

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO  
JEQUITINHONHA E MUCURI**

**LINDOMAR GOMES DE SOUSA**

**APRIMORAMENTO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE OZÔNIO  
CONDUZIDO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA PURA**

**DIAMANTINA – MG  
2013**

**LINDOMAR GOMES DE SOUSA**

**APRIMORAMENTO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE OZÔNIO  
CONDUZIDO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA PURA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva - UFVJM

**DIAMANTINA – MG  
UFVJM  
2013**

Ficha Catalográfica - Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecária Viviane Pedrosa  
CRB6-2641

S725a De Sousa, Lindomar Gomes  
2013 Aprimoramento do processo de geração de ozônio conduzido a partir da eletrólise da água pura / Lindomar Gomes de Sousa. – Diamantina: UFVJM, 2013.  
135p.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Moraes da Silva

Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências Exatas,  
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. PbO<sub>2</sub> dopado com Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup> 2. Ozônio 3. Reator filtro-prensa  
4. Água residuária da produção de biodiesel I. Título

**CDD 541.372**

Elaborada com dados fornecidos pelo (a) autor (a)

**APRIMORAMENTO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE OZÔNIO  
CONDUZIDO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA PURA**

**LINDOMAR GOMES DE SOUSA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em química, nível de Mestrado, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

**APROVADO EM 20 / 05 / 2013**

---

Prof. Dr. Dane Tadeu Cestarolli – UFSJ

---

Prof. Dra. Débora Vilela Franco – UFVJM

---

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva – UFVJM  
Presidente

**DIAMANTINA  
2013**

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus por estar sempre guiando os meus passos e iluminando o meu caminho.

Em especial, ao Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva pela orientação neste trabalho e pela confiança depositada a mim no decorrer da minha carreira acadêmica, tendo influenciado diretamente no meu crescimento profissional e pessoal.

A toda minha família, em especial a minha esposa Adriane Lopes Sousa pelo apoio e incentivo durante esta etapa da minha vida.

Aos meus grandes amigos do Grupo de Eletroquímica e Química Ambiental (GEQAm): Fabiano Ramos Costa, Flávia Cristina de Barros e Ismael Carneiro Gonçalves pelo companheirismo, pelo ótimo ambiente de trabalho e pelas colaborações sempre constantes.

A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

DE SOUSA, Lindomar Gomes. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, março de 2013. 140p. **Aprimoramento do processo de geração de ozônio conduzido a partir da eletrólise da água pura.** Orientador: Leonardo Morais da Silva. Dissertação (Mestrado em Química).

Eletrodos constituídos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foram preparados via eletrodeposição, mediante inclusão dos íons Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup> na mistura precursora, usando como substratos tela de aço (ASTM 316) e tecido de carbono, visando a produção eletroquímica de ozônio (PEO) em um reator filtro-prensa conduzida na ausência de eletrólito líquido. A análise das micrografias de MEV para ambos substratos revelaram que em baixas concentrações dos dopantes houve a formação de grãos bem definidos com uma área superficial uniforme. A análise de Raios-X para ambos substratos revelou o desfavorecimento da formação da fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> para a maioria da concentração dos dopantes. Estudos cronopotenciométricos evidenciaram a estabilidade dos anodos quando sujeitados a intensa evolução de gases. Para o eletrodo dopado com 1 mM do íon Fe<sup>3+</sup>, a eficiência de corrente da PEO foram de 10% e 9,5% com uma velocidade de geração de ozônio de 1,35 g h<sup>-1</sup> e 1,40 g h<sup>-1</sup> para os substratos de tela de aço e de tecido de carbono, respectivamente. Os resultados encontrados são promissores indicando uma viabilidade do uso desses eletrodos para aplicação no tratamento de água, por isso, empregou-se o ozônio produzido eletroquimicamente para tratar água residuária proveniente da produção de biodiesel na planta piloto da UFVJM. O tratamento oxidativo da água residuária foi conduzido num reator em coluna de bolhas via reação direta (ozônio molecular), indireta (radical hidroxila) e mista (O<sub>3</sub>/HO<sup>•</sup>) manipulando-se o pH do meio reacional. A caracterização do efluente ozonizado foi efetuada monitorando-se o processo de degradação da matéria orgânica dissolvida via espectrofotometria. A cinética do processo de degradação seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem. Foi verificado que a constante cinética sofre variação com o tempo de ozonização revelando, portanto, uma variação da recalcitrância com o tempo de reação. A demanda de energia requerida no processo de ozonização foi caracterizada por uma energia elétrica por ordem ( $E_{EO}$ ) de 139 kW h m<sup>-3</sup> ordem<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** PbO<sub>2</sub> dopado com Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup>. Ozônio. Reator filtro-prensa. Água residuária da produção de biodiesel.

## ABSTRACT

DE SOUSA, Lindomar Gomes. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, march 2013. 140p. **Improvement of the ozone generation process carried out from the electrolysis of the electrolyte-free water.** Advisor: Leonardo Morais da Silva. Dissertation (Master in Chemistry).

Electrodes comprised of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> were prepared by electrodeposition, by means of the inclusion of Fe<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup> ions in the precursor mixture, using as substrates steel screen (ASTM 316) and carbon cloth in order to produce ozone in an filter-press electrochemical reactor conducted in the absence of liquid electrolyte. The analysis of SEM micrographs revealed that for both substrates at low dopants concentrations resulted in the formation of well-defined grains with a uniform surface area. X-rays analysis for both substrates showed the inhibition of formation of the  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> phase for most of the dopant concentration. Cronopotenciometric studies revealed a good stability of the anodes when they were subjected to the intense gas evolution. For the electrode doped with 1 mM Fe<sup>3+</sup>, the current efficiency of EOP were 10% and 9.5% for an ozone generation rate of 1.35 g h<sup>-1</sup> and 1.40 g h<sup>-1</sup> using the steel screen and carbon cloth substrates, respectively. These results are promising, indicating a feasibility of using these electrodes for application in water purification, so the electrochemical ozone produced was applied to treat residuary water obtained from the biodiesel produced in the pilot plant of UFVJM. The oxidative chemical treatment of wastewater was conducted in a bubble column reactor via direct (molecular ozone), indirect (hydroxyl radical) and mixed (O<sub>3</sub>/HO<sup>•</sup>) oxidation reaction thrush manipulating the pH of the reaction medium. The characterization of ozonated effluent was assessed by means of monitoring the degradation of the dissolved organic matter using spectrophotometry. The kinetics of the degradation process followed a pseudo-first order model. It was found that the rate constant changes on the ozonation time thus indicating a recalcitrance variation with the reaction time. The energy demand required in the ozonation process was described by an electric energy per order ( $E_{EO}$ ) of 139 kW h m<sup>-3</sup> order<sup>-1</sup>.

**Keywords:** PbO<sub>2</sub> doped with Fe<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup>. Ozone. Filter-press reactor. Residuary water from the biodiesel production.

## ABREVIACOES

CE – Contra eletrodo

CEM – Conjunto eletrodo membrana

COT – Carbono orgânico total

DRX – Difractedo de raios-X

ECS – Eletrodo de calomelano saturado

EDV – Etapa pode ser determinante da velocidade

EDX – Energia dispersiva de raios-X

EPF – Eletrodo permeável a fluidos

EPS – Eletrólito polimérico sólido

ER – Eletrodo de referência

ET – Eletrodo de trabalho

PEO – Produção eletroquímica de ozônio (PEO)

POA – Processos Oxidativos Avançados (POAs)

RDO – Reação de desprendimento de oxigênio

STI – Sistemas do Tratamento Integrado

TA – Tela aço

TC – Tecido de carbono

UV – Ultravioleta

ZA – Zonas ativas

ZNA – Zonas de nucleação anódicas

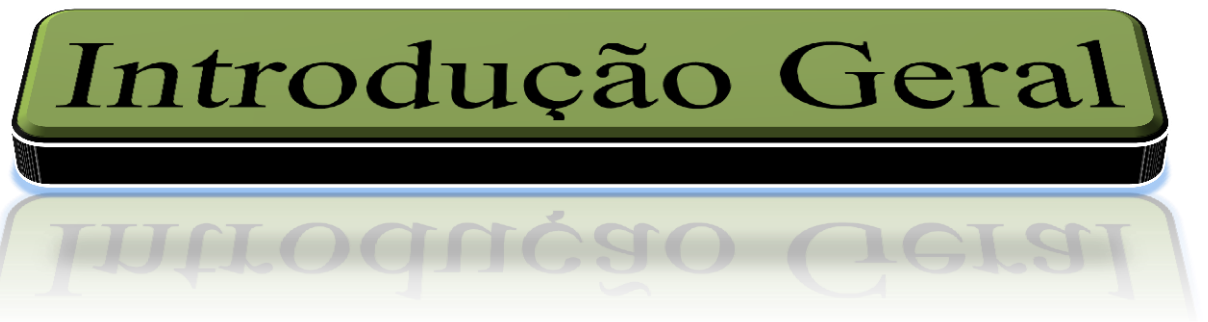
ZNC – Zonas de nucleação catódica



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL .....	11
1.1. Poluição ambiental e processo de tratamento oxidativos .....	11
1.2. Processos oxidativos avançados .....	11
1.3. Engenharia de reatores eletroquímicos .....	144
1.4. Engenharia de ozonização .....	155
1.4.1. Aspectos da transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido .....	177
1.5. Tecnologia para a produção de ozônio .....	18
1.5.1. Produção de ozônio pelo processo corona .....	18
1.5.2. Produção de ozônio pelo processo fotoquímico .....	20
1.5.3. Produção eletroquímica de ozônio (PEO) .....	212
1.5.4. Ozonizadores eletroquímicos baseados no uso de eletrodo polimérico sólido (EPS) ...	26
1.6. Estado da arte sobre o uso do $PbO_2$ para a PEO .....	29
1.7. Objetivos .....	31
1.8. REFERÊNCIAS .....	31
2. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE $\beta$ - $PbO_2$ DOPADOS COM FERRO OU FLÚOR SUPORTADOS SOBRE TELA DE AÇO ASTM 316 PARA A PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO .....	37
2.1. INTRODUÇÃO .....	38
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	41
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	411
2.3.1. Análise morfológica empregando-se a técnica MEV .....	411
2.3.2. Estudo de difração de Raios-X .....	445
2.3.3. Estudos eletroquímicos fundamentais em célula de três eletrodos .....	48
2.3.3.1. Potencial em circuito aberto $E_{ca}$ .....	48
2.3.3.2. Análise das curvas de polarização em condições quase-estacionárias .....	500
2.3.3.3. Cronopotenciometria .....	59
2.3.4. Produção eletroquímica de ozônio .....	611
2.4. CONCLUSÃO .....	68
2.5. REFERÊNCIAS .....	69
3. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE $\beta$ - $PbO_2$ DOPADOS COM FERRO OU FLÚOR SUPORTADOS SOBRE TECIDO DE CARBONO PARA A PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO .....	75
3.1. INTRODUÇÃO .....	76

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	778
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
3.3.1. Análise morfológica empregando-se a técnica MEV .....	778
3.3.2. Estudos de difração de Raios-X .....	833
3.3.3. Estudos eletroquímicos fundamentais em célula de três eletrodos .....	86
3.3.3.1. Potencial em circuito aberto.....	86
3.3.3.2. Análise das curvas de polarização em condições quase-estacionárias .....	88
3.3.3.3. Cronopotenciometria.....	96
3.3.4. Produção eletroquímica de ozônio .....	98
3.4. CONCLUSÃO .....	105
3.5. REFERÊNCIAS.....	1066
4. ESTUDO DA POTENCIALIDADE DA OZONIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA PLANTA PILOTO DA UFVJM.....	1122
4.1. INTRODUÇÃO .....	1133
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS .....	1166
4.2.1. Produção eletroquímica de ozônio (PEO).....	1166
4.2.2. Preparo da água residuária proveniente da lavagem do biodiesel .....	11717
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	11818
4.3.1. Cinética de degradação do resíduo proveniente da produção do biodiesel.....	1222
4.3.2. Análise do consumo de energia para a degradação baseado no parâmetro Energia Elétrica por Ordem.....	12727
4.4. CONCLUSÃO .....	12929
4.5. REFERÊNCIAS.....	1300
5. CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS .....	13434
5.1. Conclusões Finais .....	1344
5.2. Perspectivas para estudos futuros no âmbito do GEQAm .....	135



**Introdução Geral**

## **1. INTRODUÇÃO GERAL**

### **1.1. Poluição ambiental e os processos de tratamento convencionais**

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmesurado crescimento populacional e ao aumento das atividades industriais. Com estes ingredientes os problemas devido às ações antrópicas têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água (ANDRADE, 2006).

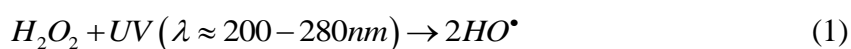
A utilização de métodos convencionais, tais como biológicos e o químico ou a incineração, no tratamento de efluentes diversos podem muitas vezes destruir os compostos orgânicos de forma satisfatória. No entanto, os métodos biológicos são caracterizados como tratamentos bastante lentos e, em alguns casos, ineficientes, nos quais são requeridas grandes áreas físicas (lagoas de digestão biológica), além da não eliminação de odores (ANDRADE, 2006). Além disso, variações de *pH* ou da concentração de poluentes podem inibir ou paralisar o metabolismo dos micro-organismos envolvidos. Pequena diferença na estrutura dos compostos poluentes ou na composição do meio também pode influenciar no tratamento de resíduos usando o sistema biológico (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002). Devido a esse conjunto de fatores, uma população de microrganismos pode não mais reconhecer certas substâncias e não degradá-las, ou transformá-las em produtos mais tóxicos. No caso do tratamento por incineração, o processo pode originar a formação de produtos tóxicos que, por sua vez, podem ser arrastados pelos gases de combustão, provocando a poluição do ar (ANDRADE, 2006).

### **1.2. Processos oxidativos avançados**

Os processos que implicam na formação do radical hidroxila são denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004) e a oxidação química de compostos orgânicos recalcitrantes empregando o sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> constitui um dos principais POAs devido sua eficiência e facilidade de implementação em grande escala (TANG, 2003). Este processo pode converter, através de uma série de reações oxidativas catalisadas pela luz, compostos orgânicos não biodegradáveis em compostos orgânicos biodegradáveis (AZABAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004).

A fotólise do  $H_2O_2$  visando a produção de radicais hidroxila ( $E^o = 2,80$  V) pode ser promovida empregando-se lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão ( $\epsilon = 85\%$  em 254 nm), sendo que o uso de reatores anulares com dimensões adequadas permite que este POA seja implementado em condições de fluxo. A escolha do  $pH$  do meio reacional para este tipo de POA é dependente do tempo da reação efetiva no reator, pois o  $H_2O_2$  é muito estável em meio básico (TANG, 2003).

Os processos fundamentais ocorridos neste POA podem ser resumidos com base nas equações (1) a (4) (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003):

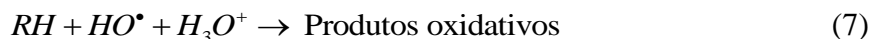


onde  $R$  é um substrato orgânico.

Estudos realizados por Fenton no final do século XIX demonstraram que soluções de peróxido de hidrogênio contendo sais de ferro eram capazes de oxidar os ácidos tartárico, málico e outros compostos orgânicos (FENTON, 1894). Posteriormente, concluiu-se que o radical hidroxila, formado no curso da reação, era a espécie responsável pelo efeito observado por Fenton (HOFFMANN, et al., 1995) e que  $HO^\bullet$  podia reagir por duas vias: (i) a oxidação do Fe(II) e (ii) o ataque à matéria orgânica.

A reação de oxidação de compostos orgânicos com o reagente de Fenton procede da seguinte forma (HOFFMANN, et al., 1995):

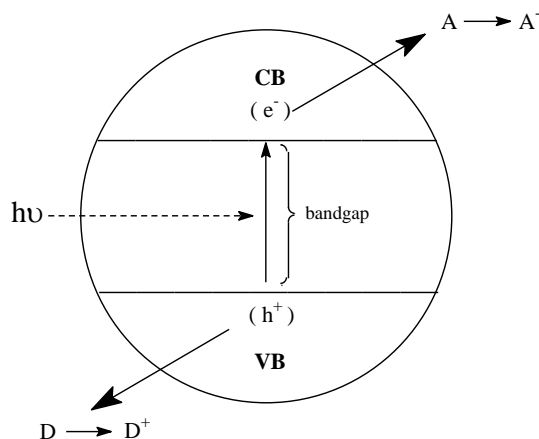




Para que o processo descrito acima seja eficiente o *pH* deve ser mantido em valores inferiores a três para impedir que o ferro precipite na forma de  $Fe(OH)_3$ . O  $Fe^{3+}$  forma durante o processo um complexo com o peróxido de hidrogênio,  $Fe(OOH)^{2+}$ , o qual se decompõe regenerando o  $Fe^{2+}$  com a concomitante produção de um radical hidroperoxila. O  $Fe^{3+}$  tende também a reagir com o radical hidroperoxila, o que também resulta na regeneração de  $Fe^{2+}$ .

A degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea assim como os princípios que fundamentam este processo são bem documentados na literatura (HOFFMANN, et al., 1995).

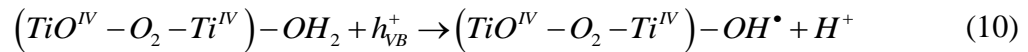
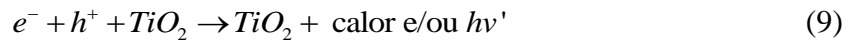
A Figura 1 mostra uma representação esquemática do mecanismo da fotocatalise heterogênea (KUNZ, et al., 2002). Conforme pode ser observado, quando um semiconductor é exposto a luz ( $\lambda_{exc} \leq \lambda_{gap}$ ), este é promovido a um estado eletronicamente excitado caracterizado pela geração de um par elétron-lacuna ( $e^-$ ,  $h^+$ ).



**Figura 1. Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea (A): espécie receptora, (D): espécie doadora. CB: banda de condução; VB: banda de valência;**

Para que haja um equilíbrio eletrostático no semiconductor, após a excitação, diferentes reações podem ocorrer na superfície do semiconductor particulado. Como um exemplo, tem-se o mecanismo de ação do  $TiO_2$  na geração de espécies radiculares em decorrência da absorção de radiação eletromagnética, o qual pode ser representado pelas equações 8 a 10.





O mecanismo apresentado acima mostra que a absorção de radiação eletromagnética pelo  $TiO_2$  pode resultar na formação do par elétron-buraco (equação 8), cuja vida média é da ordem de nanosegundos, Neste intervalo de tempo o par elétron-buraco migra para a superfície do semicondutor, onde poderá reagir com as espécies adsorvidas (HOFFMANN, et al., 1995). De acordo com a equação 10 o radical hidroxila gerado pela reação da lacuna faz com que moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas.

### 1.3. Engenharia de reatores eletroquímicos

A tecnologia eletroquímica é uma tecnologia que abrange vários setores de interesse ambiental, como é o caso da remoção de poluentes em águas contaminadas e da esterilização da água (WALSH, 2001). O campo da eletroquímica ambiental é uma vertente da eletroquímica aplicada, que tem ganhado destaque nos últimos anos, e seu crescimento continuado está intimamente relacionado ao projeto de reatores e conversores de energia cada vez mais eficientes. Os constantes desafios neste campo estão principalmente associados aos seguintes fatores: (i) Melhoria na estrutura dos eletrodos (elevada área superficial e atividade electrocatalítica, baixa razão custo/volume de produção); (ii) Avanços na confecção de membranas trocadoras de íons (alta estabilidade e seletividade, transporte eletro-osmótico controlado); (iii) Integração adequada de dispositivos eletroquímicos e reatores aos processos unitários (DA SILVA, 2004).

Os reatores eletroquímicos capazes de promover a oxidação da água utilizando eletrodos “inertes” são classificados arbitrariamente em relação ao eletrólito empregado, em: (i) tipo-(I), onde o anodo é imerso em eletrólitos líquidos adequados e (ii) tipo-(II), onde o anodo poroso é prensado contra um eletrólito polimérico sólido (EPS) formado por uma membrana condutora de prótons, sendo o conjunto eletrodo-membrana (CEM) imerso em água desprovida de eletrólito líquido (DA SILVA et al., 2010).

A condição de “*zero-gap*” observada nos reatores do tipo-(II) minimizam os custos operacionais totais, pois o uso de sistemas de resfriamento não é necessário devido ao fato

destes reatores operarem em máximo desempenho na temperatura ambiente (25 a 35 °C). Além disso, o calor produzido no interior do CEM é prontamente removido pela água em circulação. Outro fator importante no emprego dos reatores do tipo-(II) se deve à liberação de micro-bolhas de O<sub>3</sub> diretamente na água a ser tratada, no caso de se utilizar elevadas densidades de corrente (FRANCO et al., 2008).

A confecção de reatores eletrolíticos para uma determinada aplicação é específica para cada caso em virtude da especificidade desta tecnologia. Neste contexto, alguns cuidados devem ser tomados com respeito à seleção da geometria e composição dos eletrodos, e com a hidrodinâmica do fluido transportado no interior do reator. Parâmetros como a distância entre os eletrodos, a condutividade eletrônica (eletrodos e coletores) e iônica (eletrólito) são muito importantes, devido estes contribuírem consideravelmente para a dissipação de energia térmica no reator, elevando portanto o custo do processo (DA SILVA, 2004).

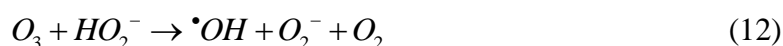
De acordo com a literatura (WALSH, 2001; SCOTT, 1995; PLETCHER; WALSH, 1990; WENDT; KREYSA, 1999), fatores importantes para a confecção de reatores eletroquímicos incluem: (i) custos moderados (componentes de baixo custo, baixo potencial de célula, e baixa queda de pressão, etc.); (ii) conveniência operacional (fácil instalação e manutenção); (iii) engenharia de reação apropriada (valores adequados e uniformes da densidade de corrente, do potencial dos eletrodos, do transporte de massa, e do fluxo); (iv) simplicidade e versatilidade (uso de características geométricas mais apropriadas durante a aplicação). Portanto, a confecção de reatores baseados na otimização destes parâmetros resulta na minimização de inconvenientes associados aos fatores como o elevado consumo de energia, baixa seletividade, troca de calor ineficiente, tempo de vida útil dos eletrodos, etc.

#### **1.4. Engenharia de ozonização**

O ozônio é capaz de reagir com diversas classes de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ( $E^0 = 2,08$  V), que é superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o próprio cloro (KUNZ, et al., 1999). No entanto, muitos compostos orgânicos como os organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Contudo, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ( $E^0 = 2,80$  V), podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes.



Devido à instabilidade do ozônio na fase gasosa, o que impede sua armazenagem, torna-se necessária a geração *in situ*. Sua velocidade de decomposição, resultando em  $O_2$ , é fortemente dependente da pureza do solvente, que pode variar drasticamente com a temperatura (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Outro fator que também pode influenciar na estabilidade do ozônio é o *pH*, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas equações 11 e 12 (VON GUNTEN, 2003).



De acordo com as equações 11 e 12, a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do *pH* ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta – predominante em meio ácido) ou radical hidroxila (reação indireta – predominante em meio alcalino), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos (VON GUNTEN, 2003).

Em fase aquosa o ozônio se degrada rapidamente em espécies radiculares e oxigênio, sendo que a grande vantagem é a não formação de subprodutos tóxicos. A Figura 2 mostra as quatro formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio propostas por Bailey, (1978).

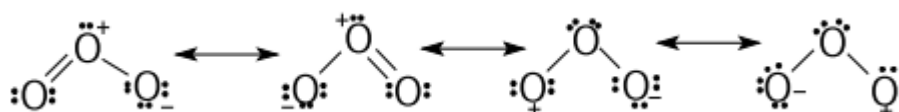


Figura 2. Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio

A Figura 2 demonstra que a molécula de ozônio é constituída pela existência de um átomo de oxigênio deficiente em elétrons. Em decorrência dessa deficiência, a molécula de ozônio possui um grande caráter eletrofílico, o que permite reagir com diferentes compostos orgânicos e inorgânicos (KUNZ, et al., 1999; ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). O ozônio também pode reagir com a maioria dos compostos contendo ligações duplas, como  $C=C$ ,  $C=N$ ,  $N=N$ , etc., mas não com grupos funcionais contendo ligações simples, como  $C-C$ ,  $C-O$ ,  $O-H$ , etc. (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Na prática, o ozônio tem sido

aplicado como um reagente químico em síntese, em processos de purificação de água potável, como desinfetante em tratamento de esgoto, para branqueamento de fibras naturais, preservação de alimentos, tratamento de feridas e outros procedimentos clínicos, e prevenir crescimento de fungos na estocagem de frutas (DA SILVA, et al., 2010).

#### **1.4.1. Aspectos da transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido**

A concentração do ozônio no meio reacional é dependente da velocidade da transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido e da cinética de degradação do ozônio promovida pelo ânion hidroxila. Já a supersaturação do  $O_3$  em reatores de coluna não é significativa devido este sistema operar em regime aberto com pressão constante igual a pressão atmosférica. Os principais aspectos referentes a química do ozônio e da engenharia da ozonização foram relatados por Da Silva (DA SILVA; JARDIM, 2006; DA SILVA, et al., 2009).

Do ponto de vista dinâmico, a velocidade do processo de dissolução do  $O_3$  em fase aquosa é proporcional ao fluxo da mistura  $O_2/O_3$  introduzida no reator em coluna, já que a constante da velocidade de transferência de massa tende a aumentar com a elevação do fluxo volumétrico dos gases. Adicionalmente, tem-se que para uma massa constante de ozônio presente em fase gasosa que a velocidade da ozonização do orgânico na coluna de tratamento é consideravelmente dependente da eficiência da dispersão das bolhas na extremidade inferior da coluna (DA SILVA; JARDIM, 2006).

A forma mais efetiva de aumentar a velocidade da transferência de massa durante a ozonização está fundamentada no aumento da área interfacial disponível para o transporte de massa, o qual pode ser efetuado promovendo a redução do tamanho médio das bolhas de gás que são dispersas em solução e do aumento no seu tempo de residência. Assim, a velocidade da transferência de massa será máxima quando uma dada massa da mistura gasosa ( $O_2/O_3$ ) for introduzida na coluna de líquido formando um grande número de pequenas bolhas, aumentando assim ao máximo a área da zona reacional localizada na interface gás/líquido (DA SILVA; JARDIM, 2006).

Do ponto de vista teórico, o tamanho médio de bolha depende não somente das propriedades do gás e do líquido, mas também, em uma maior extensão, dos mecanismos responsáveis pela quebra e coalescência mútua das bolhas, isto é, da hidrodinâmica do reator em coluna (DA SILVA; JARDIM, 2006).

Na interface gás-líquido, onde a absorção do gás é seguida por uma reação química irreversível (por exemplo, ozonização de poluentes), duas etapas controlam a velocidade do processo global: (i) a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida e (ii) a reação de degradação. De acordo com Da Silva e Jardim, (2006), o processo de ozonização pode ser representado pelas seguintes etapas:



onde:  $O_{3(g)}$  e  $O_{3(aq)}$  representam o ozônio presente nas fases gasosa e líquida, respectivamente;  $[O_{3(aq)} \Leftrightarrow \Sigma(\text{Rad})_{(aq)}]$  representa a decomposição do  $O_3$  responsável pela geração de radicais oxigenados livres;  $\nu$  é o coeficiente estequiométrico, e  $X_{(aq)}$  é um dado composto alvo. Esquema extraído de (DA SILVA; JARDIM, 2006).

De acordo com o processo global representado pelas equações 13 e 14, a eficiência de degradação via ozonização depende consideravelmente da velocidade da transferência de massa do ozônio e de sua cinética de decomposição em espécies radicalares.

O modelo mais simples proposto para representar o comportamento da interface gás-líquido é baseado na “teoria do filme”, onde é considerado, assumindo-se que a mistura oxigênio/ozônio é pouco solúvel em água, que nenhuma limitação devido a transferência de massa está presente na fase gasosa, e que, portanto, somente a resistência da transferência de massa na fase líquida é operante (DA SILVA, et al., 2009). Assim, é assumido a existência de um filme líquido de espessura média,  $\delta_L$ , entre o seio da fase líquida e a interface gás-líquido (DA SILVA; JARDIM, 2006).

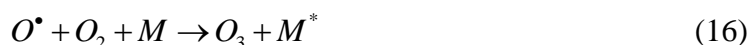
## 1.5. Tecnologia para a produção de ozônio

### 1.5.1. Produção de ozônio pelo processo corona

O processo corona foi desenvolvido por Von Siemens, (1857), onde foi usado um tubo gerador de ozônio, resultado da passagem de um arco elétrico em ambiente gasoso contendo oxigênio. Tal processo é baseado na aplicação de uma voltagem alternada entre dois eletrodos separados por uma dielétrico por onde flui o oxigênio seco ou ar. Neste processo a descarga

elétrica entre os eletrodos resulta na decomposição da molécula de  $O_2$  em radicais  $O^\bullet$ , que quando combinados com a molécula de  $O_2$  resulta na formação de  $O_3$ . Este protótipo gerador de ozônio serviu posteriormente para o desenvolvimento dos ozonizadores do tipo corona capazes de gerar até 15% de  $O_3$  na fase gasosa (RICE, 1996).

Avanços nos fundamentos relacionados à tecnologia corona foram obtidos a partir da investigação da influência da temperatura da fase gasosa sobre a eficiência de formação do ozônio, onde se constatou que a concentração do  $O_3$  na fase gasosa ( $O_2 + O_3$ ) aumenta com a redução da temperatura. De acordo com a literatura (BENSON, 1959), a produção do ozônio no processo corona pode ser representada pelo seguinte mecanismo:



onde  $M$  representa uma molécula de um gás inerte que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo  $O_3$  imediatamente após o encontro bimolecular e  $e^{-1}$  é o elétron livre do arco elétrico.

De acordo com o mecanismo apresentado nas equações 15 e 16 a reação de formação de ozônio inicia-se quando  $e^{-1}$  colidem com a molécula de  $O_2$  dissociando-a. Na etapa seguinte o  $O_3$  é formado a partir de uma colisão de terceira ordem, onde a espécie inerte  $M$  absorve o excesso de energia adquirido no choque estabilizando assim a molécula de  $O_3$  recém-formada (RICE; NETZER, 1982).

Simultaneamente ao processo de produção de ozônio, ocorre no interior da corona uma reação de decomposição do  $O_3$ , a qual é representada pelo seguinte mecanismo (BENSON, 1959).



Portanto, de acordo com o mecanismo apresentado nas equações 17 e 18 a eficiência do processo corona para a reação de formação de  $O_3$  é resultante da competição entre os processos de produção e de decomposição ocorrendo dentro da corona. Dados da literatura

(CARLINS; CLARK, 1982) mostram que os parâmetros controladores da eficiência para a formação do  $O_3$  são: temperatura do gás de entrada, conteúdo de oxigênio, presença de contaminantes na fase gasosa, potência elétrica da corona e o fluxo do gás de alimentação. A Figura 3 apresenta um esquema ilustrativo do processo corona (RICE; NETZER, 1982).

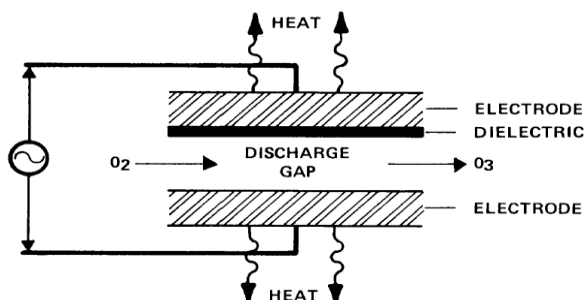


Figura 3. Configuração típica de uma célula corona.

### 1.5.2. Produção de ozônio pelo processo fotoquímico

Quando irradiado pela radiação UV a molécula de oxigênio absorve radiação eletromagnética podendo sofrer uma dissociação. Caso isto ocorra os átomos de oxigênio produzidos podem então reagir com outra molécula de oxigênio vizinha resultando na formação de ozônio.

Teoricamente a eficiência quântica para a produção de ozônio, através da irradiação por comprimentos de onda menores do que 242 nm, é 2,0. Isto se deve ao fato que cada fóton absorvido pela molécula de oxigênio resultará na formação de dois átomos de oxigênio, os quais após combinação com moléculas vizinhas de  $O_2$  resultam na formação de duas moléculas de ozônio (RICE; NETZER, 1982). A reação de formação de  $O_3$  pelo processo fotoquímico pode ser representada pelo seguinte mecanismo (RICE; NETZER, 1982);



Do ponto de vista experimental constata-se que a eficiência quântica é sempre inferior a 2,0. Isto se deve tanto a reação do  $O_3$  com os átomos de oxigênio, como pela fotólise da molécula de  $O_3$  após absorção de radiação eletromagnética de elevada energia. O processo

responsável pela decomposição parcial do ozônio no processo fotoquímico é representado pelo seguinte mecanismo (RICE; NETZER, 1982):



onde  $O^{\bullet} (^1D)$  represente o estado fundamental da molécula de oxigênio denominado singleto.

A energia envolvida para uma maior eficiência na produção fotoquímica de ozônio corresponde a um comprimento de onda de 242 nm. Na prática, é muito difícil fazer com que a irradiação seja emitida exatamente no comprimento de onda adequado ( $\lambda \cong 242$  nm) para uma maior eficiência na produção do ozônio a partir de oxigênio, sem a presença simultânea da emissão em comprimentos de onda menores, onde ocorre a decomposição do ozônio ( $200 \leq \lambda \leq 308$  nm). Portanto, a quantidade de ozônio obtida experimentalmente, no processo fotoquímico, é um equilíbrio entre a produção (equações 19 e 20) e o processo de decomposição (equações 21 e 22) (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003).

Da mesma forma que ocorre no processo corona, a presença de uma molécula de gás inerte afeta o processo de produção de ozônio no processo fotoquímico. Esta influência decorrente de uma colisão de terceira, que também pode ser representada pela equação 10 que é idêntica a uma das etapas do mecanismo proposto para a produção de ozônio no processo corona (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003).

Todavia, embora seja um processo que exija uma grande demanda de energia, a tecnologia fotoquímica para a geração de ozônio encontra aplicações em pequena escala laboratoriais com o propósito de eliminar odores e efetuar assepsia. O maior atrativo desta tecnologia é a facilidade de se obter um controle preciso e reprodutível da produção de ozônio através do controle da potência da lâmpada empregada (RICE; NETZER, 1982).

Sistemas híbridos de ozonização baseada na combinação das tecnologias corona e fotoquímica têm sido empregados no tratamento de efluentes contaminados, como é o caso da degradação de compostos orgânicos (SHIN, et al., 1999; HUANG; SHU, 1995).

### 1.5.3. Produção eletroquímica de ozônio (PEO)

As potencialidades da tecnologia eletroquímica para a geração de ozônio e sua aplicação na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes de interesse ambiental foram relatadas por Da Silva, Santana, Boodts, (2003). Segundo Da Silva, et al., (2009) PEO é vantajosa em relação ao processo corona convencional em casos onde a concentração requerida de ozônio na fase gasosa é elevada, ou em casos onde a demanda de ozônio (massa/tempo) não é moderada. Nestes casos, além do fato da PEO ser uma tecnologia compacta em relação a corona, tem-se que esta apresenta a vantagem de eliminar o uso de gases purificados e também de sistemas para o bombeamento do ozônio produzido até o local onde ele dever ser aplicado. Uma vantagem adicional apresentada pela PEO é devida ao fato de que o reator eletroquímico opera em baixas diferenças de potencial ( $< 8$  V) e elevadas correntes (40 A), o que minimiza interferências indesejáveis oriundas de flutuações nas linhas de transmissão que abastecem o reator, e praticamente elimina o risco de choque elétrico.

A eficiência moderada ( $\approx 1 - 15\%$ ) apresentada pela tecnologia corona se deve ao fato da fonte de energia empregada para promover a dissociação da molécula de oxigênio (arco elétrico) acarretar na degradação da molécula de  $O_3$  recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea, ou seja, tanto os reagentes quanto os produtos estão expostos a mesma fonte de energia que promove a reação na fase gasosa (RICE; NETZER, 1982).

Portanto, face a estas considerações, uma forma de melhorar a eficiência para a produção de  $O_3$  seria elevar a eficiência do processo para a reação de formação de ozônio adotando uma tecnologia onde a geração de radicais  $O^\bullet$ , necessários para a formação de ozônio, ocorra a partir de uma molécula precursora presente numa interface sólido/líquido. Tal consideração se deve ao fato de que uma vez formada as moléculas de  $O_3$  na interface, estas podem, a princípio, se deslocarem para o seio da fase líquida evitando assim que a fonte de energia responsável pela sua formação propicie a sua decomposição em moléculas de  $O_2$ .

Em princípio, tem-se que o processo eletroquímico envolvendo a eletrólise de soluções aquosas, em condições de elevada densidade de corrente, pode ser a tecnologia alternativa que proporcione a obtenção de uma elevada concentração de  $O_3$  na fase gasosa (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003). Isto se deve ao fato de que havendo condições onde a decomposição da molécula de  $H_2O$  resulte uma elevada concentração de radicais  $O^\bullet$  na interface eletrodo/solução, estes radicais podem se combinar tanto para a formação de oxigênio, como para a produção de ozônio (BABAK, et al., 1994). As equações abaixo ilustra o processo de geração de ozônio a partir da eletrólise da água pura.



onde 24 e 25 são etapas alternativas.

O fato da tecnologia eletroquímica permitir a obtenção de elevadas concentrações de ozônio na fase gasosa, aumenta de forma considerável as possibilidades de aplicação do ozônio em diversos processos oxidativos, o que tem resultado num grande interesse por parte da comunidade científica nos últimos anos no sentido de buscar um aprimoramento desta tecnologia (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003; SANTANA; DE FARIA; BOODTS, 2004; FOLLER; KELSALL, 1993).

No processo eletroquímico, a molécula de água é oxidada no anodo, podendo resultar em elevadas concentrações de radicais oxigenados, os quais são precursores tanto da molécula de  $O_2$ , quanto da de  $O_3$ . Na literatura (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003; BABAK, et al., 1994; SANTANA; DE FARIA; BOODTS, 2004; FOLLER; KELSALL, 1993; KÖTZ; STUCKI, 1987; CHERNIK; DROZDOVICH; ZHARSKII, 1997), encontra-se diversos trabalhos sobre PEO em que diferentes materiais eletródicos de suporte têm sido usados, com eficiência de corrente para a PEO,  $\Phi_{PEO}$ , entre 2 e 20%.

Durante a eletrólise da água em elevadas densidades de corrente o ozônio é formado no compartimento anódico da cela eletroquímica de acordo com a seguinte semi-reação (RICE; NETZER, 1982):



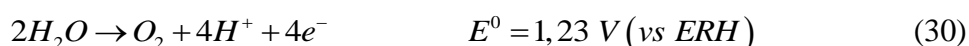
além do processo descrito acima outra possibilidade a ser considerada na formação do  $O_3$  pode ser representada pela seguinte semi-reação (RICE; NETZER, 1982):





Entretanto, do ponto de vista experimental somente o processo representado pela equação 28 tem sido considerado (RICE; NETZER, 1982; SANTANA; DE FARIA; BOODTS, 2004; FOLLER; KELSALL, 1993; STUCKI, et al., 1985, 1987; DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001).

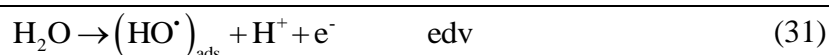
A reação de desprendimento de oxigênio, RDO, ocorre simultaneamente ao processo da PEO. Isto se deve ao fato da RDO apresentar um valor do potencial padrão consideravelmente inferior (RICE; NETZER, 1982).



Vários mecanismos foram propostos para a PEO em eletrodos inertes (por exemplo  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>) (BABAK, et al., 1994; CHERNIK; DROZDOVICH; ZHARSKII, 1997). De acordo com o mecanismo proposto por Da Silva, De Faria, Boodts, (2003), o favorecimento cinético da RDO frente à PEO pode ser compreendido em termos de uma baixa concentração superficial do intermediário O• associado a uma baixa cobertura por bolhas de O<sub>2</sub>. Uma melhor compreensão das conclusões relatadas por esses autores pode ser obtida analisando-se a tabela 1 (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003):

**Tabela 1. Mecanismo para os processos da RDO/PEO em eletrodos inertes**

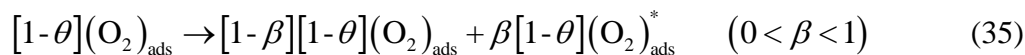
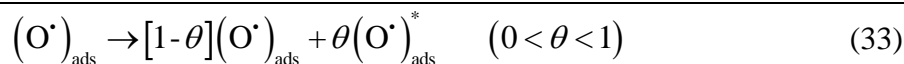
Etapas eletroquímicas: controle cinético



---

 Etapas químicas: controle da eficiência
 

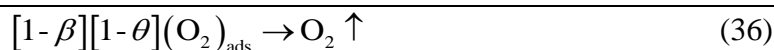
---




---

 Evolução de oxigênio
 

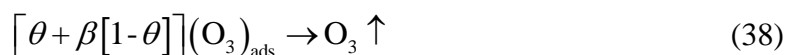
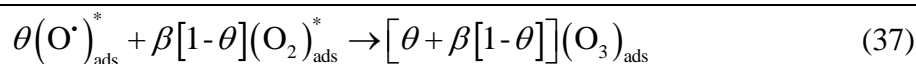
---




---

 Formação de ozônio
 

---



onde “ $\theta$ ” e “ $\beta$ ” são as coberturas parciais da superfície descrevendo a competição entre os processos da RDO e a PEO e “ $*$ ” representa a cobertura superficial por espécies contendo oxigênio que conduzem à formação do  $\text{O}_3$ .

O mecanismo descrito acima mostra que o desfavorecimento cinético da PEO frente à RDO é proveniente do fato da formação do  $\text{O}_2$  ser uma etapa anterior e necessária para a formação do  $\text{O}_3$ , demonstrando assim que a fração do oxigênio produzido, que permanece adsorvido na superfície do eletrodo (equação 35), tornar-se um dos intermediários da PEO. Em decorrência disso, a eficiência da corrente para a PEO é função da concentração superficial das espécies oxigenadas no eletrodo ( $\text{O}_{2(\text{ads})}$  e  $\text{O}\cdot_{(\text{ads})}$ ) (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003)

Há três requerimentos básicos associados à PEO: (i) o material eletródico deve apresentar boa condutividade e um elevado sobrepotencial para o processo da RDO; (ii) o eletrólito deve ser inerte, ou seja, os ânions e cátions do eletrólito não devem reagir em competição com os processos da RDO/PEO e da reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, respectivamente, e (iii) para minimizar/evitar o desgaste do eletrodo o material eletródico deve estar em seu estado de oxidação mais elevado, ou deve apresentar uma cinética extremamente lenta para o processo de oxidação a estados superiores (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003).

Dados da literatura (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003; STUCKI, et al., 1985, 1987; SANTANA; DE FARIA; BOODTS, 2004; VON GUNTEN, 2003), mostram que

a maioria dos estudos envolvendo a PEO são conduzidos empregando-se como material eletródico a platina, o carbono vítreo, diamante dopado com boro, dióxido de chumbo e uma mistura de dióxido de chumbo com Ebonex (Ebonex é um material disponível comercialmente constituído de sub-óxidos de titânio, TiOx), e como eletrólito soluções aquosas dos ácidos sulfúrico, perclórico e fosfórico. Trabalhos mais recentes continuam a empregar o dióxido de chumbo como anodo para a PEO (AWAD; SALEH, 2010; DA SILVA, et al., 2009, 2010).

#### **1.5.4. Ozonizadores eletroquímicos baseados no uso de eletrodo polimérico sólido (EPS)**

Os EPS têm sido amplamente utilizados na tecnologia da célula à combustível, produção de hidrogênio e produção de oxigênio, por apresentar excelente estabilidade mecânica e química, elevada condutividade iônica e boa impermeabilidade a gases (HAN, et al., 2004). Dentre os EPS vale a pena destacar as membranas da família Nafion<sup>®</sup> comercializadas pela DuPont<sup>®</sup>. Estas membranas apresentam propriedades diferenciadas com relação à resistência mecânica e elétrica que as tornam preferidos com relação às demais.

O uso do EPS de forma adequada permite que reatores e conversores de energia possam ser operados na ausência de eletrólitos convencionais como fase iônica, permitindo uma fácil remoção dos produtos gerados durante o processo, prevenir a mistura dos reagentes ou produtos, proteger o cátodo à corrosão, redução da queda ôhmica entre os eletrodos e uma maior flexibilidade no uso de materiais metálicos devido ao ambiente químico menos agressivo. Diversos reatores baseados neste conceito já foram desenvolvidos para a PEO (SCOTT, 1995; WENDT; KREYSA, 1999; DA SILVA, et al., 2010; BABAK, et al., 1994; STUCKI, et al., 1985, 1987; HAN, et al., 2004). Dentre suas aplicações vale a pena destacar o uso dos ozonizadores eletrolíticos para a purificação da água utilizada nas indústrias farmacêuticas e eletrônicas (STUCKI, et al., 1985, 1987).

Tem sido proposto que a membrana Nafion<sup>®</sup> 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 com diâmetros de  $\sim 10 \text{ \AA}$ , 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 4A apresenta a

evolução do tamanho dos agrupamentos com a hidratação da membrana, proposta por (GLERKE; MUNN; WILSON, 1981).

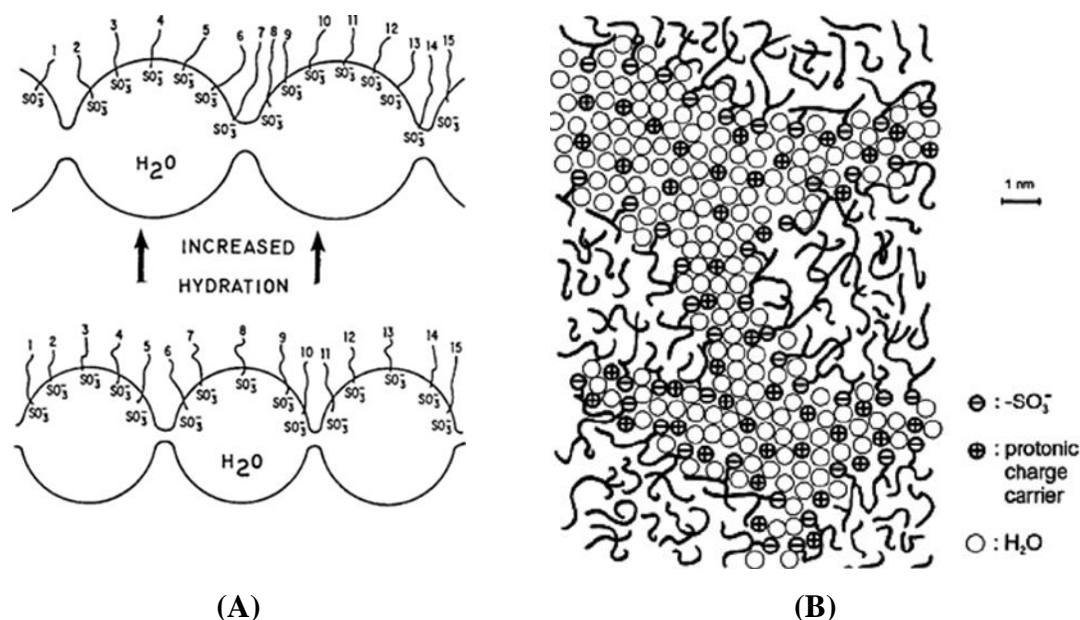


Figura 4. Visão do Nafion®: (A) antes e após hidratação (GLERKE; MUNN; WILSON, 1981); (B) transporte de prótons (MAURITZ; MOORE, 2004).

Como pode ser visto na Figura 4B, os EPS permitem um rápido transporte dos íons  $\text{H}^+$  oriundos da descarga da água até o catodo para serem reduzidos a  $\text{H}_2$ , garantindo, assim, a eletroneutralidade do processo global.

De acordo com Walsh, (2001), pode-se destacar como os principais inconvenientes do uso dos EPS, a durabilidade (necessidade dos testes de vida útil), custo de implantação em larga escala, geometria de célula mais complexa (e.g. eletrodos difusores de gás e canais de distribuição de fluido) e desempenho com características transientes.

Os reatores baseados na tecnologia dos EPS apresentam um desempenho dependente da forma como o conjunto eletrodo membrana (CEM) é constituído. Frequentemente, é constituído de uma camada de metal nobre depositada em cada lado da EPS. No caso dos ozonizadores eletrolíticos, a estrutura da CEM é principalmente caracterizada pela deposição direta do eletrocatalisador sobre um substrato metálico poroso (por exemplo, titânio sinterizado) (STUCKI, et al., 1985, 1987). Em outros casos, o eletrocatalisador na forma de pequenas partículas é mantido em contato direto com a EPS prensando-se o coletor de corrente através de força mecânica ou fazendo-se uso de malhas metálicas (DA SILVA, et al., 2010; ONDA, et al., 2004).

Conforme discutido por Da Silva, Santana, Boodts, (2003), o uso da tecnologia CEM foi primordial para a confecção de ozonizadores eletrolíticos mais eficientes. Isto se deve ao fato que a ozonização convencional conduzida em meio ácido (por exemplo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,0 mol  $\text{dm}^{-3}$ ) em elevadas densidades de corrente ( $> 300 \text{ mA cm}^{-2}$ ) normalmente resulta numa acentuada degradação do eletrocatalisador (FOLLER; KELSALL, 1993), já que os valores correspondentes do potencial de eletrodo alcançados são capazes de propiciar a corrosão acelerada da maioria dos metais, ligas e óxidos condutores conhecidos (POURBAIX, 1977).

Vale a pena salientar que a principal dificuldade da confecção de um CEM está relacionada com o fato das zonas ativas na interface eletrodo não compacto (permeável à fluido) com o EPS estarem restringidas às microfronteiras quase tridimensionais (volume de interação eletroquímico) localizadas nos pontos onde há um contato direto entre as partículas do eletrocatalisador e a membrana (DA SILVA, et al., 2010). Portanto, o controle da geometria real porosa do anodo é de primordial importância para que os transportes iônicos, eletrônicos e moleculares sejam eficazes.

A Figura 5 apresenta um exemplo das micro e macro regiões do CEM, com destaque para o contato entre o EPS e o anodo (HOORMANN, et al., 2001).

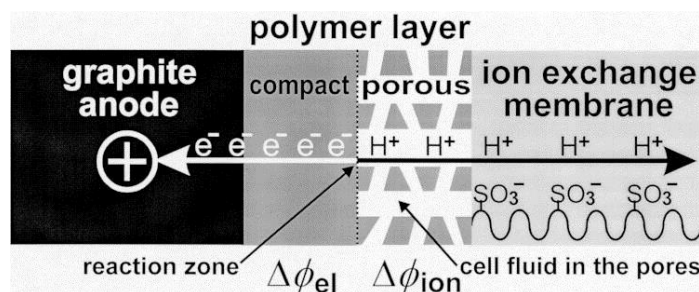
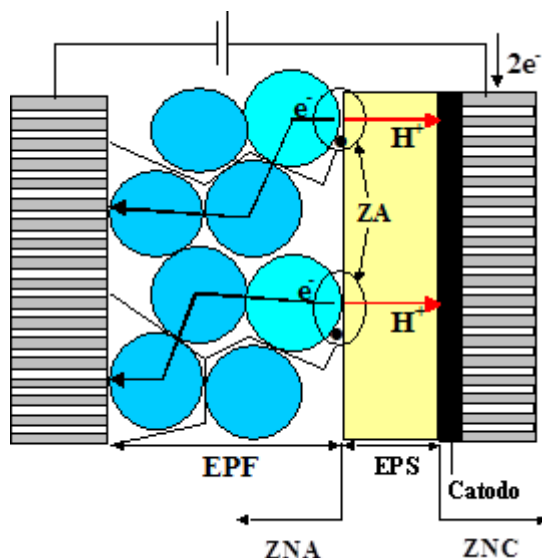


Figura 5. Esquema representativo das micro e macro regiões do CEM (HOORMANN, et al., 2001).

Os processos elementares responsáveis pela condução iônica e geração de produtos em células do tipo CEM podem ser mais bem compreendidos considerando-se a Figura 6.



**Figura 6. Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo CEM.**

Como pode ser verificado na Figura 7, apenas as partículas esféricas do eletrodo permeável a fluido em contato com o EPS são capazes de constituir as zonas ativas (ZA), local onde ocorrem as reações eletroquímicas. Devido ao carácter ácido do EPS, tem-se que os prótons gerados no anodo são quantitativamente transportados através da estrutura polimérica até que estes alcançam a superfície do catodo. Portanto, no CEM o equilíbrio eletrostático é estabelecido instantaneamente através do encontro dos prótons gerados no anodo com os correspondentes elétrons provenientes da reação de oxidação.

Os produtos gerados na zona ativa catódica são quantitativamente eliminados por difusão através de caminhos preferenciais disponíveis na microestrutura do eletrodo. Portanto, o resultado destes eventos é a criação de zonas de nucleação anódica (ZNA) e catódica (ZCN) referentes à geração contínua de produtos.

Embora aparentemente haja uma tendência em se esperar uma considerável resistência ao transporte de massa devido ao transporte de espécies através de um meio poroso, tem-se na maioria dos casos que os reatores baseados na tecnologia CEM apresentam uma hidrodinâmica bastante eficiente (DA SILVA, et al., 2010).

### 1.6. Estado da arte sobre o uso do $\text{PbO}_2$ para a PEO

Materiais de eletrodo com boa atividade química e estabilidade para altos valores de potencial podem ser bastante importantes, por exemplo, no caso da geração eletroquímica de

oxidantes muito usados em indústrias químicas (tais como percloratos, peroxossulfatos e ozônio) e em estudos sobre a eliminação de poluentes recalcitrantes por métodos eletroquímicos. Os eletrodos de dióxido de chumbo são bastante utilizados para esses fins uma vez que se apresentam como materiais de baixo custo, condutividade elétrica elevada, são relativamente estáveis em elevados potenciais aplicados e apresentam bom sobrepotencial em condições controladas que permite uma possível aplicação em processos novos (LI; PLETCHER; WALSH, 2011).

Os filmes de  $\text{PbO}_2$  podem existir em três tipos de formas polimórficas distintas; a forma ortorrômbica do tipo  $\alpha$ , tetragonal do tipo  $\beta$  e cúbica do tipo  $\gamma$ , sendo esta última estável somente a altas pressões (HILL, 1982). Ambas as formas  $\alpha\text{-PbO}_2$  e  $\beta\text{-PbO}_2$  são altamente condutoras e uma mistura entre as diferentes formas é utilizada como eletrodo positivo em baterias de chumbo-ácido.

A forma alotrópica do tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  apresenta um sobrepotencial menor para a RDO em comparação à  $\beta\text{-PbO}_2$  devido à menor adsorção de íons sulfato sobre os sítios ativos de sua superfície. Assim, a escolha de eletrodos do tipo  $\beta\text{-PbO}_2$  é preferencial para a produção de ozônio. De acordo com Yeo, et al., 1989, a estrutura do tipo  $\beta\text{-PbO}_2$  é obtida preferencialmente pela eletrodeposição de soluções ácidas contendo  $\text{Pb}^{2+}$  enquanto que a do tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  é obtida por meio do uso de soluções alcalinas.

A PEO requer um elevado potencial positivo e é sempre produzido juntamente com a RDO, por isso, a eficiência de corrente é o principal fator que determina o consumo de energia e inibição da RDO é claramente uma vantagem (LI; PLETCHER; WALSH, 2011). A geração de ozônio em anodos de dióxido de chumbo tem sido reportada em vários meios: (i) neutros (DA SILVA, et al., 2010); (ii) ácido perclórico (SEMCHENKO; LYUBUSHKIN; LYUBUSHKINA, 1973); (iii) ácido fosfórico (SEMCHENKO; LYUBUSHKIN; LYUBUSHKINA, 1973) e (iv) ácido sulfúrico (FOLLER; KELSALL, 1993). As eletrólises são executados em altas densidades de corrente,  $0,6 - 1,2 \text{ A cm}^{-2}$  e as eficiências de corrente são mais elevados em meio ácidos e a temperaturas mais baixas (LI; PLETCHER; WALSH, 2011).

Da Silva; De Faria; Boodts, (2001, 2003) enfatizam que, além da composição do  $\text{PbO}_2$  utilizado para a geração de ozônio, a morfologia do eletrodo (por exemplo, porosidade, rugosidade) também influencia fortemente na PEO. Portanto, tem-se a necessidade de uma investigação detalhada da preparação dos parâmetros dos eléctrodos, a fim de otimizar a eficiência da corrente e uma melhor compreensão dos aspectos fundamentais envolvidos na PEO (LI; PLETCHER; WALSH, 2011).

Tem sido relatado que a adição de íons fluoreto no processo eletrolítico melhora a eficiência da corrente (FENG, et al., 1994) e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dopado com íons Fe<sup>3+</sup> ou íons fluoreto também apresenta um melhor desempenho, pois uma alta atividade em reações de transferência anódica de oxigênio (LI; PLETCHER; WALSH, 2011).

## 1.7. Objetivos

Em virtude da preocupação envolvendo questões relacionadas à preservação do meio ambiente, este trabalho tem como finalidade uma otimização no que tange à produção eletroquímica de ozônio a partir da eletrólise da água pura. Os principais parâmetros a serem estudados são: (i) a eliminação de metais nobres que são usados como intercamadas de proteção ao substrato na produção eletroquímica de ozônio, visando o uso de Tela de Aço ASTM 316 e Tecido de Carbono, que são materiais de baixo custo; (ii) adição de íons de fluoreto e ferro ao filme de dióxido de chumbo, visando otimizar a produção de ozônio em reator do tipo EPS.

O ozônio produzido eletroquimicamente a partir da eletrólise da água pura será usado no tratamento de águas residuais provenientes da produção do biodiesel, que contem um grande percentual de glicerina e outros compostos orgânicos que podem causar sérios danos ao meio ambiente se forem descartados de forma inadequada.

## 1.8. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processo oxidativos na presença de ozônio. **Quím. Nova**. v. 27, n. 5, p. 818, 2004.

ANDRADE, Leonardo Santos. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. São Carlos: Biblioteca comunitária/UFSCar, 2006. Tese (Doutorado) – Programa de pós graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

AWAD, M. I.; SALEH, M. M. Electrochemical generation of ozone at PbO<sub>2</sub>-loaded platinum screens. **J. Solid State Electrochem**. v. 14, p. 1877, 2010.



AZABAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**. v. 55, p. 35, 2004.

BABAK, A. A. et al. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO<sub>2</sub>/SPE and PbO<sub>2</sub>/Ti electrodes in neutral pH media. **Electrochem. Acta**. v. 39, n. 11-12, p. 1597, 1994.

BAILEY, P. S. **Ozonation in organic Chemistry**. New York: Academic Press, 1978.

BENSON, S. W. Ozone Chemistry and Technology. **Advances in Chem; American Chem. S.** v. 21, p. 405, 1959.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Quím. Nova**. v. 25, n. 3, p. 477, 2002.

CARLINS, J. J.; CLARK, R. G. Handbook of ozone technology and applications. **Ann Arbor Science**. v. 1, p. 41, 1982.

CHERNIK, A. A.; DROZDOVICH, V. B.; ZHARSKII, I. M. Ozone evolution at the lead dioxide electrode in highly acid and neutral electrolytes in: the influence of polarization and fluoride ions on the process kinetics. **Russ. J. Electrochem**. v. 33, n. 3, p. 259, 1997.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **J. Appl. Electrochem**. v. 21, p. 703, 1991.

COMNINELLIS, C. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO<sub>2</sub>/spe and PbO<sub>2</sub>/ti electrodes in neutral pH media. **Electrochim. Acta**. v. 39, n. 11, p. 1857, 1994.

DA SILVA, L. M. et al. Advanced technologies based on ozonation for waste treatment. **Water Purification**. New York: N. Gestsen and L. Sonderby, 2009.

DA SILVA, L. M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **J. Appl. Electrochem**. v. 40, p. 855, 2010.

DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Quím. Nova**. v. 29, n. 2, p. 310, 2006.

DA SILVA, Leonardo M orais. **Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados**. Ribeirão Preto: USP, 2004. Tese (Doutorado) – Programa de pós graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A., BOODTS, J. F. C. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. **Pure Appl. Chem.** v. 73, n. 12, p. 1871, 2001.

DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A., BOODTS, J. F.C. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. **Electrochim. Acta.** v. 48, p. 699, 2003.

DA SILVA, L. M., SANTANA, M. H. P., BOODTS, J. F. C. Review Article - Electrochemistry: Green Chemical Processes and Electrochemical Ozone Production. **Quim. Nova.** v. 26, p. 880, 2003.

FENG, J. et al. Electrocatalysis of Anodic Oxygen–Transfer Reactions: evolution af ozone. **J. Electrochem. Soc.** v.141, n. 10, p. 2708, 1994.

FENTON, H. J. H. **J. Chem. Soc.** v. 65, p. 899, 1894.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H. Ozone via the electrolysis of fluoborric acid using glassy-carbon anodes and air depolarized cathodes. **J. Appl. Electrochemistry.** v. 23, p. 996, 1993.

GLERKE, T.; MUNN, G.; WILSON F. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. **J. Polym. Sci. Polym. Phys.** v. 19, n. 11, p. 1687, 1981.

HAN, S. D. et al. Electrochemical generation of ozone using solid polymer electrolyte: State of the art. **Indian J. Chem.** v. 43, n. 8, p. 1599, 2004.

Hill, R. J. The crystal-structures of lead dioxidefrom the positive plate of the lead/acid battery. **Mat. Res. Bull.** v. 17, n. 6, p. 769, 1982.

HOFFMANN, M.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, W.; **Chem. Rev.** v. 95, p. 69, 1995.

HOORMANN, D. et al. Analysis and minimization of cell voltage in electro-organic syntheses using the solid polymer electrolyte technology. **J. Electroanal. Chem.** v. 507, n. 1-2, p. 215, 2001.

HUANG, C. R.; SHU, H. Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. **J. Hazardous Mat.** v. 41, n. 1, p. 47, 1995.

KÖTZ, E. R.; STUCKI, S. Ozone and oxygen evolution on PbO<sub>2</sub> electrodes in acid solution. **J. Electroanal. Chem.** v. 228, n. 1, p. 407, 1987.

KUNZ, A. et al. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Quím. Nova.** v. 22, n. 3, p. 425, 1999.

LI, X.; PLETCHER, D.; WALSH, F. C. Electrodeposited lead dioxide coatings. **Chem. Soc. Rev.** v. 40, p. 3879, 2011.

MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. **Chem. Rev.** v. 104, n. 10, p. 4535, 2004.

ONDA, K. et al. Improving Characteristics of Ozone Water Production with Multilayer Electrodes and Operating Conditions in a Polymer Electrolyte Water Electrolysis Cell. **J. Electrochem. Soc.** v. 152, n. 10, p. 177, 2005.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry.** London: Chapman and Hall, 1990.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.** Texas: Nace, 1977.

RICE, R. G.; NETZER, A. **Handbook of ozone technology and applications.** Michigan: Ann Arbor Science, v. 1, 1982.

RICE, R. G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment. **Ozone: Scienc Engin.** v.18, n. 6, p. 477, 1996.

SANTANA, M. H.P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F.C. Investigation of the properties of Ti/[IrO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] electrodes for simultaneous oxygen evolution and electrochemical ozone production, EOP. **Electrochim. Acta.** v. 49, n. 8, p. 1925, 2004.

SAVALL, A. Electrochemical treatment of industrial organic effluents. **Chimia**. v. 49, p. 23, 1995.

SCOTT, K. **Electrochemical Processes for Clean Technology**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995.

SEMCHENKO, D. P.; LYUBUSHKIN, V. I.; LYUBUSHKINA, E. T. The electrolytic production of ozone. **Élektrokhimiya**. v. 9, n. 11, p. 1744, 1973.

SHIN, W. T. et al. Ozonation using microbubbles formed by electric fields. **Separation and purification technology**. v. 15, n. 3, p. 271, 1999.

STUCKI, S. et al. In situ production of ozone in water using a membral electrolyzer. **J. Electrochem. Soc.** v. 132, n. 2, p. 367, 1985.

STUCKI, S. et al. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. **J. Appl. Electrochem.** v. 17, p. 773, 1987.

TANG, W. Z. **Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes**. New York: CRC, 2003.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. New York: Metcalf & Eddy Inc., 4 ed., 2003.

VON GÜNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**. v. 37, n. 7, p. 1443, 2003.

VON SIEMENS, W. Über die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendrähnen poggendorfs. **Annual Physical Chem.** v. 102, p. 66, 1857.

WALSH, F. C. Electrochemical technology for environmental. **Pure Appl. Chem.** v. 73, n. 12, p. 1819, 2001.

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

YEO, I. et al. Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide. **J. Electrochem. Soc.** v. 136, n. 5, p. 1395, 1989.

### Artigo 1.

Fabricação e caracterização de eletrodos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dopados com Ferro ou Flúor suportados sobre tela de aço ASTM 316 para a produção eletroquímica de ozônio

de ozônio

para a produção eletroquímica sobre tela de aço ASTM 316 com Ferro ou Flúor suportados eletrodos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dopados

Fabricação e caracterização de

Artigo 1.

## 2. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE $\beta$ -PbO<sub>2</sub> DOPADOS COM FERRO OU FLÚOR SUPOSTADOS SOBRE TELA DE AÇO ASTM 316 PARA A PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO

### RESUMO

Eletrodos constituídos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foram preparados segundo um método prioritário, mediante inclusão dos íons Fe<sup>3+</sup> e íons F<sup>-</sup> na mistura precursora, usando como substrato tela de aço (ASTM 316), visando a produção eletroquímica de ozônio em um reator filtro-prensa conduzido na ausência de eletrólito líquido. A análise das micrografias de MEV revelou que em baixas concentrações dos dopantes houve a formação de grãos bem definidos com uma área superficial uniforme. A análise de Raios-X mostrou o desfavorecimento da fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> para a maioria da concentração dos dopantes. Os estudos cronopotenciométricos evidenciaram a estabilidade dos anodos quando sujeito a intensa evolução de gases. Para o eletrodo dopado com 1 mM de íon Fe<sup>3+</sup>, a eficiência de corrente da PEO foi de 10% com uma velocidade de geração de ozônio de 1,35 g h<sup>-1</sup>. Os resultados encontrados são promissores indicando uma viabilidade do uso desse eletrodo para aplicação na purificação de água.

**Palavras-chave:** PbO<sub>2</sub> dopado com Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup>. Anodos modificados. Reator filtro-prensa. Produção eletroquímica de ozônio.

### FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF DOPED Fe<sup>3+</sup> AND F<sup>-</sup> - DOPED $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ELECTRODES SUPPORTED ON ASTM 316 SCREEN FOR THE ELECTROCHEMICAL OZONE PRODUCTION.

### ABSTRACT

Electrodes composed of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> were prepared following a proprietary method, through inclusion of Fe<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup> ions in the precursor mixture, using as a substrate steel screen (ASTM 316), aiming the electrochemical ozone production in a filter-press reactor conducted in the absence of liquid electrolyte. The analysis of SEM micrographs showed at low concentrations of dopants the occurrence of formation of well-defined grains with an uniform surface area.

X-ray analysis showed the suppression of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> phase for most of the concentration of the dopants. Chronopotentiometric studies demonstrate the stability of the anodes when they were subjected to the intense gas evolution. For the electrode doped 1 mM Fe<sup>3+</sup>, the EOP current efficiency was 10% with an ozone generation rate of 1.35 g h<sup>-1</sup>. The results are promising, indicating a feasibility of using this electrode for use in water purification.

**Keywords:** PbO<sub>2</sub> doped with Fe<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup>. Modified anodes. Filter-press reactor. Electrochemical ozone production.

## 2.1. INTRODUÇÃO

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua mineralização. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).

As tecnologias de tratamento de água que utilizam a transferência de fase (adsorção em carvão ativado, por exemplo) retiram os poluentes da fase líquida e os transferem para outra fase sólida ou gasosa, enquanto que as tecnologias destrutivas oxidam quimicamente a matéria orgânica, as conduzindo-a em substâncias mais simples (biodegradáveis) e, eventualmente, à sua completa mineralização, ou seja, a matéria orgânica é convertida em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc. Estas tecnologias destrutivas promovem a remoção da toxicidade do sistema aquoso, a redução do carbono orgânico total (COT) e compreendem um dos mais importantes processos auxiliares no tratamento de sítios contendo compostos orgânicos nocivos (FRANCO et al., 2008).

De acordo com Franco et al., (2008), para que um oxidante, utilizado no processo de oxidação química, seja ambientalmente correto este deverá apresentar as seguintes características:

- (i) Reagir rapidamente com o poluente;
- (ii) Não produzir sub-produtos indesejáveis no decorrer do processo;
- (iii) Ser de fácil disponibilidade;
- (iv) Ser razoavelmente barato.

Comercialmente, os oxidantes que atendem a estes pré-requisitos são: ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), cloro ( $Cl_2$ ), dióxido de cloro ( $ClO_2$ ), hipocloritos de sódio ( $NaClO$ ) e de cálcio ( $Ca(ClO)_2$ ) e permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) (FRANCO et al., 2008). Contudo, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado ( $E^0 = 2,80$  V), podendo ser mais efetivo na remoção de certos compostos recalcitrantes. Os processos que implicam na formação do radical hidroxila são denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs) (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004).

O ozônio é um oxidante correto ambientalmente usado em diversas aplicações relativas à água potável e processos de tratamento de águas residuárias (DA SILVA; JARDIM, 2006). Aplicações de ozônio em Sistemas do Tratamento Integrado (STI) contribuem para o tratamento de água apresentando pelo menos duas consequências importantes (DA SILVA; JARDIM, 2006; DA SILVA et al., 2010): (i) aumento da biodegradabilidade dos orgânicos dissolvidos e (ii) introdução de uma quantidade considerável de oxigênio na água, criando assim excelentes condições durante o processo de tratamento biológico (DA SILVA et al., 2009).

De acordo com Hoigné; Bader, (1983), as reações de ozonólise com um composto qualquer (M) podem proceder seguindo duas vias principais: (i) através da reação direta do composto M com a molécula de ozônio; (ii) através de reações indiretas que ocorrem por meio de espécies radiculares formadas a partir da decomposição do ozônio em água (por exemplo  $HO_2\bullet$ ,  $HO\bullet$ , etc).

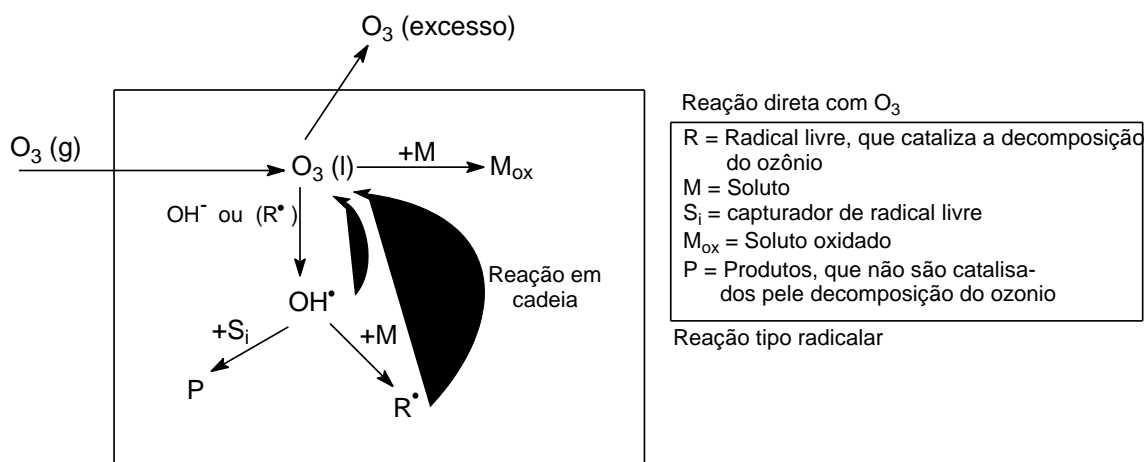


Figura 1. Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa.



A Figura 1 mostra que ambos os processos de degradação tendem a aumentar a sua velocidade com o aumento da concentração de  $O_3$  dissolvido. No caso da degradação tipo radicalar, este processo é dependente da velocidade de decomposição do  $O_3$  em fase aquosa, processo este catalisado pela presença do ânion  $OH^-$ , ou seja, quanto mais básico o  $pH$  da solução maior a velocidade de oxidação de contaminantes orgânicos e de inúmeros compostos inorgânicos por se tratar de uma reação radicalar (DA SILVA et al., 2009). As espécies hidroxilas são rapidamente consumidas após sua formação, devido a pouca seletividade com o substrato, daí sua dupla aptidão de reagir com compostos orgânicos e inorgânicos (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003).

Vários estudos têm abordado a geração eletroquímica de ozônio. Anodos de dióxido de chumbo ainda são os mais utilizados para a produção eletroquímica de ozônio, uma vez que o material é barato e bastante estável em altos potenciais anódicos (BABAK et al., 1994; STUCKI et al., 1987).

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de  $PbO_2$ , bem como sua estabilidade, pode ser significativamente melhorada pela incorporação de íons dopantes na sua rede cristalina, adicionados à solução de eletrodeposição. Entre eles,  $Bi^{3+}$  (YEO et al., 1989),  $F^{3+}$  (VELICHENKO et al., 1998),  $Co^{2+}$  (VELICHENKO et al., 2002A) e  $F^-$  (AMADELLI et al., 1999) destacam-se como bons dopantes para a reação de transferência de oxigênio, inclusive para a formação de ozônio. Altos níveis de dopagem poderiam levar, eventualmente, à formação de óxidos compósitos (BERTONCELLO et al., 2000) enquanto que baixos níveis de dopagem visam, além de aumentar, manter a alta resistência à corrosão da matriz de  $PbO_2$  e, ao mesmo tempo, aumentar sua atividade eletrocatalítica.

Dados da literatura (AMADELLI et al., 1999; VELICHENKO et al., 1998) relataram que eletrodos de  $PbO_2$  dopados com ferro, ou ferro e flúor juntos, apresentam alta atividade na reação de transferência de oxigênio. Um dos aspectos mais importantes desses eletrodos é o alto desempenho para reações envolvendo a geração de ozônio. A adição de íons  $F^-$  como dopante resulta em um bloqueio parcial da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), a qual é termodinamicamente mais favorável do que a reação de desprendimento de ozônio [ $E^0(O_3) = 1,51 V$  e  $E^0(O_2) = 1,23 V$ ] e, assim, configura-se como uma estratégia para o melhoramento da eficiência de corrente na produção de ozônio (ANDRADE, 2006).

Feng et al., (1994), estudaram a eficiência na reação de desprendimento de ozônio em eletrodos de  $PbO_2$  suportados sobre titânio, dopados com Fe, e concluíram que houve um aumento significativo na eficiência daquela reação, atribuindo ao dopante a responsabilidade pela geração de defeitos na rede do óxido, estimulando a formação de ( $\bullet OH$ ). Segundo os

autores, os radicais hidroxilas adsorvidos em sítios de  $\text{Pb}^{4+}$ , adjacentes aos sítios de  $\text{Fe}^{3+}$ , são transferidos para moléculas de oxigênio adsorvidas  $[(\text{O}_2)_{\text{ads}}]$  nos sítios adjacentes de  $\text{Fe}^{3+}$ , gerando, assim, a produção de  $\text{O}_3$ .

Amadelli et al., (1999), examinaram o comportamento eletrocatalítico de eletrodos de  $\text{PbO}_2$  suportados sobre platina, dopados com flúor, em processos de desprendimento de oxigênio e ozônio. Comparando-se com eletrodos de  $\text{PbO}_2$  puros, a dopagem com flúor resultou no aumento do sobrepotencial referente à RDO para uma dada corrente, favorecendo a formação de  $\text{O}_3$ . Entretanto, para maiores níveis de dopagem, a eficiência de corrente para a formação de ozônio é diminuída como consequência da formação de persulfatos.

No presente estudo, filmes de  $\text{PbO}_2$  foram eletrodepositados puros ou dopados ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$ ) sobre tela de aço ASTM 316, com uma investigação sistemática da produção eletroquímica de ozônio conduzida a partir da eletrólise da água pura, em função das propriedades morfológicas, cristalográficas e eletroquímicas.

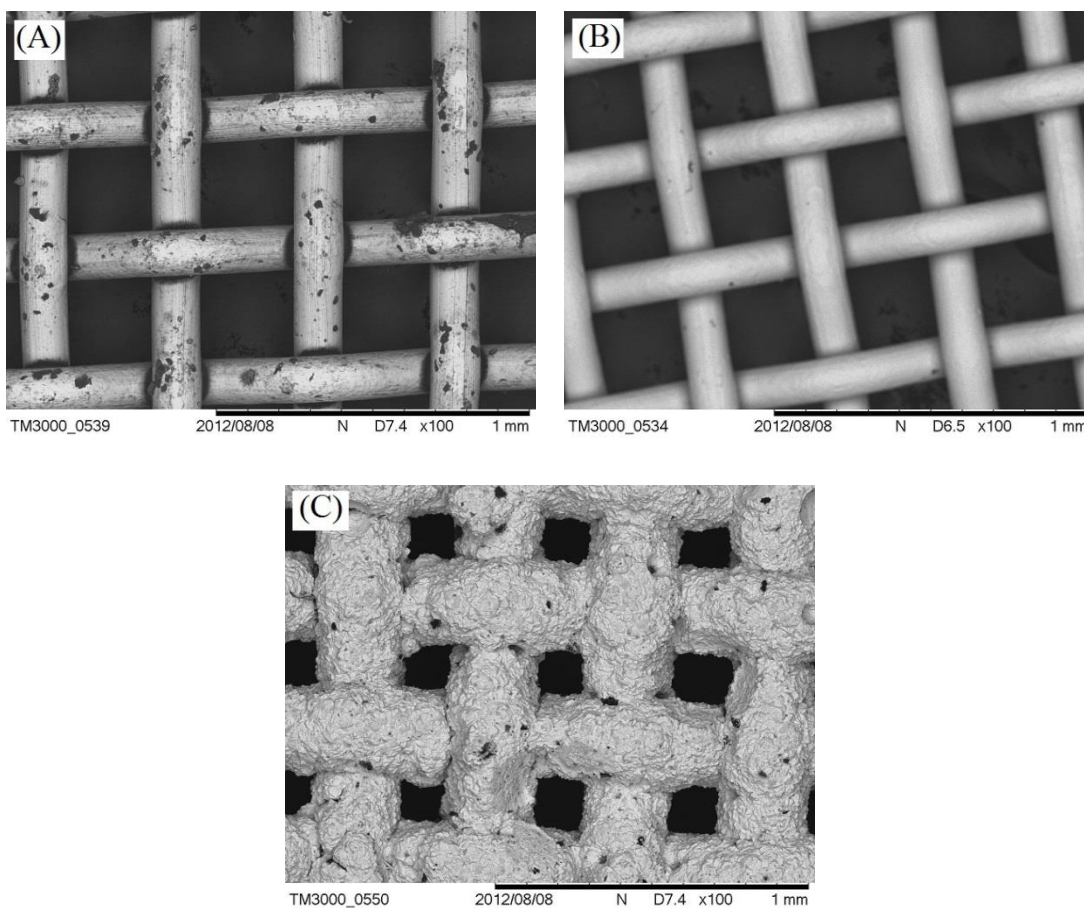
## **2.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

Por motivo de solicitação de patente, o procedimento experimental não será apresentado.

## **2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **2.3.1. Análise morfológica empregando-se a técnica MEV**

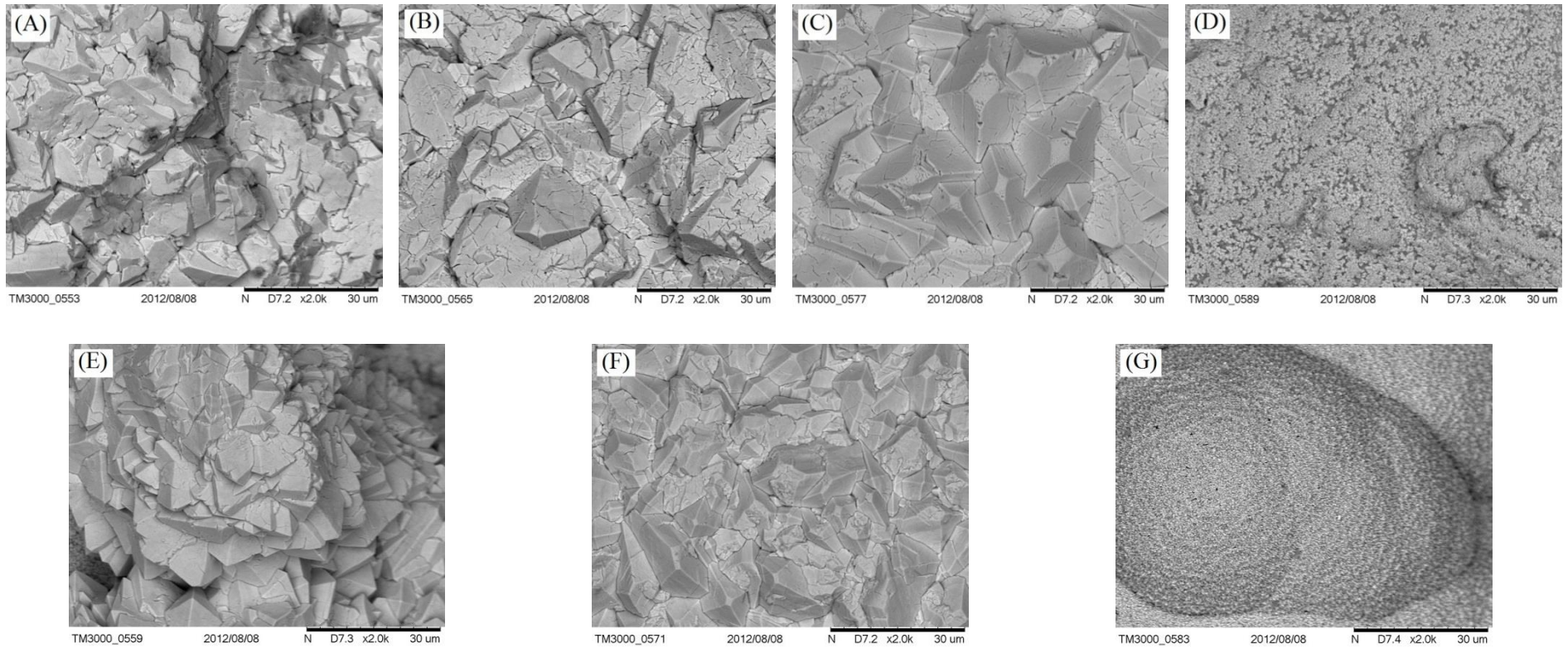
A Figura 2 mostra imagens da tela ASTM 316, antes e após tratamento, e após sua cobertura com filme de  $\text{PbO}_2$ .



**Figura 2. Imagens de MEV da tela de aço ASTM 316 em diferentes condições: (A) Sem tratamento; (B) Imersa em isopropanol; (C) 316/β-PbO<sub>2</sub>. Ampliação de 100 vezes.**

Como pode ser visto na Figura 2, o PbO<sub>2</sub> aderido a malha de aço formou uma camada de aproximadamente 48 μm para o eletrodo sintetizado na ausência de dopante. Quando comparado com a literatura (AMADELLI et al., 2002; MOHD; PLETCHER, 2005), o fato do eletrodos não terem sido confeccionados com metal nobre como substrato não influenciou na morfologia dos filmes produzidos na ausência de dopantes. Essa análise fica mais nítida quando se avalia a Figura 3A, onde pode-se observar a formação bem definida dos cristais gerados pela eletrodeposição.

Também foi investigada a morfologia dos eletrodos através das micrografias de MEV para diferentes concentrações de íons Fe<sup>3+</sup> e íons F<sup>-</sup> em solução, que podem ser visualizadas na Figura 3.



**Figura 3. Micrografia de MEV dos filmes obtidos por eletrodeposição a partir de diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  no eletrólito: (A) não dopado; (B) 1,0 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ; (C) 10 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ; (D) 100 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ; (E) 1,0 mM  $\text{F}^-$ ; (F) 10 mM  $\text{F}^-$  e (G) 100 mM  $\text{F}^-$ . Ampliação de 2000 vezes.**

A análise das micrografias de MEV permitiu observar que quando se adicionou 1 mM de ferro em solução os grãos são mais bem definidos e maiores, deixando a área superficial menor, formando um filme de 14,5  $\mu\text{m}$  de espessura. No entanto, para os eletrodos confeccionados em solução contendo 10 mM de íons  $\text{Fe}^{3+}$  os grãos são menores, entretanto, o filme formado apresentou-se mais uniforme com uma espessura de 11,2  $\mu\text{m}$ . Porém, no caso das concentrações mais elevadas (100 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ) não houve o favorecimento na formação dos grãos, formando filmes compactos e com uma camada superficial amorfa de óxido de ferro, diminuindo assim a espessura do filme de  $\text{PbO}_2$  sobre o substrato para 3,5  $\mu\text{m}$ .

Como a superfície do eletrodo não estequiométrica está sempre carregada positivamente, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  presente em solução estão em seu estado de oxidação máximo, e a explicação para a incorporação dessa espécie ao filme seria que o aumento da temperatura favorecer a ocorrência da hidrólise dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  em solução, levando a formação de hidro-complexos com cargas menos positivas, tais como  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (AMADELLI; VELICHENKO, 2001).

A presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no banho de eletrodeposição deve diminuir a velocidade do processo de nucleação para a formação dos filmes de  $\text{PbO}_2$  sob o substrato, levando à formação de grãos com tamanho relativamente maiores e bem definidos. Porém, para o eletrodo produzido no banho contendo 100 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  o processo foi o contrário, levando a formação de grãos pequenos com uma morfologia não definida. Esse fato pode ser devido a afinidade eletrônica do ferro ser maior que o chumbo para com os metais usados na camada intermediária prioritária, tendo em vista que outros autores conseguiram eletrodepositar a mesma quantidade de ferro em placa de Ti (ANDRADE, 2006).

A pesar de alguns trabalhos utilizarem o NaF como fonte de  $\text{F}^-$  (VELICHENKO et al., 1998; ANDRADE et al., 2007; AMADELLI et al., 2002; VELICHENKO; DEVILLIERS, 2007), foi utilizado o fluoreto de amônio devido a sua facilidade de dissolução. Para os eletrodos produzidos em meio contendo 1 mM de  $\text{F}^-$  houve a formação de grão menores e bem definidos, formando uma camada superficial de 5,1  $\mu\text{m}$  de espessura. Para os eletrodos produzidos na presença de 10 mM de  $\text{F}^-$  houve a formação de grãos mais uniforme e mais bem definidos, formando uma camada superficial de 38,4  $\mu\text{m}$  espessura. Para os eletrodos produzidos na presença de 100 mM de  $\text{F}^-$  a análise de MEV revelou que não houve formação de grãos de chumbo bem definido na presente escala (2000 vezes). Portanto, formou uma superfície mais compacta com 1,9  $\mu\text{m}$  de espessura, apresentando similaridade com os eletrodos produzidos na presença de 100 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  sendo, no entanto, os cristais formados sobre estruturas globulares.

Segundo Amadelli et al., (2002), a concentração ideal de íons  $F^-$  em eletrólise de solução ácida é de 10 mM pois nessas condições os átomos de oxigênios e de flúor apresentaram maior grau de interação (KÖTZ; STUCKI, 1987). Essa interação faz com que ocorra alteração na camada hidratada provocando retardamento na evolução do  $O_2$  criando condições mais propícias para a produção de  $O_3$ , onde íons  $(OH)^-$  são substituídos por  $F^-$  na camada hidratada (gel) do óxido em contato com a solução (AMADELLI et al., 2002).

### **2.3.2. Estudo de difração de Raios-X**

Os difratogramas de raios-X obtidos para os eletrodos confeccionados na presença de diferentes concentrações dos íons  $Fe^{3+}$  e  $F^-$  no banho eletroquímico, estão apresentados na Figura 4, onde podem ser observados picos bem definidos indicativos de que os filmes de dióxido de chumbo formados apresentam boa cristalinidade.

Como todos os filmes de dióxido de chumbo foram eletrodepositados sobre o substrato metálico nas mesmas condições experimentais, havendo mudança exclusivamente no dopante com sua respectiva concentração no banho de eletrodeposição, ocorre que as pequenas alterações observadas nos difratogramas (alargamento de picos) mostrados na Figura 4 estão relacionadas apenas à presença do dopante (tipo e concentração).

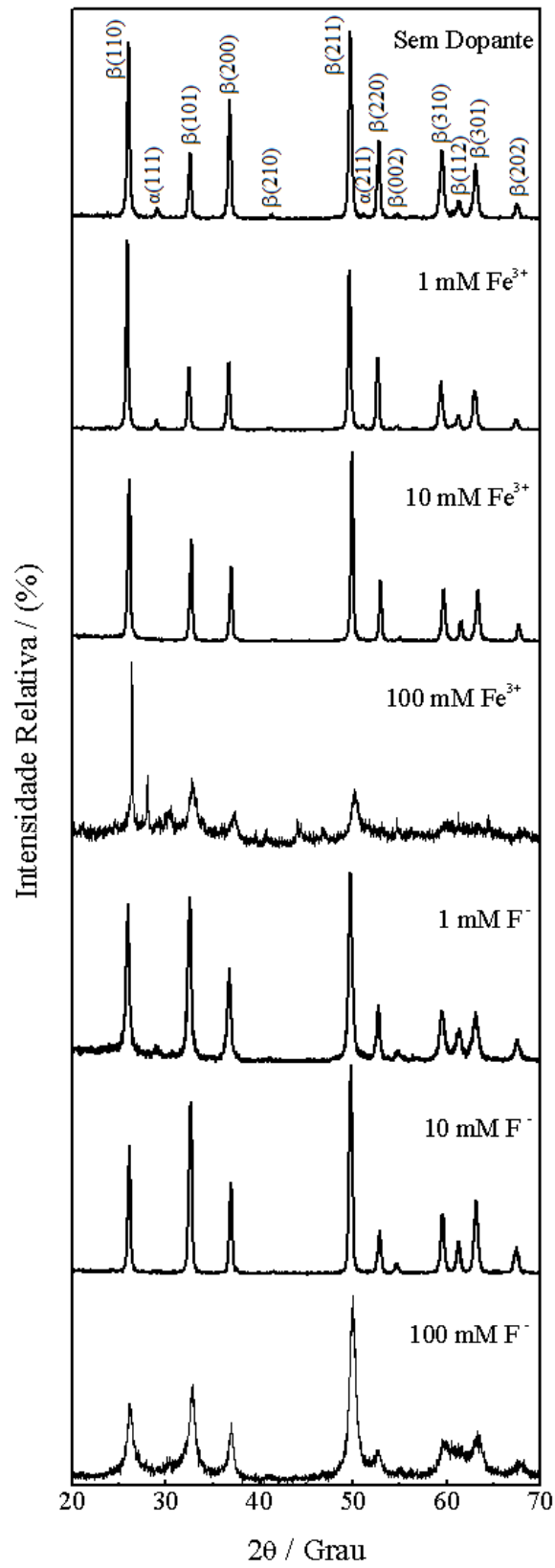


Figura 4. Difratogramas de Raios-X dos filmes eletrossintetizados a partir de distintas concentrações dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  em solução.

A análise da Figura 4 revela o desfavorecimento da fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> em relação à fase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> para a maioria da concentração de ambos os dopantes, pois com o aumento de suas concentrações diminuí os picos característicos desta fase cristalográficas, chegando ao desaparecimento nos eletrodos confeccionados na presença de 10 mM de cada dopante. Estas observações estão de acordo com a literatura (VELICHENKO et al., 2002B; MAHALINGAM et al., 2007).

Nota-se uma similaridade muito grande nos difratogramas de Raios-X dos eletrodos dopados com 1 e 10 mM de Fe<sup>3+</sup> para com o confeccionado na ausência de dopante. Com um grande destaque para o desaparecimento da fase alfa. A mesma observação também é válida para os eletrodos confeccionados na presença de 1 e 10 mM de F<sup>-</sup>, onde apresenta as fases beta bem definidas sem o alargamento das bandas. Estes resultados estão bem coerentes com o que foram apresentados nas micrografias de MEV (Figura 3).

No caso dos eletrodos produzidos nas condições onde havia 100 mM dos íons dopantes, os difratogramas de Raios-X apresentam estruturas amorfas com pouca resolução. Para o eletrodo dopado com íons Fe<sup>3+</sup>, essa mudança foi mais drástica, com destaque para o aparecimento de fase alfa e baixa resolução dos picos. Já para o eletrodo dopado com íons F<sup>-</sup>, o grande destaque é para o alargamento das bandas com picos pouco definidos. Esta mudança dos picos evidencia uma possível modificação na cristalinidade do material analisado, comprovando o que foram mostrados nas respectivas micrografias. Pode-se sugerir que o composto formado são misturas de duas fases formadas: cristalino PbO<sub>2</sub> e aditivos orgânicos amorfos (VELICHENKO; DEVILLIERS, 2007).

A presença direta dos dopantes não pode ser verificada pelos estudos de DRX devido a técnica não ser capaz de detectar tão baixos teores de dopante incorporados aos filmes, ou seja, somente os componentes majoritários que se organizam num arranjo espacial bem definido (cristalitos) é que são detectados na difração.

Os tamanhos médios dos cristalitos, calculados através da equação de Scherrer (ABDULLAH; KHAIRURRIJAL, 2008) estão apresentados na Tabela 1, onde verifica-se que houve uma grande mudança no tamanho médio dos cristais, comprovando incorporação do dopante na estrutura do PbO<sub>2</sub> correlacionando, portanto, com os resultados obtidos com a técnica MEV.



**Tabela 1. Tamanho médio dos cristálitos dos filmes de 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F eletrossintetizados.**

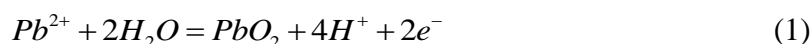
Eletrodo e concentração do dopante em solução	Tamanho médio dos cristálitos / nm
316/PbO <sub>2</sub>	66
316/PbO <sub>2</sub> -Fe (1 mM)	76
316/PbO <sub>2</sub> -Fe (10 mM)	72
316/PbO <sub>2</sub> -Fe (100 mM)	24
316/PbO <sub>2</sub> -F (1 mM)	51
316/PbO <sub>2</sub> -F (10 mM)	55
316/PbO <sub>2</sub> -F (100 mM)	31

Como pode ser observado na tabela acima, a variação da concentração do dopante pode influenciar na formação dos cristais de PbO<sub>2</sub>, em acordo com os dados da literatura (ZHOU et al., 2005). A presença de baixas concentrações de íons Fe<sup>3+</sup> faz com que os cristais sofram um pequeno aumento. Porém, com o aumento da concentração dos íons Fe<sup>3+</sup> em solução faz com que os cristais sofram uma redução. Para os eletrodos dopados com íons F verificou-se uma diminuição dos cristais nas três situações, porém, para concentrações médias (10 mM) essa diminuição foi menos pronunciada.

### 2.3.3. Estudos eletroquímicos fundamentais em célula de três eletrodos

#### 2.3.3.1. Potencial em circuito aberto $E_{ca}$

De acordo com Pourbaix et al., (1974), o equilíbrio redox superficial do PbO<sub>2</sub> em ácido sulfúrico pode ser representado pela seguinte semi-reação:



cujo potencial padrão é dado pela seguinte expressão:

$$E^0 = 1,449 - 0,0295 \log a_{Pb^{2+}(aq)} - 0,0118 pH \quad (2)$$

considerando-se que o  $pH \approx 0$ , e que o valor para a constante do produto de solubilidade ( $K_{PS}$ ) do PbSO<sub>4</sub> ( $1,722 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ) (TRASATTI, 1981), obtém-se o seguinte valor teórico para o  $E_{ca}$ :

$$E_{ca} = 1,44(\text{vs. ECS}) \quad (3)$$

A Figura 5 mostra a variação de  $E_{ca}$  com o tempo de contato com o Nafion<sup>®</sup> para os eletrodos com distintas concentrações de dopantes, disposto no CEM e imerso em água à temperatura ambiente.

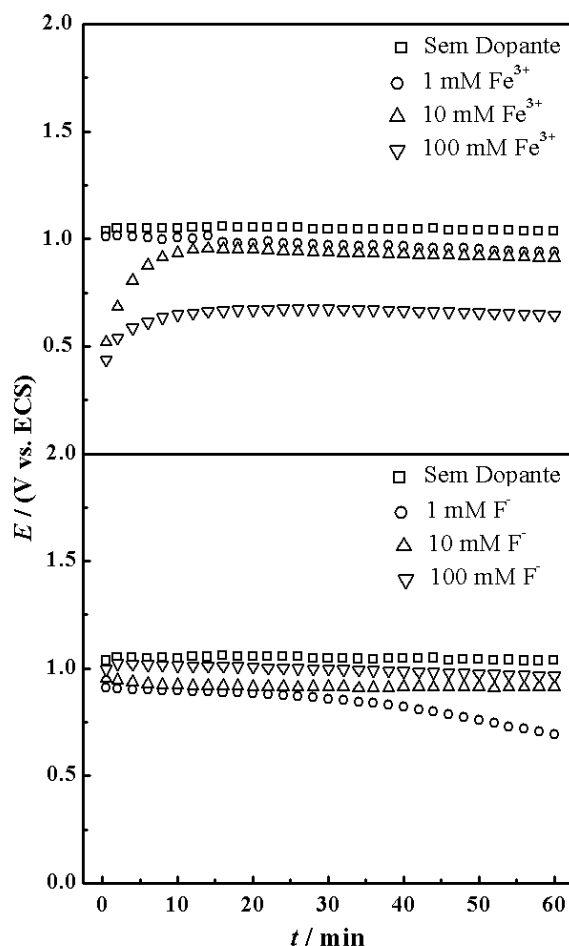


Figura 5 – Potencial em circuito aberto dos eletrodos de 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F a partir de distintas concentrações dos dopantes disposto no CEM e imerso em água destilada ( $T = 25$  °C).

Análise da Figura 5 revela que os valores encontrados experimentalmente estão diferentes dos valores previsto teoricamente para o equilíbrio redox representado pela Equação 4. Esta diferença de potencial pode estar relacionada ao fato de não existir  $SO_4^{2-}$  no presente estudo, pois o Nafion<sup>®</sup> apresenta terminação  $SO_3^-$ .

Para os eletrodos dopados com íons  $Fe^{3+}$ , verifica-se com o aumento da concentração destes observa-se a diminuição nos valores de  $E_{ca}$ . Quando se trata dos eletrodos dopados com íons  $F^-$ , o aumento da concentração provoca um aumento nos valores de  $E_{ca}$ . Este comportamento pode ser compreendido considerando-se que o processo de interação entre os

eletrodo  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e o Nafion<sup>®</sup> 324 ser mais favorável que a interação entre os  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F e o Nafion<sup>®</sup> 324, na ausência de eletrólito líquido. Isso ocorre devido a modificação das propriedades catalíticas e mecânicas no processo de eletrodeposição do PbO<sub>2</sub> na presença de íons Fe<sup>3+</sup> no banho eletrolítico (VELICHENKO et al., 1998).

### 2.3.3.2. Análise das curvas de polarização em condições quase-estacionárias

O mecanismo eletródico da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) envolve etapas consecutivas, sendo que, cada etapa pode ser determinante da velocidade (EDV) (BOCKRIS, 1956). A velocidade de cada etapa do mecanismo eletródico para a RDO pode ser influenciada pela natureza química do anodo, energia de adsorção dos intermediários da reação, arranjos geométricos dos átomos na superfície, etc. (TRASATTI, 1981). A EDV pode ser determinada através do registro das curvas corrente-potencial, sob condições quase-estacionárias.

Além do coeficiente de Tafel, a determinação da EDV deve também envolver a determinação do número estequiométrico referente ao mecanismo proposto. Além disso, segundo Vetter (1961) deve-se também considerar a obtenção da ordem de reação referente as espécies estáveis que participam da reação (e. g., íons H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> no caso da RDO).

Apesar deste ser o procedimento correto do ponto de vista da cinética eletródica, ocorre que no presente estudo a “escolha” da EDV foi baseada apenas no coeficiente de Tafel devido a dois fatores: (i) sendo o eletrólito sólido, ocorre que não é possível fazer o estudo em termos da  $a_{H^+}$  para se obter a ordem de reação referente ao pH e (ii) visto que os coeficientes de Tafel são elevados ( $b \geq 120$  mV (25 °C)), ocorre que seria muito improvável uma outra EDV desconsiderando aquela correspondente à descarga primária da água.

Em casos onde  $15 \text{ mV} \leq b \leq 120 \text{ mV}$ , ocorre que várias EDVs são possíveis e, portanto, um estudo mais rigoroso conforme descrito acima se faz necessário para a escolha do mecanismo eletródico mais adequado (DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001).

Seguindo-se a abordagem introduzida por Da Silva (2001, 2003, 2004), faz-se uso dos valores experimentais de “ $b$ ” para o cálculo do coeficiente de transferência de carga aparente ( $\alpha_{ap}$ ) para a descarga primária da água. Este tipo de abordagem permite que o cálculo da entalpia de ativação aparente ( $\Delta H_{ap}^{\#}$ ) seja realizado a partir de estudos efetuados em função

da temperatura, onde  $k_{ap}(E,T)$  e  $\Delta G_{ap}^{\#} = \Delta H_{ap}^{\#} - \alpha_{ap} nF(E - E_{eq})$ , conforme relatado recentemente por Costa e Da Silva, (2012).

Após a correção do potencial do eletrodo para a influência da queda ôhmica, se for o caso, as curvas de polarização devem ser linearizadas segundo o tratamento proposto por Tafel e teorizado por Butler, Volmer e Érdey-Gruz. Nesta abordagem, o coeficiente angular da curva  $E$  vs.  $\log(j_{ap})$  fornecerá informação sobre a EDV do processo eletródico. Adicionalmente, os valores do coeficiente linear ( $\eta = 0$ ) fornecerão a corrente de troca aparente ( $j_o$ ) que permite o cálculo da constante cinética aparente independente do potencial.

O arranjo experimental utilizado nos estudos cinéticos da RDO garante que a passagem de corrente pela interface anodo/EPS/H<sub>2</sub>O provoque quase que a passagem exclusivamente a condição de polarização por ativação que é prevista no modelo de Bultler-Volmer (ERDEY-GRÚZ, 1972).

O valor idealizado do coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) a 25 °C é 0,50, considerando o eletrodo plano e ausente de adsorção específica (BOCKRIS, 1956). A inclinação de Tafel ( $b$ ) teórica, referente a descarga primária da água neste casos é, portanto, de 120 mV (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003).

De acordo com Bockris (1956), inicialmente a água é oxidada no domínio das baixas correntes dando origem aos radicais HO<sup>•</sup>, sendo esta etapa a EDV do processo quando se tem um coeficiente de Tafel igual ou superior a 120 mV. Uma vez formados, os radicais HO<sup>•</sup> adsorvidos na superfície do eletrodo são oxidados, originando radicais O<sup>•</sup>, que ao interagir com outro radical, leva a formação de O<sub>2</sub>. As moléculas formadas podem permanecer adsorvidas temporariamente na superfície do eletrodo, ou difundir-se para o seio do meio líquido não saturado com oxigênio, ou ainda iniciar a formação de bolhas de gás.

Os efeitos eletrocatalíticos causados pela incorporação de distintos teores de íons Fe<sup>3+</sup> e de íons F<sup>-</sup> nos filmes produzidos podem ser constatados por meio das curvas de Tafel referente à reação da RDO, conduzidas em condições quase que estacionárias (1 mV s<sup>-1</sup>) a fim de assegurar a condição de quase equilíbrio para as espécies intermediárias adsorvidas no eletrodo durante a RDO. Nesta varredura, foi investigado um amplo intervalo da densidade de corrente (0,1 a 150 mA cm<sup>-2</sup>), em diferentes concentrações de dopantes (ver Figura 6).

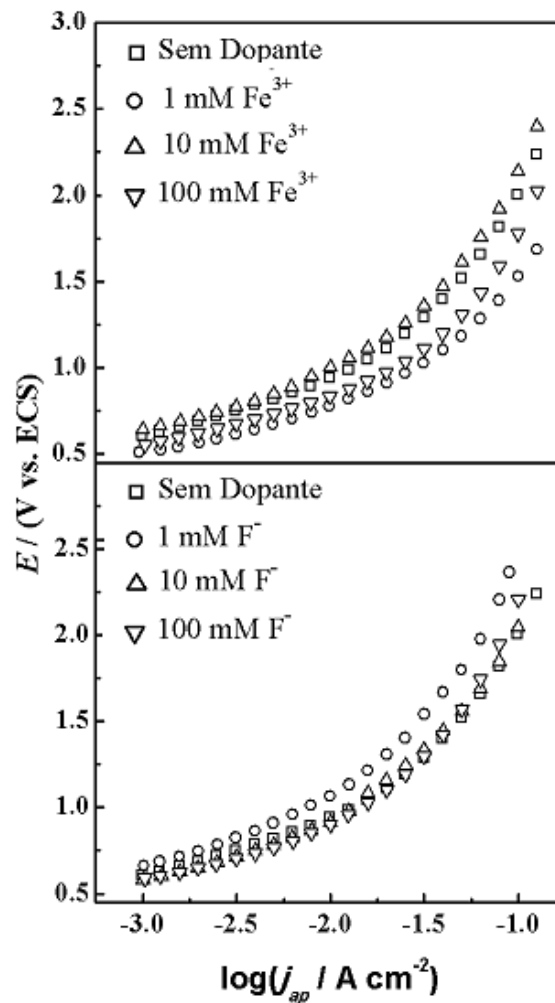


Figura 6 – Curvas de Tafel obtidas para os eletrodos de 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F produzidos a partir de distintas concentrações dos dopantes disposto no CEM e imerso em água destilada ( $T = 25$  °C), antes da correção para  $IR_{\Omega}$ .

Todas as curvas de Tafel apresentaram uma linearidade no domínio das baixas densidades de corrente e uma curvatura ascendente para valores superiores de  $j_{ap}$ . De acordo com a literatura (FARIA; BOODTS; TRASATTI, 1996; DA SILVA et al., 1997; DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001; DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003) este desvio da linearidade é devido ao somatório das resistências ôhmicas não compensadas,  $R_{\Omega}$ , presentes na interface eletrodo/solução, a qual é dada por  $R_{\Omega} = R_{EPS} + R_{filme}$ . No entanto, a baixa resistividade do  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ( $0,95 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) (HO et al., 1994), aliada a reduzida espessura do filme, faz com que  $R_{filme} \rightarrow 0$ , e que portanto  $R_{\Omega} = R_{EPS}$ .

Para o eletrodo confeccionado na presença de 10 mM de íons Fe<sup>3+</sup> no banho eletrolítico e o eletrodo sem dopante, o comportamento foi praticamente o mesmo. Entre os eletrodos dopados com íons Fe<sup>3+</sup>, o que foi eletrodepositado na presença de 1 mM deste metal

no banho eletrolítico apresentou um menor sobrepotencial para a RDO. Em princípio, tal efeito poderia estar diretamente relacionado a efeitos morfológicos (aumento da área real). Entretanto, as micrografias de MEV mostradas na Figura 3 revela diminuição dos grãos sobre a superfície dos filmes conforme se aumenta o teor de dopantes neles incorporado.

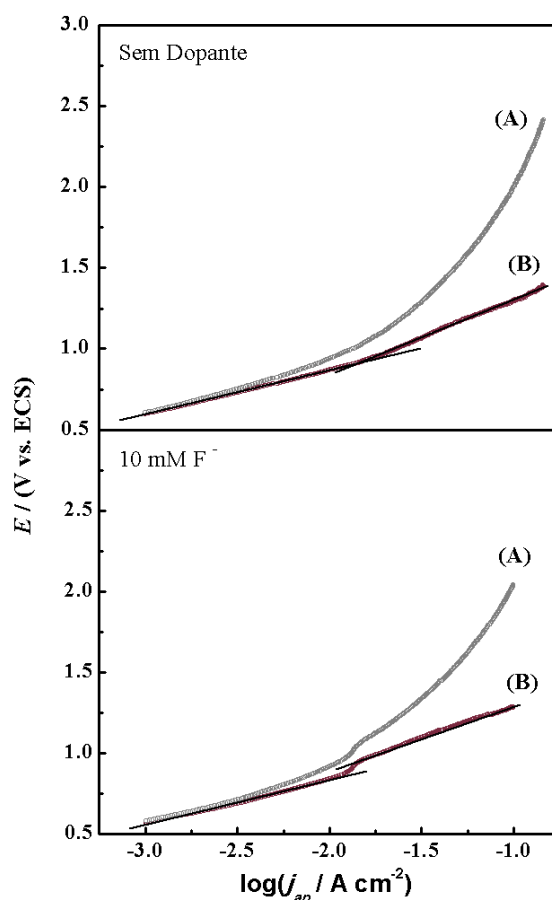
Todas as curvas de Tafel experimentais mostraram, em sobrepotenciais elevados, um desvio de linearidade, necessitando da correção para  $IR_{\Omega}$  a fim de permitir a análise de regressão linear. Inicialmente isto foi feito pelo processo proposto pelo Shub e Reznik (1985). No entanto, uma vez que o procedimento não resultou em uma linearização totalmente satisfatória das curvas de Tafel, foi necessário repetir o procedimento várias vezes. Isso foi feito usando o software Origin (versão 8.0) mudando os valores  $R_{\Omega}$  em incrementos de 0,01  $\Omega$  (DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001).

A influência da queda ôhmica na curva de polarização pode ser escrita como:

$$E_{corr} = E_{exp} - IR_{\Omega} = a + b \log I \quad (4)$$

O melhor valor de  $R_{\Omega}$  é alcançado quando se obtém uma boa correlação linear ( $r^2 \geq 0,997$ ) da Equação (4).

A Figura 7 apresenta as curvas de Tafel ((A) sem e (B) com correção  $jR_{\Omega}$ ) obtidas em condições quase-estacionárias ( $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ) para o eletrodo de 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F tendo a água como meio líquido e o EPS como eletrólito.



**Figura 7.** Curva de Tafel para o eletrodo de 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> e 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F (meio líquido: água;  $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (A) Sem correção para a queda ôhmica; (B) com correção para a queda ôhmica.

Valores de  $R_\Omega$  no intervalo de 5,20 a 11,15  $\Omega \text{ cm}^2$  foram obtidos para diferentes eletrodos (dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  e íons  $\text{F}^-$ ) investigados em condições idênticas às apresentadas na Figura 7. Em condições experimentais semelhantes onde foi usado o mesmo substrato, Costa e Da Silva (2012) encontraram valores de  $R_\Omega$  similares, atribuindo o alto valor principalmente à resistência do EPS ( $R_{EPS}$ ).

O perfil das curvas de Tafel após a correção para a queda ôhmica foi caracterizado pela existência de dois coeficientes angulares distribuídos no domínio dos baixos (139 – 321 mV) e altos sobrepotenciais (97 – 463 mV). A mudança dos valores das inclinações de Tafel ocorreu em  $j_{ap} \sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Comportamento de Tafel semelhante foi encontrado por Da Silva, Santana e Boodts (2003) empregando-se eletrodo de Ti/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> imerso em solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,0 mol L<sup>-1</sup>.

Segundo a literatura (TRASATTI, 1981; HO et al., 1994), o valor de  $b$  obtido para a RDO sobre eletrodos de PbO<sub>2</sub> no domínio dos baixos valores de  $\eta$  pode sofrer uma grande variação. Este intervalo no valor de  $b$  está associada a fatores de natureza geométrica (grau de

rugosidade/porosidade) e estrutural (forma cristalográfica do óxido ( $\alpha$  e/ou  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>)), os quais resultam na obtenção de um coeficiente de transferência de carga aparente ( $\alpha_{ap}$ ) inferior ao valor teórico de 0,50.

Segundo a literatura (DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001; HO et al., 1994; DA SILVA; SANTANA; BOODT, 2003; BABAK et al., 1994; KÖTZ; STUCK, 1987) as principais causas da existência de duas inclinações na curva de Tafel, onde  $b_1 < b_2$ , são: (i) mudança no comportamento cinético causado por alteração na EDV; (ii) variação no  $\alpha_{ap}$ , ou pela formação de uma camada isolante na interface anodo/EPS, possivelmente causada pelo acúmulo de bolhas; ou (iii) mudança nas condições de adsorção dos intermediários envolvidos.

O seguinte mecanismo eletródico, proposto por Da Silva, De Faria e Boodts (2003) descreve os processos simultâneos da produção de O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>:

**Tabela 2. Mecanismo de Da Silva et al., (2003), para os processos da RDO/PEO em eletrodos inertes**

Etapas eletroquímicas: controle cinético	
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{HO}\cdot)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \quad \text{edv}$	(5)
$(\text{HO}\cdot)_{\text{ads}} \rightarrow (\text{O}\cdot)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	(6)
Etapas químicas: controle da eficiência	
$(\text{O}\cdot)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}\cdot)_{\text{ads}} + \theta(\text{O}\cdot)_{\text{ads}}^* \quad (0 < \theta < 1)$	(7)
$[1-\theta](2\text{O}\cdot)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}}$	(8)
$[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\beta][1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} + \beta[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}}^* \quad (0 < \beta < 1)$	(9)
Evolução de oxigênio	
$[1-\beta][1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$	(10)
Formação de ozônio	
$\theta(\text{O}\cdot)_{\text{ads}}^* + \beta[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}}^* \rightarrow [\theta + \beta[1-\theta]](\text{O}_3)_{\text{ads}}$	(11)
$[\theta + \beta[1-\theta]](\text{O}_3)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_3 \uparrow$	(12)



onde “ $\theta$ ” e “ $\beta$ ” são as coberturas parciais da superfície descrevendo a competição entre os processos da RDO e a PEO e “ $\beta^*$ ” representa a cobertura superficial por espécies contendo oxigênio que conduzem à formação do  $O_3$ .

Assumindo-se a etapa de descarga primária da água (Equação (5) – primeira transferência eletrônica) como sendo a EDV, tem-se na aproximação de alto campo ( $\eta > 0,1$  V) a seguinte equação cinética:

$$v = \frac{j}{nF} = k_{ap}^0 (1 - \theta) [H_2O]_s \exp \left[ \frac{\alpha_{ap} \eta F (E - E^o)}{RT} \right] \quad (13)$$

É razoável aceitar que a cobertura da superfície seja pequena ( $\theta \ll 1$ ), pois o intermediário ( $OH^\bullet$ ) é formado na EDV e é rapidamente envolvido na etapa seguinte do processo (GILEADI, 2011). Logo, a Equação 13 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln(j) = \ln(k_{ap}^0 nF [H_2O]_s) + \frac{\alpha_{ap} nF (E - E^o)}{RT} \quad (14)$$

Sendo a corrente de troca ( $j_0$ ) descrita como:

$$k_{ap}^0 nF [H_2O]_s = j_0 \quad (15)$$

Rearranjando as Equações 14 e 15, temos:

$$E = \frac{RT}{\alpha_{ap} nF} [\ln(j) - \ln(j_0)] + E^o \quad (16)$$

Sendo o coeficiente de Tafel definido por  $\left( \frac{\partial E}{\partial \log j} \right)_T$ , tem-se:

$$b = \left[ \frac{\partial E}{\partial \log(j)} \right]_T = \frac{2,303 RT}{\alpha_{ap} nF} \quad (17)$$

Rearranjando a equação acima, pode-se obter a relação matemática que nos permite calcular os valores de  $\alpha_{ap}$  a partir dos valores experimentais de  $b$  (COSTA; DA SILVA, 2012):

$$\alpha_{ap} = \frac{(2,303)(8,31447)(T)}{(b)(1)(96484,56)} = 1,985 \times 10^{-4} \left( \frac{T}{b} \right) \quad (18)$$

O valor de  $\alpha_{ap}$  incorpora os desvios da idealidade inerentes ao processo da transferência eletrônica em eletrodos sólidos, refletindo sobre a parcela do potencial elétrico efetivo para o processo eletródico (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003). O símbolo para transferência de carga denotada por  $\alpha_{ap}$  é usado para enfatizar que o verdadeiro valor de  $\alpha$  é obtido somente quando são feitas as devidas correções para o efeito da dupla camada elétrica (GILEADI, 2011).

Gileadi (2011) discutiu recentemente que os parâmetros  $\alpha$  (coeficiente de transferência de carga) e  $\beta$  (fator de simetria) provocam uma grande confusão para alguns autores. Enquanto que o primeiro é um parâmetro experimental, o segundo é um parâmetro fundamental relacionado à forma da barreira de energia de ativação e a posição do complexo ativado ao longo da coordenada de reação no interior da dupla camada elétrica.

Os valores dos parâmetros cinéticos  $b$ ,  $\alpha_{ap}$ ,  $j_{0(ap)}$  e  $k_{ap}^0$  obtidos a partir das equações de reta de ajuste linear de Tafel são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3. Parâmetros cinéticos extraídos da curva de Tafel obtida para a RDO/RFO em água desprovida de eletrólito líquido para o sistema 316/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /EPS com distintas concentrações de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e de íons  $\text{F}^-$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).**

	Domínio do " $\eta$ "	$a / \text{V}$	$b / \text{V}$	$\alpha_{(ap)}$	$j_{0(ap)} / \text{A cm}^{-2}$	$k_{(ap)}^0 / \text{cm s}^{-1}$
Sem Dopante	Baixos valores de " $\eta$ "	1,418	0,275	0,215	$7,137 \times 10^{-6}$	$3,328 \times 10^{-10}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,762	0,463	0,128	$1,571 \times 10^{-4}$	$5,397 \times 10^{-9}$
1 mM $\text{Fe}^{3+}$	Baixos valores de " $\eta$ "	0,924	0,139	0,426	$2,217 \times 10^{-7}$	$1,034 \times 10^{-11}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,288	0,280	0,211	$2,554 \times 10^{-5}$	$1,191 \times 10^{-9}$
10 mM $\text{Fe}^{3+}$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,316	0,228	0,260	$1,719 \times 10^{-6}$	$8,017 \times 10^{-11}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,661	0,377	0,157	$3,949 \times 10^{-5}$	$1,842 \times 10^{-9}$
100 mM $\text{Fe}^{3+}$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,156	0,204	0,290	$2,205 \times 10^{-6}$	$1,028 \times 10^{-10}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	0,986	0,097	0,610	$7,412 \times 10^{-11}$	$3,457 \times 10^{-15}$
1 mM $\text{F}^-$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,591	0,321	0,184	$1,113 \times 10^{-5}$	$5,191 \times 10^{-10}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,376	0,152	0,389	$8,575 \times 10^{-10}$	$3,999 \times 10^{-14}$
10 mM $\text{F}^-$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,396	0,282	0,210	$1,112 \times 10^{-5}$	$5,186 \times 10^{-10}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,683	0,393	0,151	$5,266 \times 10^{-5}$	$2,456 \times 10^{-9}$
100 mM $\text{F}^-$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,187	0,207	0,286	$1,782 \times 10^{-6}$	$8,311 \times 10^{-11}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,392	0,299	0,198	$2,229 \times 10^{-5}$	$1,040 \times 10^{-9}$

Como pode ser observado na Tabela 3, o coeficiente médio de Tafel para os eletrodos dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  no domínio de baixos e elevados valores de  $\eta$  foram 190 e 250 mV, respectivamente. Para os eletrodos dopados com íons  $\text{F}^-$  estes valores foram 270 e 280 mV, respectivamente. Segundo a literatura (AMADELLI et al., 1999), a influência do fluoreto sobre as propriedades eletrônicas do anodo é essencialmente insignificante, no entanto, o efeito do  $\text{F}^-$  é a mudança na cobertura de superfície das espécies de oxigênio adsorvido, que pode ser usado para explicar o aumento no coeficiente de Tafel.

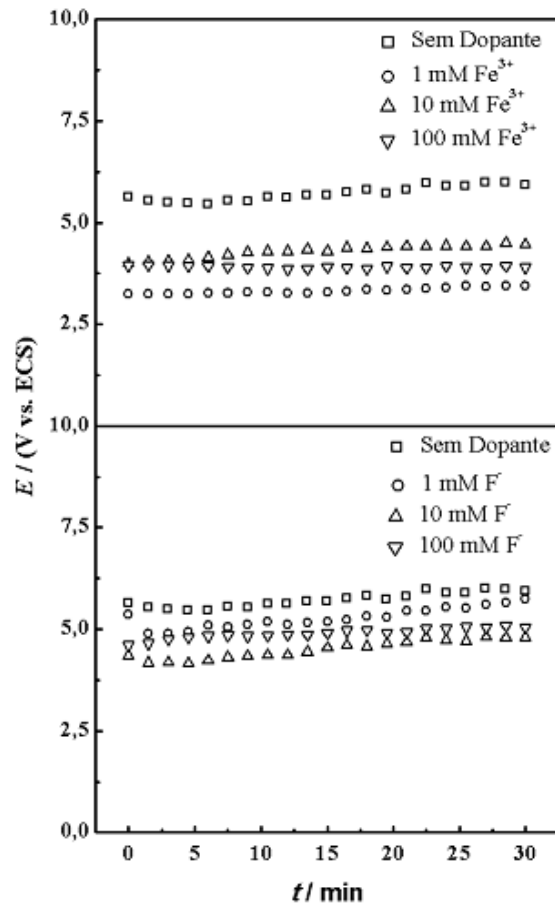
Com relação ao  $\alpha_{ap}$ , valores médios encontrados experimentalmente para eletrodos sem dopantes, dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  e com íons  $\text{F}^-$ , foram 0,20, 0,33 e 0,25, respectivamente, não havendo variação significativa entre baixos e elevados valores de  $\eta$ . Conforme discutido por Da Silva, De Faria e Boodts (2003), o desvio da idealidade ( $\alpha = 0,50$ ), frequentemente encontrados para eletrodos sólido sob fortes condições de polarização pode ser atribuído à influência da distribuição não uniforme do campo elétrico em superfícies não planares. Valores mais próximos do ideal foram encontrados para o eletrodo dopado com 1 mM  $\text{Fe}^{3+}$ , que é um resultado que vai ao encontro com as micrografias apresentadas na Figura 3, onde este eletrodo foi o que apresentou superfície mais uniforme.

Os valores encontrados neste estudo estão de acordo com os apresentados por Costa e Da Silva, (2012), onde estudos envolvendo o anodo  $\beta\text{-PbO}_2$  em célula do tipo EPS na condição de “zero-gap” apresentaram resultados semelhantes envolvendo as curvas de Tafel. Em ambos estudos,  $k^0_{(ap)}$  é da ordem de  $10^{-10}$  cm s<sup>-1</sup> revelando o elevado grau de irreversibilidade para a RDO sobre este tipo de eletrodo.

Outros autores (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003; HO; HWANG, 1994) também encontraram valores elevados da inclinação de Tafel para a RDO em  $\text{PbO}_2$  em soluções ácidas. Ho e Hwang (1994) encontraram coeficiente de Tafel de 256 mV,  $\alpha_{ap}$  de 0,30 a uma densidade aparente da corrente de troca de  $5,48 \times 10^{-6}$  A cm<sup>-2</sup> para anodos a base de  $\text{PbO}_2$  imersos em soluções ácidas.

### 2.3.3.3. Cronopotenciometria

Curvas cronopotenciométricas obtidas para eletrodos de 316/ $\beta\text{-PbO}_2$  dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  e íons  $\text{F}^-$  em distintas concentrações dos respectivos dopantes podem ser visualizadas na Figura 8.



**Figura 8.** Cronopotenciometria dos eletrodos de  $316/\beta\text{-PbO}_2\text{-Fe}$  e  $316/\beta\text{-PbO}_2\text{-F}$  a partir de distintas concentrações dos dopantes e dispostos no CEM e imersos em água destilada ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).  $j_{ap} = 250\text{ mA cm}^{-2}$ .

O estudo cronopotenciométrico foi executado para investigar a estabilidade do anodo quando sujeito a intensa evolução de gases.

A análise da Figura 8 revela que o sobrepotencial para a RDO/PEO é praticamente constante durante todo o tempo de anodização para a maioria dos eletrodos investigados. Para as condições de elevada densidade de corrente, os eletrodos dopados com íon  $\text{Fe}^{3+}$  apresenta baixo valor no potencial da célula ( $E_{CEL}$ ) em comparação com eletrodo não dopado. Este fato está relacionado com a alteração da atividade eletrocatalítica global do eletrodo devido a presença do íon  $\text{Fe}^{3+}$  (VELICHENKO et al., 2000). Essa alteração é mais significativa para o eletrodo confeccionado nas condições de  $\text{Fe}^{3+}$  (1 mM).

Para os estudos realizados em elevados valores de densidade de corrente, a presença do íon fluoreto resulta no aumento do sobrepotencial para RDO/PEO. A incorporação do íon fluoreto nos eletrodos de dióxido de chumbo resulta em uma mudança na atividade eletrolítica que é claramente observada na Figura 8. Para o eletrodo contendo 10 mM  $\text{F}^-$  em solução, a mudança na atividade é mais favorecida quando comparado com os outros eletrodos contendo

íon fluoreto. Estes dados estão de acordo com resultados encontrados por Amadelli et al. (1999) onde os eletrodos de dióxido de chumbo foram dopados com 10 mM NaF no banho de eletrodeposição.

### 2.3.4. Produção eletroquímica de ozônio

Em princípio, no caso de ozonizadores eletroquímicos usando eletrodos planares fazendo uso de eletrólito líquido, toda a superfície do eletrodo está disponível para que ocorra a reação (DA SILVA et al., 2006). No caso específico de reatores do tipo filtro-prensa que usa água pura como eletrólito, com base na abordagem de EPS, os sítios ativos restringem às regiões do eletrodo em contato íntimo com o EPS (DA SILVA et al., 2009). Para um melhor entendimento destes sítios ativos, veja a Figura 9, onde ilustra a região de triplo contato (água, eletrodo e EPS), condição essencial para que ocorra oxidação da água.

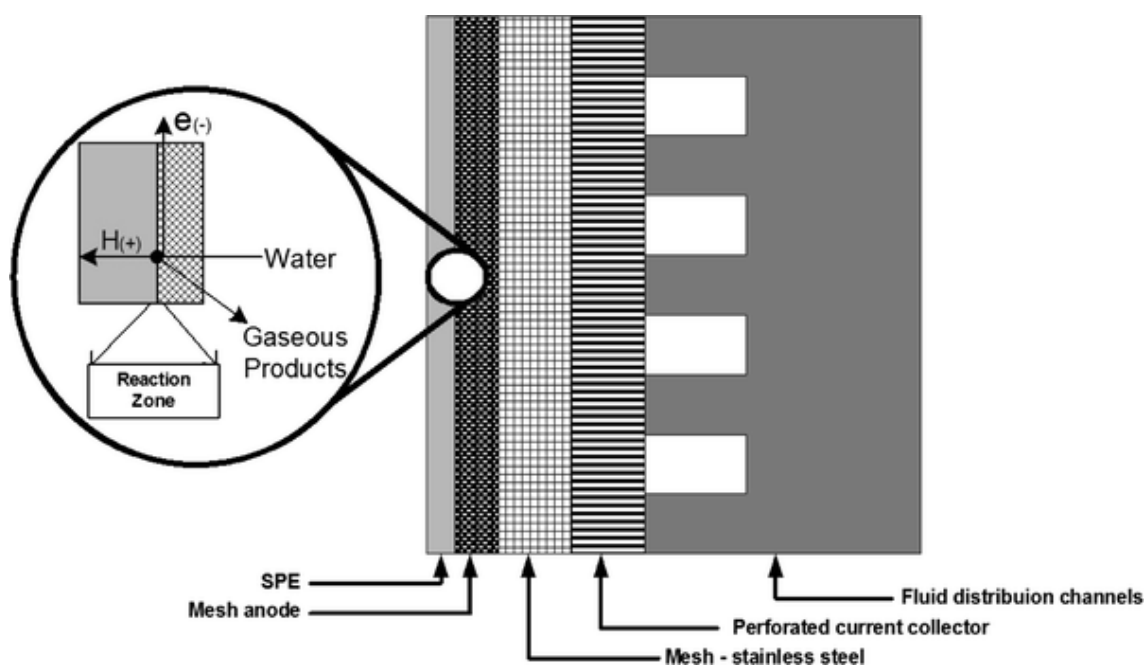


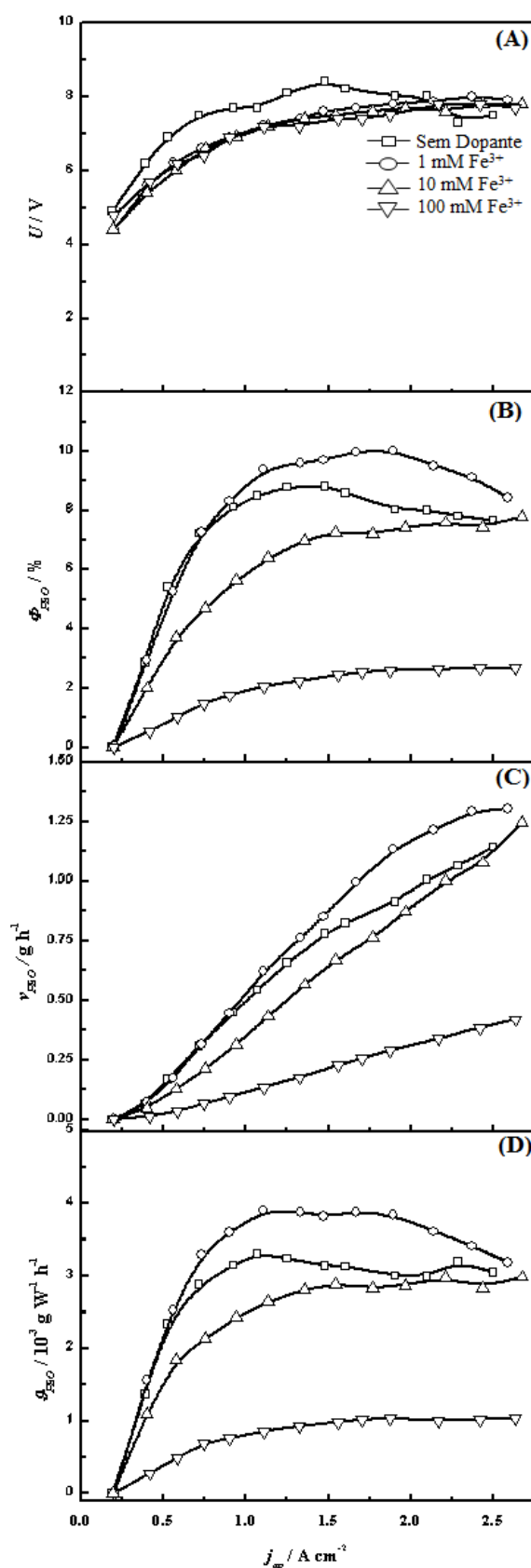
Figura 9. Esquema representando a região anódica do conjunto eletrodo-membrana, com destaque da região onde ocorre a oxidação da água (DA SILVA et al., 2010).

De acordo com a Figura 9, levando em consideração que a água estará livre de eletrólito, o CEM tem de fornecer condições ideais para que ocorra a condução eletrônica e iônica. Para uma maior eficiência na produção de ozônio, deve-se maximizar a concentração superficial dos centros ativos na eletrólise, diminuindo o potencial da célula. Uma condição considerável para este parâmetro é o aperto do CEM eletroquímica (DE SOUSA, 2010).

A Figura 9 mostra que a água que circula no canal de distribuição de fluido tem de atravessar a estrutura porosa do anodo para alcançar a zona ativa localizada na interface EPS/eletrodo, enquanto que os produtos gasosos ( $O_2$  e  $O_3$ ) devem escapar a partir do anodo poroso, estrutura que permite a substituição da água nos sítios da reação (DA SILVA et al., 2010).

De acordo com Da Silva, De Faria e Boodts, (2003), a eficiência de corrente da PEO é função da concentração dos centros ativos responsáveis pela PEO, a qual é dependente da concentração superficial do oxigênio atômico,  $O^{\bullet}_{(ads)}$ , e do seu grau de interação com a molécula de oxigênio adsorvida na superfície do eletrodo,  $O_{2(ads)}$ . Assim, a princípio pode-se propor que os valores da produção eletroquímica de ozônio, aparentemente superiores, dos eletrodos tridimensionais é resultante de uma concentração superior dos centros ativos responsáveis pela PEO em decorrência de um contato mais efetivo das espécies oxigenadas ( $O^{\bullet}_{(ads)}$  e  $O_{2(ads)}$ ) no interior dos poros do eletrodo em decorrência do elevado valor da densidade de corrente real.

A Figura 10 mostra a dependência do potencial do reator (Figura 10A),  $U$ , da eficiência de corrente da PEO (Figura 10B),  $\Phi_{PEO}$ , da velocidade de geração do Ozônio (Figura 10C),  $v_{PEO}$ , e do desempenho global do reator (Figura 10D),  $\mathcal{P}_{PEO}$ , em função da densidade de corrente aplicada,  $j_{ap}$ , e da concentração de íons  $Fe^{3+}$  no banho de eletrodeposição.



Figuras 10. (A) Dependência do potencial do reator,  $U$ , (B) eficiência de corrente da PEO,  $\Phi_{PEO}$ , (C) velocidade de geração do ozônio,  $v_{PEO}$ , e (D) desempenho global do reator,  $\mathcal{P}_{PEO}$ , com a densidade de corrente aplicada,  $j_{ap}$ , e com a concentração de íons  $Fe^{3+}$  no banho de eletrodeposição.  $V = 95\ dm^3\ h^{-1}$ . Condições: Água destilada a  $25\ ^\circ C$ .



A análise da Figura 10A revela que o potencial do reator é pouco dependente da concentração do íon ferro, porém, quando comparado ao eletrodo eletrodepositado na ausência deste íon, percebemos que houve uma diminuição do potencial para  $j_{ap} < 1,9 \text{ A cm}^{-2}$ . Vale a pena mencionar que contrariamente ao caso do potencial do eletrodo ( $E$ ), onde os valores do potencial do anodo são medidos frente a um eletrodo de referência permitindo a correção para a queda ôhmica (KÖTZ; STUCKI, 1987; DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003). Tem-se no caso do potencial do reator ( $U$ ) (ver Figura 10A) que o valor do potencial incorpora além dos componentes ôhmicos não compensados localizados entre os eletrodos (exemplo: resistência do EPS, resistência das bolhas aderidas no eletrodo), os sobrepotenciais dos processos catódico de reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) e anódico (RDO + PEO). Devido a este fato, tem-se que a energia elétrica total consumida pelo reator é resultante do somatório dos diversos componentes ôhmicos e não-ôhmicos (cinéticos) envolvidos no processo global.

A dependência da eficiência de corrente da PEO,  $\Phi_{PEO}$ , com a densidade de corrente aparente aplicada e com a concentração do íon ferro a um fluxo volumétrico de água de  $95 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  é mostrado na Figura 10B. Conforme pode ser verificado os valores de  $\Phi_{PEO}$  diminuem drasticamente com o aumento de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no banho de eletrodeposição. Esta diminuição era prevista, com base nas discussões relacionadas às Figuras 3 e 4. Quando comparado ao eletrodo ausente de íon ferro, percebemos que para  $j_{ap} > 1,0 \text{ A cm}^{-2}$  a eficiência de corrente para o eletrodo confeccionado nas condições de  $\text{Fe}^{3+}$  (1 mM) é melhor, chegando a uma diferença de até 2%, que é um valor considerável. Como pode ser observado, uma maior eficiência de corrente foi atingida a  $j_{ap} \sim 1,5 \text{ A cm}^{-2}$ . Para esse eletrodo, foram encontrado  $\Phi_{PEO}$  na ordem de 10%, que apresenta uma concordância muito relevante com os dados encontrados na literatura (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003; DA SILVA, et al. 2009; Id., 2010; VELICHENKO et al., 1998; Id., 2002; ZHOU et al., 2005; KÖTZ; STUCKI, 1987; STUCKI et al., 1987; NISHIKI; KITAORI; NAKAMURO, 2011; FENG et al., 1994). A produção máxima de ozônio está em concordância com os valores encontrados por Stucki et al. (1987), onde a densidade de corrente referente a maior produção de ozônio foi de  $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ .

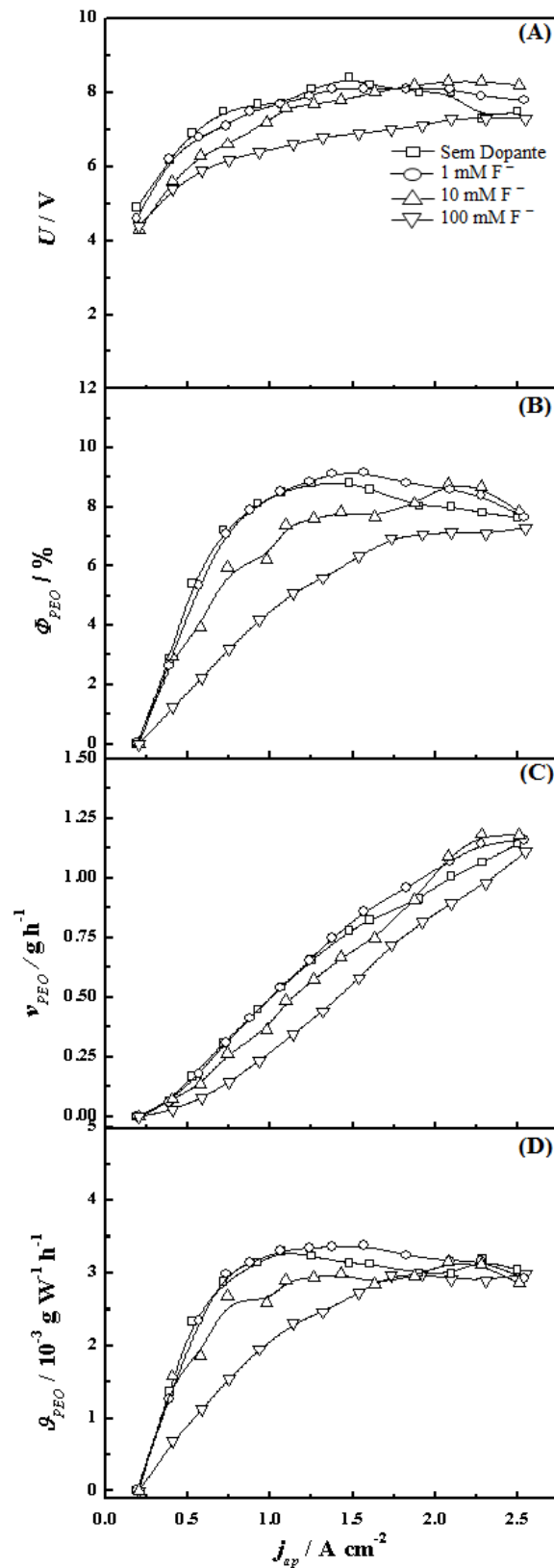
Como pode-se perceber na Figura 10B, para altas densidades de corrente a eficiência de corrente tende a diminuir para a maioria dos eletrodos. Como já vimos, para os eletrodos tridimensionais a reação ocorre de fato em alguns pontos específicos, que com o aumento da corrente, a densidade de corrente real (até o momento não existe estudos para poder calculá-

la) é muito maior que a aparente. Portanto, a temperatura instantânea no ponto de triplo contato é desconhecida e, provavelmente elevada, fato esse comprovado devido a necessidade de uma maior eficiência na troca de calor para as densidades de correntes elevadas. Com isso, parte do ozônio produzido neste ponto tridimensional é automaticamente destruído, pois o ozônio é muito instável em elevadas temperaturas (DA SILVA et al., 2009).

Valores apresentados na Figura 10C revelam que a velocidade de produção de ozônio é completamente dependente da concentração do íon ferro adicionado aos banhos eletroquímicos. Estes resultados estão de acordo com aqueles discutidos anteriormente quando se trata da eficiência de corrente na PEO. Como era de se esperar, o eletrodo contendo  $\text{Fe}^{3+}$  (1mM) apresenta um maior desempenho para  $v_{PEO}$ .

A Figura 10D mostra a dependência de  $\mathcal{G}_{PEO}$  com  $j_{ap}$  em diferentes concentrações de íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Conforme pode ser constatado o desempenho máximo do reator para a PEO é obtido em valores de  $j_{ap} \sim 1,0 \text{ A cm}^{-2}$  que está completamente de acordo com valores encontrados por Stucki et al (STUCKI et al., 1987). Os valores encontrados no desempenho do reator estão de acordo com a literatura (DA SILVA et al., 2010). Uma análise mais crítica do reator baseado nos valores de  $\mathcal{G}_{PEO}$  permite que a demanda da massa de  $\text{O}_3$  em função de  $j_{ap}$  e o consumo de energia elétrica associado ao processo possam ser avaliados, possibilitando assim que as condições de operação do reator possam ser otimizadas para uma determinada aplicação (exemplo degradação de fármacos, tratamento de água, etc.).

As Figuras 11 mostra a dependência do potencial do reator (Figura 11A),  $U$ , a eficiência de corrente da PEO (Figura 11B),  $\Phi_{PEO}$ , velocidade de geração do Ozônio (Figura 11C),  $v_{PEO}$ , e o desempenho global do reator (Figura 11D)  $\mathcal{G}_{PEO}$ , em função da densidade de corrente aplica,  $j_{ap}$ , e da concentração do íon F<sup>-</sup> no banho de eletrodeposição.



Figuras 11. (A) Dependência do potencial do reator,  $U$ , (B) eficiência de corrente da PEO,  $\Phi_{PEO}$ , (C) velocidade de geração do ozônio,  $v_{PEO}$ , e (D) desempenho global do reator,  $\rho_{PEO}$ , com a densidade de corrente aplica,  $j_{ap}$ , e com a concentração de íon  $\text{F}^-$  no banho de eletrodeposição.  $V = 95 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Condições: Água destilada a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Diferentemente dos eletrodos dopados com o íons  $\text{Fe}^{3+}$ , o potencial é dependente para os eletrodos dopados com íons  $\text{F}^-$ , com um maior destaque para o eletrodo dopado com  $\text{F}^-$  (100 mM). Esta análise pode ser melhor compreendida analisando a Figura 11A com a 10A.

Quando se trata da produção eletroquímica de ozônio (Figura 11B), percebeu-se que ela também é dependente da quantidade de íons  $\text{F}^-$  adicionado ao banho eletroquímico. As concentrações maiores do dopante acarreta na diminuição de  $\Phi_{PEO}$  atingindo uma diferença de até 2% na produção máxima. Porém, quando comparado com o eletrodo confeccionado na ausência de íons  $\text{F}^-$ , percebemos que o  $\Phi_{PEO}$  é praticamente inalterado para  $j_{ap} < 1,25 \text{ A cm}^{-2}$ . Os resultados encontrados para os eletrodos dopados com íons  $\text{F}^-$  estão completamente de acordo com os dados encontrados por Velichenko et al. (1998), onde eletrodos dopados com 10 mM de  $\text{F}^-$ , suportados em Platina, apresentaram uma eficiência de corrente menor que eletrodos não dopados. Segundo Amadelli et al. (1999) a melhor concentração de fluoreto de sódio em solução quando se almeja a produção de ozônio seria de 10 mM, contrariamente ao presente estudo, onde o eletrodo dopado com 1 mM de  $\text{F}^-$  de amônio aparenta ser melhor para  $\Phi_{PEO}$ , apesar das micrografias de MEV e as análise de DRX indicarem que o melhor eletrodo dopado com fluoreto seria aquele contendo 10 mM.

Se compararmos os eletrodos dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  com os de íons  $\text{F}^-$ , Figuras 10B e 11B, respectivamente, percebe-se que a  $\Phi_{PEO}$  na presença de ferro apresenta valores mais elevados para  $j_{ap} > 1,00 \text{ A cm}^{-2}$ . Esta diferença pode ser correlacionada unicamente à modificação provocada pela incorporação dos dopantes nos eletrodos de chumbo, pois foi a única variável entre os experimentos. Tal fato pode ter ocorrido devido as modificações nas propriedades catalíticas e mecânicas do  $\text{PbO}_2$  devido a incorporação do íons  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, a presença desse dopante pode aumentar a atividade nas transferências das reações anódicas (VELICHENKO et al., 2000).

Percebe-se novamente que para os eletrodos dopados com íons  $\text{F}^-$  em altas densidades de corrente aparente acarreta uma diminuição da produção eletroquímica de ozônio, sendo a provável causa a mesma discussão inferida anteriormente.

Como era esperado, a velocidade de geração de ozônio (ver Figura 11C) e a o desempenho global do reator (ver Figura 11D) é dependente da concentração de íons  $\text{F}^-$  adicionado no banho eletroquímico. Para ambos os parâmetros os comportamentos dos eletrodos foram semelhantes, apresentando completamente dependência da concentração de íons  $\text{F}^-$ . Quando comparado com o eletrodo não dopado, em  $j_{ap} < 1,25 \text{ A cm}^{-2}$ , percebe-se que

o melhor eletrodo dopado com íons  $F^-$  apresentou desempenho semelhante ao eletrodo não dopado.

Para os estudos realizados usando 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e 316/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F com distintas concentrações dos respectivos dopantes, encontramos valores semelhantes aos discutidos por Stucki et al. (1987) onde a produção máxima de ozônio é atingida de  $\sim 1,3 \text{ A cm}^{-2}$  enquanto o desempenho do reator, que leva em consideração o custo da produção de ozônio é atingido em  $\sim 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ .

Em princípio, pode-se considerar que o potencial apresentou-se um pouco acima da maioria dos trabalhos apresentados na literatura (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003; COSTA; DA SILVA, 2012; STUCKI et al., 1987; DA SILVA et al. 2010), porém, em nenhum destes trabalhos foi usado eletrólito polimérico sólido igual ao usado neste trabalho, Nafion 324 DuPont<sup>®</sup>, que é um material reforçado apresentando uma maior resistência ôhmica. Recentemente, Nishiki; Kitaori; Nakamuro, (2011), publicaram um artigo, visando a produção de ozônio, usando o mesmo tipo de EPS (Nafion<sup>®</sup> 324), que para uma determinada condição do experimento foi necessário um potencial de 16 V para atingir uma corrente de 0,8 A.

O eletrodo dopado com 1 mM  $Fe^{3+}$  foi submetido a um intenso processo de eletrólise em solução livre de eletrólito líquido, à uma densidade de corrente de  $1 \text{ A cm}^{-2}$  por um período de 7 horas. O mesmo mostrou-se estável com uma produção de ozônio constante de  $0,50 \text{ g h}^{-1}$  durante toda a eletrólise.

## 2.4. CONCLUSÃO

O estudo envolvendo a investigação da influencia de dopantes e suas respectivas concentração na produção eletroquímica de ozônio usando como substrato tela de aço (ASTM 316), que é um material alternativo, visando à minimização dos custos por não usar material nobre, apresentou resultados considerável. Usando um fluxo volumétrico de água destilada de  $95 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  a temperatura ambiente ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) conseguimos atingir uma eficiência de corrente da PEO de 10% com uma velocidade de geração de ozônio de  $1,35 \text{ g h}^{-1}$  para o eletrodo dopado com 1 mM de íon  $Fe^{3+}$  no banho eletrolítico.

Também foi constatado que para este tipo de substrato, visando a PEO a partir de água destilada, dopar  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> com íon fluoreto no banho eletrolítico se torna inviável, pois quando consideramos o desempenho do reator ( $\sim 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ ) a produção eletroquímica de ozônio é

igual ao eletrodo não dopado. Em contrapartida, o eletrodo dopado com íons ferro (1 mM) apresentou resultados promissores indicando uma viabilidade do uso desse eletrodo para aplicação na purificação de água.

## 2.5. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL, K. Derivation of Scherrer relation using an approach in basic physics course. **J. Nano Saintek**. v. 1, n. 1, p. 28, 2008.

ALMEIDA, E.; ASSALIN M. R.; ROSA M. A. Tratamento de efluentes industriais por processo oxidativos na presença de ozônio. **Quím. Nova**. v. 27, n. 5 p. 818, 2004.

AMADELLI, R. et al. Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition and temperature on O<sub>2</sub> evolution at Beta-PbO<sub>2</sub> anodes in acid media. **J. Electroanal. Chem.** v. 534, p. 1, 2002.

AMADELLI, R. et al. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead. **Electrochem. Acta**. v. 45, p. 713, 1999.

AMADELLI, R.; VELICHENKO A. B. Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes. **J. Serb. Chem. Soc.** v. 66, p. 835, 2001.

ANDRADE, Leonardo Santos. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. São Carlos: Biblioteca comunitária/UFSCar, 2006. Tese (Doutorado) – Programa de pós graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

ANDRADE, S. L. et al. On the performance of Fe and Fe-F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere**. v. 66, p. 2035, 2007.

BABAK, A. A. et al. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO<sub>2</sub>/SPE and PbO<sub>2</sub>/Ti electrodes in neutral pH media. **Electrochem. Acta**. v. 39, n. 11, p. 1597, 1994.

BERTONCELLO, R. et al. Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite oxides of Pb and Ru on Ti. **J. Electroanal. Chem.** v. 492, n. 1, p. 145, 2000.

BOCKRIS, J. O'M. Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. **J. Chem. Phys.** v. 24, n. 4, p. 817, 1956.

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

DA SILVA, L. M. et al. Advanced technologies based on ozonation for wastewater treatment. **Water Purification.** New York: N. Gestsen and L. Sonderby, 2009.

DA SILVA, L. M. et al. Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **J. Appl. Electrochem.** v. 36, p.523, 2006.

DA SILVA, L. M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **J. Appl. Electrochem.** v. 40, p. 855, 2010.

DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Quim. Nova.** v. 29, n. 2, p. 310, 2006.

DA SILVA, Leonardo Morais. **Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados.** Ribeirão Preto: USP, 2004. Tese (Doutorado) – Programa de pós graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

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. **Electrochim. Acta.** v. 46, n. 9, p. 1369, 2001.

DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A., BOODTS, J. F. C. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. **Pure Appl. Chem.** v. 73, n. 12, p. 1871, 2001.

DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A., BOODTS, J. F.C. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. **Electrochim. Acta.** v. 48, p. 699, 2003.

DA SILVA, L. M., SANTANA, M. H. P., BOODTS, J. F. C. Review Article - Electrochemistry: Green Chemical Processes and Electrochemical Ozone Production. **Quim. Nova.** v. 26, p. 880, 2003.

DA SILVA, L. A. et al. Morphological, chemical, and electrochemical properties of Ti/(TiO<sub>2</sub> + IrO<sub>2</sub>) electrodes. **Can. J. Chem.** v. 75, n. 11, p. 1483, 1997.

DE SOUSA, Lindomar Gomes. **Aprimoramento da produção eletroquímica de ozônio visando a aplicação da ozonização no tratamento de efluentes simulados contendo paracetamol.** Diamantina: UFVJM, 2010. Trabalho de conclusão de curso (TCC) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2010.

ERDEY-GRÚZ, T. **Kinetics of electrode processes.** New York: Wiley, 1972.

FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: oxygen evolution from acidic solution. **J. Appl. Electrochem.** v. 26, n. 11, p. 1195, 1996.

FENG, J. et al. Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: evolution of ozone. **J. Electrochem. Soc.** v. 141, n. 10, p. 2708, 1994.

FRANCO, D. V. et al. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean.** v. 36, n. 1, p.34, 2008.

FRANCO, Débora Vilela. **Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com o ozônio gerado eletroquimicamente.** Uberlândia:UFU, 2005, Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

GILEADI, E. **Physical electrochemistry: fundamentals, techniques and applications.** Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

HO, C. N.; HWANG, B. J. Effect of hydrophobicity on the hydrophobic-modified polytetrafluoroethylene/PbO<sub>2</sub> electrode towards oxygen evolution. **J. Electroanal. Chem.** v. 377, p. 177, 1994.

HO, J. C. K. et al. Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O<sub>2</sub> evolution at dimorphic  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. **J. Electroanal. Chem.** v. 366, n. 1, p. 147, 1994.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. **Water Res.** v. 17, n. 2, p. 173, 1983.



KÖTZ, E. R.; STUCKI, S. Ozone and oxygen evolution on PbO<sub>2</sub> electrodes in acid solution. **J. Electroanal. Chem.** v. 228, n. 1, p. 407, 1987.

MAHALINGAM, T. et al. Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films. **Materials Characterizat.** v. 58, p. 817, 2007.

MOHD, Y.; PLETCHER, D. The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity, and stability of lead dioxide anode coatings. **J. Electrochem. Soc.** v. 152, n. 6, p. D97, 2005.

NISHIKI, Y.; KITAORI, N.; NAKAMURO, K. Performances of Small-Sized Generator of Ozone-Dissolved Water Using Boron-Doped Diamond Electrodes. **Ozone sci eng.** v. 33, n. 2, p. 114, 2011.

POURBAIX, M. et al. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.** Houston: NACE international, 1974.

SHUB, D. M.; REZNIK, M. F.; SHALAGINOV, V. V. **Elektrokhim.** v. 21, p. 855, 1985.

SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO<sub>2</sub> anodes using Nafion as electrolyte. **Electrochem. Acta.** v. 42, n. 13, p. 2013, 1997.

STUCKI, S. et al. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. **J. Appl. Electrochem.** v. 17, p. 773, 1987.

TRASATTI, S. **Electrodes of conductive mettalic oxides - pt. A e B.** Amsterdam: Elsevier, v. 11B, p. 121, 1981.

VELICHENKO, A. B. et al. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical. **J. Electroanal. Chem.** v. 527, n. 1, p. 56, 2002A.

VELICHENKO, A. B.; DEVILLIERS, D. Electrodeposition of fluorione-doped lead dioxide. **J. Fluorine Chem.** v. 128, n. 4, p. 269, 2007.

VELICHENKO, A. B. et al. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts. **Electrochem Acta.** v. 45, p. 4341, 2000.

VELICHENKO, A. B. et al. Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO<sub>2</sub> films. **J. Electrochem. Soc.** v. 149, n. 9, p. C445, 2002B.

VELICHENKO, A. B. et al. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and irion ions. **J. Electroanal. Chem.** v. 454, p. 203, 1998.

VETTER, K. J. **Elektrochemische kinetik**. Berlin: Springer-Verlag, 1961.

YEO, I. et al. Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide. **J. Electrochem. Soc.** v. 136, n. 5, p. 1395, 1989.

ZHOU, M. et al. Longlife modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism. **Environ. Sci. Technol.** v. 36, n. 1, p. 363, 2005.

## Artigo 2.

Fabricação e caracterização de eletrodos de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  dopados com Ferro ou Flúor suportados sobre tecido de carbono para a produção eletroquímica de ozônio

ozônio

produção eletroquímica de  
sobre tecido de carbono para a  
com Ferro ou Flúor suportados  
eletrodos de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  dopados  
Fabricação e caracterização de

### 3. FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE $\beta$ -PbO<sub>2</sub> DOPADOS COM FERRO OU FLÚOR SUPOSTADOS SOBRE TECIDO DE CARBONO PARA A PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO

#### RESUMO

Eletrodos constituídos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> foram preparados via eletrodeposição, mediante inclusão dos íons Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup> na mistura precursora, usando como substrato tecido de carbono, visando a produção eletroquímica de ozônio em um reator filtro-prensa conduzida na ausência de eletrólito líquido. A análise das micrografias de MEV revelou que em baixas concentrações dos dopantes houve a formação de grãos bem definidos com uma área superficial uniforme. A análise de Raios-X mostrou o desfavorecimento de formação da fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> para a maioria da concentração dos dopantes. Estudos cronopotenciométricos evidenciam a estabilidade dos anodos quando sujeitos a intensa evolução de gases. Para o eletrodo dopado com 1 mM de íon Fe<sup>3+</sup>, a eficiência de corrente da PEO foi de 9,5% com uma velocidade de geração de ozônio de 1,40 g h<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** PbO<sub>2</sub> dopado com Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup>. Reator filtro-prensa. Produção eletroquímica de ozônio.

#### FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF DOPED Fe<sup>3+</sup> AND F<sup>-</sup> - DOPED $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ELECTRODES SUPPORTED ON CARBON CLOTH FOR THE ELECTROCHEMICAL OZONE PRODUCTION.

#### ABSTRACT

Electrodes composed of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> were prepared by electrodeposition, by means inclusion of Fe<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup> in the precursor mixture, using as a substrate the carbon cloth, aiming the electrochemical ozone production in a filter-press reactor conducted in the absence of liquid electrolyte. The analysis of SEM micrographs showed that at low dopant concentrations there was the formation of well-defined grains with an uniform surface area. The X-ray analysis showed the suppression of the formation of  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> phase for most of the dopant concentrations. Chronopotentiometric studies revealed the anode is stable when it is subjected to the intense gas evolution. For the electrode doped with 1 mM Fe<sup>3+</sup>, the current efficiency of EOP was 9.5% with an ozone generation rate of 1.40 g h<sup>-1</sup>.

**Keywords:** PbO<sub>2</sub> doped with Fe<sup>3+</sup> and F<sup>-</sup>. Filter-press reactor. Electrochemical ozone production.

### 3.1. INTRODUÇÃO

O ozônio é um oxidante ambientalmente correto usado em diversas aplicações relativas à água potável e processos de tratamento de águas residuárias (DA SILVA; JARDIM, 2006). Aplicações de ozônio em Sistemas do Tratamento Integrado (STI) contribuem para o tratamento de efluente apresentando pelo menos duas consequências importantes (DA SILVA; JARDIM, 2006; DA SILVA et al. 2010): (i) aumento da biodegradabilidade dos orgânicos dissolvidos e (ii) introdução de uma quantidade considerável de oxigênio na água, criando assim excelentes condições durante o processo de tratamento biológico.

Vários estudos têm abordado o problema da geração eletroquímica de ozônio. Anodos de dióxido de chumbo ainda são os mais utilizados para a produção eletroquímica de ozônio, uma vez que o material é barato e bastante estável em altos potenciais anódicos (BABAK et al., 1994; STUCKI et al., 1987).

Existe um grande interesse em aperfeiçoar o anodo de dióxido de chumbo, PbO<sub>2</sub>, pois ele apresenta uma elevada atividade eletrocatalítica para o processo de transferência anódica do oxigênio em evolução de ozônio (VELICHENKO et al., 1998); o PbO<sub>2</sub> é um óxido condutor de propriedade quase metálica, não sendo um bom eletrocatalisador para o processo da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (IZIDINOV; RAKHMATULLINA, 1968).

O processo de eletrodeposição permite que eletrodos de PbO<sub>2</sub> apresentem um revestimento estável, podendo apresentar estruturas de diferentes fases com uma grande variedade superficial morfológica (LI; PLETCHER; WALSH, 2011). Dependendo das condições empregadas durante a eletrodeposição, o dióxido de chumbo pode ser formado em duas fases cristalinas:  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (de estrutura ortorrômbica), originada de soluções alcalinas, e  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> (de estrutura tetragonal), originada de soluções ácidas (HO et al., 1994). A fase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> é preferida nas aplicações eletroquímicas devido ao fato de apresentar um maior sobrepotencial para a evolução de oxigênio (HAN et al., 2006) e uma melhor condutividade em relação à fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (FOLLER; TOBIAS, 1982).

Quando hidratado, o PbO<sub>2</sub> é classificado como um condutor do tipo metálico (possuidor de elevada densidade eletrônica, 10<sup>20</sup> a 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>) (POHL; RICKET, 1981). Essa

condutividade se deve a não estequiometria do óxido que envolve vacâncias de oxigênio (ABACI; PEKMEZ; YILDIZ, 2005) ou a substituição de oxigênios superficiais por grupos hidroxilas como resultado da hidratação dos filmes (DEVILLIERS et al., 2004), representada por  $PbO_{2-x}(yH_2O)$ , onde “2-x” é o grau de desvio da estequiometria ideal e “yH<sub>2</sub>O” representa a quantidade de água presente na estrutura do óxido.

Filmes de PbO<sub>2</sub> têm sido eletrodepositados em diferentes substratos metálicos planares (tais como, Ti, Pt, Ti-Pt, Al, Ta, Cu, Pb, Au, tecido de carbono e aço inoxidável (ANDRADE et al., 2007; DA SILVA et al., 2010; CHEN et al., 2009; YEO et al., 1989; AWAD; SALCH, 2010; MAHALINGAM et al., 2007; ZHOU et al. 2005; SHEN; WEI, 2003; COSTA; DA SILVA, 2012)).

Foi demonstrado que o dióxido de chumbo eletrodepositado puro em substrato metálico apresenta atividade eletrocatalítica moderada para várias reações anódicas em meio ácido (VELICHENKO et al., 1998; VELICHENKO et al., 2002A; VELICHENKO et al., 2002B; VELICHENKO et al., 2007). No entanto, a atividade eletrolítica dos eletrodos de PbO<sub>2</sub>, bem como sua estabilidade, e modificações nas propriedades físicas podem ser significativamente melhoradas pela incorporação de íons em sua rede cristalina, adicionando-os à solução de eletrodeposição (LI; PLETCHER; WALSH, 2011). Entre eles, Bi<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> e F<sup>-</sup> (YEO, et al., 1989; FENG, et al., 1994; VELICHENKO et al., 2002A; VELICHENKO et al., 2002B; AMADELLI, et al., 1999) destacam-se como bons dopantes para a reação de transferência de oxigênio, inclusive para a formação de ozônio. Altos níveis de dopagem poderiam levar, eventualmente, à formação de óxidos compósitos (BERTONCELLO et al., 2000) enquanto que baixos níveis de dopagem visam, além de aumentar, manter a alta resistência à corrosão da matriz de PbO<sub>2</sub> e, ao mesmo tempo, aumentar sua atividade eletrocatalítica.

O efeito elétrico catalítico da incorporação de um dopante em uma matriz pode ser interpretado com base na geração de defeitos nos sítios superficiais, levando a um aumento na velocidade da descarga eletroquímica da água para a produção de radicais hidroxila, adsorvidos na superfície do eletrodo (ANDRADE, et al., 2007). Em outras palavras, o efeito é atribuído a uma redução no sobrepotencial para a descarga da água nos sítios do dopante.

Velichenko et al. (1998) estudaram a influência do uso de íons F<sup>-</sup> e íons Fe<sup>3+</sup> (juntos ou separado) como dopantes em eletrodos de dióxido de chumbo, sobre substrato de platina, na eficiência das reações de desprendimento de oxigênio e ozônio. A dopagem com ferro e fluoreto juntos favoreceu mais a formação de ozônio do que quando dopados separadamente. Maiores quantidades de ferro puderam ser incorporados ao filme na presença de fluoreto

resultando em um aumento de sítios superficiais capazes de adsorver partículas de oxigênio, atribuindo ao dopante a responsabilidade pela geração de defeitos na rede do óxido, estimulando a formação do radical,  $\bullet\text{OH}$ .

Amadelli et al., (1999), examinaram o comportamento eletrocatalítico de eletrodos de  $\text{PbO}_2$  suportados sobre platina, dopados com fluoreto, em processos de desprendimento de oxigênio e ozônio. Comparando-se com eletrodos de  $\text{PbO}_2$  puros, a dopagem com fluoreto resultou no aumento do sobrepotencial referente à RDO para uma dada corrente, favorecendo a formação de  $\text{O}_3$ . Entretanto, para maiores níveis de dopagem, a eficiência de corrente para a formação de ozônio é diminuída como consequência da formação de persulfatos.

No presente estudo, filmes de  $\text{PbO}_2$  foram eletrodepositados puros ou dopados ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$ ) sobre tecido de carbono com trama do tipo sarja em substituição aos substratos metálicos geralmente usados para este fim, com uma investigação sistemática da produção eletroquímica de ozônio conduzida a partir da eletrólise da água pura.

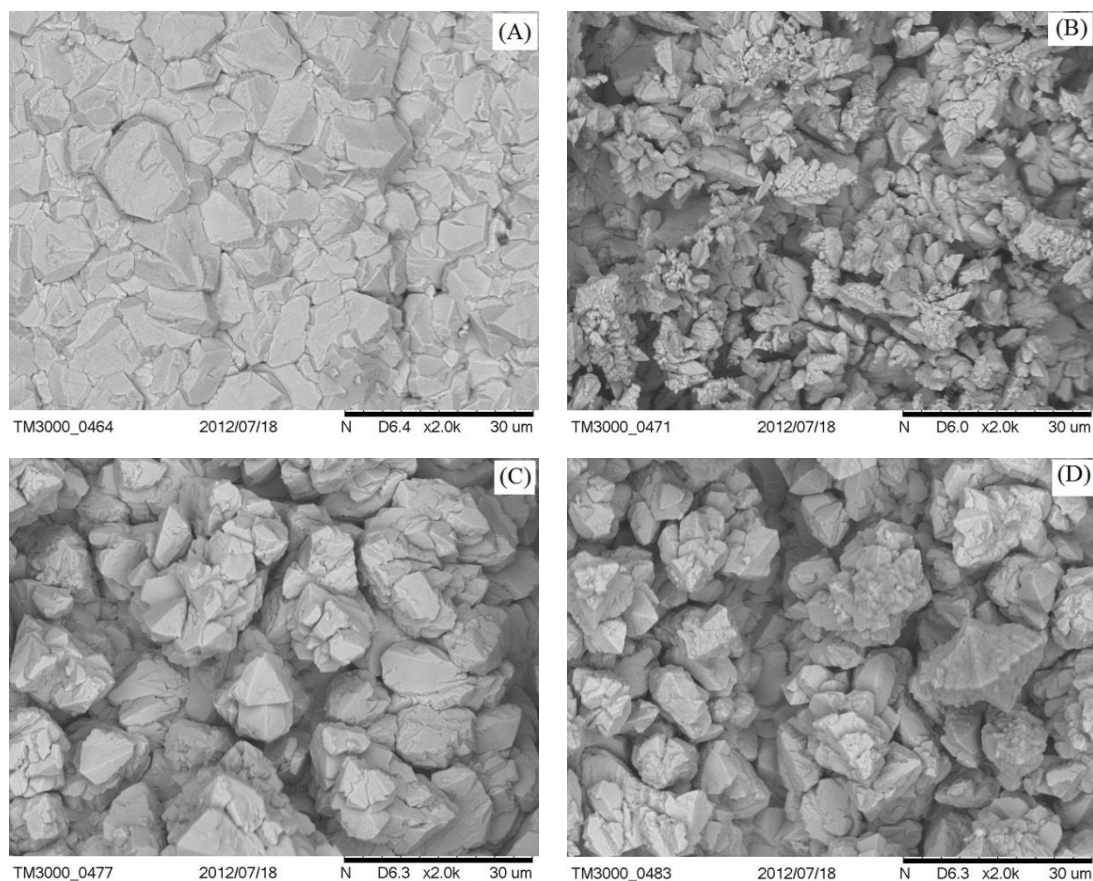
## **3.2. MATERIAIS E MÉTODOS**

Por motivo de solicitação de patente, o procedimento experimental não será apresentado.

## **3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.3.1. Análise morfológica empregando-se a técnica MEV**

A Figura 1 mostra a variação do aspecto morfológico dos eletrodos com o tempo de eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  sob tecido de carbono, previamente tratado com isopropanol.

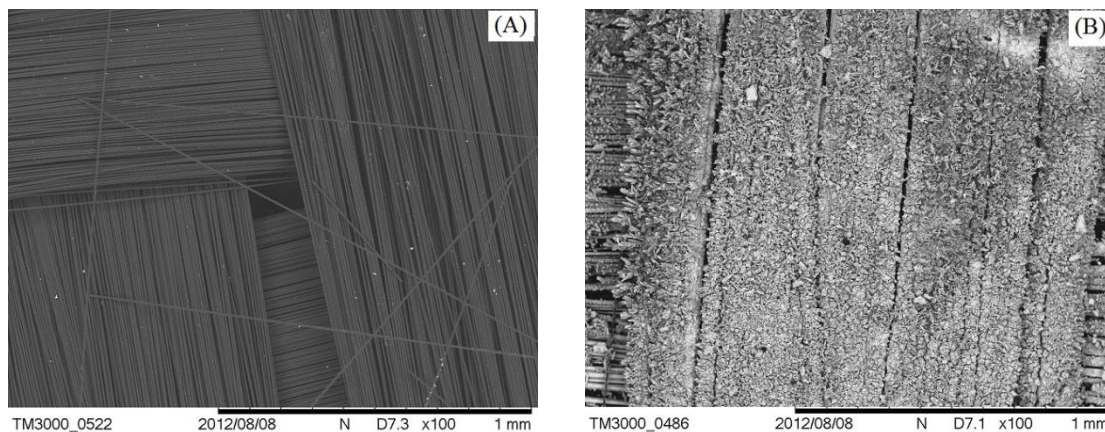


**Figura 1. Imagens de MEV do PbO<sub>2</sub> sob o tecido de carbono preparado em diferentes tempos de eletrodeposição: (A) 15 min; (B) 20 min; (C) 25 min; e (D) 30 min. Ampliação de 2000 vezes.**

Como pode ser visto na Figura 1, o aumento no tempo de eletrodeposição resulta na formação de grãos de PbO<sub>2</sub> mais isolados com formação de fendas na superfície do eletrodo. De acordo com Da Silva et al. (2010), para uma maior eficiência na produção de ozônio, deve-se maximizar a concentração superficial dos centros ativos no processo de eletrólise. Entre os eletrodos analisados acima, a Figura 1D é a que possibilita uma maior área superficial em contato com o EPS, na célula do tipo CEM. Isto permite que haja um melhor transporte iônico e eletrônico na interface EPS/anodo/H<sub>2</sub>O. Como a finalidade do presente estudo é a otimização dos eletrodos para uma maior produção eletroquímica de ozônio, o tempo de eletrodeposição de 30 min foi considerado como ideal.

A Figura 2 mostra a micrografia de MEV do tecido de carbono antes e após a eletrodeposição do PbO<sub>2</sub> nas condições consideradas como mais propícias para a PEO.

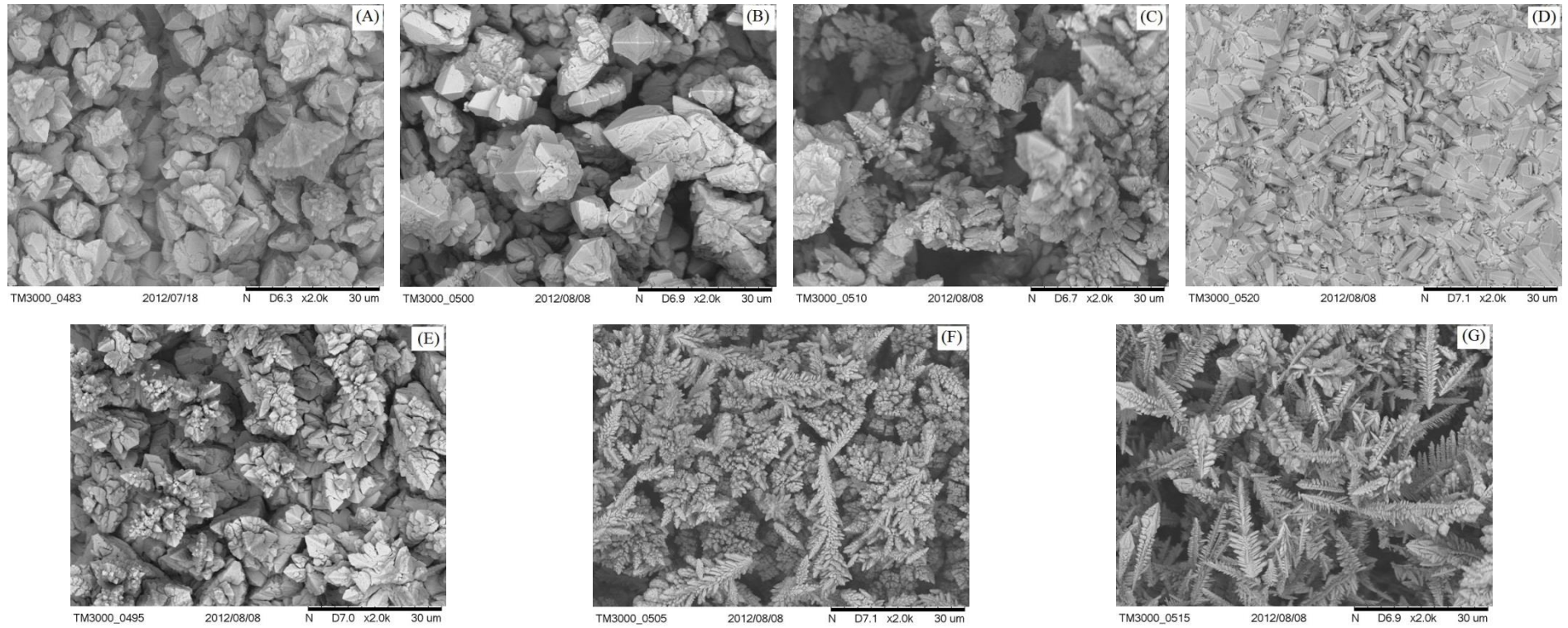




**Figura 2.** Imagens de MEV do tecido de carbono tratado com isopropanol (A) e  $\text{PbO}_2$  eletrodepositado sob o tecido de carbono por 30 min (B). Ampliação de 100 vezes.

Como pode ser visto na Figura 2, o processo de eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  sob tecido de carbono tipo sarja, previamente tratado, resulta em uma cobertura pelo dióxido de chumbo com uma boa aderência e uma grande uniformidade. Quando comparado com a literatura (AMADELLI et al., 2002; MOHD; PLETCHER, 2005), o fato de não ter sido usado um metal nobre como substrato não influenciou no processo de eletrodeposição dos filmes produzidos na ausência de dopantes.

Também foi investigada a morfologia dos eletrodos através das micrografias de MEV para diferentes concentrações dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  em solução, que podem ser visualizadas na Figura 3.



**Figura 3.** Micrografia de MEV dos filmes obtidos por eletrodeposição a partir de diferentes concentrações de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  no eletrólito: (A) não dopado; (B) 1,0 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ; (C) 10 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ; (D) 100 mM  $\text{Fe}^{3+}$ ; (E) 1,0 mM  $\text{F}^-$ ; (F) 10 mM  $\text{F}^-$  e (G) 100 mM  $\text{F}^-$ . Ampliação de 2000 vezes.

A análise das micrografias de MEV permitiu observar que o tamanho dos grãos formados são inversamente proporcionais às concentrações dos dopantes presentes no banho de eletrodeposição.

Para os eletrodos confeccionados quando adicionado 1 mM de  $\text{Fe}^{3+}$  em solução os grãos ficaram maiores e mais isolados, deixando a área superficial uniforme. Nas condições contendo 10 mM de  $\text{Fe}^{3+}$ , a análise de MEV revelou a formação de grãos menores com maior irregularidade. Para concentrações mais elevadas (100 mM de  $\text{Fe}^{3+}$ ) não houve o favorecimento na formação dos grãos, formando filmes com aparência mais compacta (aumento de 2000 vezes).

Como a superfície do eletrodo não estequiométrico está sempre carregada positivamente os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  presente em solução estão em seu estado de oxidação máximo, a explicação para a incorporação dessa espécie ao filme seria que o aumento da temperatura favoreceria a ocorrência da hidrólise dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  em solução, levando a formação de hidro-complexos com cargas menos positivas, tais como  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (AMADELLI; VELICHENKO, 2001).

A pesar de alguns trabalhos usarem o NaF como fonte de  $\text{F}^-$  (VELICHENKO et al., 1998; ANDRADE et al., 2007; AMADELLI et al., 2002; VELICHENKO; DEVILLIERS, 2007), foi utilizado o fluoreto de amônio devido a sua facilidade de dissolução. Quando se compar as micrografias de MEV dos eletrodos produzidos na ausência de dopantes com os eletrodos produzidos em um meio contendo 1 mM de  $\text{F}^-$  percebe-se que os grãos se apresentam menores e mais regulares. Para os eletrodos produzidos na presença de 10 mM de  $\text{F}^-$  houve a formação de grãos menores de aspecto fractal. Nas condições de 100 mM de  $\text{F}^-$  no banho de eletrodeposição, a análise de MEV revelou que houve formação de grãos de chumbo com dimensões inferiores, quando comparados com outros eletrodos (aumento de 2000 vezes), com uma geometria fractal bem definida.

Segundo Amadelli et al., (2002), a concentração ideal de íons fluoreto em solução ácida é de 10 mM, pois nessas condições os átomos de oxigênios e de fluoreto interagem mais fortemente (KÖTZ; STUCKI, 1987). Essa interação faz com que ocorra alteração na camada hidratada provocando retardamento na evolução do  $\text{O}_2$  criando condições mais propícias para a produção de  $\text{O}_3$ , onde íons  $(\text{OH})^-$  são substituídos por  $\text{F}^-$  na camada hidratada (gel) do óxido em contato com a solução (AMADELLI et al., 2002).

Segundo Velichenko; Devilliers, (2007), a quantidade de dopante incorporados na massa de  $\text{PbO}_2$  depende de dois fatores importantes: (i) densidade de corrente e (ii)

concentração do dopante em solução. O aumento da carga de superfície do eletrodo leva a um aumento do teor do dopante incorporado no dióxido de chumbo.

### 3.3.2. Estudos de difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X obtidos para os eletrodos confeccionados na presença de diferentes concentrações dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  no banho eletrolítico, estão apresentados na Figura 4, onde podem ser observados picos bem definidos indicativos de que os filmes de dióxido de chumbo formados apresentam boa cristalinidade.

Como todos os filmes de dióxido de chumbo foram eletrodepositados sobre o substrato de tecidos de carbono previamente tratado com isopropanol e nas mesmas condições experimentais, havendo mudança exclusivamente no dopante com sua respectiva concentração no banho de eletrodeposição, ocorre que as pequenas alterações observadas nos difratogramas (aparecimento de fase  $\alpha$  e alargamento de picos) mostrados na Figura 4 estão relacionadas apenas à presença do dopante (tipo e concentração).

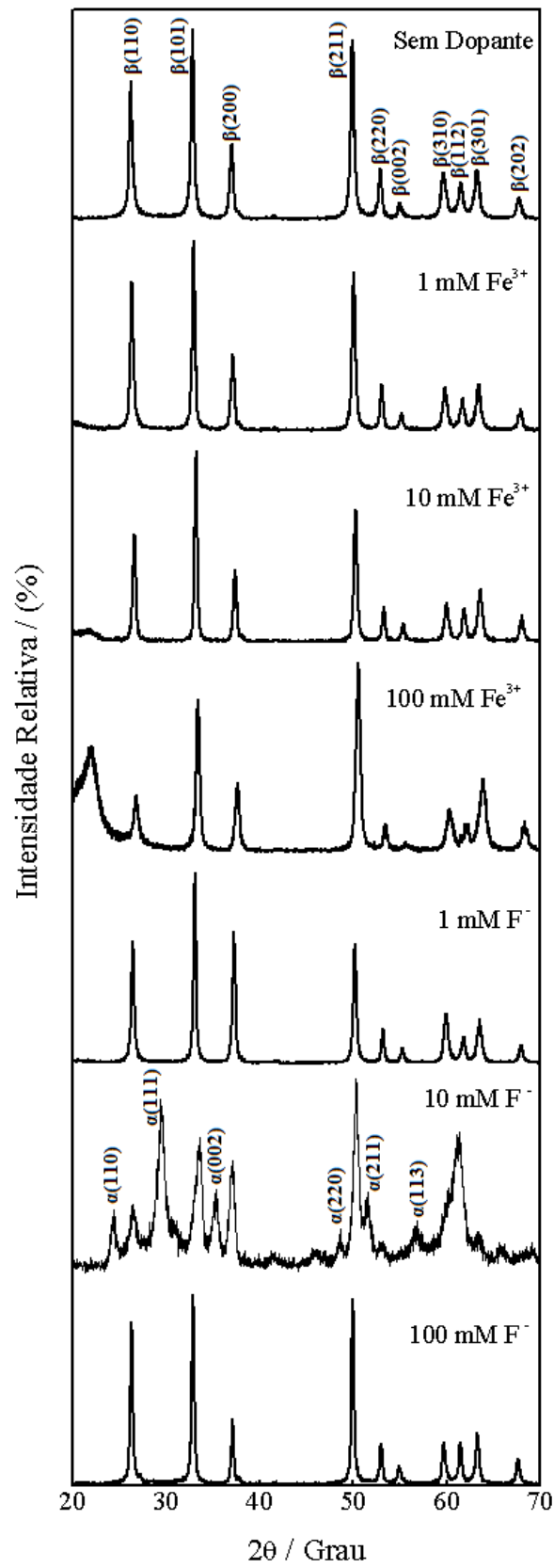


Figura 4. Difratogramas de Raios-X dos filmes eletrossintetizados sobre o tecido de carbono com distintas concentrações dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  em solução.

A análise da Figura 4 revela o desfavorecimento da fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> em relação à fase  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> para a maioria das eletrodeposições sob o tecido de carbono com distintas concentrações dos dopantes. Estas observações estão de acordo com a literatura (VELICHENKO et al., 2002B; MAHALINGAM et al., 2007). No entanto, para o eletrodo confeccionado na presença de 10 mM de fluoreto, a análise de Raios-X revelou o favorecimento da formação da fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> acompanhada de uma estrutura mais amorfa. Este comportamento evidencia uma possível modificação na cristalinidade do PbO<sub>2</sub> indicando que o óxido formado é uma mistura de duas fases: cristalino PbO<sub>2</sub> e aditivos orgânicos amorfos (VELICHENKO; DEVILLIERS, 2007).

Nota-se uma similaridade muito grande nos difratogramas de Raios-X dos eletrodos dopados com íons Fe<sup>3+</sup> ao se comparar com o PbO<sub>2</sub> confeccionado na ausência de dopante. Com destaque para o alargamento de bandas para o eletrodo confeccionado na presença de 100 mM de tal dopante. Já para os eletrodos confeccionados na presença de 1 e 100 mM de fluoreto no banho de eletrodeposição, percebemos grande similaridade com o eletrodo confeccionado na ausência de dopante. Com grande destaque para a ausência das fases  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>.

A presença direta dos dopantes não pode ser verificada pelo estudo de DRX devido a técnica não ser capaz de detectar tão baixos teores de dopante incorporados aos filmes, ou seja, somente os componentes majoritários que se organizam num arranjo espacial bem definido (cristalito) é que são detectados na difração.

Assim, os dopantes atuam apenas ocupando posições de substituição ou intersticiais no retículo do PbO<sub>2</sub> que, por consequência, pode provocar alargamento e, ou deslocamento dos picos do difratograma.

Os tamanhos médios dos cristalitos, calculados através da equação de Scherrer (ABDULLAH; KHAIRURRIJAL, 2008) estão apresentados na Tabela 1, onde verifica-se que houve mudança no tamanho médio dos cristais, comprovando incorporação do dopante na estrutura do PbO<sub>2</sub> correlacionando, portanto, com os resultados obtidos com a técnica MEV.

**Tabela 1. Tamanho médio dos cristalitos dos filmes de TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> eletrossintetizados na presença de distintas concentrações de íons Fe<sup>3+</sup> e íons F<sup>-</sup> em solução.**

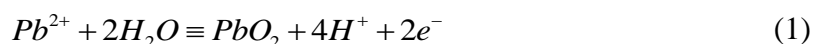
Eletrodo	Tamanho médio dos cristalitos / nm
TC/PbO <sub>2</sub>	54
TC/PbO <sub>2</sub> -Fe (1 mM)	54
TC /PbO <sub>2</sub> -Fe (10 mM)	58
TC /PbO <sub>2</sub> -Fe (100 mM)	41
TC /PbO <sub>2</sub> -F (1 mM)	64
TC /PbO <sub>2</sub> -F (10 mM)	29
TC /PbO <sub>2</sub> -F (100 mM)	68

Como pode ser observado na tabela acima, a variação da concentração do dopante pode influenciar na formação dos cristais de PbO<sub>2</sub> em acordo com os dados da literatura (ZHOU et al., 2005). A presença de baixas concentrações de íons Fe<sup>3+</sup> não provocou aumento dos cristais, sendo percebido apenas para os eletrodos confeccionados na presença de 10 mM de íons Fe<sup>3+</sup>, porém, com o aumento desse dopante (100 mM) percebemos a diminuição do tamanho médio dos cristais. Similarmente, não houve alteração do tamanho médio dos cristais para os eletrodos dopados com 1 e 100 mM de fluoreto. Já o eletrodo confeccionado na presença de 10 mM de fluoreto, apresentou um tamanho médio dos cristais bem inferiores aos demais, explicando assim a menor resolução dos difratogramas para este caso.

### 3.3.3. Estudos eletroquímicos fundamentais em célula de três eletrodos

#### 3.3.3.1. Potencial em circuito aberto

De acordo com Pourbaix, et al., (1974) o equilíbrio redox superficial do PbO<sub>2</sub> em ácido sulfúrico pode ser representado pela seguinte semi-reação:



cujo potencial padrão é dado pela seguinte expressão:

$$E^0 = 1,449 - 0,0295 \log a_{Pb^{2+}(aq)} - 0,0118 pH \quad (2)$$

considerando-se que o  $pH \approx 0$ , valor para a constante do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) do  $PbSO_4$  ( $1,722 \times 10^{-8} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ) (TRASATTI, 1981), obtém-se o seguinte valor teórico para o  $E_{ca}$ :

$$E_{ca} = 1,44(\text{vs.ECS}) \quad (3)$$

A Figura 5 mostra a variação de  $E_{ca}$  com o tempo de contato com o Nafion<sup>®</sup> para os eletrodos com distintas concentrações de dopantes, disposto no CEM e imerso em água à temperatura ambiente.

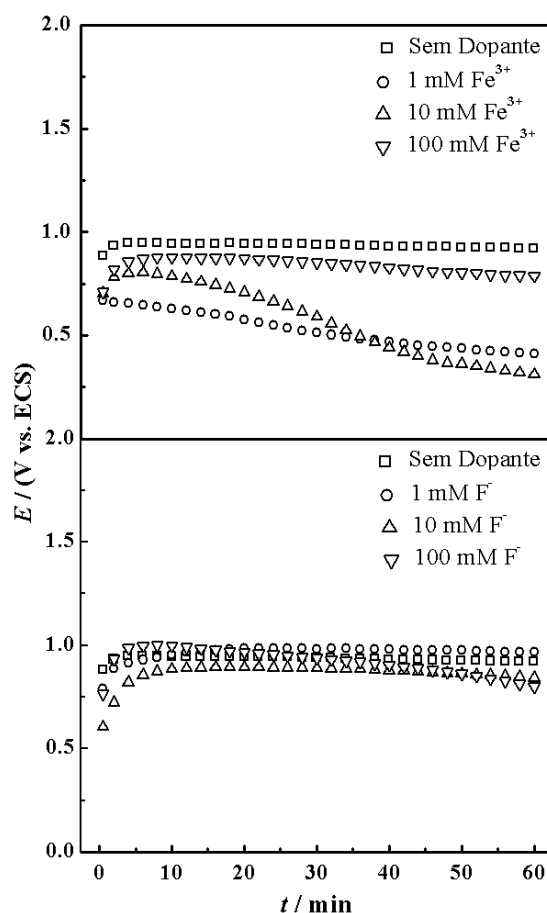


Figura 5 – Potencial em circuito aberto dos eletrodos de TC/ $\beta$ - $PbO_2$ -Fe e TC/ $\beta$ - $PbO_2$ -F a partir de distintas concentrações dos dopantes disposto no CEM e imerso em água destilada ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Análise da Figura 5 revela que os valores encontrados experimentalmente estão diferentes dos valores previsto teoricamente para o equilíbrio redox representado pela Equação 1. Esta diferença de potencial pode estar relacionada ao fato de não existir  $SO_4^{2-}$  no presente estudo, pois o Nafion<sup>®</sup> apresenta terminação  $SO_3^-$ .



Para os eletrodos dopados com íons  $Fe^{3+}$ , verifica-se que a presença do dopante provoca uma redução nos valores  $E_{ca}$ . Para as condições onde os eletrodos foram confeccionados na presença de 1 e 10 mM de íons  $Fe^{3+}$ , os valores  $E_{ca}$  estão bem abaixo dos valores teóricos. Isto significa que a atividade das espécies de chumbo variam com a dopagem e, ou que o dopante forma um óxido superficial que resultaria num potencial de equilíbrio misto, podendo ser:



onde a quantidade de  $Fe^{3+}$  presente no processo de eletrodeposição influencia diretamente na quantidade de óxido formado, como pode ser visto na Figura 5.

Quando se trata dos eletrodos dopados com íons fluoreto, praticamente não houve alteração nos valores de  $E_{ca}$ . Isto indica que a atividade das espécies na superfície do eletrodo que rege o equilíbrio são pouco influenciadas pelo  $F^-$ . Além disso, ocorre que é impossível se obter óxidos a partir do  $F^-$  que poderiam resultar num potencial muito junto aos estados redox do chumbo.

### 3.3.3.2. Análise das curvas de polarização em condições quase-estacionárias

O mecanismo eletródico da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) envolve etapas consecutivas, sendo que, cada etapa pode ser determinante da velocidade (EDV) (BOCKRIS, 1956). A velocidade de cada etapa do mecanismo eletródico para a RDO pode ser influenciada pela natureza química do anodo, energia de adsorção dos intermediários da reação, arranjos geométricos dos átomos na superfície, etc. (TRASATTI, 1981). A EDV pode ser determinada através do registro das curvas corrente-potencial, sob condições quase-estacionárias.

Além do coeficiente de Tafel a determinação da EDV deve também envolver a determinação do número estequiométrico referente ao mecanismo proposto. Além disso, segundo Vetter, (1961), deve-se também considerar a obtenção da ordem de reação referente as espécies estáveis que participam da reação (e. g., íons  $H^+$  e  $OH^-$  no caso da RDO).

Apesar de ser o procedimento correto do ponto de vista da cinética eletródica, ocorre que no presente estudo a “escolha” da EDV foi baseada apenas no coeficiente de Tafel devido a dois fatores: (i) sendo o eletrólito sólido, ocorre que não é possível fazer o estudo em termos

da  $\alpha_{H^+}$  para obter-se a ordem de reação referente ao pH e (ii) visto que os coeficientes de Tafel são elevados ( $b \geq 120$  mV (25 °C)), ocorre que seria muito improvável uma outra EDV desconsiderando aquela correspondente à descarga primária da água.

Seguindo-se a abordagem introduzida por Da Silva, Boodts e De Faria (2001) e Da Silva, De Faria e Boodts, (2003), faz-se uso dos valores experimentais de “ $b$ ” para o cálculo do coeficiente de transferência de carga aparente ( $\alpha_{ap}$ ) para a descarga primária da água. Este tipo de abordagem permite que o cálculo da entalpia de ativação aparente ( $\Delta H_{ap}^\#$ ) seja realizado a partir de estudos efetuados em função da temperatura, onde  $k_{ap}(E,T)$  e  $\Delta G_{ap}^\# = \Delta H_{ap}^\# - \alpha_{ap} nF(E - E_{eq})$ , conforme relatado recentemente por Costa e Da Silva (2012).

Após a correção do potencial do eletrodo para a influência da queda ôhmica, se for o caso, as curvas de polarização devem ser linearizadas segundo o tratamento proposto por Tafel e teorizado por Butler, Volmer e Érdey-Gruz. Nesta abordagem, o coeficiente angular da curva  $E$  vs.  $\log(j_{ap})$  fornecerá informação sobre a EDV do processo eletródico. Adicionalmente, os valores do coeficiente linear ( $\eta = 0$ ) fornecerão a corrente de troca aparente ( $j_o$ ) que permite o cálculo da constante cinética aparente independente do potencial.

O valor idealizado do coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) a 25 °C é 0,50, considerando o eletrodo plano e ausente de adsorção específica (BOCKRIS, 1956). A inclinação de Tafel ( $b$ ) teórica, referente a descarga primária da água neste casos é, portanto, de 120 mV (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003).

De acordo com Bockris (1956), inicialmente a água é oxidada no domínio das baixas correntes dando origem aos radicais  $HO^\bullet$ , sendo esta etapa a EDV do processo quando se tem um coeficiente de Tafel igual ou superior a 120 mV. Uma vez formados, os radicais  $HO^\bullet$  adsorvidos na superfície do eletrodo são oxidados, originando radicais  $O^\bullet$ , que ao interagir com outro radical, leva a formação de  $O_2$ . As moléculas formadas podem permanecer adsorvidas temporariamente na superfície do eletrodo, ou difundir-se para o seio do meio líquido não saturado com oxigênio, ou ainda iniciar a formação de bolhas de gás.

A Figura 6 mostra curvas de Tafel referentes à reação da RDO em um amplo intervalo da densidade de corrente (0,1 a 150 mA cm<sup>-2</sup>) obtidas em condições quase que estacionárias (1 mV s<sup>-1</sup>) a fim de assegurar a condição de quase equilíbrio para as espécies intermediárias adsorvidas no eletrodo durante a RDO.

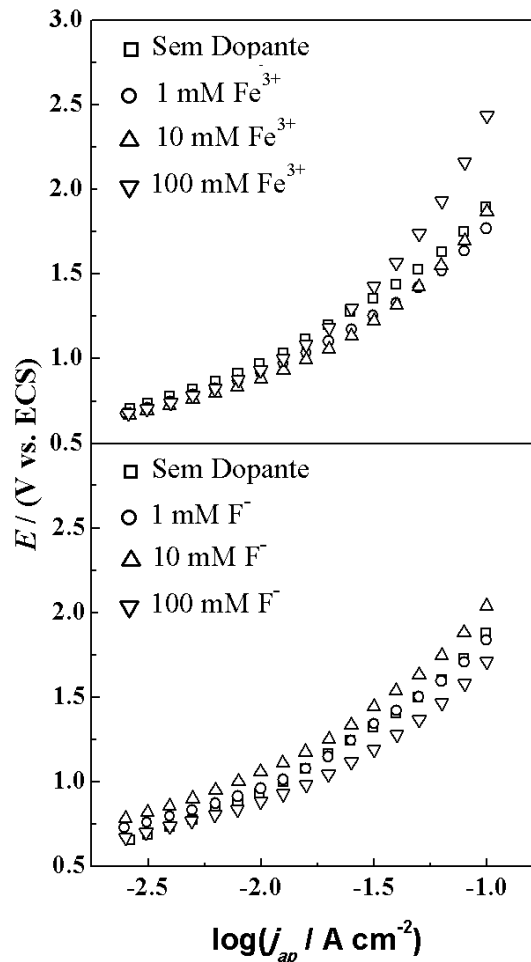


Figura 6 – Curvas de Tafel obtidas para eletrodos de TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F produzidos a partir de distintas concentrações dos dopantes e dispostos no CEM e imerso em água destilada ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

A Figura 6 apresenta efeitos eletrocatalíticos causados pela incorporação de distintos teores de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e de íons  $\text{F}^{-}$ . Todas as curvas de Tafel apresentaram uma linearidade no domínio das baixas densidades de corrente e uma curvatura ascendente para valores superiores de  $j_{ap}$ . De acordo com a literatura (FARIA; BOODTS; TRASATTI, 1996; DA SILVA et al., 1997; DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001; DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003) este desvio da linearidade é devido ao somatório das resistências ôhmicas não compensadas,  $R_{\Omega}$ , presentes na interface eletrodo/solução, a qual é dada por  $R_{\Omega} = R_{EPS} + R_{filme}$ . No entanto, a baixa resistividade do  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ( $0,95 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) (HO et al., 1994), aliada a reduzida espessura do filme, faz com que  $R_{filme} \rightarrow 0$ , e que portanto  $R_{\Omega} = R_{EPS}$ .

Todas as curvas de Tafel experimentais mostraram, em sobrepotenciais elevados, um desvio de linearidade, necessitando da correção para  $IR_{\Omega}$  a fim de permitir a análise de

regressão linear. Inicialmente isto foi feito pelo método proposto pelo Shub, Reznik e Shalaginov, (1985). No entanto, uma vez que o procedimento não resultou em uma linearização totalmente satisfatória das curvas de Tafel, foi necessário repetir o procedimento várias vezes. Isso foi feito usando o software Origin (versão 8.0) mudando os valores  $R_{\Omega}$  em incrementos de  $0,01 \Omega$  (DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001).

A influência da queda ôhmica na curva de polarização pode ser escrita como:

$$E_{corr} = E_{exp} - IR_{\Omega} = a + b \log I \quad (5)$$

O melhor valor de  $R_{\Omega}$  é alcançado quando se obtém uma boa correlação linear ( $r^2 \geq 0,997$ ) da Equação (5).

A Figura 7 apresenta as curvas de Tafel ((A) sem e (B) com correção  $jR_{\Omega}$ ) obtidas em condições quase-estacionárias ( $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ) para o eletrodo de TC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$  e TC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -Fe tendo a água como meio líquido e o EPS como eletrólito.

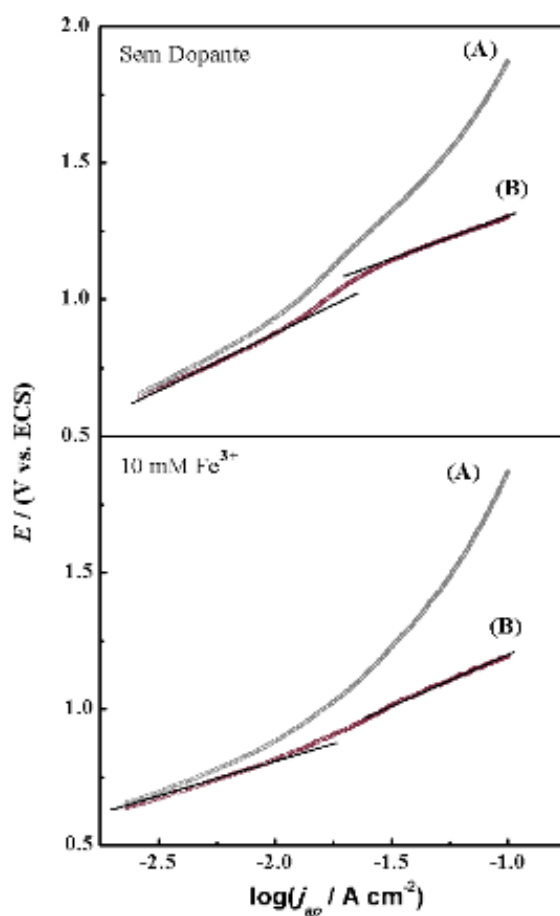


Figura 7. Curva de Tafel para o eletrodo de TC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -Fe e TC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -F (meio líquido: água;  $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (A) Sem correção para a queda ôhmica; (B) com correção para a queda ôhmica.

Valores de  $R_{\Omega}$  no intervalo de 4,45 a 11,25  $\Omega \text{ cm}^{-2}$  foram obtidos para diferentes eletrodos (dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^{-}$ ) investigados em condições idênticas às apresentadas na Figura 7. Em condições experimentais semelhantes onde foi usado o mesmo substrato, Costa e Da Silva (2012) encontraram valores de  $R_{\Omega}$  similares, atribuindo seu valor principalmente à resistência do EPS ( $R_{EPS}$ ).

O perfil das curvas de Tafel após a correção para a queda ôhmica foi caracterizado pela existência de dois coeficientes angulares distribuídos no domínio dos baixos (187 – 411 mV) e altos sobrepotenciais (175 – 511 mV). A mudança dos valores das inclinações de Tafel ocorreu em  $j_{ap} \sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Comportamento de Tafel semelhante foi encontrado por Da Silva, Santana e Boodts, (2003), empregando-se eletrodo de  $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$  imerso em solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3,0 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Para o eletrodo confeccionado na presença de 1 e 10 mM de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no banho eletrolítico e o eletrodo sem dopante, os comportamentos foram praticamente os mesmos. Entre os eletrodos dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$ , o que foi eletrodepositado na presença de 100 mM deste metal no banho eletrolítico apresentou um maior sobrepotencial para a RDO. Este fato pode estar relacionado a morfologia do eletrodo, pois segundo os difratogramas de Raios-X (Figura 4) o eletrodo contendo a maior concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  apresentou-se estruturas amorfas, que possivelmente pode afetar a condutividade do material (FROTA, SCHIFFER, 2005).

Para os eletrodos dopados com íons  $\text{F}^{-}$ , o confeccionado na presença de 1 mM, apresentou comportamento idêntico ao do eletrodo não dopado. Entre esse dopante, o eletrodo que apresentou maior sobrepotencial para a RDO foi o confeccionado na presença de 10 mM, resultado que está de acordo com os difratogramas de Raios-X (Figura 4), pois o eletrodo contendo concentração intermediária de íons  $\text{F}^{-}$  foi o que apresentou-se estruturas amorfas, podendo afetar a condutividade do material (FROTA, SCHIFFER, 2005).

Segundo a literatura (TRASATTI, 1981; HO et al., 1994), o valor de  $b$  obtido para a RDO sobre eletrodos de  $\text{PbO}_2$  no domínio dos baixos valores de  $\eta$  pode sofrer uma grande variação. Este intervalo no valor de  $b$  está associada a fatores de natureza geométrica (grau de rugosidade/porosidade) e estrutural (forma cristalográfica do óxido ( $\alpha$  e/ou  $\beta\text{-PbO}_2$ )), os quais resultam na obtenção de um coeficiente de transferência de carga aparente ( $\alpha_{ap}$ ) inferior ao valor teórico de 0,50.

Segundo a literatura (DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001; HO et al., 1994; DA SILVA; SANTANA; BOODT, 2003; BABAK et al., 1994; KÖTZ; STUCK, 1987) as

principais causas da existência de duas inclinações na curva de Tafel, onde  $b_1 < b_2$ , são: (i) mudança no comportamento cinético causado por alteração na EDV; (ii) variação no  $\alpha_{ap}$ , ou pela formação de uma camada isolante na interface anodo/EPS, possivelmente causada pelo acúmulo de bolhas; ou (iii) mudança nas condições de adsorção dos intermediários envolvidos.

Segundo Da Silva; De Faria; Boodts, (2003), em condições onde ocorre processo simultâneo da produção de  $O_2/O_3$ , a EDV pode ser expressa por:



Assumindo-se a etapa de descarga primária da água (Equação 6 – primeira transferência eletrônica) como sendo a EDV, tem-se na aproximação de alto campo ( $\eta > 0,1$  V) a seguinte equação cinética:

$$v = \frac{j}{nF} = k_{ap}^0 (1-\theta) [H_2O]_s \exp \left[ \frac{\alpha_{ap} \eta F (E - E^o)}{RT} \right] \quad (7)$$

É razoável aceitar que a cobertura da superfície seja pequena ( $\theta \ll 1$ ), pois o intermediário ( $OH^\bullet$ ) é formado na EDV e é rapidamente envolvido na etapa seguinte do processo (GILEADI, 2011). Logo, a Equação 7 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln(j) = \ln(k_{ap}^0 nF [H_2O]_s) + \frac{\alpha_{ap} nF (E - E^o)}{RT} \quad (8)$$

sendo a corrente de troca ( $j_0$ ) descrita como:

$$k_{ap}^0 nF [H_2O]_s = j_0 \quad (9)$$

Rearranjando as Equações 8 e 9, temos:

$$E = \frac{RT}{\alpha_{ap} nF} [\ln(j) - \ln(j_0)] + E^o \quad (10)$$

sendo o coeficiente de Tafel definido por  $\left(\frac{\partial E}{\partial \log j}\right)_T$ , tem-se:

$$b = \left[ \frac{\partial E}{\partial \log(j)} \right]_T = \frac{2,303RT}{\alpha_{ap} nF} \quad (11)$$

Rearranjando a equação acima, pode-se obter a relação matemática que nos permite calcular os valores de  $\alpha_{ap}$  a partir dos valores experimentais de  $b$  (COSTA; DA SILVA, 2012):

$$\alpha_{ap} = \frac{(2,303)(8,31447)(T)}{(b)(1)(96484,56)} = 1,985 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{b}\right) \quad (12)$$

O valor de  $\alpha_{ap}$  incorpora os desvios da idealidade inerentes ao processo da transferência eletrônica em eletrodos sólidos, refletindo sobre a parcela do potencial elétrico efetivo para o processo eletródico (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003). O símbolo para transferência de carga denotada por  $\alpha_{ap}$  é usado para enfatizar que o verdadeiro valor de  $\alpha$  é obtido somente quando são feitas as devidas correções para o efeito da dupla camada elétrica (GILEADI, 2011).

Os valores dos parâmetros cinéticos  $b$ ,  $\alpha_{ap}$ ,  $j_{0(ap)}$  e  $k_{ap}^0$  obtidos a partir das equações de reta de ajuste linear de Tafel são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2. Parâmetros cinéticos extraídos da curva de Tafel obtida para a RDO/RFO em água desprovida de eletrólito líquido para o sistema TC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ /EPS com distintas concentrações de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{F}^-$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).**

	Domínio do " $\eta$ "	$a / \text{V}$	$b / \text{V}$	$\alpha_{(ap)}$	$j_{0(ap)} / \text{A cm}^{-2}$	$k^0_{(ap)} / \text{cm s}^{-1}$
Sem Dopante	Baixos valores de " $\eta$ "	1,692	0,411	0,144	$7,576 \times 10^{-5}$	$3,533 \times 10^{-9}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,568	0,287	0,206	$3,447 \times 10^{-6}$	$1,608 \times 10^{-10}$
1 mM $\text{Fe}^{3+}$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,521	0,330	0,179	$2,426 \times 10^{-5}$	$1,131 \times 10^{-9}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,584	0,334	0,177	$1,780 \times 10^{-5}$	$8,302 \times 10^{-10}$
10 mM $\text{Fe}^{3+}$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,160	0,196	0,301	$1,236 \times 10^{-6}$	$5,765 \times 10^{-11}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,584	0,386	0,153	$7,848 \times 10^{-5}$	$3,660 \times 10^{-9}$
100 mM $\text{Fe}^{3+}$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,246	0,187	0,316	$9,434 \times 10^{-7}$	$4,400 \times 10^{-11}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,835	0,512	0,116	$2,603 \times 10^{-4}$	$1,214 \times 10^{-8}$
1 mM $\text{F}^-$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,574	0,332	0,178	$1,830 \times 10^{-5}$	$8,535 \times 10^{-10}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,518	0,223	0,265	$1,598 \times 10^{-7}$	$7,453 \times 10^{-12}$
10 mM $\text{F}^-$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,734	0,380	0,156	$2,765 \times 10^{-5}$	$1,290 \times 10^{-9}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,490	0,175	0,338	$3,212 \times 10^{-9}$	$1,498 \times 10^{-13}$
100 mM $\text{F}^-$	Baixos valores de " $\eta$ "	1,374	0,275	0,215	$9,868 \times 10^{-6}$	$4,602 \times 10^{-10}$
	Elevados valores de " $\eta$ "	1,382	0,221	0,268	$5,605 \times 10^{-7}$	$2,614 \times 10^{-11}$



Como pode ser observado na Tabela 2, o coeficiente médio de Tafel para os eletrodos dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  no domínio de baixos e elevados valores de  $\eta$  foram 238 e 411 mV, respectivamente. Para os eletrodos dopados com íons fluoreto estes valores foram 329 e 206 mV, respectivamente. Segundo a literatura (AMADELLI et al., 1999), a influência do íon fluoreto sobre as propriedades eletrônicas do anodo é essencialmente insignificante, no entanto, o efeito do  $\text{F}^-$  é sobre a mudança na cobertura de superfície das espécies de oxigênio adsorvido, que pode ser usado para explicar o aumento no coeficiente de Tafel. Para os baixos valores de  $\eta$  a presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  é inversamente proporcional ao coeficiente de Tafel, já para os altos valores de  $\eta$ , a concentração dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  é diretamente proporcional ao coeficiente de Tafel. Este fato pode estar relacionado à modificação das propriedades electrocatalíticas e mecânicas no processo de eletrodeposição do  $\text{PbO}_2$  na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no banho eletrolítico (VELICHENKO et al., 1998).

Com relação ao  $\alpha_{ap}$ , valores médios encontrados experimentalmente para eletrodos sem dopantes, dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$  e com íons  $\text{F}^-$ , foram 0,15, 0,27 e 0,18, respectivamente, não havendo variação significativa entre baixos e elevados valores de  $\eta$ . Conforme discutido por Da Silva, De Faria e Boodts, (2003), o desvio da idealidade ( $\alpha = 0,50$ ), frequentemente encontrados para eletrodos sólido sob fortes condições de polarização pode ser atribuído à influência da distribuição não uniforme do campo elétrico em superfícies não planares. Valores mais próximos do ideal foram encontrados para eletrodos dopados com íons  $\text{Fe}^{3+}$ .

Os valores encontrados neste estudo estão de acordo com os apresentados por Costa e Da Silva, (2012), onde estudos envolvendo o anodo  $\beta\text{-PbO}_2$  em célula do tipo EPS na condição de “zero-gap” apresentaram resultados semelhantes envolvendo as curvas de Tafel. Em ambos estudos,  $k_{(ap)}^0$  é da ordem de  $10^{-10}$   $\text{cm s}^{-1}$  revelando o elevado grau de irreversibilidade para a RDO sobre este tipo de eletrodo.

Outros autores (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003; HO; HWANG, 1994) também encontraram valores elevados da inclinação de Tafel para a RDO em  $\text{PbO}_2$  em soluções ácidas. Ho e Hwang (1994) encontraram coeficiente de Tafel de 256 mV,  $\alpha_{ap}$  de 0,30 a uma densidade aparente da corrente de troca de  $5,48 \times 10^{-6}$   $\text{A cm}^{-2}$  para anodos a base de  $\text{PbO}_2$  imersos em soluções ácidas.

### 3.3.3.3. Cronopotenciometria

Curvas cronopotenciométricas obtidas para eletrodos de TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub> dopados com íons Fe<sup>3+</sup> e F<sup>-</sup> em distintas concentrações dos respectivos dopantes podem ser visualizadas na Figura 8.

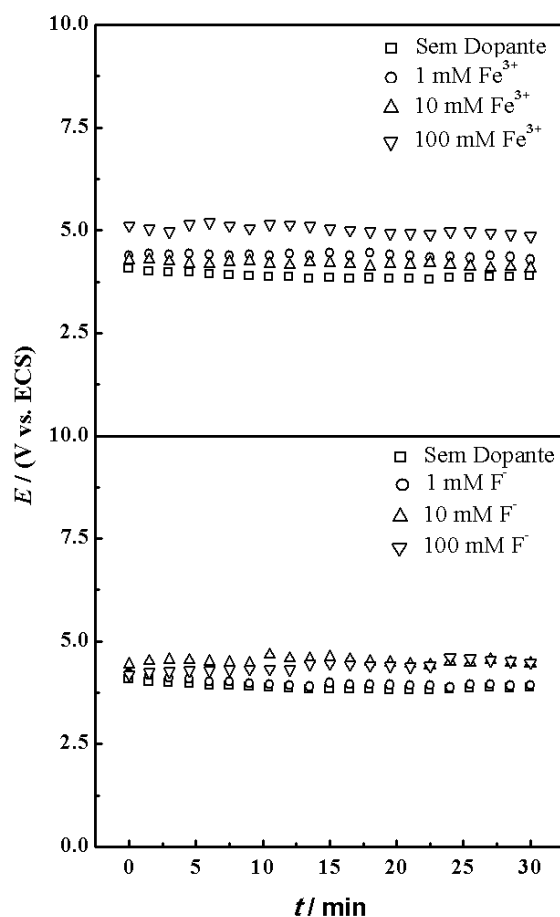


Figura 8. Cronopotenciometria dos eletrodos de TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F a partir de distintas concentrações dos dopantes e dispostos no CEM e imersos em água destilada ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).  $j_{ap} = 250\text{ mA cm}^{-2}$ .

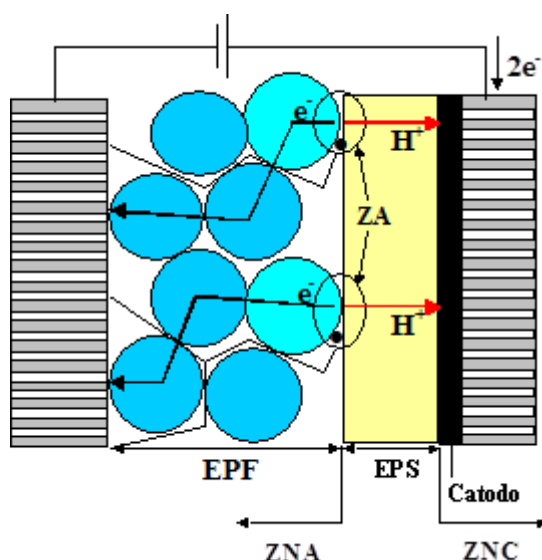
O estudo cronopotenciométrico foi executado para investigar a estabilidade do anodo quando sujeito a intensa evolução de gases, aplicando uma densidade de corrente fixa.

A análise da Figura 8 revela que o sobrepotencial para a RDO/PEO é praticamente constante durante todo o tempo de anodização para todos os eletrodos investigados. Os estudos cronopotenciométricos em elevados valores de densidade de corrente para os eletrodos de dióxido de chumbo contendo íon Fe<sup>3+</sup>, apresentam elevação nos valores do potencial do eletrodo ( $E$ ) em comparação com eletrodo não dopado. Este fato está relacionado com a alteração da atividade eletrolítica global do eletrodo devido a presença do íon Fe<sup>3+</sup> (VELICHENKO et al., 2000). Essa alteração é mais significativa para o eletrodo confeccionado nas condições de Fe<sup>3+</sup> (100 mM).

Também foi verificado que a presença do íon fluoreto resulta no aumento do sobrepotencial para RDO/PEO. O eletrodo contendo 1 mM apresentou  $E$  praticamente idêntico ao eletrodo não dopado. O aumento da concentração dos íons  $F^-$  provoca uma elevação nos valores de  $E$ .

### 3.3.4. Produção eletroquímica de ozônio

Em princípio, no caso de ozonizadores eletroquímicos usando eletrodos planares fazendo uso de eletrólito líquido, toda a superfície do eletrodo está disponível para que ocorra a reação (DA SILVA et al., 2006). No caso específico de reatores do tipo filtro-prensa que usa água pura como eletrólito, com base na abordagem de EPS, os sítios ativos restringem às regiões do eletrodo em contato íntimo com o EPS (DA SILVA et al., 2009). Para um melhor entendimento destes sítios ativos, veja a Figura 9, onde ilustra a região de triplo contato (água/eletrodo/EPS), condição essencial para que ocorra oxidação da água.



**Figura 9.** Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo CEM.

As partículas esféricas do 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), regiões de tríplice-fronteira onde ocorre a descarga da água, com geração de radicais  $HO^\bullet$ , 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 catodo

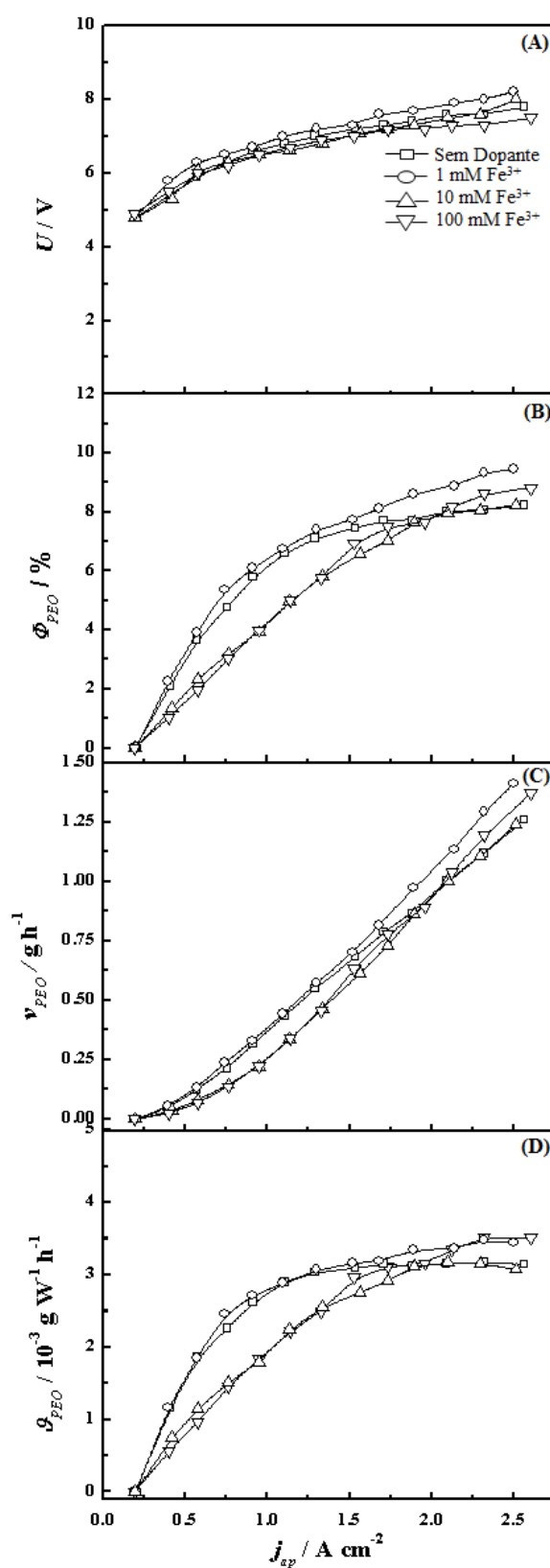
poroso em contato com o coletor de corrente catódico perfurado. As regiões de contato EPS/catodo formam as zonas de nucleação catódicas que possibilitam a redução dos prótons a gás hidrogênio ou na formação da água, caso haja grande teor de oxigênio dissolvido na água.

O fato do anodo ser poroso e tridimensional e os coletores de corrente serem perfurados permite o suprimento de reagentes (água) nas ZNA e também permitem a saída dos produtos gasosos ( $O_2$  e  $O_3$ ), permitindo a substituição da água nos sítios de reação (DA SILVA et al., 2010).

De acordo com Da Silva, De Faria e Boodts (2003) a eficiência de corrente da PEO é função da concentração dos centros ativos responsáveis pela PEO, a qual é dependente da concentração superficial do oxigênio atômico,  $O^{\bullet}_{(ads)}$ , e do seu grau de interação com a molécula de oxigênio adsorvida na superfície do eletrodo,  $O_{2(ads)}$ . Assim, a princípio pode-se propor que os valores da produção eletroquímica de ozônio, aparentemente superiores, dos eletrodos tridimensionais é resultante de uma concentração superior dos centros ativos responsáveis pela PEO em decorrência de um contato mais efetivo das espécies oxigenadas ( $O^{\bullet}_{(ads)}$  e  $O_{2(ads)}$ ) no interior dos poros do eletrodo em decorrência do elevado valor da densidade de corrente real.

O emprego dessa tecnologia tem a vantagem de permitir a dissolução direta de uma elevada concentração de ozônio na água pura, eliminando assim os problemas relacionados ao contato da fase gasosa com a fase aquosa presentes em outras tecnologias (FOLLER; KELSALL, 1993).

A Figura 10 mostra a dependência do potencial do reator (Figura 10A),  $U$ , da eficiência de corrente da PEO (Figura 10B),  $\Phi_{PEO}$ , da velocidade de geração do Ozônio (Figura 10C),  $v_{PEO}$ , e do desempenho global do reator (Figura 10D)  $\mathcal{G}_{PEO}$ , em função da densidade de corrente aplicada,  $j_{ap}$ , e da concentração de íons  $Fe^{3+}$  no banho de eletrodeposição.



Figuras 10. (A) Dependência do potencial do reator,  $U$ , (B) eficiência de corrente da PEO,  $\Phi_{PEO}$ , (C) velocidade de geração do ozônio,  $v_{PEO}$ , e (D) desempenho global do reator,  $\rho_{PEO}$ , com a densidade de corrente aplicada,  $j_{ap}$ , com a concentração de íons  $Fe^{3+}$  no banho de eletrodeposição.  $V = 95\ dm^3\ h^{-1}$ . Condições: Água destilada a  $25\ ^\circ C$ .

A análise da Figura 10A revela que o potencial do reator, em uma ampla densidade de corrente analisada, é dependente da concentração do íon  $\text{Fe}^{3+}$ , comportando-se inversamente proporcional à concentração do metal. Vale a pena mencionar que contrariamente ao caso do potencial do eletrodo ( $E$ ), onde os valores do potencial do anodo são medidos frente a um eletrodo de referência permitindo a correção para a queda ôhmica (KÖTZ; STUCKI, 1987; DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003), tem-se no caso do potencial do reator ( $U$ ) (ver Figura 10A) que o valor do potencial incorpora além dos componentes ôhmicos não compensados localizados entre os eletrodos (exemplo: resistência do EPS, resistência das bolhas aderidas no eletrodo), os sobrepotenciais dos processos catódico (reação de desprendimento de hidrogênio (RDH)) e anódico (RDO + PEO). Devido a este fato, tem-se que a energia elétrica total consumida pelo reator é resultante do somatório dos diversos componentes ôhmicos e não-ôhmicos (cinéticos) envolvidos no processo global.

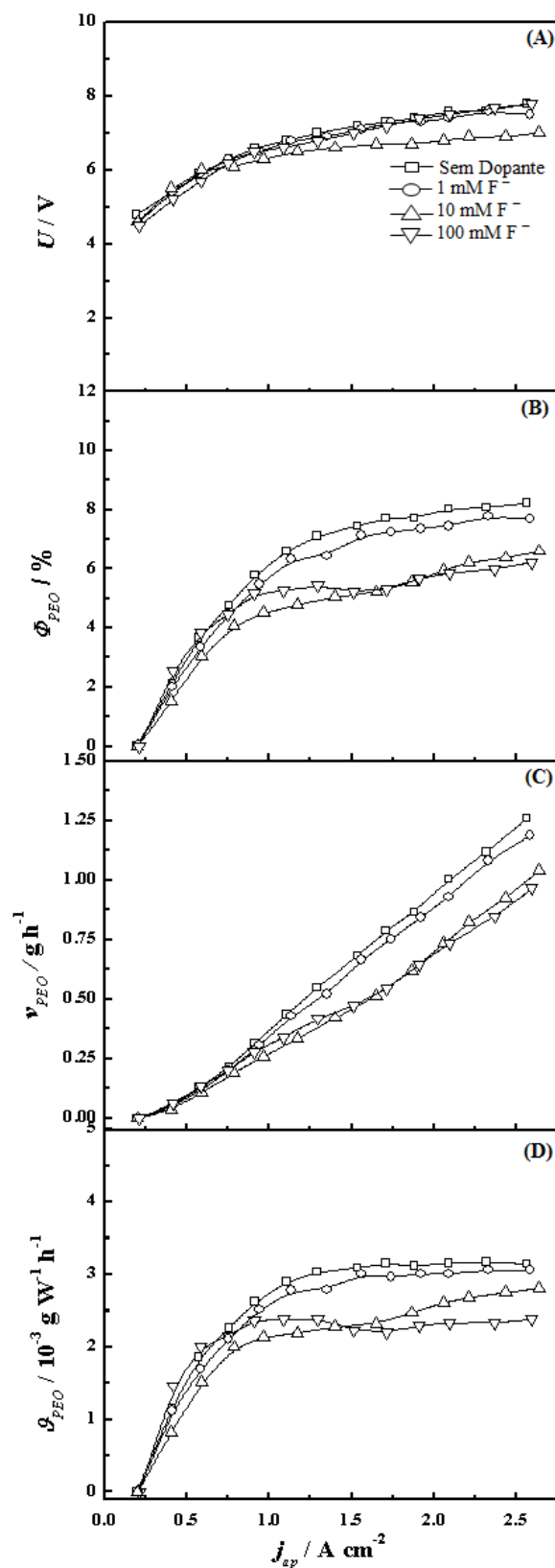
A Figura 10B mostra a dependência da eficiência de corrente da PEO,  $\Phi_{PEO}$ , com a densidade de corrente aparente aplicada para distintas concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  a um fluxo volumétrico de eletrólito de  $95 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Como pode ser observado, os valores de  $\Phi_{PEO}$  diminui com o aumento de íons  $\text{Fe}^{3+}$  no banho de eletrodeposição, apresentando valores próximos para as duas ultimas concentrações analisadas. Para o amplo intervalo de densidade de corrente analisado, o eletrodo confeccionado nas condições de  $1\text{mM Fe}^{3+}$  apresentou resultados mais satisfatórios, chegando a uma diferença  $\sim 2\%$  na eficiência de corrente em determinadas condições experimentais. Para o melhor eletrodo, foram encontrados valores de  $\Phi_{PEO}$  na ordem de  $9,5\%$ , que apresenta uma concordância muito relevante com os dados encontrados na literatura (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003; DA SILVA, et al. 2009; Id., 2010; VELICHENKO et al., 1998; VELICHENKO et al., 2002B; ZHOU et al., 2005; KÖTZ; STUCK, 1987; STUCKI et al., 1987; NISHIKI; KITAORI; NAKAMURO, 2011; FENG et al., 1994). A produção máxima de ozônio está coerente com os valores encontrados por Stucki et al. (1987), onde a densidade de corrente referente a maior produção de ozônio foi de  $1,3 \text{ A cm}^{-2}$ .

Valores apresentados na Figura 10C revelam que a velocidade de produção de ozônio é dependente da concentração do íon  $\text{Fe}^{3+}$  adicionado no banho eletroquímico. Estes resultados estão de acordo com aqueles discutidos anteriormente quando se trata da eficiência de corrente na PEO. Apesar de não ter apresentado uma diferença discrepante, o eletrodo contendo  $1 \text{ mM Fe}^{3+}$  apresentou um maior desempenho na  $v_{PEO}$ .

A Figura 10D mostra a dependência de  $\mathcal{G}_{PEO}$  com  $j_{ap}$  em diferentes concentrações de íons  $Fe^{3+}$ . Conforme foi constatado, o desempenho máximo do reator para a PEO tende a estabilizar em valores de  $j_{ap} > 2,0 \text{ A cm}^{-2}$ , discordando com valores apresentados na literatura (STUCKI et al., 1987, DA SILVA et al., 2010) onde foram usados substrato de titânio e tela de aço ASTM 304 respectivamente. Considerando que a área superficial do tecido de carbono é grande (COSTA; FRANCO; DA SILVA, 2013), a densidade de corrente real pode ser menor, possibilitando um aumento na superfície de contato. Portanto, a dissipação de calor teoricamente é mais favorecida na PEO usando tecido de carbono como substrato, evitando assim, a destruição do ozônio devido o aquecimento (STUCKI et al., 1987).

Uma análise mais crítica do reator baseado nos valores de  $\mathcal{G}_{PEO}$  permite que a demanda da massa de  $O_3$  em função de  $j_{ap}$  e o consumo de energia elétrica associado ao processo possam ser avaliados, possibilitando assim que as condições de operação do reator possam ser otimizadas para uma determinada aplicação (exemplo degradação de fármacos, tratamento de água, etc.).

A Figura 11 mostra a dependência do potencial do reator (Figura 11A),  $U$ , da eficiência de corrente da PEO (Figura 11B),  $\Phi_{PEO}$ , da velocidade de geração do Ozônio (Figura 11C),  $v_{PEO}$ , e do desempenho global do reator (Figura 11D)  $\mathcal{G}_{PEO}$ , em função da densidade de corrente aplicada,  $j_{ap}$ , e da concentração de íons  $F^-$  no banho de eletrodeposição.



Figuras 11. (A) Dependência do potencial do reator,  $U$ , (B) Eficiência de corrente da PEO,  $\Phi_{PEO}$ , (C) Velocidade de geração do ozônio,  $v_{PEO}$ , e (D) desempenho global do reator,  $\mathcal{P}_{PEO}$ , com a densidade de corrente aplicada,  $j_{ap}$ , com a concentração de íons F<sup>-</sup> no banho de eletrodeposição.  $V_E = 95 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ . Condições: Água destilada a 25 °C.



O potencial do reator apresentou pouca dependência em baixas e altas concentrações de íons fluoreto. Já para o eletrodo confeccionado na presença de 10 mM F<sup>-</sup>, o potencial apresentou valores menores que os demais eletrodos apresentados na Figura 11. Resultados semelhantes foram encontrados por Velichenko e Devilliers (2007) onde os eletrodos foram fabricados com 10 mM de íons F<sup>-</sup>.

A Figura 11B mostra que a produção eletroquímica de ozônio é dependente da quantidade de íon fluoreto adicionado ao banho eletroquímico. As concentrações maiores do dopante acarreta na diminuição de  $\Phi_{PEO}$  atingindo uma diferença ~ 3% em determinadas condições experimentais. Porém, quando comparado com o eletrodo confeccionado na ausência de íon fluoreto, percebemos que a  $\Phi_{PEO}$  sofreu desvios menores para  $j_{ap} < 0,75 \text{ A cm}^{-2}$ , já para densidade de corrente maiores, eletrodos confeccionados na ausência de dopante apresenta mais eficiente para a PEO. Os resultados encontrados para os eletrodos dopados com íons fluoreto estão completamente de acordo com os dados encontrados por Velichenko et al. (1998), onde eletrodos dopados com 10 mM de íons F<sup>-</sup>, suportados em Platina, apresentaram uma eficiência de corrente menor que eletrodos não dopados. Segundo Amadelli et al. (1999) a melhor concentração de fluoreto de sódio em solução quando se almeja a produção de ozônio seria de 10 mM, contrariamente ao presente estudo, onde o eletrodo dopado com 1 mM de fluoreto de amônio aparentou melhores resultados para a  $\Phi_{PEO}$ , concordando com as micrografias de MEV e as análise de DRX.

Se compararmos os eletrodos dopados com íons Fe<sup>3+</sup> com os de íons F<sup>-</sup>, Figuras 10B e 11B respectivamente percebe-se que a  $\Phi_{PEO}$  para eletrodos dopados com Fe<sup>3+</sup> apresenta valores mais elevados para  $j_{ap} > 1,00 \text{ A cm}^{-2}$ . Esta diferença pode ser correlacionada unicamente à modificação provocada pela incorporação dos dopantes nos eletrodos de chumbo, pois foi a única variável entre os experimentos. Tal fato pode ter ocorrido devido as modificações nas propriedades catalíticas e mecânicas do PbO<sub>2</sub> devido a incorporação do íon Fe<sup>3+</sup>. Além disso, a presença desse dopante pode aumentar a atividade nas transferências das reações anódicas (VELICHENKO et al., 2000).

A velocidade de geração de ozônio (Figura 11C) e a dependência do desempenho do reator (Figura 11D) é dependente da concentração de íons F<sup>-</sup> adicionado no banho eletroquímico. Para ambos os parâmetros os comportamentos dos eletrodos foram semelhantes, apresentando completa dependência da concentração de íons F<sup>-</sup>. Para baixa densidade de corrente, em  $j_{ap} < 0,75 \text{ A cm}^{-2}$ , percebeu-se que eletrodos dopados com íons F<sup>-</sup> e eletrodos não dopados apresentarão comportamentos semelhantes.

Para os estudos realizados usando TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-Fe e TC/ $\beta$ -PbO<sub>2</sub>-F com distintas concentrações dos respectivos dopantes, encontrou-se valores semelhantes aos discutidos por Stucki et al. (1987) onde a produção máxima de ozônio tende a estabilizar em  $\sim 1,3 \text{ A cm}^{-2}$ . Para o desempenho global do reator, parâmetro avaliativo no custo da PEO, a maioria dos eletrodos apresentarão uma tendência a estabilizar em  $\sim 1,25 \text{ A cm}^{-2}$ , demonstrando inviabilidade de operação em densidades de correntes acima dessa.

Em princípio, pode-se considerar que o potencial apresentou-se um pouco acima da maioria dos trabalhos apresentados na literatura (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001, 2003; COSTA; DA SILVA, 2012; STUCKI et al., 1987; DA SILVA et al. 2010), porém, em nenhum destes trabalhos foram usados eletrólito polimérico sólido igual ao usado neste trabalho, Nafion 324 DuPont, que é um material reforçado apresentando uma maior resistência ôhmica. Recentemente, Nishiki, Kitaori e Nakamuro (2011) publicaram um artigo, visando a produção de ozônio, usando o mesmo tipo de EPS (Nafion 324), que para uma determinada condição do experimento foi necessário um potencial de 16 V para atingir uma corrente de 0,8 A.

O eletrodo dopado com 1 mM Fe<sup>3+</sup> foi submetido a um intenso processo de eletrólise em solução livre de eletrólito líquido, à uma densidade de corrente de  $1 \text{ A cm}^{-2}$  por um período de 7 horas. O mesmo mostrou-se estável com uma produção de ozônio constante de  $0,45 \text{ g h}^{-1}$  durante toda a eletrólise.

### 3.4. CONCLUSÃO

O estudo envolvendo a investigação da influência de dopantes e suas respectivas concentração na produção eletroquímica de ozônio usando como substrato tecido de carbono do tipo sarja, que é um material alternativo, visando à minimização dos custos por não usar material nobre, apresentou resultados considerável. Usando um fluxo volumétrico de água destilada de  $95 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$  a temperatura ambiente (25 °C) conseguimos atingir uma eficiência de corrente da PEO de 9,5% com uma velocidade de geração de ozônio de  $1,40 \text{ g h}^{-1}$  para o eletrodo dopado com 1 mM de íon Fe<sup>3+</sup> no banho eletrolítico.

Também constatamos que para este tipo de substrato, visando a PEO a partir de água destilada, dopar  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> com íon fluoreto no banho eletrolítico se torna inviável, pois quando consideramos o desempenho do reator ( $\sim 0,75 \text{ A cm}^{-2}$ ) a produção eletroquímica de ozônio passa a ser inferior a do eletrodo não dopado. Em contrapartida, o eletrodo dopado com íons

Fe<sup>3+</sup> (1 mM) apresentou resultados promissores indicando uma viabilidade do uso desse eletrodo para aplicação na purificação de água.

### 3.5. REFERÊNCIAS

ABACI S.; PEKMEZ K.; YILDIZ A. The influence of nonstoichiometry on the electroanalytic activity of PbO<sub>2</sub> for oxygen evolution in acidic media. **Electrochem. Comm.** v. 7, n. 4, p. 328, 2005.

ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL, K. Derivation of Scherrer relation using an approach in basic physics course. **J. Nano Saintek.** v. 1, n. 1, p. 28, 2008.

AMADELLI, R. et al. Influence of the electrode history and effects of the electrolyte composition and temperature on O<sub>2</sub> evolution at Beta-PbO<sub>2</sub> anodes in acid media. **J. Electroanal. Chem.** v. 534, p. 1, 2002.

AMADELLI, R. et al. Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead. **Electrochem. Acta.** v. 45, p. 713, 1999.

AMADELLI, R.; VELICHENKO A. B. Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes. **J. Serb. Chem. Soc.** v. 66, p. 835, 2001.

ANDRADE, S. L. et al. On the performance of Fe and Fe-F doped Ti-Pt/PbO<sub>2</sub> electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere.** v. 66, p. 2035, 2007.

AWAD, M. I.; SALEH, M. M. Electrochemical generation of ozone at PbO<sub>2</sub>-loaded platinum screens. **J. Solid State Electrochem.** v. 14, p. 1877, 2010.

BABAK, A. A. et al. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO<sub>2</sub>/SPE and PbO<sub>2</sub>/Ti electrodes in neutral pH media. **Electrochem. Acta.** v. 39, n. 11, p. 1597, 1994.

BERTONCELLO, R. et al. Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite oxides of Pb and Ru on Ti. **J. Electroanal. Chem.** v. 492, n. 1, p. 145, 2000.

BOCKRIS, J. O'M. Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. **J. Chem. Phys.** v. 24, n. 4, p. 817, 1956.

CHEN, B. et al. Effect of the current density on electrodepositing alpha-lead dioxide coating on aluminum substrate. **Acta Metallurgica Sinica**. v. 22, n. 5, p. 373, 2009.

COSTA, F. R.; DA SILVA L. M. Fabrication and characterization of a porous gas-evolving and constituted of lead dioxide microfibrils electroformed on a carbon cloth substrate. **Electrochem. Acta**. v. 70, p. 365 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 microfibrils. **Electrochim. Acta**. v. 90, p. 332, 2013.

DA SILVA, L. M. et al. Advanced technologies based on ozonation for wastewater treatment. **Water Purification**. New York : N. Gestsen and L. Sonderby, 2009.

DA SILVA, L. M. et al. Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **J. Appl. Electrochem**. v. 36, p.523, 2006.

DA SILVA, L. M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **J. Appl. Electrochem**. v. 40, p. 855, 2010.

DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Quim. Nova**. v. 29, n. 2, p. 310, 2006.

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. **Electrochim. Acta**. v. 46, n. 9, p. 1369, 2001.

DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A., BOODTS, J. F. C. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. **Pure Appl. Chem**. v. 73, n. 12, p. 1871, 2001.

DA SILVA, L. M., DE FARIA, L. A., BOODTS, J. F.C. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. **Electrochim. Acta**. v. 48, p. 699, 2003.

DA SILVA, L. M., SANTANA, M. H. P., BOODTS, J. F. C. Review Article - Electrochemistry: Green Chemical Processes and Electrochemical Ozone Production. **Quim. Nova**. v. 26, p. 880, 2003.

DA SILVA, L. A. et al. Boodts Morphological, chemical, and electrochemical properties of Ti/(TiO<sub>2</sub> + IrO<sub>2</sub>) electrodes. **Can. J. Chem.** v. 75, n. 11, p. 1483, 1997.

DEVILLIERS, D. et al. Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide. **J. Electroanal. Chem.** v 573, n. 2, p. 227, 2004.

FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: oxygen evolution from acidic solution. **J. Appl. Electrochem.** v.26, n. 11, p. 1195, 1996.

FENG, J. et al. Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions: evolution of ozone. **J. Electrochem. Soc.** v.141, n. 10, p. 2708, 1994.

FOLLER, P.; TOBIAS, W. Electrolytic process for the production of ozone. **J. Electrochem. Soc.** v 129, p. 506, 1982.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H. Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy carbon anodes and air depolarized. **J. Appl. Electrochem.** v 23, p. 996, 1993.

FRANCO, D. V. et al. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean.** v. 36, n. 1, p.34, 2008.

FROTA, A. B.; SCHIFFER, S. R. **Manual de conforto térmico.** São Paulo: Studio Nobel, v. 1, ed. 7, 2005.

GILEADI, E. **Physical electrochemistry: fundamentals, techniques and applications.** Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

HAN, S. et al. Electro-chemical production of ozone using water electrolysis cell of solid polymer electrolyte (SPE). **Indian Journal of Chemical Technology.** v. 13, p. 156, 2006.

HO, C. N.; HWANG, B. J. Effect of hydrophobicity on the hydrophobic-modified polytetrafluoroethylene/PbO<sub>2</sub> electrode towards oxygen evolution. **J. Electroanal. Chem.** v. 377, p. 177, 1994.

HO, J. C. K. et al. Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O<sub>2</sub> evolution at dimorphic  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. **J. Electroanal. Chem.** v. 366, n. 1, p. 147, 1994.

IZIDINOV, S.; RAKHMATULLINA, E. **Élektrokhimiya**. v. 4, p. 647, 1968.

KÖTZ, E. R.; STUCKI, S. Ozone and oxygen evolution on PbO<sub>2</sub> electrodes in acid solution. **J. Electroanal. Chem.** v. 228, n. 1, p. 407, 1987.

LI, X.; PLETCHER, D.; WALSH, F. C. Electrodeposited lead dioxide coatings. **Chem. Soc. Rev.** v 40, p. 3879, 2011.

MAHALINGAM, T. et al. Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films. **Materials Characterizat.** v. 58, p. 817, 2007.

MOHD, Y.; PLETCHER, D. The influence of deposition conditions and dopant ions on the structure, activity, and stability of lead dioxide anode coatings. **J. Electrochem. Soc.** v. 152, n. 6, p. D97, 2005.

NISHIKI, Y.; KITAORI, N.; NAKAMURO, K. Performances of Small-Sized Generator of Ozone-Dissolved Water Using Boron-Doped Diamond Electrodes. **Ozone Sci Eng.** v. 33, n. 2, p. 114, 2011.

POURBAIX, M. et al. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Houston: NACE international, 1974.

POHL, J.; RICKET, H. **Electrodes of conductive metallic oxides**. Amsterdam: Elsevier, 1981.

SHEN, P.; WEI, X. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide. **Electrochim. Acta.** v. 48, p. 1743, 2003.

SHUB, D. M.; REZNIK, M. F.; SHALAGINOV, V. V. **Elektrokhim.** v. 21, p. 855, 1985.

STUCKI, S. et al. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. **J. Appl. Electrochem.** v. 17, p. 773, 1987.

TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides - Pt. A e B**. Amsterdam: Elsevier, v. 11B, p. 121, 1981.

VELICHENKO, A. B. et al. Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical. **J. Electroanal. Chem.** v. 527, n. 1, p. 56, 2002A.

VELICHENKO, A. B.; DEVILLIERS, D. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide. **J. Fluorine Chem.** v. 128, n. 4, p. 269, 2007.

VELICHENKO, A. B. et al. Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysts. **Electrochem Acta.** v. 45, p. 4341, 2000.

VELICHENKO, A. B. et al. Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO<sub>2</sub> films. **J. Electrochem. Soc.** v. 149, n. 9, p. C445, 2002B.

VELICHENKO, A. B. et al. Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions. **J. Electroanal. Chem.** v. 454, p. 203, 1998.

VETTER, K. J. **Elektrochemische kinetik.** Berlin: Springer-Verlag, 1961.

YEO, I. et al. Electrocatalysis of anodic oxygen transfer reactions: comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide. **J. Electrochem. Soc.** v. 136, n. 5, p. 1395, 1989.

ZHOU, M. et al. Longlife modified lead dioxide anode for organic wastewater treatment: electrochemical characteristics and degradation mechanism. **Environ. Sci. Technol.** v. 36, n. 1, p. 363, 2005.

### Artigo 3.

Estudo da potencialidade da  
ozonização para o tratamento  
da água residuária proveniente  
da produção de biodiesel na  
planta piloto da UFVJM

planta piloto da UFVJM  
da produção de biodiesel na  
da água residuária proveniente  
ozonização para o tratamento  
Estudo da potencialidade da



#### 4. ESTUDO DA POTENCIALIDADE DA OZONIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DA ÁGUA RESIDUÁRIA PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BODIESEL NA PLANTA PILOTO DA UFVJM

##### RESUMO

O tratamento químico oxidativo da água residuária proveniente da produção de biodiesel foi conduzido num reator em coluna de bolhas via reação direta (ozônio molecular), indireta (radical hidroxila) e mista ( $O_3/HO^\bullet$ ) manipulando-se o *pH* do meio reacional. Em todos os casos empregou-se como fonte geradora de ozônio um reator eletroquímico. A caracterização do efluente ozonizado foi efetuada monitorando-se o processo de degradação da matéria orgânica dissolvida via espectrofotometria. A cinética do processo de degradação seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem. Foi verificado que a constante cinética sofre variação com o tempo de ozonização revelando, portanto, uma variação da recalcitrância com o tempo de reação. A demanda de energia requerida no processo de ozonização foi caracterizada por uma energia elétrica por ordem ( $E_{EO}$ ) de  $139 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Ozônio.  $O_3/H_2O_2/UV$ . Água residuária da produção de biodiesel.

#### 4. POTENTIALITIES OF THE OZONATION FOR TREATMENT OF THE RESIDUARY WATER OBTAINED FROM THE BODIESEL PRODUCTION IN THE PILOT OF UFVJM

##### ABSTRACT

The oxidative chemical treatment of the residuary water obtained from the biodiesel production was conducted in a bubble column reactor via direct (molecular ozone), indirect (hydroxyl radical) and mixed ( $O_3/HO^\bullet$ ) reactions by means of manipulating the *pH* of the reaction medium. In all cases it was used as a source of ozone an electrochemical reactor. The characterization of the ozonized effluent was carried out monitoring the degradation of the dissolved organic matter using spectrophotometry. The kinetics of the degradation process followed the pseudo-first order model. It was found that the rate constant changes on the ozonation time thus indicating a variation of the recalcitrance with the reaction time. The

energy demand required in the ozonation process was characterized by an electric energy per order ( $E_{EO}$ ) of  $139 \text{ kW h m}^{-3} \text{ order}^{-1}$ .

**Keywords:** Ozone.  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Residuary water from the biodiesel production.

#### 4.1. INTRODUÇÃO

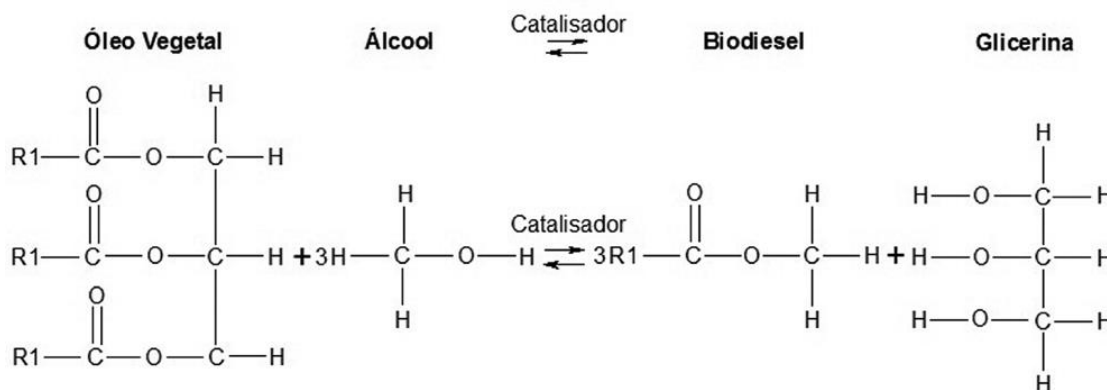
O petróleo é um dos segmentos de maior tradição dentro do processo industrial, porém, a queima dos combustíveis fósseis provoca a contaminação do ar (gases e material particulado) gerando uma série de impactos ambientais como é o caso da chuva ácida e do aquecimento global (DEMIRBAS, 2009).

Na tentativa de amenizar os impactos ambientais causado por combustíveis fósseis, diversas alternativas vêm sendo desenvolvidas, como por exemplo, os biocombustíveis, que se refere a combustíveis líquidos ou gasosos empregados no setor de transporte e que são predominantemente produzidos a partir da biomassa (DEMIRBAS, 2008). Estes biocombustíveis oferecem muitos benefícios, incluindo a redução das emissões de gases que provocam o efeito estufa, uma alta disponibilidade a partir de fontes comuns de biomassa, além de características não poluentes, biodegradáveis e que contribuem para a sustentabilidade (PALOMINO-ROMERO, et al., 2012). Os biocombustíveis são utilizados principalmente em veículos, mas também podem ser usados em motores ou células de combustível para geração de eletricidade (DEMIRBAS, 2008).

Entre os biocombustíveis, há um grande destaque para o biodiesel, combustível alternativo ao óleo diesel, que tem diversas vantagens em comparação com o combustível oriundo do petróleo, além de ser plenamente competitivo na maioria dos aspectos técnicos (JANUAN; ELLIS, 2010): derivação de um recurso renovável nacional, reduzindo assim a dependência do petróleo (fonte finita e esgotável) e aumentando sua preservação; biodegradabilidade; redução da maioria das emissões de gases automotores (com exceção dos óxidos de nitrogênio,  $\text{NO}_x$ ); ponto de fulgor superior, incrementando a segurança de manuseio e armazenagem; excelente lubricidade, fator que possibilita um prolongamento na vida útil dos motores.

Muitos estudos já foram realizados sobre a produção de biodiesel utilizando-se óleos vegetais novos ou provenientes de processos de fritura. Esta matéria prima é basicamente composta de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Alguns dos procedimentos

estudados utilizam catálise enzimática, álcoois supercríticos, metais complexos e reações de transesterificação com catálises ácida e básica (hidróxido de potássio ou de sódio), e diferentes tipos de álcoois (WUST, 2004). A Figura 1 mostra um esquema de reação de transesterificação por catálise (PALOMINO-ROMERO, et al., 2012).



**Figura 1.** reação de transesterificação por catálise

A transesterificação por catálise básica é a mais amplamente usada na produção comercial, provavelmente devido a sua alta taxa de conversão de óleo (triglicerídeos) a biodiesel (ésteres metílicos) em uma reação química simples, de curto tempo, e que apresenta menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos (NETO, et al., 2000).

No processo final da produção do biodiesel este é submetido a um processo de lavagem com água visando a remoção de impurezas (purificação), seguida por filtração e secagem. A etapa de lavagem é repetida de duas a cinco vezes dependendo da quantidade de impurezas no biodiesel, impurezas estas relacionadas aos resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos. Assim, as águas de lavagem obtidas após a etapa de purificação contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, álcoois (metanol ou etanol) e outros contaminantes (WIMMER, 1995).

Nesta etapa, é gerada uma grande quantidade de efluente, de 20 a 120 L por cada 100 L de biodiesel. Em geral, estas águas resultantes do processo de lavagem do biodiesel apresentam-se quimicamente inadequadas para serem lançadas a qualquer corpo hídrico; sendo, do ponto de vista de preservação ambiental, necessária a adoção de técnicas de tratamento para este efluente (PALOMINO-ROMERO, et al., 2012).

Sendo assim, essa etapa de purificação do biodiesel utilizando água merece grande atenção, já que é uma das etapas mais importantes da produção, pois é ela que garante a qualidade do biodiesel produzido (BRITO, et al., 2012).

Adicionalmente, tem-se uma dicotomia visto que água doce de alta qualidade está sendo empregada em grande proporção para a produção de um combustível alternativo. Portanto, o desenvolvimento/aprimoramento de um processo que visa o reuso da água residuária do processo é algo importante do ponto de vista ambiental. Visando o tratamento desta água para amenizar os impactos ambientais da produção do biodiesel várias tecnologias podem ser empregadas.

Várias estratégias baseadas em transformações biológicas estão em curso para converter o glicerol em produtos menos agressivos ao meio ambiente (SUEHARA, et al., 2005). Porém, as águas residuárias provenientes da lavagem do biodiesel são ricas em longas cadeias carbônicas que têm sido relatados como sendo inibidores do processo da digestão anaeróbia (SILES, et al., 2010). Estes efluentes também podem apresentar elevadas concentrações de óleo e sólidos dissolvidos, baixas concentrações de nitrogênio, um *pH* extremo e uma baixa quantidade de nutrientes requeridos para o crescimento microbiano, exceto pelas fontes de carbono (SUEHARA, et al., 2005). Assim, para evitar a eutrofização do efluente tratado, tem-se a necessidade de adicionar fontes de nitrogênio e, ou outros reagentes para obter sucesso no tratamento biológico (SILES, et al., 2010).

Srirangsan, Ongwandee, Chavalparit (2009) pesquisaram a aplicação do processo de eletrocoagulação no tratamento do efluente de uma planta de produção de biodiesel que empregava óleo de fritura e óleo de palma cru como matéria-prima, usando metanol e catálise básica. Os autores testaram cinco combinações de ânodos e cátodos de diversos materiais: Fe–Fe, Fe–C, Al–Al, Al–C e C–C. Condições ótimas para o tratamento do efluente foram alcançadas com a combinação de um ânodo de alumínio e um cátodo de grafite (Al–C), aplicando-se uma densidade de corrente de  $8,32 \text{ mA cm}^{-2}$ , durante 25 min, em *pH* inicial do efluente igual a 6.

O emprego de técnicas que utilizam ozonização tem apresentado resultados bastante promissores para o tratamento de vários tipos de efluente (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004; DA SILVA, et al. 2009). Quando o ozônio entra em contato com o efluente aquoso este pode atuar diretamente como agente oxidante ou proporcionar uma oxidação indireta dos poluentes através das espécies radicalares possuidoras de um elevado poder de oxidação provenientes da sua decomposição (DA SILVA, et al. 2009).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido extensivamente estudado devido ao seu potencial como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias. Estes

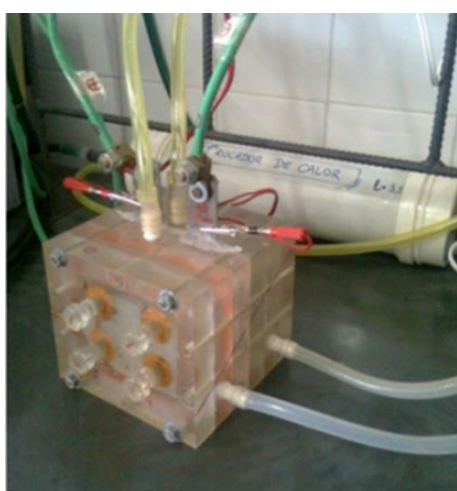
radicais livres podem combinar-se para formar algumas moléculas ativas, as quais são de grande utilidade para o tratamento de água, tais como peróxido de hidrogênio e de ozônio, produtos importantes também do ponto de vista de desinfecção (MATTOS, et al., 2003).

Neste trabalho, procurou-se desenvolver um método para o tratamento da água usada na purificação (lavagem) do biodiesel produzido na planta piloto da UFVJM, utilizando ozônio produzido eletroquimicamente a partir da eletrólise da água pura. Visando uma maior eficiência para degradar este tipo de afluente, também foi aplicada a tecnologia POA onde o principal agente oxidante é o radical hidroxila.

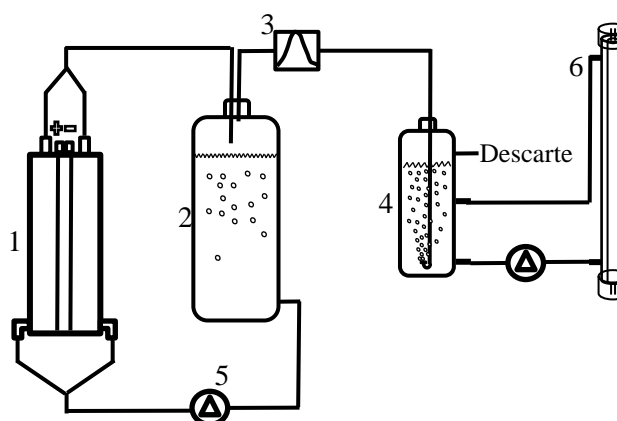
## 4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.1. Produção eletroquímica de ozônio (PEO)

Nos estudos de produção e quantificação do ozônio foi empregada a carcaça do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa do tipo eletrólito polimérico sólido (Nafion<sup>®</sup> 324) descrito por Da Silva et al. (2010), tendo como eletrodo de trabalho o Tecido de Carbono (TC) revestido com dióxido de chumbo dopado com 1 mM de íons  $\text{Fe}^{3+}$  (TC/ $\beta$ - $\text{PbO}_2$ -Fe) com área geométrica de  $\approx 20 \text{ cm}^2$ . A Figura 2A mostra o reator utilizado neste estudo, bem como, o esquema ilustrando o conjunto experimental utilizado no processo de degradação (Figura 2B).



(A)



(B)

Figura 2. Produção eletroquímica de ozônio e degradação de efluente: (A) Reator filtro-prensa e (B) Conjunto experimental utilizado no processo de degradação: 1 reator eletroquímico; 2 frasco separador de gás; 3 quantificação de  $\text{O}_3$ ; 4 ozonização do efluente; 5 bomba eletrobomba; 6 lâmpada de mercúrio de baixa pressão.

O reator foi operado no modo galvanostático empregando-se uma fonte de corrente/potencial pulsante da AMZ (100 A/12 V), aplicando uma densidade de corrente de  $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ . A produção de ozônio foi determinada registrando-se valores da absorvância do  $\text{O}_3$  proveniente do frasco separador de gases (Figura 2B, 2), em 254 nm (cubeta de fluxo, de quartzo).

As medidas de absorvância da mistura gasosa contendo  $\text{O}_3$  foram realizadas por intermédio de um espectrofotômetro da AnalytikJena (modelo SPECORD 210) interfaciado a um computador Pentium® e gerenciado pelo software WinASPECT (versão 2.3.1.0).

Para o cálculo da eficiência de corrente ( $\Phi_{PEO}$ ) foi utilizada a Equação (1) (DA SILVA et al., 2010):

$$\Phi_{PEO} (u.a.) = 191,4 \left( \frac{Abs \dot{V}}{i_t} \right) \quad (1)$$

onde  $Abs$  é a absorvância da mistura gasosa lida em  $\lambda = 254 \text{ nm}$  e  $\dot{V}$  é o fluxo volumétrico total dos gases (em  $\text{L s}^{-1}$ ). Foi utilizado o  $\text{N}_2$  ultrapuro para obter o branco nas medidas da absorvância.

O desempenho do reator ( $\mathcal{G}_{PEO}$ ) foi calculado a partir da Equação (2) (DA SILVA et al., 2010):

$$\mathcal{G}_{PEO} (gW^{-1} h^{-1}) = \frac{0,2985(\Phi_{PEO})}{U} \quad (2)$$

onde  $U$  é o potencial da célula eletroquímica.

#### 4.2.2. Preparo da água residuária proveniente da lavagem do biodiesel

As amostras da água de lavagem do biodiesel são provenientes de uma planta piloto para a produção de biodiesel da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. O biodiesel foi obtido a partir do óleo de soja usado em fritura, tendo o hidróxido de potássio como catalisador e metanol como agente transesterificante. O biodiesel produzido foi considerado de alta pureza e os resíduos gerados ausentes de ácidos graxos remanescentes.

Para o processo de tratamento da água residuária, foram usados 1,5 L do resíduo inserido num reator em coluna de bolhas (Figura 2B, 4). A fim de avaliar quais são as

melhores condições para a ozonização, foram estudados três *pH*s distintos (~2, ~5,5 e ~10), acidificado com HCl ou alcalinizado com NaOH. A cada 10 min alíquotas de 10 mL foram retiradas para avaliar o processo de degradação. Esse procedimento foi repetido por um tempo ininterrupto de uma hora. No final de cada experimento, foram medidas as absorvâncias empregando-se um espectrofotômetro da AnalytikJena (modelo SPECORD 210). Neste caso a água residuária ozonizada foi recirculada através de um reator fotoquímico anular com área de anel circular transversal de 3,72 cm<sup>2</sup> na presença de peróxido de hidrogênio [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> = 400 ppm (Figura 2B, 6).

### 4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

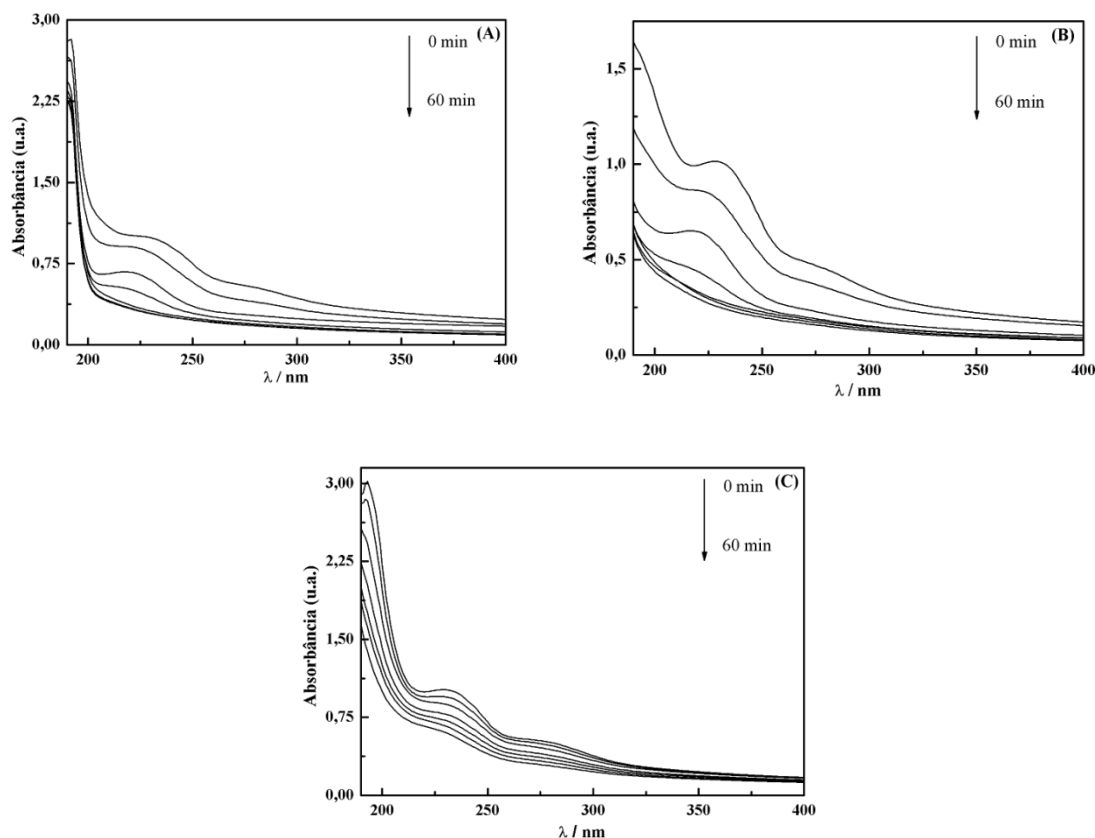
Durante todos os experimentos, a quantidade de ozônio borbulhada no frasco reacional foi constante ( $v = 0,45 \text{ g h}^{-1}$ ).

As amostras de águas residuárias apresentaram uma baixa turbidez (transparente), com total ausência de particulado ou qualquer outro material em suspensão e *pH* ~ 5,5.

A degradação do efluente está diretamente associada com a oxidação do glicerol, que pode levar à formação de ácidos orgânicos em *pH* fortemente alcalino, devido aos radicais •OH fortemente oxidantes e, ou a mineralização parcial (JARUWAT; KONGJAO; HUNSOM, 2010).

O ozônio molecular pode reagir diretamente com a matéria orgânica dissolvida através de ataque eletrofílico na parte da molécula com maior densidade eletrônica, nos centros nucleofílicos ou nas duplas ligações. Normalmente, em condições ácidas (*pH* < 4) o caminho direto é o principal mecanismo enquanto que, em valores elevados de *pH* ( $\geq 10$ ), o caminho radicalar é o mecanismo principal. Em *pH*  $\cong 7$  ambos os caminhos, direto e indireto, podem ser importantes (STAEHELIN; HOIGNÉ, 1985). No entanto, dependendo do tipo do composto orgânico presente mesmo em *pH* = 2 a oxidação via processo radicalar pode ocorrer (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2008), ou seja, ambos caminhos devem sempre ser considerados no desenvolvimento de um processo de tratamento de efluentes.

A evolução dos espectros de absorção obtidos para o resíduo gerado na lavagem do biodiesel em função do *pH* aplicando-se uma concentração de ozônio constante durante o período de 60 min pode ser observada na Figura 3.



**Figura 3. Evolução dos espectros de absorção obtidos para o processo de tratamento da água residuária proveniente da lavagem do biodiesel em função do pH, que foi de 2,0, 5,5 e 10,0 apresentados nos espectros A, B e C, respectivamente.  $V_T = 1,5 \text{ dm}^3$ ;  $\mathfrak{O}_{PEO} = 3,15 \times 10^{-3} \text{ gW}^{-1}\text{h}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;**

Como pode ser observado na Figura 3, ao adicionar ácido ou base nas amostras de água residuária ocorre um aumento significativo da absorbância ( $\sim 193 \text{ nm}$ ). Tal fato pode estar relacionado à formação de ácidos orgânicos decorrente da mudança do pH das amostras (JARUWAT; KONGJAO; HUNSOM, 2010).

De acordo com a Figura 3 (A e B), o processo de ozonização resulta numa acentuada degradação do resíduo gerado na lavagem do biodiesel propiciando uma elevada remoção da absorbância na região UV. Para o experimento onde foi aplicado o processo de degradação direta (ozônio molecular) em pH 2 (Figura 3A), em 40 min de ozonização o processo já havia estagnado (227 nm), com pequeno decaimento da absorbância na região onde houve aumento devido adição de ácido.

Para os estudos onde não houve alteração inicial do pH (Figura 3B), o decaimento da absorbância na região UV (227 nm) foi mais acentuado, com estagnação após os 40 min de experimento, mantendo valores inferiores aos observados na condição anterior. Uma possível causa para este resultado seria a ausência de subprodutos gerados devido alterações no pH.

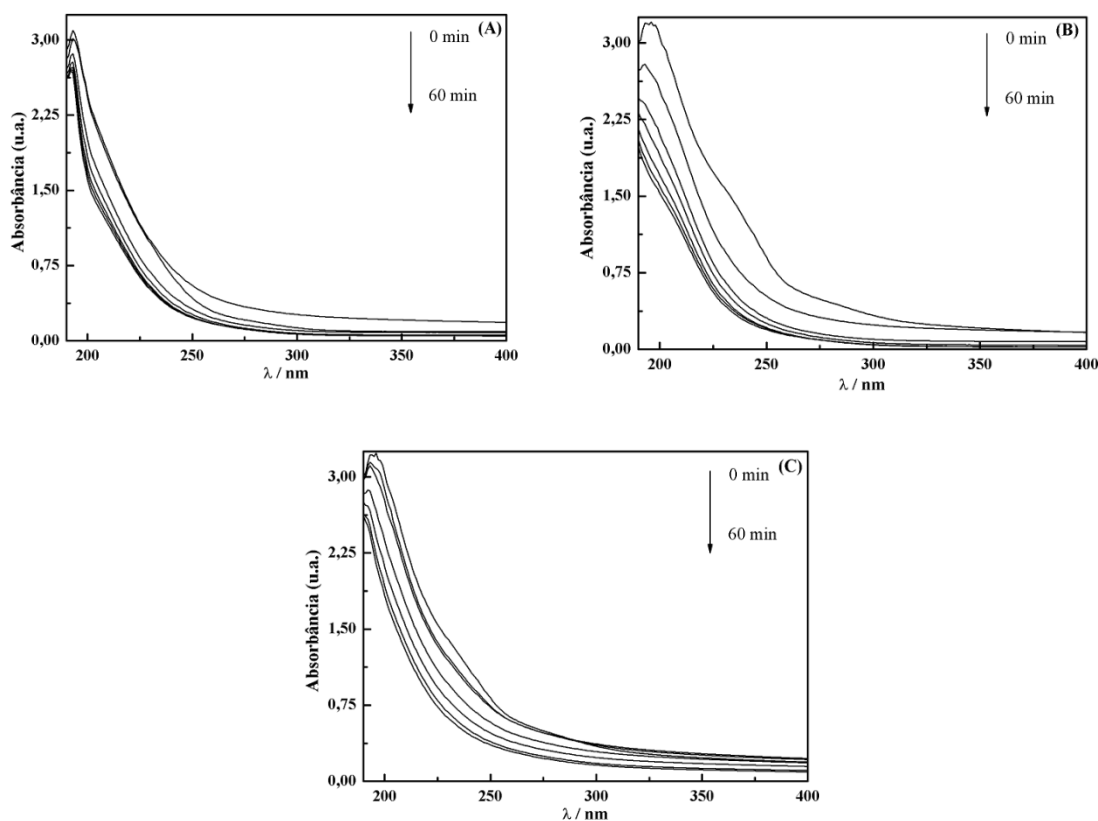


Quando se analisa a Figura 3C, onde houve preferencialmente processo de ozonização indireta ( $pH$  10), percebe-se que houve decaimento em ambas as bandas (193 e 227 nm), porém, a diminuição não foi tão significativa (ALMEIDA; ASSALIN; ROSA, 2004). Esse fato pode estar relacionado com a competitividade para degradar os compostos que absorvem radiação em 193 e 227 nm, já que nos estudos onde o  $pH$  5,5 a banda 193 nm é significativamente inferior.

É importante salientar que a reação direta com  $pH$  próximo do neutro é favorecida, não sendo necessário, neste caso, ajuste do  $pH$  do efluente, já que seu  $pH$  original é aproximadamente 5,5.

Na tentativa de aumentar a eficiência do tratamento do efluente estudado, foi adicionado peróxido de hidrogênio ao meio reacional com o uso de radiação UV visando aumentar a geração de  $HO^\bullet$  (SHU; HUANG; CHANG, 1994).

A evolução dos espectros de absorção obtidos para o resíduo gerado na lavagem do biodiesel em função do  $pH$ , aplicando-se o POA  $O_3/H_2O_2/UV$  ( $[O_3] = 0,45 \text{ g h}^{-1}$  e  $[H_2O_2] = 400 \text{ ppm}$ ) durante o período de 60 min pode ser observada na Figura 4.



**Figura 4.** Evolução dos espectros de absorção obtidos para o processo de tratamento utilizando POA na água residuária proveniente da lavagem do biodiesel em função do pH, que foi de 2,0, 5,5 e 10,0 apresentados nos espectros A, B e C, respectivamente.  $V_T = 1,5 \text{ dm}^3$ ;  $[O_3] = 0,45 \text{ g h}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 400 \text{ ppm}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Comparando-se as Figuras 3B com 4B onde estão representados os espectros de degradação do efluente via ozônio e POA, respectivamente, percebe-se que houve um aumento na intensidade das principais bandas de absorção. Outros autores encontraram resultados semelhantes e atribuíram esse aumento ao peróxido de hidrogênio (BRITO, et al., 2012; DALL'AGNOL, et al., 2010). Este fato ocorre porque o resíduo gerado na produção do biodiesel apresenta absorção molecular na região UV (200 – 300 nm) (BRITO, et al., 2012) e que, coincidentemente, o peróxido de hidrogênio também apresenta absorção molecular na mesma região (EL-DEIN; LIBRA; WIESMANN, 2003). Portanto, houve um acoplamento de bandas, o que provocou um aumento de 100% nos valores de absorbância.

De acordo com a Figura 4, a utilização do POA (a combinação simultânea  $O_3/H_2O_2/UV$ ) em função do pH permite as seguintes observações: (i) ocorre uma redução de intensidade nas bandas de máxima absorção com o aumento no tempo de tratamento; (ii) o perfil do espectro de absorção não muda significativamente à medida que aumenta o tempo de

tratamento; (iii) o *pH* afeta significativamente o espectro de absorção das amostras residuárias provenientes da lavagem do biodiesel na região de  $\lambda_{\max}$ .

Para o experimento conduzido em *pH* ácido (Figura 4A), o processo de degradação foi bem menos acentuado em comparação com as outras condições, indicando uma inviabilidade para trabalhar nestas condições.

Para os estudos onde a amostra não sofreu alteração inicial do *pH* (Figura 4B), o decaimento da absorbância na região de  $\lambda_{\max}$  foi mais acentuado, com estagnação após 50 min de experimento. Uma possível causa para esse resultado, seria o fato de nestas condições de *pH* tenha ocorrido degradação via ozonização direta paralelo ao processo de degradação indireta, com a produção de radicais hidroxila. Outro fato que também pode ter contribuído é a não modificação da estrutura do efluente provocado por alterações do *pH*.

Para os experimentos conduzidos onde a probabilidade de produção de radicais hidroxilas é máxima, espera-se que haja uma maior degradação do efluente em estudos, pois o potencial de oxidação do  $\text{OH}^\bullet$  é maior que a maioria dos demais oxidantes (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004). No entanto, quando analisamos a Figura 4C, onde a principal fonte de degradação seria a via indireta, pois nestas condições (*pH* 10) a produção de radicais hidroxila é mais favorecida, o processo de redução de intensidade nas bandas de máxima absorção com o tempo de tratamento não foi tão significativo. Tal fato pode estar relacionado com a discussão apresentada na Figura 3, pois com a alteração do *pH* provocaria a formação de ácidos orgânicos.

Estudos analíticos mais aprofundados empregando-se as técnicas de FTIR e GC-MS devem ser realizados em estudos futuros para que este tipo de comportamento seja elucidado sem grandes especulações.

#### **4.3.1. Cinética de degradação do resíduo proveniente da produção do biodiesel**

Experimentalmente, a condição de pseudo-primeira ordem pode ser obtida através da adição de uma concentração constante do ozônio ao meio reacional (semi-batelada). A cinética da reação de ozonização do efluente que está sendo degradado pode ser determinada em condições de saturação da concentração do ozônio (FRANCO, 2005). Neste caso, o processo de transferência de massa do  $\text{O}_3$  da fase gasosa para a fase líquida pode ser desconsiderado já que nestas condições a velocidade de consumo do  $\text{O}_3$  dissolvido é controlada somente pela velocidade da reação química localizada na zona reacional. Assim,

dependendo do  $pH$ , a oxidação do efluente é devido a oxidação pelas espécies  $O_3$  e  $HO^\bullet$ . Portanto, a velocidade de degradação do efluente em estudo pode ser descrito pela seguinte expressão cinética (FRANCO, 2005).

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3} [C][O_3] + k_{OH} [C][HO^\bullet] \quad (3)$$

onde  $[C]$  é a concentração do poluente a ser degradado,  $[O_3]$  e  $[HO^\bullet]$  são as concentrações do ozônio e do radical hidroxila, e  $k_{O_3}$  e  $k_{OH}$  são as respectivas constantes cinéticas de segunda ordem.

Em condições de pseudo-primeira ordem, ou seja, onde as concentrações do  $O_3$  e do  $HO^\bullet$  são constantes em função do tempo, a Equação (3) se reduz a seguinte expressão cinética:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{obs} [C] \quad (4)$$

onde  $k_{obs} = k_{(O_3)} [O_3] + k_{(OH)} [HO^\bullet]$  é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

De acordo com a Equação (4),  $k_{obs}$  é proporcional às concentrações do  $O_3$  e do  $HO^\bullet$ . Isto permite concluir que complicações cinéticas podem ocorrer devido a competição entre os processos de oxidação direta (ozônio molecular) e indireta (radical hidroxila), em virtude de variações do  $pH$  da solução, da concentração do efluente e da concentração de  $O_3$ .

Considerando-se que num dado intervalo de reação,  $k_{obs}$  é independente do tempo de reação tem-se (FRANCO, 2005):

$$\int_{C_0}^C \frac{d[C]}{[C]} = -k_{obs} \int_0^t dt \quad (5)$$

Resolvendo-se a Equação (5) com respeito as variáveis  $C$  e  $t$  obtém-se a seguinte expressão:

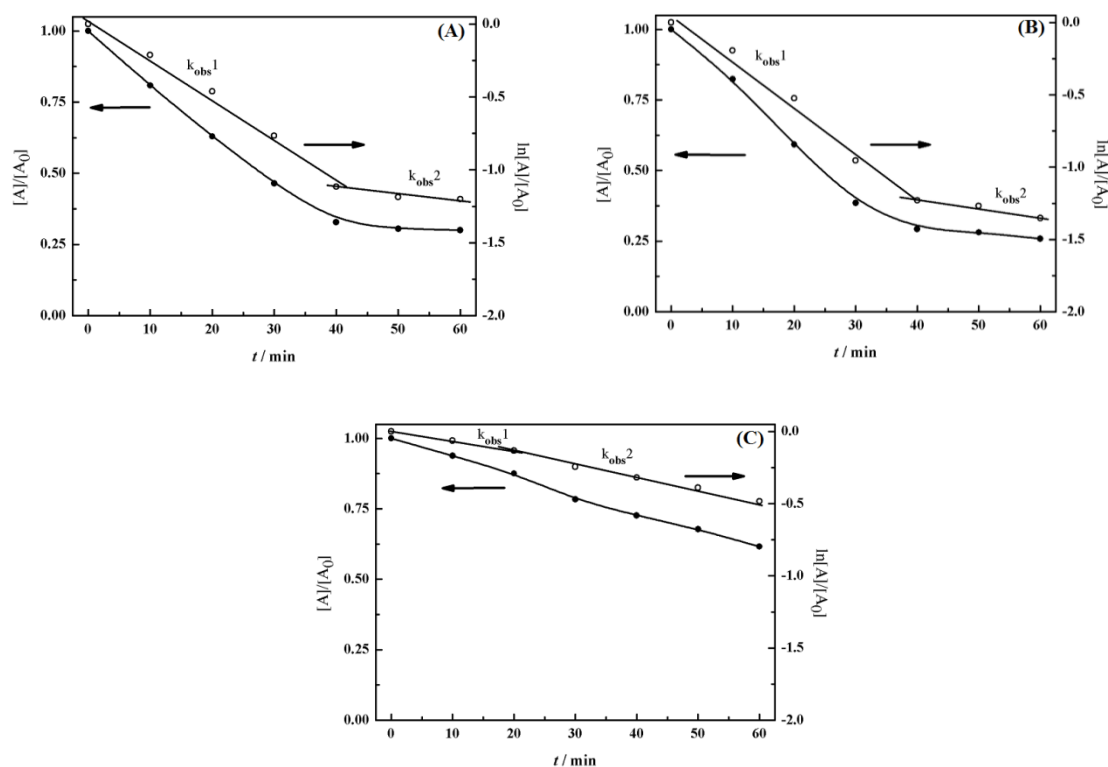
$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -k_{obs}t \quad (6)$$

Considerando-se que  $[C]$  seja descrito pela absorvância o modelo de pseudo-primeira ordem pode ser verificado experimentalmente de acordo com a seguinte relação linear:

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{obs}t \quad (7)$$

onde  $A_0$  e  $A$  são as absorvâncias nos instantes  $t = 0$  e  $t$ , respectivamente;  $k_{obs}$  é a constante da velocidade de degradação de pseudo-primeira ordem e  $t$  é o tempo de ozonização da amostra.

A Figura 5 mostra gráficos representativos do estudo cinético de degradação e os dados experimentais tratados segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os dados experimentais de  $\ln(A/A_0)$  vs.  $t$  apresentam uma excelente linearidade em todo o domínio de tempo investigado. Também é possível observar que o valor de  $k_{obs}$  é dependente do tempo de ozonização. A análise do modelo de pseudo-primeira ordem descrito teoricamente pelas Equações (3) e (4) sugere que este comportamento pode ser causado por fatores como: (i) mudança da natureza química da zona reacional implícita na constante cinética da reação e (ii) variação do  $pH$  do meio reacional que afeta a competição entre as distintas constantes aparentes da reação.

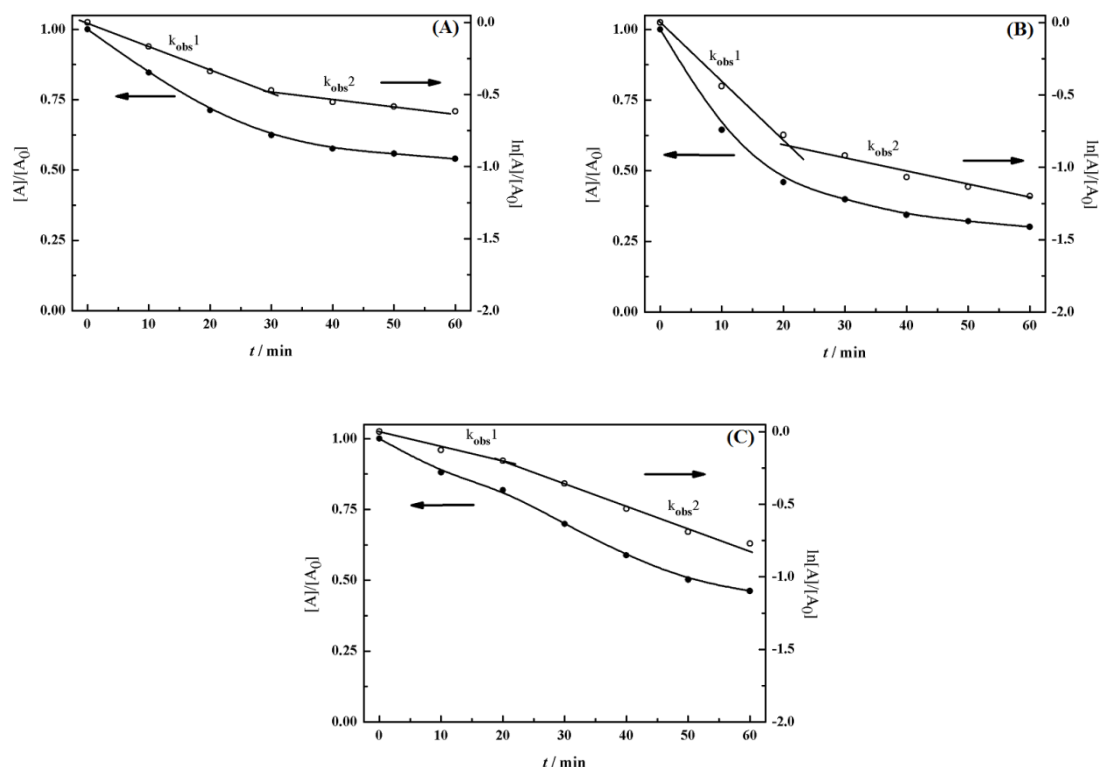


**Figura 5: Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem referente ao processo de tratamento em função do pH, que foi de 2,0, 5,5 e 10,0 apresentados nos espectros A, B e C, respectivamente.  $V_T = 1,5 \text{ dm}^3$ ;  $[\text{O}_3] = 0,45 \text{ g h}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 227 \text{ nm}$ .**

A ocorrência de mais de uma inclinação no perfil cinético de pseudo-primeira ordem indica que a oxidação dos grupos orgânicos é complexa, pois além depender do tempo de ozonização, depende da natureza dos subprodutos provenientes da alteração do pH.

A eficiência do tratamento de efluentes com ozônio pode ser melhorada pela adição de peróxido de hidrogênio ao meio reacional e, ou pelo uso de radiação UV (FRANCO, 2005; SZPYRKOWICZ; JUZZOLINO; KAUL, 2001; KOSAKA, et al., 2001). A melhoria da eficiência do processo pela adição de peróxido de hidrogênio e, ou pelo uso de UV é atribuída a uma maior produção do radical hidroxila.

A Figura 6 mostra gráficos representativos do estudo cinético de degradação via radical hidroxila oriundos da combinação concomitante de ozônio/peróxido de hidrogênio/luz UV com os dados experimentais tratados segundo segue o modelo cinético de pseudo-primeira ordem



**Figura 6:** Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para o processo de tratamento utilizando POA em função do pH, que foi de 2,0, 5,5 e 10,0 apresentados nos espectros A, B e C, respectivamente.  $V_T = 1,5 \text{ dm}^3$ ;  $[\text{O}_3] = 0,45 \text{ g h}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 227 \text{ nm}$ .

O comportamento dos dados apresentados nas Figuras 5 e 6 sugere que a cinética de degradação na maioria dos casos investigados é dependente do tempo de ozonização e das condições que os experimentos foram conduzidos, fornecendo indícios que há fragmentação das diferentes substâncias presentes no resíduo gerado no processo de produção do biodiesel.

Os valores de  $k_{obs1}$  e  $k_{obs2}$  para o processo de degradação em função do pH e das condições experimentais que o efluente foi submetido são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores de  $k_{obs1}$  e  $k_{obs2}$  para o processo de degradação em função do pH e da condição experimental que o resíduo foi submetido.

Experimento	pH					
	2,0		5,5		10,0	
	$k_{obs1} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs2} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs1} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs2} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs1} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs2} / \text{min}^{-1}$
$\text{O}_3$	0,028	0,004	0,032	0,006	0,007	0,008
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	0,016	0,005	0,039	0,009	0,010	0,015

Os resultados da Tabela 1 mostram que para os experimentos conduzidos em pH 2,0, o processo de degradação diminui com o tempo de ozonização ( $k_{obs1} > k_{obs2}$ ). Também é

possível observar que o processo de degradação é mais acentuado no experimento conduzido via degradação direta ( $O_3$ ). Já nas condições onde não houve alteração de  $pH$ , a degradação via produção de radicais hidroxilas foi um pouco mais significativa. Porém, a degradação tende a diminuir com o tempo de reação.

Para a condição de  $pH$  10,0, o processo de degradação tende a aumentar com o tempo de ozonização ( $k_{obs1} < k_{obs2}$ ). Este aumento na degradação é bem mais acentuado para o processo de ozonização conduzido na presença de peróxido/luz ultravioleta

#### 4.3.2. Análise do consumo de energia para a degradação baseado no parâmetro Energia Elétrica por Ordem

De acordo com o relato técnico apresentado pela IUPAC em 2001 (BOLTON, et al., 2001), as figuras de mérito para o desenvolvimento técnico e aplicação de tecnologias de oxidação avançada é recomendado com base no consumo de energia elétrica em dois regimes cinéticos: ordem zero e primeira ordem.

Embora a remoção de poluentes orgânicos através de processo de oxidação avançada possa ser complexa, a cinética total 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 ordem em relação ao contaminante orgânico.

Para o caso específico onde a degradação de poluentes segue um modelo de pseudo-primeira ordem, a quantidade de energia elétrica 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 energia elétrica por ordem ( $E_{EO}$ ), expressa em  $W\ h\ m^{-3}\ ordem^{-1}$ , pode ser calculada para uma operação em batelada através da seguinte relação (BOLTON, et al., 2001):

$$E_{EO} = \frac{Pt}{V \log(C_i / C_f)} \quad (8)$$

onde  $P$  é a potência (W) dissipada pelo reator fotoquímico e, ou eletroquímico e  $V$  é o volume de solução tratada ( $m^3$ ), enquanto  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações inicial e final do poluente respectivamente.



Considerando-se a expressão cinética de pseudo-primeira ordem, apresentada na Equação 7, a  $E_{EO}$  pode ser calculada mediante a seguinte expressão:

$$E_{EO} = \frac{2,303P}{k_{obs}V} \quad (9)$$

onde  $k_{obs}$  ( $h^{-1}$ ) é a constante cinética média de pseudo-primeira ordem.

A Tabela 2 apresenta os valores de  $E_{EO}$  obtidos para o processo de degradação do efluente proveniente da produção do biodiesel referente a  $1,5 \times 10^{-3} m^3$  da água residuária.

**Tabela 2. Valores de  $E_{EO}$  para o processo de degradação em função do pH e da condição experimental a que o resíduo foi submetido.**

pH	$E_{EO} / kW h m^{-3} ordem^{-1}$	
	O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
2,0	159	381
5,5	139	156
10,0	557	406

Com base nos dados apresentados na Tabela 2, verifica-se que o consumo de energia elétrica por ordem para o processo de degradação do resíduo gerado na produção do biodiesel é completamente dependente do pH e da condição pelo qual o experimento foi conduzido, apresentando valores de  $E_{EO}$  no intervalo de 139 – 557  $kW h m^{-3} ordem^{-1}$ .

De acordo com os dados apresentados acima, o processo de degradação do resíduo gerado na produção de biodiesel é inviável usando a combinação de ozônio/peróxido de hidrogênio/luz ultra violeta, comparado com o tratamento usando apenas ozônio. No entanto, estudos mais aprofundados devem ser realizados, pois em determinadas condições (por exemplo, se estiver em grande excesso), o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode agir como um capturador do radical hidroxila, como mostram as seguintes reações (KOSAKA, et al., 2001):



onde  $HO_2^*$  é o radical hidroperoxila. Este radical tem poder de oxidação menor do que o radical hidroxila afetando negativamente a eficiência global do sistema. Assim, para a aplicação dessa técnica, é recomendado que o  $H_2O_2$  seja injetado no sistema em pequenas quantidades (denominado multi-estágios) evitando dessa forma uma concentração excessiva do peróxido de hidrogênio (KOSAKA, et al., 2001).

Contudo, o uso de ozônio para a degradação do resíduo gerado na produção de biodiesel mostrou-se bastante promissor, pois o valor de  $E_{EO} = 139 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  é razoável, quando comparado aos valores encontrados por alguns autores é verificado valores no intervalo de  $0,4 - 350 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$  (BEHNAJADAY, et al., 2009; DANESHVAR; ALEBOYEH; KHATAEE, 2005).

Apesar dos valores apresentados da energia elétrica por ordem referir-se à produção total de ozônio, nem todo  $O_3$  produzido foi consumido no processo de tratamento do efluente. Portanto, necessita-se aperfeiçoar o processo de transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida no reator em coluna de bolhas com a finalidade de consumir todo o ozônio produzido eletroquimicamente, aumentando assim a eficiência de degradação e a redução dos custos com energia elétrica.

#### 4.4. CONCLUSÃO

O estudo da degradação do resíduo gerado na produção do biodiesel conduzido em diferentes condições experimentais (processos direto, indireto e misto) foi descrito por uma cinética de pseudo-primeira ordem. Além disso, foi detectado na maioria dos casos uma dependência da cinética de degradação com o tempo de ozonização, comportamento este caracterizado pela presença de dois coeficientes angulares na curva cinética.

A degradação do efluente empregando-se o ozônio como agente oxidante primário, indica que essa tecnologia é bastante promissora, apresentado valores de  $E_{EO} = 139 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ . Esses custos podem ser reduzidos otimizando-se as condições de transferência de massa no reator em coluna de bolhas e usar a tecnologia de ozonização como coadjuvante ao processo biológico para o tratamento de efluentes da indústria de biodiesel.

O POA  $H_2O_2/O_3/UV$  mostrou-se eficiente para o processo de degradação, com resultados similares com os do efluente via ozonização.

#### 4.5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quim. Nova.** v. 27, n. 5, p. 818, 2004.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere.** v. 55, p. 35, 2004.

BEHNAJADAY et al. Evaluation of electrical energy per order (EEO) with kinetic modeling on the removal of Malachite Green by US/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Desalination.** v. 249, p. 99, 2009.

BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure Appl. Chem.** v. 73, n. 4, p. 627, 2001.

BRITO J. F. et al. Tratamento da água de purificação do biodiesel utilizando eletrofoculação. **Quim. Nova.** v. 35, n. 4, p. 728, 2012.

DA SILVA, L. M. et al. **Advanced technologies basead on ozonation for waster treament. Water Pufification.** New York: N. Gestsen & L. Sonderby, 2009.

DA SILVA, L. M. et al. Characterization of an electrochemical resctor for the ozone production in electrolyte-free water. **J. Appl. Electrochem.** v. 40, p. 855, 2010.

DALL'AGNOL, R. et al. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados para remediação de efluentes do processo de produção de biodiesel. **Tecnopar.** Curitiba/PR: s.n., 2010.

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

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistie fuel alternative for diesel engines.** Girona: springer-verlag london limited, 2008.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management.** v. 50, p. 14, 2009.

EL-DEIN, A. M.; LIBRA, J. A.; WIESMANN, U. Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. **Chemosphere**. v. 52, n. 6, p. 1069, 2003.

FRANCO, Débora Vilela. **Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com o ozônio gerado eletroquimicamente**. Uberlândia:UFU, 2005, Dissertação (Mestrado) – Programa de pós graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A. E SAUPE A. **Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application**. Weinheim - Germany: Wiley-Vch, 2008.

JANUAN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renew. Sust. Energ. Rev.** v. 14, p. 1312, 2010.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. **Ener Conver Mang.** v. 51, p. 531, 2010.

KOSAKA, K. et al. Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products. **Wat. Res.** v. 35, n. 15, p. 3587, 2001.

MATTOS, I. L. et al. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Quim. Nova.** v. 26, n. 3, p. 373, 2003.

NETO, P. R. C. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diésel da transestificação de óleo de soja usado em frituras. **Quim. Nova.** v. 23, n. 4, p. 531, 2000.

PALOMINO-ROMERO, J. et al. Tratamento dos efluentes gerados na produção de biodiesel. **Quim. Nova.** v. 35, n. 2, p. 367, 2012.

SHU, H.; HUANG, C.; CHANG, M. Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: A case study of acid red 1 and acid yellow 23. **Chemosphere.** v. 29, n. 12, p. 2597, 1994.

SILES, J. A. et al. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. **Bioresour. Technol.** v. 101, p. 6315, 2010.

SRIRANGSAN, A.; ONGWANDEE, M.; CHAVALPARIT, O. Treatment of biodiesel wastewater by electrocoagulation process. **Environ. Asia**. v. 2, n. 1, p. 15, 2009.

STAEHELIN, S.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environ. Sci. Technol.** v. 19, p. 1209, 1985.

SUEHARA, K. et al. Biological treatment of wastewater discharged from biodiesel fuel production plant with alkali-catalyzed transesterification. **J. Biosci. Bioeng.** v. 100, n. 4, p. 437, 2005.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S.N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent. **Wat. Res.** v. 39, n. 9, p. 2129, 2001.

WIMMER, T. Process for the production of fatty acid esters of lower alcohols **Patente: 5,399,731**. US Pat., 21 de March de 1995.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. Blumenau: Universidade Regional de Blumenau - FURB, 2004.

**Conclusões finais e  
perspectivas**

perspectivas

CONCLUSÕES FINAIS E

## 5. CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

### 5.1. Conclusões Finais

- Verificou-se a viabilidade da produção eletroquímica de ozônio (PEO) usando eletrodos constituídos de  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> preparados, segundo um método prioritário, usando como substrato tela de aço (ASTM 316) ou tecido de carbono.
- A análise das micrografias de MEV e dos difratogramas de raios-X para ambos os substratos revelaram que em baixas concentrações dos dopantes houve a formação de grãos bem definidos com uma área superficial uniforme e o desfavorecimento da formação da fase  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> para a maioria da concentração dos dopantes.
- Estudos cronopotenciométricos evidenciaram uma boa estabilidade dos diferentes tipos de anodos quando estes foram sujeitos ao intenso desprendimento de gases.
- Para o eletrodo dopado com 1 mM de íon Fe<sup>3+</sup>, a eficiência de corrente da PEO foi de 10% e 9,5% com uma velocidade de geração de ozônio de 1,35 g h<sup>-1</sup> e 1,40 g h<sup>-1</sup> para os substratos de tela de aço e de tecido de carbono, respectivamente.
- Também foi constatado que para os diferentes substratos analisados, que eletrodepositar o PbO<sub>2</sub> dopado com íon fluoreto visando a PEO a partir da eletrólise da água destilada é inviável, pois a produção eletroquímica de ozônio é igual ou inferior à dos eletrodos não dopados.
- O estudo de degradação da água residuária proveniente da produção do biodiesel conduzido em diferentes condições experimentais (processos oxidativos direto, indireto e misto) foi descrito por uma cinética de pseudo-primeira ordem. Além disso, foi detectado na maioria dos casos uma dependência da constante cinética com o tempo de ozonização, comportamento este caracterizado pela presença de dois coeficientes angulares no perfil cinético.

- A degradação da água residuária empregando-se o ozônio como agente oxidante primário, indica que essa tecnologia é bastante promissora, apresentando valores da energia elétrica por ordem de  $139 \text{ kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ .

## 5.2. Perspectivas para estudos futuros no âmbito do GEQAm

- Usar concentrações menores dos dopantes visando aumentar o sobrepotencial do anodo para o processo da RDO e melhorias da eficiência para o processo da PEO, tendo em vista que a maior eficiência entre os eletrodos dopados foi de 1 mM de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Estudos futuros envolvendo a degradação direta de poluentes orgânicos recalcitrantes empregando-se o conjunto eletrodo membrana usando como anodo eletrodos dopados com 1 mM de íons  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Portanto, estudos envolvendo o sistema TC/Fe- $\beta$ - $\text{PbO}_2$  visando melhorar o desempenho para a degradação de poluentes orgânicos via combustão eletroquímica são bastante atrativos do ponto de vista fundamental e tecnológico.
- Para aumentar a eficiência de degradação de resíduos e a redução dos custos com energia elétrica usando a PEO, necessita-se aperfeiçoar o processo de transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida no reator em coluna de bolhas com a finalidade de consumir todo o ozônio produzido eletroquimicamente.