveis no estado sólido (TRRES) (e.g., Ru(III)/Ru(IV) e Ir(III)/Ir(IV)) em solução ácida (H_2SO_4 1,0 mol dm^{-3}).

Figura 6.1 Perfis voltamétricos ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) (A) e curvas de carga-descarga galvanostáticas ($i = 5 \text{ A g}^{-1}$) (B) obtidas para os OMMs de composição nominal $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$. Condições: H_2SO_4 1,0 M e $T = 24^\circ\text{C}$.





Fonte: Próprio autor, 2018.

A influência de cada componente metálico (e.g., Ir, Ru e Sn) no comportamento das curvas voltamétricas expressando a identidade eletroquímica ("impressão digital eletroquímica") das camadas de óxido pode ser discutida considerando-se os dados mostrados na Figura 6.1A. Como pode ser visto, dependendo da composição do eletrodo (e.g., conteúdo de Ir), há um par de bandas redox em $\sim 0,70\text{--}0,80$ V/ECS, o que está de bom acordo com o valor teórico de $0,70$ V/ECS esperado para o par redox Ir(III)/Ir(IV) (e.g., $\text{Ir}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{IrO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$) (POURBAIX, 1966). Além disso, em todos os casos, os ramos anódico e catódico dos voltamogramas são completamente simétricos, o que está de acordo com a alta reversibilidade das TRRES. Além disso, verificou-se que as cargas voltamétrica anódica e catódica foram iguais ($q_a^*/q_c^* = 1$). Além disso, com exceção dos eletrodos contendo maiores concentrações de Ir, os OMMs exibiram perfis voltamétricos retangulares característicos de pseudocapacitores (SIMON, GOGOTSI, DUNN, 2014; BROUSSE, BÉLANGER, LONG, 2015). Esse comportamento indica que o processo Faradáico representado pela eq. (6.1) se espalha por todo o ramo da curva voltamétrica, assemelhando-se ao conhecido comportamento voltamétrico verificado para os eletrodos de RuO_2 (CONWAY, 1999). Vale ressaltar que a carga voltamétrica pseudocapacitiva (q^*) verificada para eletrodos de SnO_2 puros é bastante reduzida em comparação com a observada para os eletrodos de RuO_2 e IrO_2 (DE PAULI, TRASATTI, 1995). Como o SnO_2 tem uma condutividade eletrônica baixa (POURBAIX, 1966; DE PAULI, TRASATTI, 1995), este é comumente utilizado como um "metal válvula" em alguns OMMs para promover melhorias das propriedades mecânicas da

camada de óxido e para aumentar o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Um excelente perfil voltamétrico retangular foi verificado para o eletrodo contendo 10 %mol de IrO₂. Pelo contrário, no caso de eletrodos contendo 40 e 50 %mol de IrO₂, verificou-se um par pronunciado de bandas redox simétricas. Como pode ser visto na Figura 6.2, a presença de IrO₂ nos OMMs aumentou os valores específicos da capacitância. Em princípio, este comportamento indica um aumento na concentração dos sítios eletroquimicamente ativos enriquecidos com o IrO₂ presente nas regiões hidratadas das camadas de óxido, provavelmente devido a uma ativação dos canais para o transporte de prótons hidratados que estão localizados nas bordas dos cristalitos de óxido. É bem conhecido de estudos com a técnica de XPS e de alguns estudos eletroquímicos que óxidos mistos contendo IrO₂ podem exibir um processo de enriquecimento superficial envolvendo este material (WENDT, KREYSA, 1999; DA SILVA et al., 2004; BELOVA et al., 1988; ANGELINETA et al., 1986; HUTCHINGS et al., 1984; COMNINELLIS, VERCESI, 1991).

É bem conhecido que os capacitores de dupla camada elétrica (EDLCs) exibem um comportamento eletroquímico típico daquele observado para eletrodos de carbono, ou seja, voltamogramas retangulares e curvas de carga/descarga galvanostática lineares. Além disso, os pseudocapacitores (PCs) bem comportados (e.g., RuO₂) comumente mostram um comportamento eletroquímico que se assemelha aos EDLCs (CONWAY, 1999). Esta importante questão foi discutida previamente na literatura (SIMON, GOGOTSI, DUNN, 2014; BROUSSE, BÉLANGER, LONG, 2015).

Em princípio, a presença nos voltamogramas de um par de bandas redox com uma separação de pico (ΔE_p) maior que 60 mV (25°C) é indicativa, no caso de sistemas controlados por difusão ou por controle misto, da ocorrência de um processo do ‘tipo bateria’, ao invés de um processo genuinamente pseudocapacitivo (CONWAY, 1999; SIMON, GOGOTSI, DUNN, 2014; BROUSSE, BÉLANGER, LONG, 2015). Ao contrário, a presença de bandas redox simétricas ($\Delta E_p \approx 0$) e pouco pronunciadas verificada no presente estudo pode ser atribuída ao comportamento do ‘tipo pseudocapacitor’, ou seja, a presença de IrO₂ nos OMMs não acarretou em mudanças significativas no que tange a natureza pseudocapacitiva dos eletrodos nanoestruturados obtidos usando o método do *drop-coating*. Verificou-se no presente estudo para os diferentes OMMs (ver Figura 6.1A) que a relação fenomenológica proposta por Trasatti et al. (DE PAULI, TRASATTI, 1995; ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990) (e.g., $q^* = q^*_{(\text{exterior})} + Av^{-1/2}$) para identificar a presença de difusão linear semi-infinita (DLSI) dos prótons hidratados (ver Eq. 6.1) não se aplica. Pelo contrário, verificou-se, utilizando a técnica de VC, que todos os OMMs obedecem a relação

onde $j^* = C_v$, que caracteriza o comportamento dos PCs (CONWAY, 1999; YU, CHABOT, ZHANG, 2017; BÉGUIN, FRACKOWIAK, 2013; DA SILVA, BOODTS, DE FARIA, 2000; DA SILVA, DE FARIA, BOODTS, 2001; TELES et al., 2017). Além disso, a análise dos dados cronoamperométricos revelou que o processo pseudocapacitivo não pôde ser representado pelo comportamento clássico Fickiano representativo da DLSI (ver discussão adicional).

Como previamente enfatizado por Simon et al. (2014) e por Brousse et al. (2015) além da análise das curvas voltamétricas, estudos adicionais usando a técnica de carga/descarga galvanostática podem ser bastante úteis para fornecer um critério extra para distinguir entre os comportamentos do “tipo bateria” (presença de patamar na curva de descarga e presença de bandas pronunciadas no perfil voltamétrico) e do “tipo capacitor” (perfil triangular na curva carga e descarga e perfil voltamétrico retangular, sem picos). No entanto, na prática, um comportamento intermediário pode ser verificado e, portanto, uma distinção clara entre estes diferentes casos não é possível.

Neste sentido, a Figura 6.1B mostra as curvas de carga/descarga galvanostáticas (GCDs) obtidas para uma corrente gravimétrica de 5 A g^{-1} . Como pode ser visto, no caso dos maiores teores de Ir (e.g., 40 e 50% de IrO_2), os perfis das curvas de descarga foram quase lineares, evidenciando uma leve discrepância em relação ao comportamento ideal esperado para EDLCs e PCs (SIMON, GOGOTSI, DUNN, 2014; BROUSSE, BÉLANGER, LONG, 2015; CONWAY, 1999; YU, CHABOT, ZHANG, 2017; BÉGUIN, FRACKOWIAK, 2013). No entanto, a presença de um platô bem definido nas curvas de descarga comumente atribuídas a um comportamento do “tipo bateria” (SIMON, GOGOTSI, DUNN, 2014; BROUSSE, BÉLANGER, LONG, 2015) não foi observado no presente estudo. Em princípio, esses achados corroboram com os dados da voltametria cíclica, onde bandas redox simétricas e pouco intensas foram verificadas para OMMs contendo maiores conteúdos de Ir. Utilizando a técnica GCD, obteve-se as seguintes pseudocapacitâncias gravimétricas: 120 F g^{-1} (50 %mol de Ir), 100 F g^{-1} (40 %mol de Ir), 80 F g^{-1} (10 %mol de Ir), 60 F g^{-1} (30 %mol de Ir) e 40 F g^{-1} (20 %mol de Ir).

Determinou-se a carga voltamétrica pseudocapacitiva anódica específica (gravimétrica) ($q_a^*/C \text{ g}^{-1}$) para os OMMs a partir dos ramos anódicos das curvas voltamétricas, utilizando-se a eq. (6.2):

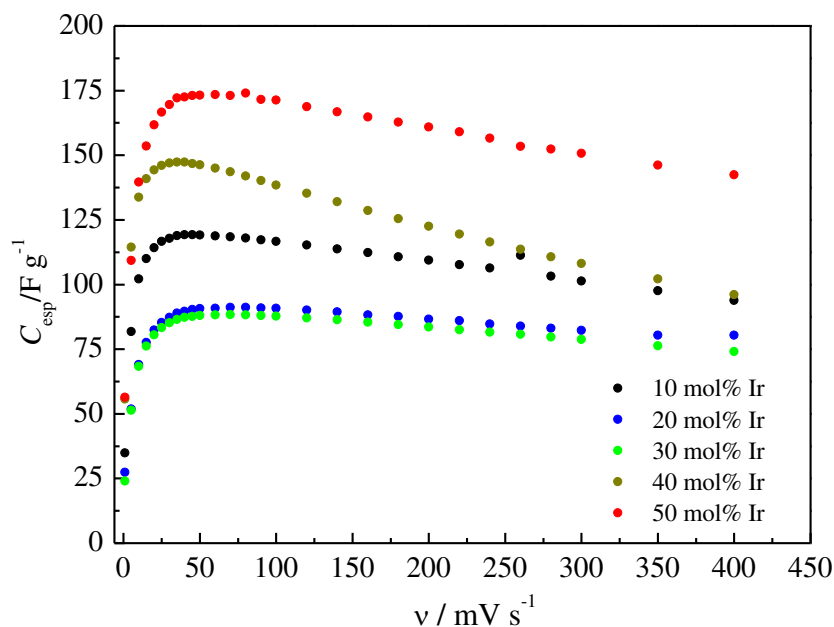
$$q_a^* = \frac{1}{m \cdot \nu} \int_{E_c}^{E_a} j \cdot dE, \quad (6.2)$$

onde os limites de integração E_a e E_c são os potenciais de vértice anódico e catódico, respectivamente. Os parâmetros m e ν são a massa da camada de óxido e a velocidade de varredura do potencial do eletrodo, respectivamente. Assim, a pseudocapacitância integral específica (C_{esp}) foi determinada a partir dos valores de q_a^* usando-se a eq. (6.3):

$$C_{\text{esp}} = \frac{q_a^*}{\Delta E}, \quad (6.3)$$

onde $\Delta E = E_a - E_c$ é o intervalo potencial pseudocapacitivo. A Figura 6.2 mostra os valores da C_{esp} obtidos em função de ν para os diferentes OMMs.

Figura 6.2 Dependência de C_{esp} com a velocidade de varredura e a composição do eletrodo. Condições: H_2SO_4 1,0 M e $T = 24^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

A análise da Figura 6.2 revela que os valores da C_{esp} dependem da velocidade de varredura. Em todos os casos, a pseudocapacitância específica aumentou no intervalo de 1–50 mV s^{-1} devido a ativação das regiões superficiais "interna" promovida pela ciclagem do

potencial. Um valor máximo de C_{esp} de 175 F g^{-1} foi verificado para o eletrodo contendo 50 %mol de Ir. Uma diminuição monotônica dos valores de C_{esp} foi verificada para todos os OMMs após a velocidade de 50 mV s^{-1} . Diferentes valores de retenção da pseudocapacitância foram obtidos para os OMMs no intervalo de $50\text{--}400 \text{ mV s}^{-1}$. Retenções máxima e mínima de 89% e 66% foram verificadas para eletrodos contendo 20 e 40 %mol de Ir, respectivamente. A dependência da retenção da pseudocapacitância com a composição do eletrodo pode ser atribuída às morfologias superficiais intrínsecas dos OMMs contendo diferentes contribuições das regiões de superfície "interna" e "externa" para o processo global da pseudocapacitância.

Na ausência de limitações de transferência de massa por difusão (ver eq. (6.1)), a diminuição na carga voltamétrica (q^*) em função da velocidade de varredura (ν) pode ser esperada do ponto de vista teórico (modelo elétrico da interface), pois a presença da resistência ôhmica não compensada (R_{Ω}) em série com a pseudocapacitância, representando o comportamento não ideal do processo pseudocapacitivo (ver Eq. (6.1)), resulta em uma constante de tempo específica ($\tau = R_{\Omega}C$) que caracteriza os perfis voltamétricos. Neste sentido, a carga voltamétrica pseudocapacitiva (q^*) obtida durante uma varredura linear do potencial de eletrodo (E) pode ser representada usando-se a eq. (6.4) (DA SILVA, DE FARIA, BOODTS, 2001):

$$q^* = C\Delta E - \nu C^2 R_{\Omega} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta E}{\nu R_{\Omega} C}\right) \right] \quad (6.4)$$

onde $\Delta E = E_a - E_c$ é o intervalo de potencial capacitivo ou pseudocapacitivo.

De acordo com a eq. (6.4) uma diminuição quase linear de q^* é esperada em função de ν quando a constante de tempo (τ) é caracterizada por valores baixos de R_{Ω} (DA SILVA, DE FARIA, BOODTS, 2001). De fato, esse comportamento foi verificado para as pseudocapacitâncias específicas obtidas durante o processo de varredura cobrindo o intervalo de $50\text{--}400 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 6.1 e eq. (6.3)). Por outro lado, no caso de valores moderados e altos de R_{Ω} , uma diminuição exponencial de q^* (ou C) pode ser verificada em função de ν (DA SILVA, DE FARIA, BOODTS, 2001).

Pelo contrário, em alguns casos, os perfis experimentais q^* vs. ν obtidos para os OMMs podem ser representados por um modelo fenomenológico (e.g., $q^* \propto \nu^{-1/2}$) representando a difusão linear semi-infinita dos prótons hidratados (veja Eq. (6.1)) (DE PAULI, TRASATTI, 1995; ARDIZZONE, FREGONARA, TRASATTI, 1990). No entanto,

este modelo não se aplica aos presentes achados experimentais, uma vez que os perfis q^* (ou $C_{\text{esp}} \propto v^{-1/2}$) obtidos não foram lineares. De acordo com a literatura (LEE, PYUN, 2005), o estudo das propriedades eletroquímicas exibidas por eletrodos sólidos pode ser ainda mais complicado pela ocorrência de um processo de difusão anômala (comportamento fractal) e, ou devido a distribuição não uniforme da densidade de corrente devido à presença de heterogeneidades na superfície. Como será mostrado no presente trabalho usando a técnica de cronoamperometria, o transporte de prótons hidratados durante as TRSES não seguiu o comportamento clássico previsto pela lei de Fick.

As pseudocapacitâncias diferenciais específicas total, externa e interna foram determinadas utilizando a metodologia proposta por Da Silva et al. (DA SILVA, DE FARIA, BOODTS, 2001). Nesse caso, os perfis voltamétricos pseudocapacitivos quase retangulares verificados para um curto intervalo de potencial (e.g., $\Delta E = 0,3\text{--}0,4$ V/ECS) podem ser representados pela seguinte Equação:

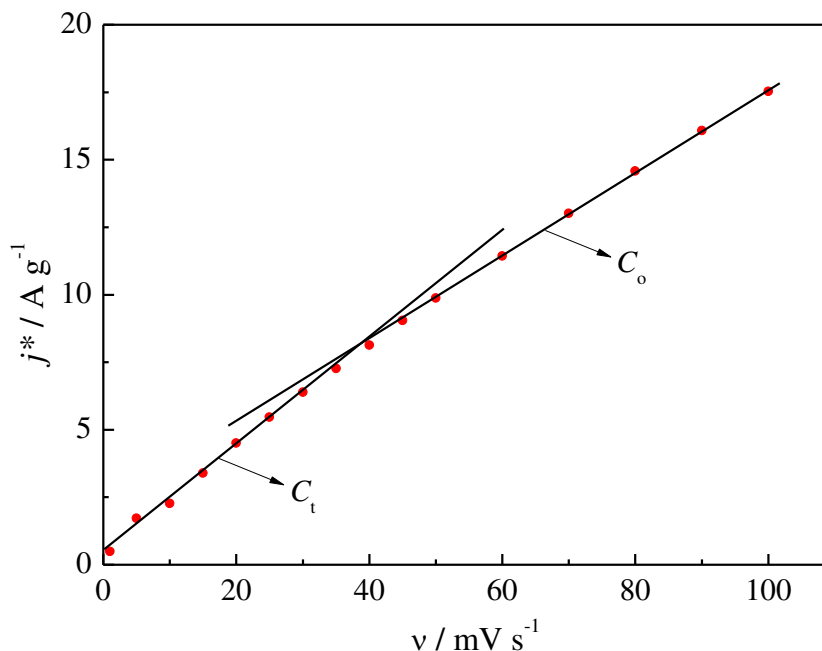
$$j^* = C\nu \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta E}{\nu R_{\Omega} C}\right) \right] \quad (6.5)$$

onde j^* é a corrente gravimétrica (A g^{-1}), C é a pseudocapacitância, ν é a velocidade de varredura, R_{Ω} é a resistência ôhmica não compensada e ΔE é o intervalo de potencial.

A análise da eq. (6.5) revela que a relação $j^* \cong C\nu$ (corrente estacionária) se aplica para potenciais próximos ao potencial de vértice. Assim, os valores de C foram calculados em 0,39 V/ECS usando a relação $C = (\partial j^* / \partial \nu)_{\text{E}}$, onde as pseudocapacitâncias específicas diferencial total (C_{t}^*) e externa (C_{E}^*) foram determinadas a partir dos resultados experimentais (j^* vs. ν) obtidos nos domínios da velocidade de varredura baixa e alta, respectivamente (DA SILVA, DE FARIA, BOODTS, 2001). A pseudocapacitância específica diferencial interna (C_{i}^*) foi obtida considerando que $C_{\text{i}}^* = C_{\text{t}}^* - C_{\text{E}}^*$, enquanto o parâmetro de superfície ‘*in situ*’ denominado de fator de morfologia (φ) foi determinado usando a relação $\varphi = C_{\text{i}}^* / C_{\text{t}}^*$ (DA SILVA, DE FARIA, BOODTS, 2001).

A Figura 6.3 mostra a dependência da corrente gravimétrica (j^*) medida em 0,39 V/ECS em função da velocidade de varredura (ν). Em todos os casos, verificou-se a presença de dois segmentos lineares bem definidos ($r^2 > 0,997$) distribuídos nas diferentes regiões dos perfis j^* vs. ν .

Figura 6.3 Dependência da corrente gravimétrica (j^*) em função da velocidade de varredura em função da velocidade de varredura (v). Condições: H_2SO_4 1,0 M, $E_{j^*} = 0,39$ V/ECS e $T = 24^\circ\text{C}$. Eletrodo: $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Os dados obtidos nestes estudo para os diferentes OMMs estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 Pseudocapacitâncias específicas diferenciais (C_t^* , C_E^* e C_i^*) e o fator de morfologia (ϕ) obtidos para os OMMs.

Parâmetros	OMMs - $\text{Ti}/\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$				
	$x = 0,1$	$x = 0,2$	$x = 0,3$	$x = 0,4$	$x = 0,5$
$C_t^* / \text{F g}^{-1}$	125	105	97	146	190
$C_E^* / \text{F g}^{-1}$	106	93	82	98	154
$C_i^* / \text{F g}^{-1}$	19	12	15	48	36
ϕ	0,15	0,11	0,15	0,33	0,19

Fonte: Próprio autor, 2018.

A análise da Tabela 6.1 revela que os valores mínimo (97 F g^{-1}) e máximo (190 F g^{-1}) de C_t^* foram obtidos para os OMMs contendo 30 e 50%mol de Ir, respectivamente. Esses

achados estão em boa concordância com as pseudocapacitâncias específicas integrais máximas obtidas em $\approx 50 \text{ mV s}^{-1}$ (Figura 6.2). A análise do fator de morfologia (φ) revelou que $0,11 \leq \varphi \leq 0,33$, ou seja, na maioria dos casos menos de 33% da área de superfície eletroquimicamente ativa disponível para o processo de armazenamento de carga está confinada nas regiões superficiais "internas" das camadas de óxido, ou seja, nas profundezas das rachaduras e, ou dos poros estreitos.

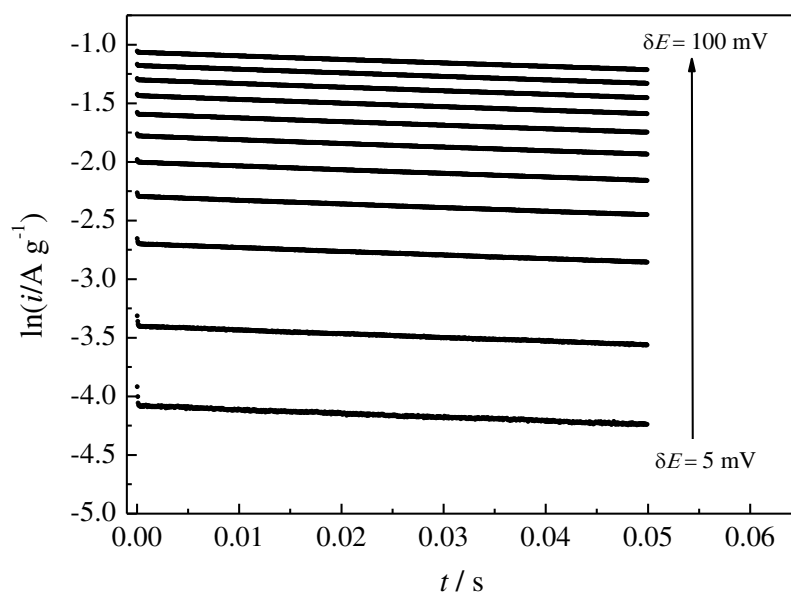
6.3.2. Análise cronoamperométrica obtida para tempos curtos

Para tempos curtos (e.g., $t < 50 \text{ ms}$) após a aplicação de um degrau (passo) de potencial (ΔE), o processo de carregamento da dupla camada elétrica envolvendo o acúmulo de íons na interface eletrodo/solução domina completamente a resposta do eletrodo (DOBLHOFER et al., 1978; HAMANN, HAMNETT, VIELSTICH, 2007; BÖCKRIS, REDDY, 1977), isto é, a influência da pseudocapacitância (processo Faradáico) na resposta da corrente deve ocorrer em períodos longos, uma vez que as TRSES envolvem o transporte dos prótons hidratados na camada de gel (óxido hidratado) (ver Eq. (6.1)). Nesse sentido, os valores da capacitância da dupla camada elétrica para os diferentes OMMs foram determinados para um curto intervalo de tempo ($t \leq 50 \text{ ms}$) utilizando-se a técnica de cronoamperometria. Assume-se que a interface eletrodo/solução pode ser representada neste caso pela resistência ôhmica não compensada (R_{Ω}) conectada em série com a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}). Este modelo teórico simplificado na forma linearizada é descrito pela eq. (6.6) (CONWAY, 1999):

$$\ln(i) = \ln\left(\frac{\delta E}{R_{\Omega}}\right) - \frac{t}{R_{\Omega} C_{\text{dce}}} \quad (6.6)$$

Para diferentes OMMs, os experimentos foram realizados utilizando diferentes degraus de potencial ($\delta E = 5\text{--}100 \text{ mV}$) e as correntes gravimétricas (i) foram registradas durante 50 ms. Em todos os casos, antes da aplicação do degrau de potencial, o eletrodo foi pré-condicionado em 0,8 V/ECS por 300 s para obter uma corrente de fundo insignificante. A Figura 6.4 mostra os gráficos lineares ($r^2 \geq 0.998$) obtidos de acordo com a Eq. (6.6) em função do degrau de potencial (δE) para o OMM contendo 10 %mol de Ir. Gráficos lineares muito bons também foram verificados para os outros OMMs. Como esperado, as correntes transitórias dependem fortemente do degrau de potencial.

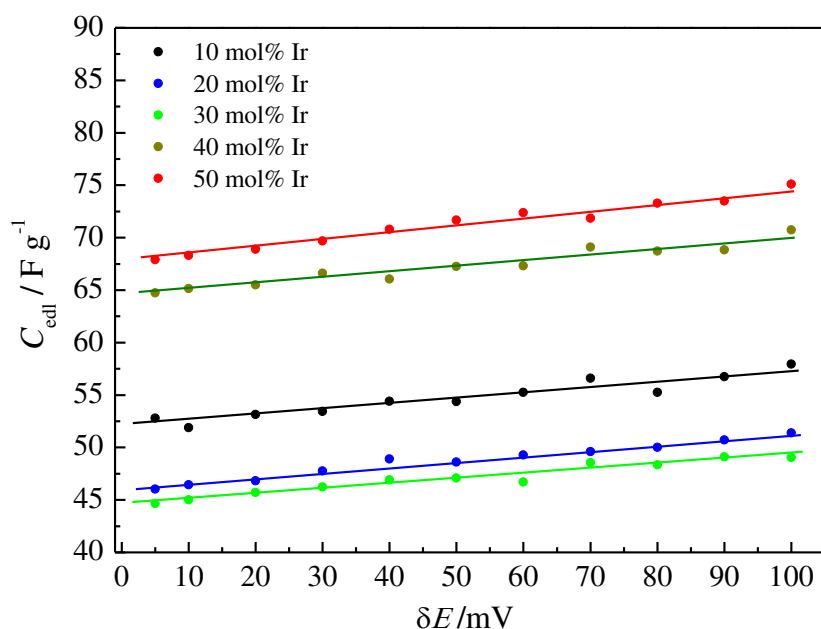
Figura 6.4 Cronoamperometria obtida para diferentes degraus de potencial ($\delta E = 5\text{--}100\text{ mV}$). Condições: H_2SO_4 1,0 M e $T = 24^\circ\text{C}$. Eletrodo: $\text{Ti/Sn}_{0,5}\text{Ru}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}\text{O}_2$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

A Figura 6.5 mostra a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dce}) obtida para os OMMs em função do degrau de potencial (δE).

Figura 6.5 Dependência da capacitância da dupla camada elétrica (C_{edl}) obtida para os OMMs em função do degraú de potencial (δE). Condições: H_2SO_4 1,0 M e $T = 24^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Como pode ser visto, houve um aumento constante na capacitância de $\sim 5 \text{ F g}^{-1}$ para os diferentes OMMs quando δE aumentou de 5 para 100 mV. Nesse sentido, o comportamento linear verificado na Figura 6.5 indica que a C_{dce} não pode ser representada pelo modelo ideal de capacitor de placas paralelas proposto por Helmholtz e Perrin (BÖCKRIS, REDDY, 1977), cuja capacitância é constante e dada pela relação $C = \epsilon_r \epsilon_0 A / d$, onde ϵ_r é a permissividade relativa da camada dupla elétrica (camada compacta), ϵ_0 é a permitividade do vácuo, A é a área de interface e d é a espessura da camada compacta. De acordo com as teorias modernas da dupla camada elétrica (HAMANN, HAMNETT, VIELSTICH, 2007; BÖCKRIS, REDDY, 1977), em eletrólitos concentrados a capacitância da interface eletrodo/solução é governada pelos íons hidratados e dipolos de água presentes na região compacta chamada camada de Helmholtz. Além disso, a permissividade relativa na região compacta não é constante, sendo principalmente governada pela orientação dos dipolos da água.

Valores típicos em soluções aquosas de ϵ_r para a região compacta estão na faixa de ~ 6 – 40 enquanto o valor de *bulk* é de ~ 78 , ou seja, na camada interna de Helmholtz as moléculas de água são afetadas por forças químicas e elétricas que governam as orientações

dos dipolos, como é o caso do potencial aplicado (BÖCKRIS, REDDY, 1977). Além disso, nas diferentes regiões da dupla camada elétrica, as cargas acumuladas no lado da solução da interface são de tamanho finito, assim, em certos casos, permitindo o aparecimento de um processo controlado por transporte de massa durante os processos de carga/descarga (KERNER, PAJKOSSY, 2002; PAJKOSSY, KOLB, 2001). Além disso, o comportamento exibido pelo C_{dce} em função do potencial aplicado e do tipo de material de eletrodo é bastante complexo, pois os eletrodos sólidos contêm heterogeneidades superficiais que induzem numa distribuição não uniforme da corrente elétrica.

A análise da Figura 6.5 também revelou que os valores mínimo ($\sim 45\text{--}50 \text{ F g}^{-1}$) e máximo ($\sim 67\text{--}75 \text{ F g}^{-1}$) da C_{dce} foram obtidos para os OMMs contendo 30 e 50 %mol de IrO_2 , respectivamente. Essa tendência também foi verificada para as pseudocapacitâncias incorporando contribuições das TRSES (Figura 6.2 e Tabela 6.1). Além disso, uma comparação dos dados mostrados na Figura 6.5 com os valores da pseudocapacitância diferencial 'externa' (C_E^*) mostrada na Tabela 6.1 revela que $C_{dce} < C_E^*$, ou seja, os valores mínimos obtidos para a pseudocapacitância (processo Faradáico + processo eletrostático) usando a voltametria cíclica são maiores do que aqueles obtidos usando a cronoamperometria referentes à dupla camada elétrica (processo puramente eletrostático). Vale a pena mencionar que para tempos longos de aplicação do potencial o processo pseudocapacitivo (ver Eq. (6.1)) governa a resposta eletroquímica (ver discussão adicional). Como resultado, a corrente transitória não seguiu o modelo capacitivo representado pela Eq. (6.6) devido à presença de um processo de transporte de massa anômalo.

6.3.3 Análise cronoamperométrica para tempos longos

Em princípio, para tempos longos (e.g., $0,1 \text{ s} < t < 3 \text{ s}$) após a aplicação do degrau de potencial a presença de uma reação redox reversível no estado sólido sob controle difusional pode ser identificada usando a equação de Cottrell (DOBLHOFER et al., 1978; HAMANN, HAMNETT, VIELSTICH, 2007; BÖCKRIS, REDDY, 1977):

$$i(t) = \frac{zFA\sqrt{D}\Delta[H^+]}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}}, \quad (6.7)$$

onde z é o número de elétrons, A é a área do eletrodo, F é a constante de Faraday, D e $\Delta[H^+]$ são o coeficiente de difusão dos íons H^+ e a mudança de concentração gerada pelo degrau de

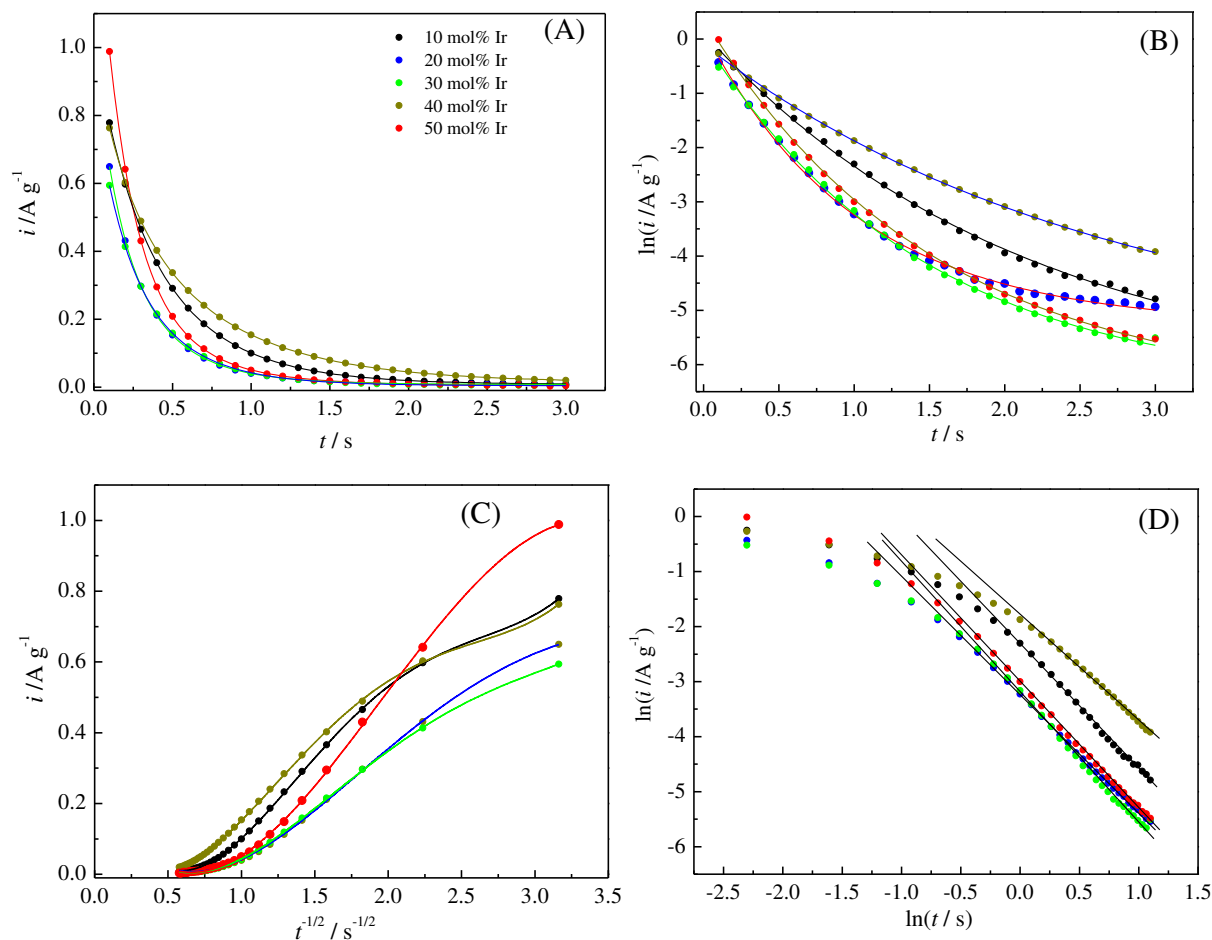
potencial, respectivamente, e t é o tempo referente à corrente transitória. Portanto, tem-se que $i = k \cdot t^{-1/2}$, onde k é uma constante dependendo do valor efetivo do coeficiente de difusão (D_H).

Primeiro, os eletrodos foram pré-condicionados por 300 s em 0,8 V/ECS até que uma corrente de fundo insignificante fosse obtida a fim de obter um potencial de quase-equilíbrio para as TRSES. Posteriormente, no tempo $t = 0$ o potencial do eletrodo foi imediatamente aumentado na direção anódica em relação ao potencial de quase-equilíbrio para o novo valor de 0,9 V/ECS ($\delta E = 100$ mV) para promover a oxidação do metal (e.g., Ir e, ou Ru) presente nos sítios ativos representados por $MO_{x-\delta}(OH)_{y+\delta}$ (ver eq. (6.1)). Nesse sentido, gráficos de i vs. $t^{-1/2}$ foram obtidos para os diferentes OMMs até que a corrente fosse reduzida a um valor insignificante. Verificou-se que as correntes transientes são independentes da agitação da solução, indicando que a difusão de prótons hidratados durante a reação de intercalação prossegue abaixo da superfície da camada de óxidos.

Para confirmar a validade da eq. (6.7) para o estudo da pseudocapacitância, o gráfico (i vs. $t^{-1/2}$) deve ser linear e deve passar pela origem. Depois de verificar a validade da eq. (6.7), em princípio, a comparação das inclinações (k) obtidas para os diferentes OMMs pode indicar o valor relativo do coeficiente de difusão (D_H). Como será visto, este não foi o caso verificado no presente estudo.

Para discriminar a verdadeira natureza da corrente transitória obtida para tempos longos, diferentes testes gráficos foram realizados no presente trabalho. Neste sentido, a Figura 6.6 mostra os diferentes gráficos obtidos para os OMMs usando a técnica de cronoamperometria.

Figura 6.6 Diferentes curvas obtidas para os MMOs usando a técnica de cronoamperometria. (A) corrente transiente, (B) teste gráfico para a corrente capacitiva (eq. (6.6)), (C) teste gráfico para verificar a difusão Cottrelliana, e (D) teste gráfico para verificar a difusão anômala. Condições: $0,1 \text{ s} \leq t \leq 3 \text{ s}$, $\delta E = 100 \text{ mV}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1,0 M}$ e $T = 24^\circ \text{C}$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

A Figura 6.6A mostra as correntes transientes obtidas para os diferentes OMMs enquanto a Figura 6.6B mostra o primeiro teste gráfico realizado para verificar a presença de uma corrente puramente capacitiva de acordo com o modelo representado pela eq. (6.6). Como visto, curvas não lineares foram obtidas em todos os casos. Esses achados indicam que, para tempos longos a corrente transiente não é representativa de um processo capacitivo. A Figura 6.6C mostra o segundo teste gráfico apresentado para verificar a presença de uma difusão Cottrelliana representada pela eq. (6.7). Como pode ser visto, o modelo linearizado não resultou num perfil linear para todo o intervalo de tempo, isto é, a região de Cottrell é muito estreita e localizada em tempos intermediários. Além disso, os dados não cruzaram a origem dos eixos cartesianos. Achados semelhantes foram relatados na literatura (LEVI, LU, AURBACH, 2001) para a intercalação de Li em V_2O_5 no contexto do modelo de difusão de

espaço finito. Nesse sentido, uma possível explicação para o comportamento verificado na Figura 6.6C é a distribuição não homogênea da espessura da camada de óxido devido à presença de grandes rachaduras, o que resulta num cenário bastante complexo para o transporte de íons, visto que nas regiões mais espessas do filme de óxidos a difusão linear semi-infinita pode prevalecer enquanto que nas regiões mais finas (fundo das fissuras e, ou poros) os processos de intercalação/de-intercalação de prótons podem alcançar um estado de equilíbrio (LEVI, AURBACH, 1999). Vale ressaltar que Doblhofer et al. (DOBLHOFER et al., 1978) verificaram a validade da equação de Cottrell para filmes muito finos de RuO₂ suportados em titânio apresentando uma massa nominal de 88 μg cm⁻². Por conseguinte, a morfologia da superfície intrínseca (complexa) (ver Figura 5.1) exibida pelas camadas de óxido espessas (e.g., 1,2 mg cm⁻²) afeta fortemente o transporte de massa dos prótons durante o processo pseudocapacitivo (ver eq. (6.1)).

Finalmente, o terceiro teste gráfico aplicado baseou-se na seguinte relação geral usada para detectar a presença da difusão anômala: $\ln(i)$ vs. $-n\ln(t)$, onde $n \neq 1/2$ (PAJKOSSY, NYIKOS, 1989; DASSAS, DUBY, 1995). Como visto na Figura 6.6D, bons segmentos lineares foram obtidos em todos os casos ($r^2 \geq 0,997$) para tempos mais longos ($t > 0,6$ s). Em princípio, estas descobertas confirmam a presença de difusão anômala envolvendo o transporte de prótons na camada de gel (ver eq. (6.1)). Vale ressaltar que a comprovação da difusão dos íons H⁺ na fase sólida dos eletrodos de RuO₂ preparados por decomposição térmica (450°C e 1 h) foi feita anteriormente por Arikado et al. (1977) usando um método experimental bastante engenhoso. Foi verificado por esses autores que as principais reações de estado sólido ocorrendo no intervalo de potencial pseudocapacitivo são acompanhadas da adsorção e/ou intercalação dos íons H⁺.

A difusão anômala para reações de eletrodos controlados por difusão foi previamente revisada por Go e Pyun (2007). A difusão normal obedece à segunda lei de Fick e uma dependência linear entre o deslocamento médio quadrático e o tempo é esperada de acordo com a eq. (6.8):

$$\langle r^2(t) \rangle = kt, \quad (6.8)$$

onde r é o deslocamento da espécie por difusão após o tempo t e k é uma constante. No entanto, os eletrodos sólidos exibindo uma morfologia da superfície rugosa/porosa geralmente obedecem à seguinte lei de potência que representa o comportamento de difusão anômala:

$$\langle r^2(t) \rangle = kt^{2/d}, \quad (6.9)$$

onde d é o expoente da difusão anômala ($d > 1$). Nesse sentido, a equação generalizada de Cottrell é dada pela eq. (6.10) (DASSAS, DUBY, 1995):

$$i(t) = \left\{ \frac{zFA^{d^*} K^{2-d^*} D^{(3-d^*)/2} C_B}{\Gamma[(3-d^*)/2]} \right\} t^{-(d^*-1)/2}, \quad (6.10)$$

onde z é a valência dos íons difusores, F é a constante de Faraday, d^* é a dimensão fractal, A^{d^*} é a área de superfície eletroquímica independente do tempo para interface plana, K^{2-d^*} é uma constante usada na definição da difusividade ($D^{(3-d^*)/2}$), C_B é a concentração da espécie difusora e $\Gamma[(3-d^*)/2]$ é a função gama. Obviamente, para uma interface bidimensional plana tem-se que $d^* = 2$ e $\Gamma[1/2] = \pi^{1/2}$, obtendo-se a equação de Cottrell ($i \propto t^{-1/2}$).

Neste sentido, um transitório de corrente potenciostático experimental deve exibir uma relação linear no gráfico de $\ln(i)$ vs. $\ln(t)$ mostrando uma inclinação de $-(d^*-1)/2$. Os valores comuns obtidos para d^* no caso de eletrodos sólidos na ausência da intercalação de prótons hidratados estão na faixa de $2 < d^* < 3$ (PAJKOSSY, NYIKOS, 1989; DASSAS, DUBY, 1995). Pelo contrário, a análise dos resultados apresentados na Figura 6.6D revelou valores anormais de d^* no intervalo de 4,4–5,6. Em princípio, os valores anormais de d^* obtidos no presente trabalho podem ser atribuídos à complexa estrutura dos óxidos composta por fissuras profundas e poros que apresentam diferentes dimensões (ver Figura 5.1), ou seja, a existência de mais de uma via de intercalação pode ocorrer com diferentes percursos de difusão.

6.3.4. Análise de impedância

O estudo de eletrodos porosos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) pode ser realizado utilizando o modelo teórico proposto por De Levie (1963). Este modelo foi apresentado em um estilo mais simples por Gassa et al. (1990) onde os parâmetros de poros foram incluídos visando sua implementação em software para a rotina de ajuste/simulação usando o conhecido método dos mínimos quadrados complexos não lineares (CNLS). Neste sentido, a função de transferência para o modelo

poroso de Levie (Z_{PDL}) é dada pela eq. (6.11) (GASSA et al., 1990; LASIA, 2014; JURCZAKOWSKI, HITZ, LASIA, 2004):

$$Z_{\text{PDL}} = R_s + Z_p = R_s + \left(\frac{R_p}{\Lambda^{1/2}} \right) \coth(\Lambda^{1/2}), \quad (6.11)$$

onde, $R_p = \frac{\rho l}{n_p \pi r^2}$, $\Lambda = \frac{1}{a R_{\text{tc}}} + \frac{Y_0}{a} (j\omega)^n$ e $a = \frac{r}{2\rho l^2}$.

Os parâmetros r e l são o raio e o comprimento do poro, respectivamente, ρ é a resistividade específica do eletrólito, R_p é a resistência do eletrólito dentro do poro, R_{tc} é a resistência de transferência de carga na parede do poro, n_p é o número de poros cilíndricos idênticos, e R_s é a resistência ôhmica não compensada do eletrólito localizado fora da boca do poro (GASSA et al., 1990). No caso de eletrodos idealmente polarizáveis, como é o caso dos supercapacitores ideais, temos que $R_{\text{ct}} \rightarrow \infty$ e $\Lambda = (Y_0/a)(j\omega)^n$ (e.g., interface bloqueada). O parâmetro Y_0 é obtido do elemento de fase constante (EFC) representando a capacitância do poro ($n \approx 1$), cuja impedância é dada pela eq. (6.12) (LASIA, 2014):

$$Z_{\text{EFC}} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n} \quad (6.12)$$

Em vez da função descrita pela Eq. (6.11), a grande maioria dos softwares comerciais disponíveis para a técnica de EIE fornece o elemento denominado *finite space Warburg* (FSW) (ou elemento T), cuja impedância é dada pela eq. (6.13) (LASIA, 2014):

$$Z_{\text{FSW}} = \left(\frac{1}{Y_0 (j\omega)^{1/2}} \right) \coth(B(j\omega)^{1/2}) \quad (6.13)$$

No entanto, a função Z_{FSW} não está de forma alguma relacionada ao comportamento poroso de um dado material de eletrodo. Em contraste, a função Z_{FSW} representa o transporte de massa difusional para uma barreira finita (e.g., condições reflectivas). Apesar da disparidade teórica entre Z_{PDL} e Z_{FSW} , segue-se que a partir da identidade matemática dessas funções pode-se obter as seguintes relações úteis:

$$R_p = \frac{B}{Y_0} \quad \text{e} \quad \Lambda = B^2 j\omega \quad (6.14)$$

Portanto, a eq. (6.11) pode ser alternativamente reescrita em termos dos parâmetros do elemento Z_{FSW} resultando na eq. (6.15):

$$Z_{PDL} = R_s + \left(\frac{R_p}{B(j\omega)^{1/2}} \right) \coth(B(j\omega)^{1/2}), \quad \text{onde } B = (2\rho l^2 C_{dce} / r)^{1/2} \quad (6.15)$$

Assim, em princípio, a ausência da função Z_{PDL} descrita pela eq. (6.11) no software para a análise de impedância não exclui a avaliação dos parâmetros intrínsecos ao modelo de De Levie (R_s , R_p , B , e C_{dl}) quando o sistema é bem comportado ($n \cong 1/2$). Ao contrário, nos casos em que o sistema se desvia do comportamento poroso ideal ($n \approx 1/2$), a resposta de impedância do eletrodo poroso pode ser analisada com base nos casos limites da eq. (6.15). De fato, em baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) da expansão em série tem-se que $\coth(x^{1/2})/(x^{1/2}) \cong 1/3 + 1/x$. Portanto, é possível demonstrar que, para este caso limite, a impedância do eletrodo poroso é dada pela eq. (6.16) (LASIA, 2014; JURCZAKOWSKI, HITZ, LASIA, 2004; CANDY, 1981):

$$Z_{PDL} = R_s + R^* - j \left(\frac{1}{\omega C_p} \right), \quad (6.16)$$

onde $R^* = R_p/3$ e $C_p = 2\pi n_p r l C_{dce}$ é a capacitância total dos poros (CANDY, 1981). O valor de R^* é obtido pela extrapolação da linha capacitiva vertical para o eixo real (Z') do plano complexo. Portanto, quando $\omega \rightarrow 0$ a impedância do eletrodo poroso é descrita por um resistor (R^*) conectado em série com um capacitor (C_p), permitindo a determinação destes parâmetros. Obviamente, na prática, o valor de R_s obtido da impedância real em altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) deve ser subtraído para obter o valor verdadeiro de R^* . Além disso, em casos reais onde o fenômeno de dispersão da frequência é verificado e, portanto, uma linha capacitiva inclinada é obtida ($n \approx 1$), o capacitor C_p deve ser substituído por um EFC_p (ver eq. (6.12)) para permitir a simulação usando o método CNLS.

Em altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$), tem-se que $\coth(x^{1/2}) \cong 1$. Portanto, a impedância do eletrodo poroso é dada pela Eq. (6.17):

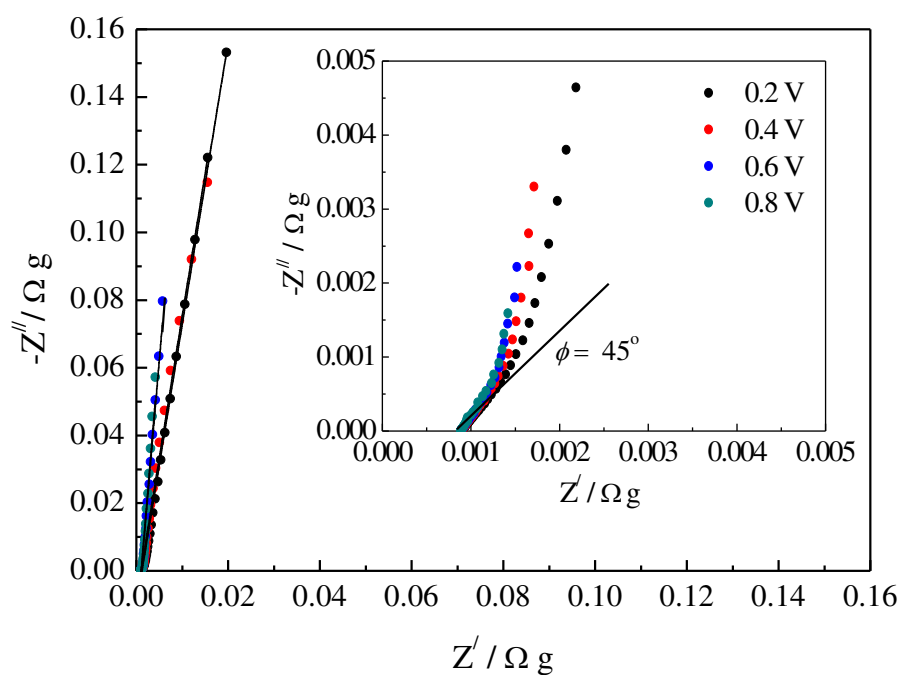
$$Z_{\text{PDL}} = R_s + \frac{R_p}{B(j\omega)^{1/2}} = R_s + \frac{1}{Y_{0(\text{AF})}(j\omega)^{1/2}}, \quad (6.17)$$

onde $Y_{0(\text{AF})} = \sqrt{2\pi n_p r^{3/2} C_{\text{dce}}^{1/2} / \rho^{1/2}}$, $B = R_p \times Y_{0(\text{AF})}$, e R_s é a resistência ôhmica não compensada do eletrólito fora dos poros. Portanto, usando o valor de R_p obtido em baixas frequências ($R_p = 3R^*$) e o $Y_{0(\text{AF})}$ obtido em altas frequências, o valor de B pode ser determinado. No entanto, para casos não ideais, os achados experimentais obtidos em altas frequências devem ser simulados usando um resistor (R_s) conectado em série com um EFC_{AF} ($n \approx 1/2$). Em princípio, os valores de $Y_{0(\text{AF})}$ do EFC_{AF} contêm informação sobre os poros (n_p e r). Contudo, os parâmetros r e n_p não podem ser determinados separadamente utilizando o método CNLS a partir do $Y_{0(\text{AF})}$, uma vez que apenas o produto $n_p r^{3/2}$ pode ser obtido na prática (LASIA, 2014).

Vale ressaltar que a análise da impedância baseada nos limites das altas e baixas frequências excluindo a região de frequências intermediárias do espectro evita as indesejáveis complicações teóricas inerentes ao fato de que, em casos reais, os poros não são perfeitamente cilíndricos. De fato, como demonstrado por Keiser et al. (1976), a principal influência da geometria dos poros no comportamento da impedância (plano-complexo) é verificada para a região de médias frequências, enquanto as respostas de impedância verificadas nas regiões das altas e baixas frequências são praticamente não afetadas pela geometria particular dos poros.

A Figura 6.7 mostra um gráfico do plano complexo obtido em diferentes potenciais para o OMM contendo 50 %mol de Ir. As outras composições dos OMMs exibiram dados de impedância muito semelhantes.

Figura 6.7 Gráfico no plano complexo obtido em diferentes potenciais ($E_{dc} = 0,2-0,8$ V/ECS). Condições: H_2SO_4 1,0 M e $T = 24^\circ C$. Eletrodo: $Ti/Sn_{0,5}Ir_{0,5}O_2$.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Os valores dos diferentes parâmetros obtidos a partir da análise de impedância dos OMMs estão reunidos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 Parâmetros de impedância obtidos para os OMMs.

OMMs Sn _{0,5} Ru _(0,5-x) Ir _(x)	E_{dc}/V	$R_{\Omega}/m\Omega \text{ g}$	$Y_{0(BF)}/F \text{ s}^{n-1} \text{ g}^{-1}$	$R_P/m\Omega \text{ g}$	$10^6 B/s^n$	$Y_{0(AF)}/m\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ g}^{-1}$
$x = 0,5$	0,2	0,9	87 ($n = 0,93$)	5,2	2,03	0,39 ($n = 0,52$)
	0,4	0,9	118 ($n = 0,94$)	4,3	2,19	0,51 ($n = 0,54$)
	0,6	0,9	186 ($n = 0,97$)	4,4	3,04	0,69 ($n = 0,56$)
	0,8	0,9	222 ($n = 0,97$)	4,1	3,49	0,85 ($n = 0,58$)
$x = 0,4$	0,2	2,6	82 ($n = 0,94$)	13,1	19,9	1,52 ($n = 0,55$)
	0,4	2,6	107 ($n = 0,96$)	12,0	19,0	1,58 ($n = 0,54$)
	0,6	2,6	157 ($n = 0,97$)	11,5	24,5	2,13 ($n = 0,55$)
	0,8	2,6	195 ($n = 0,96$)	11,1	27,8	2,50 ($n = 0,54$)
$x = 0,3$	0,2	2,4	55 ($n = 0,95$)	7,5	5,33	0,71 ($n = 0,60$)
	0,4	2,4	69 ($n = 0,96$)	7,5	6,38	0,85 ($n = 0,61$)
	0,6	2,4	96 ($n = 0,98$)	7,4	8,36	1,13 ($n = 0,55$)
	0,8	2,4	112 ($n = 0,93$)	7,4	8,29	1,12 ($n = 0,52$)
$x = 0,2$	0,2	1,8	67 ($n = 0,95$)	7,7	8,39	1,09 ($n = 0,53$)
	0,4	1,8	80 ($n = 0,96$)	7,7	10,0	1,30 ($n = 0,57$)
	0,6	1,8	101 ($n = 0,97$)	7,8	11,5	1,48 ($n = 0,58$)
	0,8	1,8	115 ($n = 0,97$)	7,6	11,9	1,57 ($n = 0,54$)
$x = 0,1$	0,2	2,5	85 ($n = 0,96$)	10,8	24,3	2,25 ($n = 0,58$)
	0,4	2,5	107 ($n = 0,97$)	10,5	26,4	2,51 ($n = 0,57$)
	0,6	2,5	119 ($n = 0,97$)	10,2	28,9	2,83 ($n = 0,56$)
	0,8	2,5	123 ($n = 0,98$)	10,2	32,2	3,16 ($n = 0,55$)

Fonte: Próprio autor, 2018.

Como pode ser visto, em todos os casos os dados de impedância obtidos em baixas frequências (BF) revelam que a pseudocapacitância dos poros representada pelo parâmetro $Y_{0(BF)}$ expresso em unidades de $F \text{ s}^{n-1} \text{ g}^{-1}$ depende do potencial d.c. aplicado. De fato, os valores máximos de $Y_{0(BF)}$ foram obtidos em 0,8 V/RCS, sendo o valor mais alto de 222 $F \text{ s}^{n-1} \text{ g}^{-1}$. Estes resultados podem ser entendidos considerando que as transições redox do irídio (Ir(III)/Ir(IV)) ocorrem a $\sim 0,75$ V/ECS (ver Figura 6.1A). Em geral, esses valores estão de acordo com os dados obtidos com a técnica de voltametria cíclica (ver discussão anterior). Vale ressaltar que os valores dos expoentes de ≈ 1 ($n_{(BF)} > 0,93$) obtidos em baixas

frequências indicam um forte comportamento pseudocapacitivo. Valores mínimos da resistência do eletrólito dentro dos poros (R_p) foram obtidos para o eletrodo contendo 50 %mol de Ir. Ao contrário, os valores máximos de (R_p) foram obtidos para o eletrodo contendo 40 %mol de Ir. No entanto, não houve correlação entre R_p e a composição dos eletrodos. Isto deve-se ao fato do R_p estar relacionado com a geometria dos defeitos superficiais em vez de estar diretamente relacionado com a composição do eletrodo. Apesar dessas considerações, vale ressaltar que a própria composição do eletrodo afeta a geometria dos defeitos superficiais, uma vez que a substituição de Ru por Ir pode causar pequenas modificações na morfologia do eletrodo durante sua preparação (vide imagens de MEV na Figura 5.1) (DA SILVA, BOODTS, DE FARIA, 2000; DA SILVA et al., 2004; HUTCHINGS et al., 1984; TELES et al., 2017; COMNINELLIS, VERCESI, 1991; TRASATTI, 1991; DE PAULI, TRASATTI, 1995). Portanto, é evidente que a razão para o comportamento descrito acima é a influência da composição da camada de óxido na formação de diferentes tipos de defeitos superficiais que, por sua vez, afetam os valores do R_p . Também, como esperado do ponto de vista teórico, os valores do R_p são praticamente independentes do potencial d.c.

Os valores do expoente ($n_{(AF)}$) próximo a 0,5 ($0,52 < n_{(AF)} < 0,61$) obtidos em altas frequências para o EFC_{AF} confirmam o comportamento poroso previsto pelo modelo de De Levie (ver Tabela 6.2). Considerando os diversos achados experimentais obtidos no presente trabalho e os diferentes modelos de impedância propostos na literatura (DE LEVIE, 1963; GASSA et al., 1990; LASIA, 2014; JURCZAKOWSKI, HITZ, LASIA, 2004; CANDY, 1981; KEISER, BECCU, GUTJAHR, 1976) para representar o comportamento eletroquímico de eletrodos porosos (modelos de linha de transmissão), vale ressaltar que existem três evidências experimentais de que os OMMs se comportam do ponto de vista eletroquímico como camadas porosas: (i) o parâmetro de superfície denotado como fator de morfologia (φ) exibiu valores na faixa de 0,11–0,33 em função da composição do eletrodo (teor de Ir). Ao contrário, uma camada de óxido homogênea (plana) deve ser teoricamente caracterizada por $\varphi = 0$, uma vez que a presença de uma região de superfície "interna" deve ser desconsiderada neste caso; (ii) o comportamento Cottrelliano bem conhecido esperado para a difusão linear semi-infinita (difusão planar) não foi verificado neste estudo. Em vez disso, verificou-se a ocorrência de uma difusão anômala e (iii) é bem conhecido que diferentes tipos de modelos de eletrodos porosos, comumente expressos como linhas de transmissão, predizem uma linha reta em altas frequências com um ângulo de fase de -45° o que implica que $n_{(AF)} = 0,5$. Entretanto, no caso de sistemas de eletrodos reais não compostos de poros cilíndricos

idênticos e uniformemente distribuídos, tem-se que os valores de $n_{(AF)}$ são comumente ligeiramente diferentes de 0,5 (DE LEVIE, 1963; GASSA et al., 1990; LASIA, 2014; JURCZAKOWSKI, HITZ, LASIA, 2004; CANDY, 1981), ou seja, os valores de $n_{(AF)}$ obtidos para eletrodos 'reais' contendo diferentes tipos de defeitos superficiais (poros e rachaduras com diferentes dimensões) comumente exibem uma pequena discrepância do valor teórico de 0,5 (ver Tabela 6.2).

A análise da Tabela 6.2 também mostra que o parâmetro B depende fortemente da composição do eletrodo. Este parâmetro (ver eq. (6.15)) está relacionado ao raio (r) e comprimento (l) do poro, assim como a capacitância da interface (C_{dce}). Enquanto os menores valores de B foram obtidos para o eletrodo contendo 50 %mol de Ir, verificou-se que os maiores valores foram obtidos para o eletrodo contendo 10 %mol de Ir. Em princípio, os valores de B aumentam e diminuem com o comprimento (l) e raio (r) dos poros, respectivamente. Imagens de MEV mostraram (ver Figura 5.1) que a morfologia da superfície das camadas de óxido nanoestruturadas é levemente afetada pela composição de óxido. Assim, assumindo-se que o raio médio dos poros é quase constante, pode-se sugerir que as mudanças no parâmetro B se devem principalmente a variações no comprimento dos poros (l). Como já mencionado, infelizmente, não é possível obter os valores individuais de l e r uma vez que há uma equação e duas incógnitas no modelo de De Levie.

6.4. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos com a técnica de voltametria cíclica mostraram que os maiores valores da pseudocapacitância específica integral (175 F g^{-1}) e diferencial (190 F g^{-1}) foram obtidos para o eletrodo contendo 50 %mol de Ir. Valores baixos do fator de morfologia ($\varphi \leq 0,33$) foram obtidos para os diferentes eletrodos, indicando que apenas cerca de 33% das áreas de superfície eletroquimicamente ativas das camadas de óxido são de difícil acesso ao eletrólito. Esses achados indicam que a morfologia dos óxidos nanoestruturados facilita o transporte iônico durante os processos de carga/descarga inerentes ao comportamento pseudocapacitivo.

Os dados obtidos com a técnica de cronoamperometria para tempos curtos revelaram que a corrente transitória (resposta eletroquímica) obtida para diferentes eletrodos é caracterizada por um forte comportamento capacitivo da dupla camada elétrica, com valores máximos da capacitância ($\sim 67\text{--}75 \text{ F g}^{-1}$) obtidos para o eletrodo contendo 50 %mol de Ir. Pelo contrário, os dados cronoamperométricos obtidos para tempos longos revelaram que o

processo Faradáico responsável pelas transições redox no estado sólido confinadas na camada de óxido hidratado próximo à superfície não pode ser descrito pela equação de Cottrell representando um processo de difusão ideal, ou seja, a difusão é anômala.

O estudo usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica revelou que os diferentes eletrodos de óxidos mistos exibiram o comportamento poroso típico previsto pelo modelo de De Levie. A partir da análise dos dados obtidos nos domínios das baixas e altas frequências para os diferentes eletrodos de óxido, foi possível determinar os valores da pseudocapacitância e da resistência do eletrólito no interior dos poros. Além disso, verificou-se que os dados de impedância foram fortemente afetados pelo potencial d.c. Este comportamento pode ser entendido considerando que as bandas redox resultantes das reações Faradáicas no estado sólido não estão uniformemente distribuídas no intervalo de potencial pseudocapacitivo, ou seja, o perfil voltamétrico retangular exibido pelo RuO_2 é modificado na presença de IrO_2 devido ao comportamento eletroquímico intrínseco deste último que apresenta uma banda redox bem definida próxima da região de desprendimento de oxigênio.

REFERÊNCIAS

- ANGELINETTA, C.; TRASATTI, S.; ATANOSOSKA, L.J. D.; ATANASOSKI, T. Surface properties of RuO₂ + IrO₂ mixed oxide electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 214, n. 1–2, p. 535–546, 1986.
- ARDIZZONE, S.; CARUGATI, A.; TRASATTI, S. Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 126, p. 287–292, 1981.
- ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n.1, p. 263–267, 1990.
- ARIKADO, T.; IWAKURA, C.; TAMURA, H. Electrochemical behaviour of the ruthenium oxide electrode prepared by the thermal decomposition method. **Electrochim. Acta**, v. 22, p. 513–518, 1977.
- BATTAGLIN, G.; CAMERA, A.; DELLA MEA, G.; LODI, G.; TRASATTI, S. Hydrogen detection in ruthenium oxide layers by means of the ¹H(¹⁵N,ag) ¹²C nuclear reaction, **Journal of Chemical Society Faraday Transactions**, v. 81, p. 2995–3001, 1985
- BÉGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications**. Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- BELOVA, I. D.; VARLAMOVA, T. V.; GALYAMOV, B. S.; ROGINSKAYA, Y. E.; SHIFRINA, R. R.; PRUTCHENEO, S. G.; KAPLAN, G. I.; SEVOSTYANOV, M. A. The composition, structure and electronic properties of thermally prepared iridium dioxide films. **Materials Chemistry and Physics**, v.20, p. 39–64, 1988.
- BI, R. R.; WU, X. L.; CAO F. F.; JIANG, L. Y.; GUO, Y. G.; WAN, L.J. Highly dispersed RuO₂ nanoparticles on carbon nanotubes: facile synthesis and enhanced supercapacitance performance. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, p. 2448–2451, 2010.
- BÖCKRIS, J.O'M.; REDDY, A. K. N.; GAMBOA-ALDECO, M. E. **Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrodicts**, v. 2, Plenum Press, New York, 1977.
- BROUSSE, T.; BÉLANGER, D.; LONG, J. W. To be or not to be pseudocapacitive? **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 5, p. A5185–A5189, 2015.
- CANDY, J. P.; FOUILLOUX, P.; KEDDAM, M.; TAKENOUTI H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements. **Electrochim. Acta**, v. 26, p. 1029–1034, 1981.
- COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Problems in DSA[®] coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 136–142, 1991.
- CONWAY, B. E. **Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A.; BOODTS, J .F. C. Determination of the morphology factor of oxide layers. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 3, p. 395–403, 2001.
- DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. Oxygen evolution at RuO_{2(x)}+Co₃O_{4(1-x)} electrodes from acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 1369–1375,

2001.

DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. 'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the $\text{RuO}_{2(x)}\text{Co}_3\text{O}_{4(1-x)}$ system. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 17, p. 2719–27, 2000.

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. surface, kinetics and electrocatalytic properties of $\text{Ti}/(\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$ electrodes, prepared using controlled cooling rate, for ozone production. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3977–3988, 2004.

DASSAS, Y.; DUBY, P. Diffusion toward fractal interfaces: potentiostatic, galvanostatic, and linear sweep voltammetric techniques. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 4175–4180, 1995.

DE LEVIE, R. On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects. **Electrochim. Acta**, v. 8, n. 10, p. 751–780, 1963.

DE PAULI, C. P.; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2 + \text{SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, p. 161–168, 1995.

DOBLHOFER, A.; METIKOS, M.; OGUMI, Z.; GERISCHER, H. Electrochemical oxidation and reduction of the RuO_2/Ti electrode surface. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 82, p. 1046–1050, 1978.

GASSA, L. M. Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 20, p. 677–685, 1990.

GO, J. Y.; PYUN, S. I. A review of anomalous diffusion phenomena at fractal interface for diffusion-controlled and non-diffusion-controlled transfer processes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 11, p. 323–334, 2007.

HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**. 2. ed, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

HUTCHINGS, R., MÜLLER, K.; KÖTZ, R.; STUCKI, S. A Structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 12, p. 3987–3994, 1984.

JURCZAKOWSKI, R.; HITZ, C.; LASIA, A. Impedance of porous Au based electrodes, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 572, p. 355–366, 2004.

KEISER, H.; BECCU, K. D.; GUTJAHR, M. A. Abschätzung der Porenstruktur poröser Elektroden aus Impedanzmessungen. **Electrochimica Acta**, v. 21, p. 539–543, 1976.

KERNER, Z.; PAJKOSSY, T. Measurement of adsorption rates of anions on $\text{Au}(111)$ electrodes by impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2055–2063, 2002.

LASIA, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 1. ed. Springer-Verlag, New York, 2014.

LEE, J. W.; PYUN, S. I. A study on the potentiostatic current transient and linear sweep voltammogram simulated from fractal intercalation electrode: diffusion coupled with interfacial charge transfer. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 1947–1955, 2005.

LEVI, M. D.; AURBACH, D. F. Intercalation isotherm – a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 167–185, 1999.

LEVI, M. D.; LU, Z.; AURBACH, D. F. Application of finite diffusion models for the interpretation of chronoamperometric and electrochemical impedance response of thin lithium insertion V_2O_5 electrodes. **Solid State Ionics**, v. 143, p. 309–318, 2001.

LOKHANDE, C. D.; DUBAL, D. P.; JOO, O. Metal oxide thin film based supercapacitors. **Current Applied Physics**, v. 11, n. 3, p. 255–270, 2011.

MCKEOWN, D. A.; HAGANS, P. L.; CARETTE, L. P. L.; RUSSELL, A. E.; SWIDER, K. E.; ROLISON, D. R. Structure of hydrous ruthenium oxides: implications for charge storage, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 4825–4832, 1999.

OZOLINS, V.; ZHOU, F.; ASTA, M. Ruthenia-based electrochemical sSupercapacitors: insights from first-principles calculations. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 5, p. 1084–1093, 2013.

PAJKOSSY, T.; KOLB, D. M. Double layer capacitance of Pt(111) single crystal electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3063–3071, 2001.

PAJKOSSY, T.; NYIKOS, L. Diffusion to fractal surfaces – II. Verification of theory, **Electrochimica Acta**, v. 34, p. 171–179, 1989.

PANIC, V. V.; DEKANSKI, A. B.; NIKOLIC, B. Z. Tailoring the supercapacitive performance of noble metal oxides, porous carbons and their composites. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 78, p. 2141–2164, 2013.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**, Pergamon Press, Oxford, 1966.

SIMON, P.; GOGOTSI, Y.; DUNN, B. Perspective: where do batteries end and supercapacitors begin? **Science**, v. 343, p. 1210–1211, 2014.

SUNDE, S.; LERVIK, I. A.; TSYPKIN, M.; OWE, L. E. Impedance analysis of nanostructured iridium oxide electrocatalysts. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7751–7760, 2010.

TELES, J. J. S.; FARIA, E. R.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Inner and outer surface areas, electrochemical porosity, and morphology factor of mixed oxide-covered mesh electrodes. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 1755–1773, 2017.

TRASATTI, S. Physical Electrochemistry of Ceramic Oxides. **Electrochimica Acta**, v.36, n. 2, p. 225–241, 1991.

TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, p. 1–5, 1971.

WENDT, H.; KREYSA, G. **Electrochemical Engineering**, Springer-Verlag, Berlin, 1999.

YU, A.; CHABOT, V.; ZHANG, J. **Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Delivery: Fundamentals and Applications**. CRC press, New York, 2017.

ZHENG, J. P.; CYGAN, P. J.; JOW, T. R. Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, p. 2699–2703, 1995.



Supercapacitive properties, anomalous diffusion, and porous behavior of nanostructured mixed metal oxides containing Sn, Ru, and Ir



José J.S. Teles^a, Emanuel R. Faria^b, Jéferson H.M. Santos^a, Lindomar G. De Sousa^a, Débora V. Franco^b, Willian G. Nunes^c, Hudson Zanin^c, Leonardo M. Da Silva^{a,*}

^a Department of Chemistry, Federal University of Jequitinhonha and Mucuri's Valley, Highway MGT 367, km 583, 5000, Alto da Jacuba, 39.100-000, Diamantina, MG, Brazil

^b Institute of Science and Technology – Faculty of Chemical Engineering, Federal University of Jequitinhonha and Mucuri's Valley, Highway MGT 367, km 583, 5000, Alto da Jacuba, 39.100-000, Diamantina, MG, Brazil

^c Carbon Sci-Tech Labs, School of Electrical and Computer Engineering, University of Campinas, Av. Albert Einstein 400, Campinas, SP, 13083-852, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 July 2018

Received in revised form

20 October 2018

Accepted 21 October 2018

Available online 23 October 2018

Keywords:

Mixed metal oxides

Supercapacitive properties

Morphology factor

Anomalous diffusion

Impedance of porous electrodes

ABSTRACT

Different nanostructured mixed metal oxide (MMOs) electrodes containing Sn, Ru, and Ir supported on titanium with the nominal composition $Ti/[Sn_{0.5}Ru_{(0.5-x)}Ir_x]O_2$ were prepared using the drop-coating method. SEM analysis revealed the presence of oxide islands in the micro-sized domains of ca. 50 nm separated from each other by cracks. On the contrary, analysis of the nanosized domains revealed the presence of nanostructures containing rectangular grains with an average diameter of ca. 200 nm. The discrepancy between the nominal and real oxide compositions was attributed to volatilization of Sn during the heat treatment. XRD analysis revealed a poor degree of crystallinity and an average crystallite size of 15 ± 4 nm. Different electrochemical studies revealed higher specific pseudocapacitances in the range of $175\text{--}222 \text{ F g}^{-1}$ for the MMO containing 50 mol% Ir. The low values obtained for the morphology factor ($0.11 \leq \varphi \leq 0.33$) indicate a relatively narrow interval of 11–33% for the active surface regions confined to the inner surface regions of the oxide layers. The chronoamperometric findings obtained for short times ($t \leq 50$ ms) permitted evaluation of the electrical double-layer capacitance (C_{edl}), with verified maximum values in the range of $68\text{--}75 \text{ F g}^{-1}$ for the MMO containing 50 mol% Ir. On the contrary, the experimental findings obtained for long times ($0.1 \text{ s} \leq t \leq 3 \text{ s}$) revealed that the reversible solid-state Faradaic reactions did not exhibit a Fickian behavior. The impedance analysis revealed that MMOs exhibit a porous electrode behavior (De Levie's model) permitting the determination of the pseudocapacitance and the resistance of the electrolyte inside the pores.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The class of electrode materials known as mixed metal oxides (MMOs) is very versatile since these materials can be used in many different electrochemical processes of technological interest [1–4]. In short, the transition metals present in the oxide matrix (e.g., RuO_2 , IrO_2 , etc.) are responsible for the redox reactions governing the solid-state chemistry of the material, while the inert oxides (e.g., TiO_2 , Ta_2O_5 , SnO_2 , etc.) act as valve metals conferring stability to the oxide mixture. Some MMOs are of primary importance in

industrial applications, such as chlorine production in the chlor-alkali industry and the cathodic electrowinning of metals where a stable anode used as the auxiliary electrode is mandatory to carry out electrolysis at high current densities in acidic aqueous solutions. In addition, MMOs are very important in the case of electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) aiming for the removal of organic pollutants. More recently, additional important technological applications involving the use of several different pure (e.g., RuO_2 , MnO_2 , NiO , V_2O_5 , Co_3O_4 , etc.) and mixed metal oxides (e.g., $TiO_2\text{--}RuO_2$, $RuO_2\text{--}NiO$, $NiCo_2O_4$, etc.) have been concerned with the development of a special class of supercapacitors denoted as pseudocapacitors (PCs) [5–8].

Contrary to conventional supercapacitors based on carbon materials where the capacitance is almost a purely electrostatic phenomenon (e.g., electrical double-layer capacitors, EDLCs), in the

* Corresponding author.

E-mail addresses: lsilvamorais@hotmail.com, leonardo.morais@ufvjm.edu.br (L.M. Da Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.131>

0013-4686/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Foi possível a confecção de eletrodos permeáveis a fluidos, contendo estanho, rutênio e irídio de composição nominal EMOM- $\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$, com $0,5 \leq x \leq 0,1$, suportados em micro tela de aço ASTM 316, para serem aplicados na oxidação de poluentes em água isenta de eletrólitos.

Os estudos realizados nos indicaram que pode-se utilizar os parâmetros C_T ou q_t^* como uma medida de extensão da área eletroquimicamente ativa dos eletrodos de óxidos ternários, bem como a porosidade eletroquímica (ϕ) ou fator de morfologia (φ) podem ser utilizados para caracterizar a morfologia superficial dos eletrodos de óxidos mistos.

A reação de captura de radicais livres do tipo OH^\bullet empregando-se o reagente *N,N*-dimetil-*p*-nitrosoanilina (RNO) revelou que os EMOM apresentam um bom desempenho para a geração de radicais hidroxilas (OH^\bullet) fracamente adsorvidos durante a eletrólise da água.

Os ensaios de degradação eletroquímica indicam que o ânodo de composição $\text{Sn}_{0,5}\text{Ir}_{0,3}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_2$ apresentou melhor desempenho para a oxidação do Cibacron LS-G.

Observando-se os dados obtidos com as técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, constatou-se um comportamento capacitivo mais pronunciado para o eletrodo contendo 50 %mol de Ir.

Comparando os resultados de caracterização dos óxidos ternários, pode-se constatar que o método do *dip-coating* produz materiais mais cristalinos enquanto que os óxidos confeccionados pelo método do *drop-coating* são amorfos e com notáveis propriedades pseudocapacitivas.

Além do método de preparação, os dados obtidos revelaram que o teor de Ir presente na mistura ternária pode determinar o comportamento pseudocapacitivo dos óxidos mistos.

Os resultados demonstraram que o processo Faradáico responsável pelas transições redox no estado sólido confinadas na camada de óxido hidratado localizada próxima à superfície não pode ser descrito pela equação de Cottrell que representa um processo de difusão ideal. Nesses sistemas não se pode considerar a difusão semi-infinita do agente intercalador (prótons hidratados).

Conforme pôde ser constatado nos estudos de impedância, os diferentes óxidos ternários apresentaram o comportamento poroso típico previsto pelo modelo de De Levie.

Como perspectiva futura, pretende-se confeccionar os eletrodos permeáveis a fluidos contendo estanho, rutênio e irídio de composição nominal EMOM-

$\text{Sn}_{0,5}\text{Ru}_{(0,5-x)}\text{Ir}_{(x)}\text{O}_2$, com $0,5 \leq x \leq 0,1$, suportados em tecido de carbono tipo sarja visando aplicações na degradação de poluentes e em dispositivos supercapacitores. Serão priorizados métodos de síntese como a eletrodeposição seguida de tratamento térmico em temperaturas moderadas, bem como o uso do método dos precursores poliméricos (Pechini & Adams).