UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

FABIANO RAMOS COSTA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE β-PbO_2 SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO DO TIPO SARJA PARA USO COMO ANODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS EM REATORES DO TIPO FILTRO-PRENSA

Diamantina – MG
2011

FABIANO RAMOS COSTA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE β-PbO_2 SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO DO TIPO SARJA PARA USO COMO ANODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS EM REATORES DO TIPO FILTRO-PRENSA

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
2011

Ficha Catalográfica
Preparada pelo Serviço de Biblioteca/UFVJM
Bibliotecária: Ieda Maria Silva – CRB-6ª nº 1251

C837p
2011

Costa, Fabiano Ramos
Preparação e caracterização de filmes de β-PbO2 suportados em tecido de carbono do tipo sarja para uso como anodos permeáveis a fluidos em reatores do tipo filtro-prensa./Fabiano Ramos Costa - Diamantina: UFVJM, 2011.
108 p.
Dissertação (Mestrado Química)-Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

1.Tecido de carbono. 2.β-PbO_2. 3. Eletrodo permeável a fluidos. I. Título. II. Silva, Leonardo Morais da

CDD: 541.3

"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE β-PbO_2 SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO DO TIPO SARJA PARA USO COMO ANODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS EM REATORES DO TIPO FILTRO-PRENSA"

Fabiano Ramos Costa

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

APROVADA EM 11 / 07 / 2011

Prof. Dane Tadeu Cestarolli – UFSJ

Prof. Lucas Franco Ferreira – UFVJM

Prof. Leonardo Morais da Silva – UFVJM
Presidente

DIAMANTINA
2011

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo incentivo.

Em especial, ao prof. Dr. Leonardo Morais da Silva pela orientação neste trabalho. Agradeço a confiança, os ensinamentos, a troca de experiências, a disposição e o entusiasmo apresentados a mim no decorrer dos estudos.

Aos professores Dr. Flávio Santos Damos, Dra. Rita de Cássia Silva Luz, Dra. Débora Vilela Franco, Dr. Wallans Torres Pio dos Santos pela perfeita convivência e aos ensinamentos compartilhados.

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

Aos meus colegas de pós-graduação, em especial Telles, Fernando e Dênio, pela sincera amizade.

Ao técnico do laboratório de Físico-Química, Júnior, pela amizade e pela colaboração no decorrer das aulas experimentais de FQ-II.

Ao prof. Dr. José Domingos Fabris, pela confiança a mim depositada e também pelos ensinamentos sobre Espectroscopia Mössbauer e Difratometria de Raios-X que muito colaboraram nas discussões dos resultados experimentais.

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

RESUMO

COSTA, Fabiano Ramos. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, julho de 2011. 108p **Preparação e caracterização de filmes de β-PbO_2 suportados em tecido de carbono do tipo sarja para uso como anodos permeáveis a fluidos em reatores do tipo filtro-prensa.** Orientador: Leonardo Morais da Silva. Dissertação (Mestrado em Química).

Eletrodos permeáveis a fluidos (EPF) foram confeccionados mediante a eletrodeposição do dióxido de chumbo (PbO_2) sobre substratos constituídos de tecido de carbono (TC) do tipo sarja empregando-se diferentes condições experimentais. Foi investigada a influência dos diferentes tipos de pré-tratamento do TC na eletrossíntese dos filmes de PbO_2. Os substratos pré-tratados foram caracterizados empregando-se a técnica de voltametria cíclica (VC), enquanto que os filmes de PbO_2 suportados sobre o TC pré-tratado foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios-X (DRX), microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a voltametria. Foi verificado que o pré-tratamento do TC empegando-se o isopropanol é o mais apropriado para a eletrossíntese dos filmes de PbO_2 visando a obtenção de um EPF. O estudo de caracterização "*ex-situ*" (DRX, MO e MEV) revelou que as condições experimentais mais satisfatórias para a formação da fase β-PbO_2 sobre o TC pré-tratado, de modo a se obter um EPF, são: $pH \leq 2$; 40 $^oC \leq T < 70$ ^oC, e 40 mA cm^{-2}. O comportamento eletroquímico do EPF (TC/β-PbO_2) foi investigado na condição de "zero-gap" empregando-se a membrana Nafion® 117 (DuPont) como eletrólito sólido e a água destilada como fase líquida. A análise das curvas de polarização registradas em condições quase-estacionárias para o processo eletródico misto da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) acompanhada pela reação de formação de ozônio (RFO) revelou a presença de duas inclinações de Tafel distribuídas nos domínios dos baixos e dos altos sobrepotenciais. Foi obtido um valor de 16 kJ mol^{-1} para a entalpia de ativação aparente determinada no domínio dos elevados sobrepotenciais. O estudo envolvendo a quantificação do ozônio produzido com o anodo do tipo TC/β-PbO_2 empregando-se um protótipo de reator do tipo filtro-prensa revelou que este tipo de EPF não é adequado para o processo da produção eletroquímica de ozônio. Entretanto, a grande estabilidade química e mecânica apresentada pelo TC/β-PbO_2 aliada ao seu grande sobrepotencial para o processo da RDO permite inferir que reatores do tipo filtro-prensa empregando-se este tipo de anodo são bastante promissores para processos de interesse ambiental envolvendo a combustão de poluentes orgânicos presentes em águas.

Palavras-chave: Tecido de carbono. β-PbO_2. Eletrodo Permeável a Fluidos.

ABSTRACT

COSTA, Fabiano Ramos. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, July 2011. 108p. **Preparation and characterization of films of β-PbO_2 supported on twill type woven carbon for use as anodes permeable to fluid in filter-press type reactors.** Advisor: Leonardo Morais da Silva. Dissertation (Master in Chemistry).

Electrodes permeable to fluids (EPF) were fabricated by electrodeposition of lead dioxide (PbO_2) on substrates made of twill type woven carbon (TC) using different experimental conditions. There has been investigated the influence of the different types of pre-treatment on TC in the electrosynthesis of PbO_2 films. The pretreated substrates were characterized using the technique of cyclic voltammetry (VC), while the PbO_2 films supported on pre-treated TC were characterized by the techniques of X-ray diffraction (DRX), optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (MEV) and voltammetry. It was observed that the pre-treatment of TC using isopropanol is the most suitable electrosynthesis of PbO_2 films for obtaining an EPF. The characterization study "ex-situ" (DRX, MO e MEV)) revealed that the experimental conditions more suitable for the formation of phase β-PbO_2 on the TC pre-treated in order to obtain an EPF, are pH ≤ 2; 40 $^oC \leq T < 70$ ^oC, e 40 mA cm^{-2}. The electrochemical behavior of EPF (TC/β-PbO_2) was investigated in the condition of "zero-gap" employing the Nafion® 117 membrane (DuPont) as solid electrolyte and distilled water as the liquid phase. The analysis of polarization curves recorded in quasi-stationary conditions for the mix electrode process of from the mixture of oxygen detachment reaction (RDO) accompanied by the reaction of ozone formation (RFO) has revealed the presence of two Tafel slopes distributed in the areas of low and high overpotentials. There was obtained a value of 16 kJ mol^{-1} for the apparent activation enthalpy determined in the field of high overpotentials. The study involving the measurement of ozone produced in the anode-type TC/β-PbO_2 employing a prototype reactor of the filter-press revealed that this type of EPF is not suitable for the process of electrochemical production of ozone. However, the high chemical and mechanical stability provided by the TC/β-PbO_2 combined with its large overpotential for the process of RDO allows to infer that reactors of filter-press employing this type of anode are very promising for processes of environmental interest involving the combustion of organic pollutants in waste water.

Keywords: carbon fabric. β-PbO_2. Electrode permeable to fluids.

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO GERAL**	11
1.1	**Panorama Mundial da Água**	11
1.2	**Poluição das Águas**	12
1.3	**Tecnologias Destrutivas Utilizadas no Tratamento da Água**	13
1.3.1	Reações Envolvendo os Radicais Hidroxila ($HO^{\bullet}$)	17
1.4	**Geração Eletroquímica dos Radicais $HO^{\bullet}$**	17
1.5	**Classificação dos Anodos Geradores de Radicais $HO^{\bullet}$**	18
1.6	**Características dos Materiais Eletródicos "Inertes"**	20
1.7	**Reatores Eletroquímicos**	23
1.7.1	O Eletrólito Polimérico Sólido (EPS)	24
1.7.2	As Reações Ocorridas no Interior do MEA	25
1.8	**Referências**	27
2	**ARTIGO 1: INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO DE TECIDO DE CARBONO SOBRE A ELETROSSÍNTESE DE FILMES DE β-PbO_2 NA CONFECÇÃO DE ELETRODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS**	32
2.1	**Introdução**	33
2.2	**Materiais e Métodos**	35
2.2.1	Soluções e Reagentes Utilizados	35
2.2.2	Célula Eletroquímica	35
2.2.3	Eletrodos Utilizados	36
2.2.3.1	Eletrodos de Trabalho	36
2.2.3.2	Eletrodo de Referência	37
2.2.3.3	Contra-Eletrodo	37
2.2.4	Equipamentos e *Softwares*	38
2.2.5	Metodologia Experimental	38
2.2.5.1	Pré-Tratamento do Substrato de TC	38
2.2.5.2	Perfis Voltamétricos dos Substratos de TC Após Pré-Tratamentos	39
2.2.5.3	Estudo do Comportamento Capacitivo dos Substratos de TC Pré-Tratados	40
2.2.5.4	Eletrossíntese dos Filmes de Dióxido de Chumbo Suportados nos TC Pré-Tratados	40
2.2.5.5	Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC	40

2.3 **Resultados e Discussão** 41
2.3.1 Caracterização Eletroquímica da Superfície do TC Pré-Tratado 41
2.3.2 Obtenção da Corrente Capacitiva em Função da Velocidade de Varredura do Potencial 42
2.3.3 Influência dos Processos de Pré-Tratamento do TC Sobre o Potencial de Eletrodeposição dos Filmes de β-PbO_2 48
2.3.4 Análise Estrutural dos Filmes de β-PbO_2 Suportados em TC 49
2.3.5 Análise Morfológica dos Filmes de β-PbO_2 Suportados em TC 52
2.4 **Conclusão** 54
2.5 **Referências** 54
3 **ARTIGO 2: FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DA FASE β-PbO_2 EM FILMES ELETROSSINTETIZADOS GALVANOSTATICAMENTE SOBRE SUBSTRATO DE TECIDO DE CARBONO** 59
3.1 **Introdução** 59
3.2 **Materiais e Métodos** 62
3.2.1 Soluções e Reagentes Utilizados 62
3.2.2 Equipamentos e *Softwares* 62
3.2.3 Preparação dos Substratos de TC 63
3.2.4 Célula Eletroquímica e Eletrodos 64
3.2.5 Metodologia Experimental 65
3.2.5.1 Perfis Voltamétricos dos Substratos de TC Após Pré-Tratamento 65
3.2.5.2 Eletrodeposição dos Filmes de PbO_2 Sobre o TC Pré-Tratado 65
3.2.5.3 Caracterização Estrutural dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC 66
3.2.5.4 Caracterização Morfológica dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC 66
3.3 **Resultados e Discussão** 66
3.3.1 Perfil Voltamétrico do Substrato de TC 66
3.3.2 Fatores que Afetam a Constituição das Fases Cristalinas dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC Pré-Tratados 67
3.3.2.1 Influência do *p*H 67
3.3.2.2 Influência da Temperatura 69
3.3.2.3 Influência da Densidade de Corrente 71
3.3.3 Influência do *p*H, da Temperatura e da Densidade de Corrente Aparente Sobre a Intensidade Relativa dos Principais Picos Cristalográficos das Fases

	α- e β-PbO_2	72
3.3.4	Tamanho Médio dos Cristalitos	73
3.3.5	Análise Morfológica dos Filmes de PbO_2	75
3.4	**Conclusão**	76
3.5	**Referências**	76
4	**ARTIGO 3: ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODO PERMEÁVEL A FLUIDOS (EPF) CONSTITUÍDO DE β-PbO_2 SUPORTADO SOBRE TECIDO DE CARBONO NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS**	80
4.1	**Introdução**	81
4.2	**Materiais e Métodos**	83
4.2.1	Preparação dos Substratos de TC	83
4.2.2	Construção do MEA	84
4.2.3	Células Eletroquímicas e Eletrodos	85
4.2.4	Eletrossíntese dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC	86
4.2.5	Estudos Eletroquímicos	87
4.2.6	Determinação da Eficiência da Corrente para a RFO e da Velocidade da Geração de Ozônio	88
4.2.7	Equipamentos e *Softwares*	90
4.3	**Resultados e Discussão**	90
4.3.1	Caracterização Eletroquímica da Interface β-PbO_2/Nafion® 117	90
4.3.1.1	Potencial em Circuito Aberto	90
4.3.1.2	Comportamento Eletroquímico da Interface β-PbO_2/Nafion® 117	91
4.3.1.3	Estudo Cinético: Análise da Curva de Tafel	92
4.3.1.4	Determinação da Entalpia de Ativação Aparente no Domínio dos Elevados Sobrepotenciais	97
4.3.2	Eficiência de Corrente para a Produção Eletroquímica de Ozônio	99
4.4	**Conclusão**	101
4.5	**Referências**	101
5	**CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS**	107
5.1	**Conclusões Finais**	107
5.2	**Perspectivas**	108

INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Panorama Mundial da Água

Excetuando-se o vapor d'água contido na atmosfera, estima-se que o volume total de água em nosso planeta seja de aproximadamente 1,4 bilhões de km^3, dos quais 97,30 % são de água salgada, 2,40 % são de água doce dificilmente disponível (capas polares ártica, glacial e antártica e águas subterrâneas a mais de 800 m da superfície) e apenas 0,30 % são de água doce facilmente disponível (lagos, rios e águas subterrâneas a menos de 800 m da superfície), como se observa na Figura 1 (AZEVEDO, 1999).

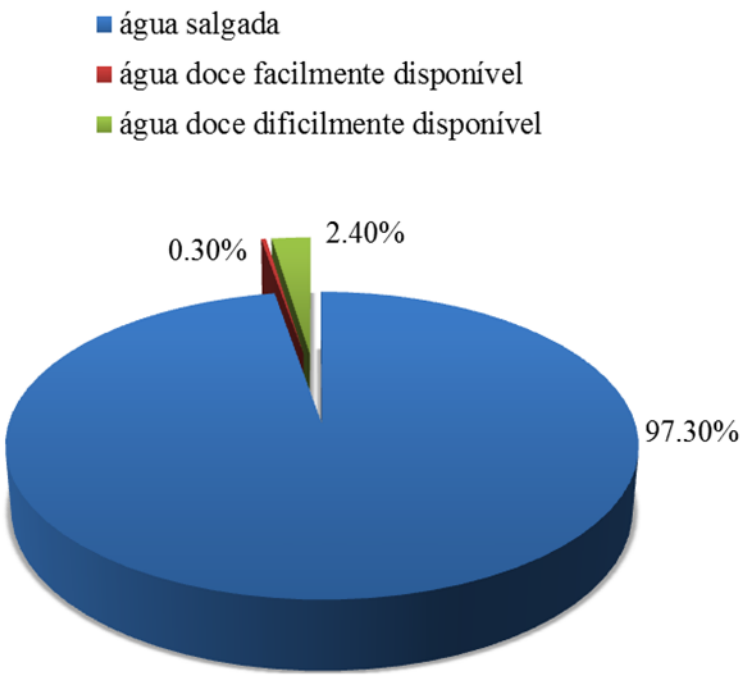


Figura 1. Estimativa da distribuição da água no planeta Terra (AZEVEDO, 1999).

Dos parcos recursos hídricos de boa qualidade, em média, ~69 % são consumidos pela agricultura, ~23 % pelas atividades industriais e o restante (~9 %) é utilizado diretamente pelo homem. Geralmente, a água utilizada na irrigação das lavouras não retorna para a fonte de origem e, assim, a quantidade de água efetivamente disponível diminui para ~0,1 % do volume total estimado, algo em torno de 1,4 milhões de km^3 (GRASSI, 2001).

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial em 2008 era de 6,7 bilhões de habitantes e a estimativa para o ano 2050 de 9,2 bilhões de pessoas. Esse aumento de ~37 % no número de habitantes afetará principalmente a demanda de alimentos e,

indiretamente, reduzirá ainda mais o volume de água disponível. Além disso, como sempre que utilizamos a água introduzimos nela algum tipo de poluente, é perceptível a urgência no desenvolvimento de processos capazes de reaver a qualidade das águas, visando a nossa sobrevivência no planeta.

1.2 Poluição das Águas

Poluente é qualquer substância que possa tornar o meio ambiente impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CETESB, 2011).

Nesse contexto, a poluição das águas pode ser classificada dentro de três grandes grupos de poluentes: (i) biológica, (ii) sedimentar e (iii) química (AZEVEDO, 1999).

A poluição biológica é resultado da presença de microorganismos patogênicos (tais como vírus, bactérias, parasitas etc.) frequentemente presentes em excrementos humanos e de animais, que são lançados nos corpos d'água, formando o esgoto doméstico e afetando principalmente a água potável. No Brasil, o esgoto doméstico é a principal razão da poluição dos rios, onde somente 50,6 % são coletados e, desse percentual, apenas 34,6 % são tratados. O restante é lançado diretamente nos corpos d'água mais próximos (ANA, 2010). O tratamento e a desinfecção da água destinada ao abastecimento público e a coleta e o tratamento do esgoto são medidas que visam eliminar ou minimizar ao máximo a presença desses poluentes. Ações individuais, como fervura da água e adição de substâncias desinfetantes (NaClO, CaO) também eliminam esse tipo de poluição (GRASSI, 2001).

A poluição sedimentar resulta do acúmulo de partículas em suspensão, tais como produtos químicos orgânicos e inorgânicos insolúveis e partículas do solo, que bloqueiam a entrada dos raios solares na lâmina de água, interferindo principalmente no processo da fotossíntese (AZEVEDO, 1999). Como esses poluentes são facilmente vistos, sua remoção é bastante facilitada. Tratamentos primários da água, utilizando processos de decantação e flotação minimizam bastante a presença desses poluentes (GRASSI, 2001).

A poluição química é causada pela presença de produtos químicos nocivos ou indesejáveis na água, cujos efeitos podem ser sutis e levar muito tempo para serem sentidos. Esta pode ser a forma mais problemática de poluição das águas, pois geralmente é invisível e a remoção é sempre dificultosa (GRASSI, 2001). Os poluentes químicos podem ser

inorgânicos, como os íons de metais pesados (Cd, Pb, Hg etc.), o cianeto (CN^-), o amônio (NH_4^+), o nitrito (NO_2^-), o sulfito (SO_3^{2-}), etc., ou orgânicos, tais como sabões, detergentes, herbicidas, inseticidas, produtos farmacêuticos, aditivos alimentares, corantes, etc. (MANAHAN, 2001).

O tratamento secundário da água (lagoas de estabilização, lagoas aeradas, lodos ativados etc.) removem os poluentes orgânicos que são biodegradáveis, entretanto, alguns compostos orgânicos sintéticos, em função da sua estrutura química, são resistentes à biodegradação (compostos recalcitrantes), não sendo removidos da água por meio dos processos de tratamentos convencionais, onde se faz necessária a aplicação de processos de tratamentos alternativos, complementares ou integrados (tratamento terciário) para a remediação ambiental, tais como a ozonização e outros processos oxidativos avançados (POA) (GRASSI, 2001).

1.3 Tecnologias Destrutivas Utilizadas no Tratamento da Água

Basicamente, existem dois tipos de tecnologia de tratamento de água: (i) transferência de fase e (ii) destrutiva (AZEVEDO, 1999).

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 químicamente a matéria orgânica, conduzindo-a a substâncias mais simples (biodegradáveis) e, eventualmente, à sua completa mineralização, ou seja, toda a matéria orgânica é convertida em CO_2, H_2O, NO_3^-, etc. Estas tecnologias promovem a regulação da toxicidade do sistema aquoso, promovem a redução do carbono orgânico total (COT) e compreendem um dos mais importantes processos auxiliares no tocante à degradação de sítios de orgânicos perigosos e de orgânicos tóxicos recalcitrantes (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), hipoclorito de sódio (NaClO) e de cálcio ($Ca(ClO)_2$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$) (FRANCO et al., 2008). Entretanto, embora a oxidação dos orgânicos presentes na água seja termodinamicamente favorável, a cinética é geralmente lenta e, sob o ponto de vista econômico, desfavorável (AZEVEDO, 1999). Na maioria dos casos, a utilização desses oxidantes fortes não mineralizam a matéria orgânica, transformando-a em uma grande variedade de subprodutos de degradação, em geral, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso específico dos oxidantes contendo cloro (com exceção do ClO_2), há a formação de compostos organoclorados que podem ser mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso destes oxidantes (MELO et al., 2009).

Contudo, a deficiência apresentada pelos oxidantes convencionais pode ser superada utilizando-se radicais extremamente oxidantes e pouco seletivos, como por exemplo, o radical hidroxila, $HO^{\bullet}$, cujo potencial padrão de oxidação é 2,80 V vs. EPH (FRANCO et al., 2008), sendo menor apenas em relação ao potencial padrão do flúor, F_2 (3,0 V vs. EPH), como se observa na Tabela 1. A constante de velocidade de reação na degradação de contaminantes orgânicos via $HO^{\bullet}$, geralmente, está na faixa de 10^6 a 10^9 mol^{-1} L s^{-1} (ANDREOZZI et al., 1999).

Tabela 1. Potencial padrão de diferentes oxidantes.

Oxidante	Potencial padrão de oxidação, E^o / (V vs. EPH)
F_2	3,00
$HO^{\bullet}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
$KMnO_4$	1,69
ClO_2	1,56
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Fonte: (IGLESIAS, 2002)

Processos combinados de: (i) radiação ultravioleta (UV) e H_2O_2; (ii) UV/O_3; (iii) O_3/H_2O_2; (iv) UV/fotocatalisadores (TiO_2, ZnO, CdS etc.); (v) UV/fotocatalisador/H_2O_2;

H_2O_2/Fe^{2+} (reagente de Fenton) etc. promovem a formação dos radicais $HO^{\bullet}$ e constituem os POA's (AZEVEDO, 1999; FRANCO et al. , 2008; MELO et al., 2009), como apresentado nas equações (1) a (6).

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,HO^{\bullet} \tag{1}$$

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O^{\bullet} + O_2 \tag{2}$$

$$O^{\bullet} + H_2O \rightarrow 2\,HO^{\bullet} \tag{3}$$

$$2\,O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\,HO^{\bullet} + 3\,O_2 \tag{4}$$

$$h^{+} + H_2O_{ads} \rightarrow HO^{\bullet} + H^{+} \tag{5}$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} + HO^{\bullet} \tag{6}$$

O comprimento de onda (λ) da radiação ultravioleta utilizada no processo UV/H_2O_2 (equação (1)) deve ser igual a 220 nm, conseguido através de lâmpadas de Hg dopadas com Xe (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993). Como muitas águas residuárias exibem alta absorbância em λ < 300 nm, não há como se evitar a competição entre o efluente e o H_2O_2 pela radiação UV, tornando o processo oxidativo menos eficiente nestas situações (EPA, 1998).

O processo UV/O_3, descrito na equação (2), é mais eficiente que a simples ozonização, pois os poluentes orgânicos contidos na água ficam submetidos a três processos de degradação: (i) fotólise direta, promovida pela radiação UV; (ii) ozonização direta, promovida pelo O_3 dissolvido e (iii) oxidação radicalar envolvendo $HO^{\bullet}$. Entretanto, o meio não deve ser translúcido ou conter sólidos em suspensão para não prejudicar a transmissão da radiação UV, fundamental para a formação dos radicais $HO^{\bullet}$. Muitos são os efluentes que não atendem a essa especificação, limitando o uso desse processo.

A combinação O_3/H_2O_2 aumenta a taxa de geração de radicais $HO^{\bullet}$, sendo um sistema pouco afetado pela turbidez ou presença de cor no efluente e pode ser aplicado em uma larga

faixa de *p*H, entretanto, a baixa solubilidade do ozônio em água limita o uso desse processo (VENKATADRI; PETER, 1993).

A equação (5) exemplifica um processo de fotocatálise heterogênea. Nesse processo, um semicondutor (geralmente TiO_2) tem o elétron da banda de valência promovido à banda de condução, ao receber fóton de energia superior à diferença de energia entre as bandas ("*band gap*"), gerando uma lacuna na banda de valência (h^+). Como essas lacunas apresentam potenciais padrões bastante positivos (+2,0 a +3,5 eV), moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor geram os radicais $HO^\bullet$ (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004). Dificuldade de penetração da irradiação no meio reacional e separação dos catalisadores que são utilizados na forma de finas suspensões são os inconvenientes desse processo oxidativo que dificultam o tratamento em larga escala (MELO et al., 2009).

O processo Fenton, apresentado na equação (6) tem sua eficiência dependente do *p*H. Valores de *p*H acima de 3,0 fazem o Fe^{3+} precipitar na forma de hidróxido insolúvel, enquanto que em valores abaixo de 2,5 altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxila, num processo eletroquímico com formação de água ($HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$). Essa necessidade de controle do *p*H é a maior limitação desse processo (MELO et al., 2009).

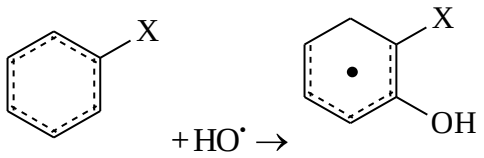
Devido às limitações impostas pelos POA's convencionais, o aumento da eficiência na degradação e mineralização de compostos orgânicos tem sido possível, nas últimas décadas, com a utilização de novas tecnologias de POA's, como a eletroquímica. Nos processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE), os radicais $HO^\bullet$ são gerados no anodo, em virtude da oxidação da água adsorvida na superfície do eletrodo (equação (7)) e por essa razão, o processo é denominado, frequentemente, de oxidação anódica (GANDINI et al., 2000; BRILLAS et al., 2005; FLOX et al., 2005).

$$H_2O_{ads} \rightarrow HO^\bullet_{ads} + H^+ + e^- \qquad (7)$$

Nos últimos anos, a oxidação eletroquímica de um grande número de efluentes industriais (azeite de oliva, poupa e papel, têxtil, farmacêutica, couro, fenol/formaldeído, refinaria de petróleo etc.) e poluentes químicos (cianeto, fenol, clorofenol, 2-naftol, 3-metilpiridina, glicose, poliidroxibenzenos, corantes sintéticos, herbicidas, medicamentos etc.) tem sido reportada, demonstrado a eficiência dessa tecnologia na completa remoção dos diversos poluentes orgânicos presentes no meio aquoso (DOMINGUEZ-RAMOS; ALDACO; IRABIEN, 2008).

1.3.1 Reações Envolvendo os Radicais Hidroxila ($HO^{\bullet}$)

Os radicais $HO^{\bullet}$ gerados pelos POA's reagem rápida e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos, ou por adição a insaturações (ligações π presentes nas ligações C=C, C≡C e aromáticos), como demonstrado na equação (8), ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (equação (9)). Mas se o composto orgânico apresenta halogênios ou elevado grau de impedimento estérico, a transferência eletrônica é predominante (equação (10)). O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando início a uma série de reações de degradação que podem culminar em espécies inócuas, tipicamente CO_2 e H_2O (MELO et al., 2009 e TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004).



(8)

$$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (9)$$

$$RX + HO^{\bullet} \rightarrow RX^{\bullet +} + HO^{-} \quad (10)$$

1.4 Geração Eletroquímica dos Radicais $HO^{\bullet}$

Diferente dos radicais formados nos POA's convencionais, que são liberados diretamente no seio da solução, nos POAE's os radicais $HO^{\bullet}$, eletroquimicamente produzidos na região de potenciais da descarga da água, ficam adsorvidos na superfície do eletrodo ($\equiv S$), formando um sítio ativo ($\equiv S \cdots HO^{\bullet}$) para a oxidação do composto orgânico, como se observa no mecanismo proposto por Feng e Johnson (1990) (equações (11) e (12)):

$$\equiv S + H_2O \rightarrow \equiv S \cdots HO^{\bullet} + H^{+} + e^{-} \quad (11)$$

$$\equiv S \cdots HO^{\bullet} + R \rightarrow \equiv S + RO + H^{+} + e^{-} \quad (12)$$

A reação de desprendimento de oxigênio (RDO), equação (13), é uma reação inevitável, mas indesejável, pois ocorre concomitantemente à reação de oxidação do composto orgânico, diminuindo a eficiência de corrente para esse processo (PANIZZA; CERISOLLA, 2009).

$$\equiv S\cdots HO^{\bullet} + H_2O \rightarrow \equiv S + O_2 + 3H^+ + 3e^- \qquad (13)$$

Por essa razão, a escolha de um material eletródico adequado torna-se parâmetro de importância primordial para os POAE's (PANIZZA; CERISOLLA, 2009).

1.5 Classificação dos Anodos Geradores de Radicais $HO^{\bullet}$

A natureza do material eletródico influencia na eficiência e na seletividade de um processo eletroquímico para a oxidação de compostos orgânicos. Assim, Comninellis (1994) classifica os materiais eletródicos simplesmente em dois tipos: (i) anodos "ativos" e (ii) anodos "inertes". Essa classificação baseia-se principalmente no valor do sobrepotencial para evolução de oxigênio (η_{RDO}) apresentado pelos materiais eletródicos, isto é, materiais eletródicos com baixos valores de η_{RDO} tendem a ser "ativos", enquanto que materiais eletródicos com elevados valores de η_{RDO} tendem a ser "inertes" (PANIZZA; CERISOLLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011).

Baseando-se nessa classificação, materiais que apresentam boa atividade eletrocatalítica para a RDO como IrO_2 e RuO_2, cujos η_{RDO} estão na faixa de 0,24 a 0,47 V vs. EPH, são classificados como "ativos" enquanto que SnO_2, diamante dopado com boro (DDB) e PbO_2, com baixa atividade eletrocatalítica para a RDO e que apresentam η_{RDO} entre 0,67 e 1,07 V vs. EPH, são classificados como "inertes". Na prática, muitos anodos exibem um comportamento misto, com ambos os caminhos ocorrendo de forma paralela, ou seja, tanto a RDO quanto a oxidação eletroquímica dos orgânicos participam das rotas reacionais (PANIZZA; CERISOLLA, 2009). Na Tabela 2 são apresentados os potenciais referentes à RDO de alguns materiais eletródicos em solução de H_2SO_4 de diferentes concentrações.

Tabela 2. Potenciais para a reação de evolução de oxigênio (E_{RDO}) sobre diferentes anodos em H_2SO_4.

Anodo	E_{RDO} / (V vs. EPH)	Condição
RuO_2	1,47	0,5 mol L^{-1} H_2SO_4
IrO_2	1,52	0,5 mol L^{-1} H_2SO_4
Pt	1,60	0,5 mol L^{-1} H_2SO_4
Grafite pirolítico orientado	1,70	0,5 mol L^{-1} H_2SO_4
SnO_2-dopado	1,90	0,05 mol L^{-1} H_2SO_4
PbO_2	1,90	1,0 mol L^{-1} H_2SO_4
DDB	2,30	0,5 mol L^{-1} H_2SO_4

Fonte: (PANIZZA; CERISOLLA, 2009)

Comninellis (1994) também propôs um mecanismo para a oxidação de orgânicos em óxidos metálicos “ativos” e “inertes” com evolução simultânea de oxigênio. Em ambas as situações, a primeira etapa na reação de transferência de oxigênio é a descarga primária de moléculas de água para formar radicais $HO^{\bullet}$ adsorvidos (equação (14)), similar ao mecanismo proposto por Feng e Johnson (1990) (equação (11)).

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x \quad HO^{\bullet} \quad + H^+ + e^- \tag{14}$$

As etapas seguintes dependem da classe do anodo. Em anodos “ativos”, o radical $HO^{\bullet}$ interage com o material eletródico, com possível transferência de oxigênio do radical adsorvido para a estrutura do óxido, formando um par redox superficial (MO_{x+1}/MO_x , ver equação (15)) que pode agir como mediador na oxidação seletiva de orgânicos (equação (16)).

$$MO_x \quad HO^{\bullet} \quad \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \tag{15}$$

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO \tag{16}$$

Tem-se, portanto, que a adsorção física dos radicais hidroxila e, ou a adsorção química de oxigênio na estrutura do óxido podem ocorrer na superfície eletródica, sendo que na

ausência de material orgânico, ambas as formas de adsorção superficial produzem oxigênio molecular que se desprende na forma de gás, como observado nas equações (17) e (18):

$$MO_x \ HO^{\bullet} \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + H^+ + MO_x + e^- \qquad (17)$$

$$MO_{x+1} \rightarrow MO_x + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (18)$$

Na presença de material orgânico, a RDO ocorre simultaneamente à oxidação orgânica. Nesse caso, a combustão completa do orgânico será promovida pelos radicais $HO^{\bullet}$, enquanto que os óxidos superiores promoverão uma oxidação seletiva (ver equação (16)):

$$MO_x \ HO^{\bullet}{}_z + R \rightarrow yCO_2 + zH^+ + MO_x + ze^- \qquad (19)$$

Vê-se, portanto, que nos óxidos "ativos" a combustão completa do poluente orgânico presente na água só será possível em altas concentrações de radicais hidroxila. No entanto, a competição do óxido pelo radical hidroxila desfavorece esse caminho reacional, motivando o emprego dos óxidos "inertes" para um processo mais eficiente de degradação de orgânicos em água.

Em anodos "inertes", onde o óxido já se encontra no seu maior estado de oxidação, o par redox MO_{x+1}/MO_x não poderá ocorrer, assim, o radical $HO^{\bullet}$, apenas fisicamente adsorvido, pode participar mais ativamente do processo de oxidação dos orgânicos, na maioria das vezes, resultando em completa combustão a CO_2 (equação (19)).

Para o propósito do tratamento de águas residuárias, anodos "inertes" são preferidos, pois, além da RDO ser desfavorecida, a combustão dos poluentes orgânicos tende a ser completa.

1.6 Características dos Materiais Eletródicos "Inertes"

O material eletródico ideal para uso na degradação de poluentes orgânicos deve: (i) apresentar elevada estabilidade no meio eletrolítico; (ii) ser barato; (iii) possuir alta atividade em relação à oxidação orgânica e (iv) possuir baixa atividade para a RDO, ou seja, deve

apresentar elevado η_{RDO}. SnO_2-Sb_2O_5, PbO_2 e DDB satisfazem à maioria dessas condições. Contudo, a aplicação industrial do SnO_2-Sb_2O_5 e do DDB no tratamento de água pode ser bastante limitada (MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011).

SnO_2 é um semicondutor que apresenta baixa condutividade à temperatura ambiente, por isso, é necessário dopá-lo com alguns elementos para aumentar a sua condutividade, sendo a dopagem com Sb a mais usual em aplicações eletroquímicas (KÖTZ, STUCKI; CARCER, 1991). Stucki et al. (1991) verificaram que o eletrodo constituído de Ti/SnO_2-Sb_2O_5 apresenta uma eficiência cinco vezes maior no tratamento de águas residuárias que com anodos de Pt, permitindo a combustão completa de uma ampla variedade de compostos orgânicos (etanol, acetona, ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido maleico, fenol etc.). Entretanto, esses eletrodos apresentam um curto tempo de vida útil, sendo essa a sua principal desvantagem (PANIZZA; CERISOLLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011; LIPP; PLETCHER, 1997).

DDB são filmes finos de diamante sintético formados por deposição química de vapor (CVD, "*Chemical Vapor Deposition*") sobre substratos diversos, usualmente Ti, W, Nb, Ta, carbono vítreo etc., dopados com boro na faixa de 1.000 a 10.000 ppm. A ampla janela de potenciais (-1,25 a +2,3 V vs. EPH), a estabilidade em meios muito agressivos e a baixa capacidade de adsorção, que reflete na forte tendência à desativação são as principais características dos anodos de DDB. Em razão dessas características, durante a eletrólise na região da descarga da água, os radicais $HO^{\bullet}$ produzidos são fracamente adsorvidos pela superfície, permitindo uma eficiente mineralização dos compostos orgânicos. No entanto, o alto custo de produção e a fragilidade mecânica dos filmes limitam a aplicação industrial desse material eletródico na oxidação de poluentes orgânicos presentes em água (PANIZZA; CERISOLLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011).

A grande maioria dos óxidos é isolante ou semicondutora, no entanto, existe uma pequena quantidade que apresenta condutividade elétrica próxima à dos metais, tal como o dióxido de chumbo, PbO_2 (CARR; HAMPSON, 1972). Aliada ao baixo custo, à facilidade e à rapidez da preparação, à boa estabilidade química em altos valores de potenciais aplicados em soluções de diferentes valores de *p*H e à grande área superficial, o PbO_2 mostra ser um dos melhores candidatos a material eletródico visando a eletrooxidação de orgânicos presentes em água (PANIZZA; CERISOLLA, 2009; CAO et al., 2009; ANDRADE et al., 2008).

O filme cristalino de PbO_2, de boa condutividade elétrica, quando imerso no sistema eletrolítico aquoso, se hidrata, originando uma camada "gel" constituída de centros ativos $PbO(OH)_2$, que forma uma cadeia polimérica linear capaz de conduzir prótons e elétrons,

como mostrado na Figura 2 (PANIZZA; CERISOLLA, 2009; CAO et al., 2009; PAVLOV; MONAHOV, 1996).

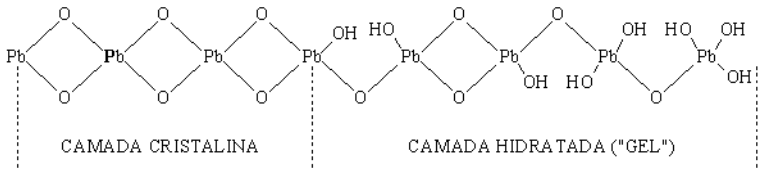


Figura 2. Diagrama esquemático da estrutura cristal-gel do anodo de PbO_2. Adaptado de (CAO et al., 2009) e (PAVLOV; MONAHOV, 1996).

Quando submetido a uma polarização anódica, a reação eletroquímica mostrada na equação (21) é ativada no centro ativo da camada hidratada (PANIZZA; CERISOLLA, 2009).

$$PbO\ OH_2 \rightarrow PbO\ OH^+\ OH^{\bullet} + e^- \tag{20}$$

Os elétrons movem ao longo da cadeia polimérica e alcançam a camada cristalina e, como resultado, uma corrente elétrica atravessa o eletrodo. Para manter a eletroneutralidade, os centros ativos, então carregados positivamente, liberam um próton para o meio aquoso e mantêm os radicais $HO^{\bullet}$ adsorvidos na superfície, como observado na equação (22).

$$PbO\ HO^+\ HO^{\bullet} + H_2O \rightarrow PbO\ HO_2 \cdots\ HO^{\bullet} + H^+ \tag{21}$$

Os radicais $HO^{\bullet}$ adsorvidos nos centros ativos da camada “gel” podem participar de três rotas reacionais: (i) evolução de oxigênio, como mostrado nas equações (23) e (24); (ii) eletrooxidação de orgânicos e, ou (iii) formação de ozônio (equação (25)), ocorrendo em elevados valores de densidade de corrente (CAO et al., 2009).

$$PbO\ HO_2 \cdots\ HO^{\bullet} \rightarrow PbO\ HO_2 + O^{\bullet} + H^+ + e^- \tag{22}$$

$$O^{\bullet} + O^{\bullet} \rightarrow O_2 \uparrow \tag{23}$$

$$O_2 + O^{\bullet} \rightarrow O_3 \uparrow \tag{24}$$

O PbO_2 tem mostrado ser um excelente anodo para oxidação de poluentes orgânicos encontrados em águas, tais como fenol, clorofenol, nitrofenol, metoxifenol, dicloroetano, anilina, naftol, benzoquinona, herbicidas, pesticidas, etc (PANIZZA; CERISOLLA, 2009). No entanto, a maior desvantagem dos anodos de PbO_2 é a possível contaminação da água com íons tóxicos Pb^{2+}, especialmente em soluções básicas (os íons Pb^{2+} podem causar danos nas conexões nervosas, provocando desordens cerebrais) (PANIZZA; CERISOLLA, 2009).

Aquino et al. (2010), após os estudos de testes acelerados para os anodos Ti/β-PbO_2 e Ti-Pt/β-PbO_2, desenvolvidos em 2 mol L^{-1} de H_2SO_4 (150 mA cm^{-2}, 12 h, 40 ^oC), encontraram o teor de íons Pb^{2+} na solução igual a 3,5 e 1,9 ppm, respectivamente. Esses resultados são superiores ao permitido pela legislação brasileira (CONAMA, 2005) em relação ao lançamento de efluentes nos corpos d'água, cujo limite máximo de Pb^{2+} deve ser 0,50 ppm.

1.7 Reatores Eletroquímicos

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 (MEA, "*Membrane Electrode Assembly*") 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 ^oC). Além disso, o calor produzido no interior do MEA 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_3 diretamente na água a ser tratada, no caso de se utilizar elevadas densidades de corrente (FRANCO et al., 2008).

1.7.1 O Eletrólito Polimérico Sólido (EPS)

EPS's têm sido amplamente utilizados em tecnologia de célula 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).

Apesar dos EPS's serem fabricados por diversas empresas (Dow Chemicals, Asahi Chemical Industries, Tokuyama Soda Company, Tosoh Corporation etc.), as membranas "Nafion®", fabricadas pela DuPont Company, são as mais utilizadas. Essas membranas são compostas por uma estrutura de poli-tetrafluoroetileno na qual grupos sulfônicos estão presos nas terminações da cadeia polimérica, como observado na Figura 3 (HAN et al., 2004; MAURITZ; MOORE, 2004).

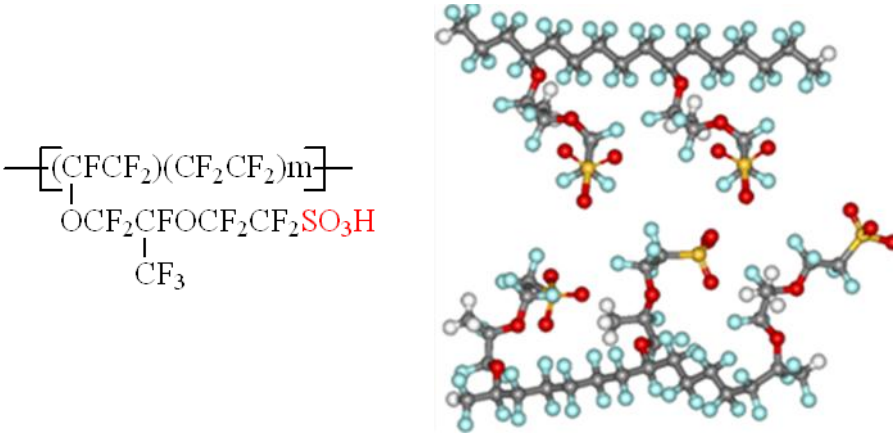


Figura 3. Estrutura do EPS (Nafion®). Adaptado de (MAURITZ; MOORE, 2004).

Tem sido proposto que a membrana Nafion® é modelada por uma rede de agrupamentos nos quais íons poliméricos e água absorvida existem em um domínio esférico, separado da matriz polimérica. Admite-se que os agrupamentos são conectados por curtos canais de diâmetros ~10 Å, 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 4 apresenta a evolução do tamanho dos agrupamentos com a hidratação da membrana, proposta por Glerke; Munn e Wilson (1981).

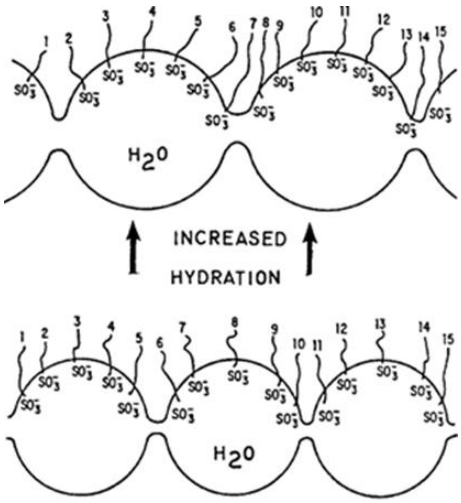


Figura 4. Evolução do tamanho do agrupamento com a hidratação do Nafion® (GLERKE; MUNN; WILSON, 1981).

O EPS permite o rápido transporte dos íons H^+ oriundos da descarga da água até o catodo para serem reduzidos a H_2, garantindo, assim, a eletroneutralidade do processo global, como apresentado na Figura 5.

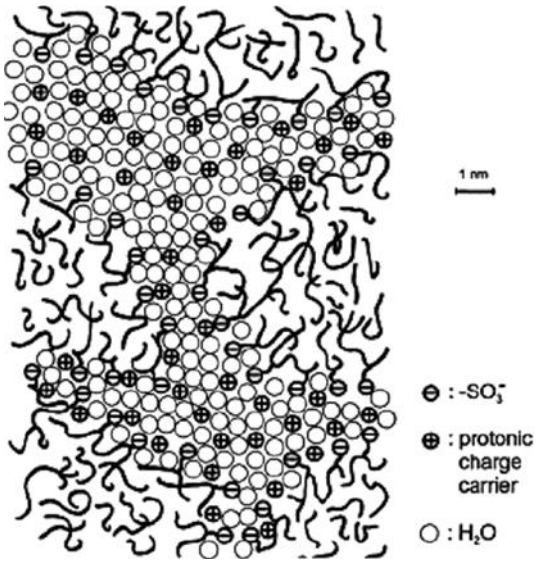


Figura 5. Visão estilizada da estrutura hidratada do Nafion® permitindo o transporte de prótons (KREUER, 2003).

1.7.2 As Reações Ocorridas no Interior do MEA

Os processos elementares responsáveis pela condução iônica e a geração de produtos da oxidação (O_2, O_3 ou subprodutos da degradação de poluentes) nos reatores eletroquímicos

do tipo filtro-prensa (reatores do tipo-(II)) podem ser compreendidos com base no esquema de reator descrito na Figura 6.

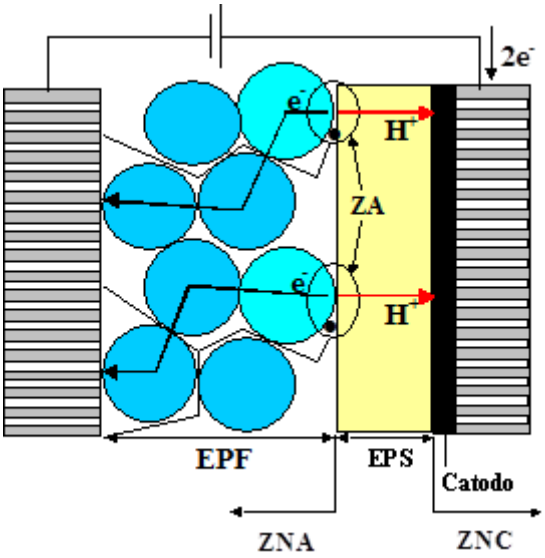


Figura 6. Esquema dos principais componentes e reações que ocorrem no interior do MEA.

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, ao receber elétrons da fonte de corrente/potencial e, ou na formação da água, caso haja grande teor de oxigênio dissolvido na água.

O fato do anodo ser poroso e tridimensional e os coletores de corrente serem perfurados permite o suprimento de reagentes (água e, ou poluentes orgânicos) nas ZNA e também permitem a saída dos produtos da degradação eletroquímica dos poluentes e dos gases gerados nas reações secundárias (O_2 e, ou O_3).

1.8 Referências

ANA. Agência Nacional de Águas. Atlas Brasil: abastecimento urbano de água: panorama nacional. Brasília: **Engecorps/Cobrape**, 2010. Disponível em: <http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/Home.aspx>. Acesso em: 29 mai. 2011.

ANDRADE, L. et al. Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO_2 anodes in electrochemical filter-press cells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 252-260, 2010.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

AQUINO, J. et al. A comparison of electrodeposited Ti/β-PbO_2 and Ti-Pt/β-PbO_2 anodes in the electrochemical degradation of the direct yellow 86 dye®. **Química Nova**, v. 33, p. 2124-2129, 2010.

AZEVEDO, E. Poluição vs. tratamento de água: duas faces da mesma moeda. **Química Nova na Escola**, v. 10, p. 21-25, 1999.

BRILLAS, E. et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, p. 399-406, 2005.

CAO, J. et al. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO_2 anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2595-2602, 2009.

CARR, J.; HAMPSON, N. The lead dioxide electrode. **Chemical Reviews**, v. 72, p. 679-703, 1972.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/21-Poluentes>. Acesso em: 27 mai. 2011.

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

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, de 17 mar. 2005. Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 29 mai. 2011.

DA SILVA, L.M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **J. Appl. Electrochem.**, v. 40, n. 4, p. 855-864, 2010.

DOMINGUEZ-RAMOS, A.; ALDACO, R.; IRABIEN, A. Electrochemical oxidation of lignosulfonate: total organic carbon oxidation kinetics. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p. 9848-9853, 2008.

EPA. Handbook advanced photochemical oxidation processes - EPA/625/R-98/004. Cincinnati: **Environmental Protection Agency**, Center for Environmental Research Information, dez. 1998.

FENG, J.; JOHNSON, D. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 137, n. 2, p. 507-510, 1990.

FLOX, C. et al. (2005). Degradation of 4.6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochim. Acta**, v. 50, p. 3685-3692, 2005.

FRANCO, D.V. et al. Electrochemical ozone prodution as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean**, v. 36, n. 1, p. 34-44, 2008.

GANDINI, D. et al. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applyed Electrochemistry**, v. 30, p. 1345-1350, 2000.

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. 1687-1704, 1981.

GRASSI, M. As águas do planeta Terra. **Química Nova na Escola**, Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola (Edição Especial), p. 31-40, 2001.

HAN, S. et al. Electrochemical generation of ozone using solid polymer electrolyte - State of the art. **Indian Journal of Chemistry**, v. 43A, p. 1599-1614, 2004.

IGLESIAS, S. Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. PhD Thesis, Universidad de Barcelona, 2002.

KÖTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high over voltage anodes Part I: Physical and electrochemical properties of SnO_2 anodes. **J. Appl. Electrochem.**, v. 21, n. 1, p. 14-20, 1991.

KREUER, K. Handbook of fuel cells - fundamentals, technology and applications. v**.** 3 (Part 3). Eds. W. VIELSTICH, A. LAMM; H. GASTEIGER. Chichester, U.K.: **John Wiley & Sons Ltd**, 2003.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, M. Photochemical processes for water treatment. **Chem. Rev.**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LIPP, L.; PLETCHER, D. The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 42, n. 7, p. 1091-1099, 1997.

MANAHAN, S. Fundamentals of environmental chemistry. Boca Raton: **CRC Press LLC**, 2001.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.; ANDRADE, L. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Química Nova**, "No Prelo", 2011.

MAURITZ, K.; MOORE, R. State of understanding of Nafion. **Chem. Rev**., v. 104, p. 4535-4585, 2004.

MELO, S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chem. Rev.**, p. 6541-6569, 2009.

PAVLOV, D.; MONAHOV, B. Mechanism of the elementary electrochemical processes taking place during oxygen evolution on the lead dioxide electrode. J. **Electrochem. Soc.**, v. 143, n. 11, p. 3616-3629, 1996.

STUCKI, S. et al. Electrochemical waste water treatment using high over voltage anodes Part II: anode performance and applications. **J. Appl. Electrochem.**, v. 21, n. 2, p. 99-104, 1991.

TIBURTIUS, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

VENKATADRI, R.; PETER, R. Chemical oxidation technology: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide assisted photocatalysis. **Hazardous Waste Hazardous Mater.**, v. 10, n. 2, p. 107-149, 1993.

ARTIGO 1:

INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO DE TECIDO DE CARBONO SOBRE A ELETROSSÍNTESE DE FILMES DE β-PbO_2 NA CONFECÇÃO DE ELETRODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS

2 ARTIGO 1: INFLUÊNCIA DO PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO DE TECIDO DE CARBONO SOBRE A ELETROSSÍNTESE DE FILMES DE β-PbO_2 NA CONFECÇÃO DE ELETRODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS

Resumo

A grande porosidade e a elevada área superficial do tecido de carbono (TC) propiciam seu emprego como substrato alternativo aos substratos metálicos comumente utilizados na confecção de eletrodos permeáveis a fluidos (EPF) para uso em reatores do tipo filtro-prensa. Devido à diversidade de materiais precursores utilizados nas sínteses das fibras de carbono e à ampla variedade de processos aplicados na produção e no pós-tratamento das fibras, buscou-se verificar a influência do pré-tratamento do TC na eletrossíntese dos filmes de PbO_2 que devem ser aderentes, bem distribuídos sobre as fibras de carbono e preferencialmente constituídos pela forma β-PbO_2, por apresentar um maior sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) quando comparado à forma α-PbO_2. Os substratos de TC pré-tratados por imersão em solvente orgânico; polarização anódica e imersão em HNO_3 concentrado foram caracterizados eletroquimicamente através da técnica de voltametria cíclica. A estrutura cristalográfica e a morfologia dos filmes de PbO_2 foram investigadas pelas técnicas de difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Constatou-se que é possível produzir eletrodos tridimensionais porosos de elevada área superficial e que processos de pré-tratamento adequados possibilitam melhorias das propriedades superficiais do TC, sendo a limpeza com solvente orgânico a técnica mais adequada sob o ponto de vista prático para a eletrossíntese dos filmes de β-PbO_2.

Palavras-chave: Pré-tratamento. Tecido de Carbono. PbO_2. Eletrodo Permeável a Fluidos.

Article 1: Influence of the pre-treatment of substrate of twill type woven carbon on the electrosynthesis of β-PbO_2 films in the making of fluid permeable electrodes

Abstract

The great porosity and the high superficial area of the carbon cloth (CC) they propitiate your employment as alternative substratum to the metallic substrata commonly used in the making of fluid permeable electrodes (FPE) for use in reactors of the type filter-press. Due to the diversity of precursor materials used in the synthesis of carbon fibers and the wide variety of processes involved in production and post-treatment of fibers, it was sought to investigate the

influence of pretreatment of the woven carbon (CC) in the electrosynthesis PbO_2 films that should be tight, well distributed within the carbon fibers and preferably formed by β-PbO_2 form, for presenting a larger sobrepotential for the oxygen evolution reaction (OER) when done compare to the form α-PbO_2. The CC substrates pretreated by immersion in organic solvent; anodic polarization and immersion in concentrated HNO_3 were characterized electrochemically by cyclic voltammetry technique. The crystal structure and morphology of PbO_2 films were investigated by the techniques of X-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscopy (MEV). It was found that it is possible to produce three-dimensional porous electrodes of high surface area and that suitable pre-treatments allow improvements of surface properties of the CC; and the cleaning with organic solvent showed to be the most appropriate from the point of view of practical for electrosynthesis β-PbO_2films.

Keywords: Pre-treatment. Carbon cloth. PbO_2. Fluid permeable electrode.

2.1 Introdução

Filmes finos de dióxido de chumbo eletrodepositados sobre diversos substratos (a grande maioria metálicos) têm sido utilizados para vários propósitos eletroquímicos, tais como, sensores de *p*H (RAZMI; HEIDARI; HABIBI, 2008) e de Pb^{2+} (CAPELATO; CASSIANO, 1998), eletrodeposição de compósitos (CASELLATO; CATTARIN; MUSIANI, 2003), geração eletroquímica de ozônio (DA SILVA et al., 2010; HAN et al., 2006; STUCKI et al., 1987; RUFINO et al., 2010), sínteses eletroorgânicas (JÖRISSEN, 2003) e eletrooxidação de poluentes orgânicos (SIRÉS et al., 2010; PANIZZA; CERISOLA, 2009; CAO et al., 2009; ANDRADE et al., 2008).

Dependendo das condições empregadas durante a eletrodeposição, o dióxido de chumbo pode ser formado em duas fases cristalinas: α-PbO_2 (de estrutura ortorrômbica), originada de soluções alcalinas, e β-PbO_2 (de estrutura tetragonal), originada de soluções ácidas (HO et al., 1994). A fase β-PbO_2 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 α-PbO_2 (FOLLER; TOBIAS, 1982), (ABACI et al., 2000), (WIND, 1969).

Nos últimos anos, pesquisas utilizando reatores do tipo filtro-prensa constituídos de membranas de eletrólito polimérico sólido (EPS), têm empregado anodos de metal/β-PbO_2

para a oxidação da água livre de eletrólito líquido visando a geração de ozônio em alta concentração na fase gasosa (DA SILVA et al., 2010; FRANCO et al., 2008; DA SILVA et al., 2006; HAN et al., 2006), a rápida degradação (ANDRADE et al., 2008) e a eletrossíntese de orgânicos (JÖRISSEN, 2003).

Nos reatores do tipo filtro-prensa, o anodo é prensado contra o EPS na condição de "*zero-gap*" formando sítios ativos de tríplice fronteira (β-PbO_2/EPS/H_2O) (DA SILVA et al., 2010) onde ocorre, inicialmente, a oxidação da água, com formação de radicais contendo oxigênio (por exemplo, $HO^{\bullet}$) de elevado poder oxidante. Nessa configuração, o anodo deve ser poroso (permeável a fluidos) para permitir o suprimento de água nos sítios ativos, bem como a saída dos produtos gasosos da oxidação, principalmente O_2. Além disso, para os propósitos da produção de ozônio e degradação de orgânicos, é importante que o anodo apresente elevada área superficial (SIRÉS et al., 2010).

Substratos alternativos mais maleáveis, mais porosos e de elevadas áreas superficiais, como os tecidos de carbono (TC), são substitutos bastante interessantes aos substratos metálicos (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

O TC apresenta baixa densidade, alta flexibilidade (CANOBRE, 2004), elevada condutividade elétrica (CHUNG, 1994) e grande área superficial que permite um maior contato com o eletrólito, entretanto, devido a diversos precursores utilizados nas sínteses das fibras de carbono (rayon, poliacrilonitrila, piche, lignina etc.) e à ampla variedade de processos térmicos aplicados na preparação e no pós-tratamento das fibras (ZOSKY, 2007), a melhoria das propriedades superficiais das fibras do TC necessita de um pré-tratamento para aumentar a sua funcionalidade e molhabilidade (grau de hidrofilicidade) (DAVOGLIO, 2009).

Assim, o objetivo do presente estudo foi a verificação da influência do processo de pré-tratamento do substrato de TC na eletrossíntese de filmes de β-PbO_2 capazes de formar estruturas tridimensionais porosas de alta área superficial visando sua aplicação em reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa para produção de ozônio e, ou a degradação de poluentes orgânicos presentes em água contaminadas.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1 Soluções e Reagentes Utilizados

As soluções foram sempre preparadas com reagentes de grau analítico e água ultra-pura (Sistema de purificação Gehaka, 18,18 MΩ cm).

A cola de silicone (TEK BOND®) utilizada na confecção dos eletrodos foi obtida comercialmente, sendo utilizada como recebida.

Os solventes isopropanol (Ecibra®) e acetona (Impex®), empregados no pré-tratamento das fibras do TC, foram previamente destilados para remoção de traços de impurezas. Nessa etapa, também foi empregada uma solução tampão fosfato *p*H 7 preparada pela dissolução de 3,387 g de dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4 (Nuclear®) e 3,533 g de hidrogenofosfato de potássio, K_2HPO_4 (Nuclear®) em balão volumétrico de 1 L, com volume completado até a marca de aferição com água ultra-pura. Ácido nítrico concentrado (Vetec®, 70 %) também foi empregado nesta etapa.

Solução aquosa 0,1 mol L^{-1} de sulfato de sódio, Na_2SO_4 (Nucelar®), foi utilizada como eletrólito na caracterização voltamétrica e na determinação das pseudo-capacitâncias interfaciais das amostras de TC.

Na produção dos filmes de PbO_2 sobre os substratos de TC submetidos a diferentes processos de pré-tratamento foram utilizados os reagentes $Pb(NO_3)_2$ (DINÂMICA®) e ácido nítrico, HNO_3 (NEON®, 65 %).

2.2.2 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada na caracterização do substrato de TC e na eletrossíntese dos filmes de β-PbO_2 suportados no TC consistiu de uma célula convencional de vidro, de um único compartimento, com capacidade para 250 mL (Figura 1).

Em todos os estudos, as soluções eletrolíticas foram mantidas sob agitação magnética moderada.

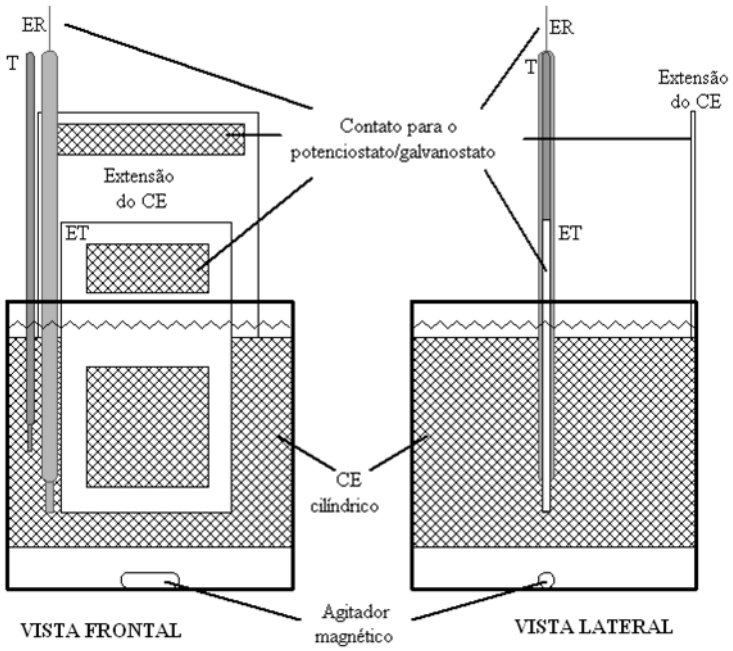


Figura 1. Esquema ilustrativo da célula eletroquímica (fora de escala). T = termômetro de mercúrio; ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência e CE = contra-eletrodo.

2.2.3 Eletrodos Utilizados

2.2.3.1 Eletrodos de Trabalho

O TC com trama do tipo sarja (CCS200, importado pela empresa Maxepoxi Industrial e Comercial Ltda., Brasil) foi utilizado como substrato do EPF TC/β-PbO_2. A modelagem dos substratos consistiu em delimitar as áreas expostas do TC (área geométrica de uma face, $A_g \approx$ 6,25 cm^2) com cola de silicone aplicada através de um molde de papelão (Figura 2), tanto na frente como no verso do TC. A área exposta superior dos substratos (Figura 2) serve para se fazer o contato elétrico com o potenciostato/galvanostato.

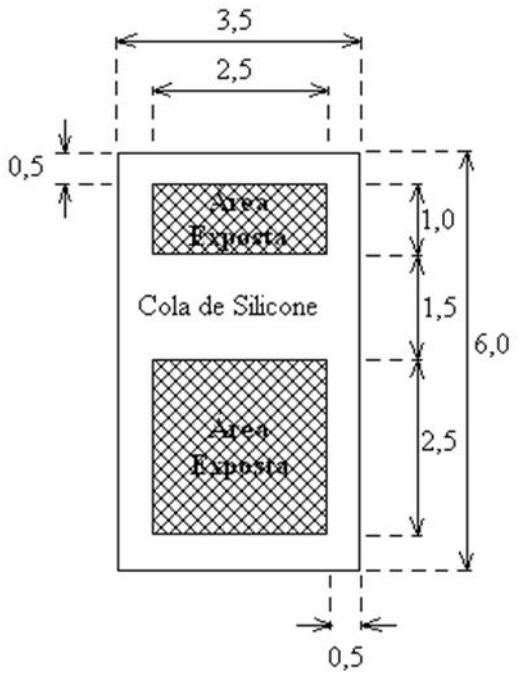


Figura 2. Dimensões (em cm) do molde de papelão para confecção dos substratos de TC.

Após a secagem da cola de silicone ($t \approx 24$ h), os substratos foram submetidos a vários processos de pré-tratamentos descritos na literatura (ZOSKY, 2007; FENG et al., 1987; DU et al., 2009), cujas metodologias estão descritas no item 2.2.5.1. O uso de diferentes formas de pré-tratamento do substrato teve por finalidade otimizar as condições para a eletrodeposição de filmes de β-PbO_2, ou seja, a obtenção de uma boa cobertura das fibras sem, no entanto, resultar no total bloqueio da estrutura porosa do tecido.

2.2.3.2 Eletrodo de Referência

O eletrodo de calomelano saturado (Analion®, modelo R682C) foi empregado como referência em todos os estudos eletroquímicos.

2.2.3.3 Contra-Eletrodo

O contra-eletrodo, de geometria cilíndrica, consistiu de uma camisa confeccionada com o TC (CCS200) empregado na confecção do eletrodo de trabalho, colada na parte interna da célula eletroquímica com cola de silicone para evitar o desfiamento das fibras de carbono. Uma extensão do TC, extraída da camisa aderida à célula foi utilizada para se fazer o contato

elétrico com o potenciostato/galvanostato, como se pode observar na Figura 1. Essa configuração do contra-eletrodo na célula eletroquímica permite uma melhor distribuição das linhas de campo ao redor da área exposta do eletrodo de trabalho.

2.2.4 Equipamentos e *Softwares*

Todos os estudos eletroquímicos, bem como a eletrossíntese do filme de β-PbO_2 suportado em TC, foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato da SOLARTRON (modelo 1280C) interfaceado a um microcomputador Pentium® e gerenciado pelo software CorrWare for Windows® (versão 2.9b2).

Os estudos de DRX foram realizados em um difratômetro de raios-X (Shimadzu, modelo XRD-6000) usando radiação CuK_α com comprimento de onda (λ) de 1,54060 Å (a 40 kV e 30 mA), em velocidade de varredura de 2 ^{o} min^{-1}, no intervalo 2θ de 20 a 70 ^{o}.

As imagens obtidas por MEV foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por efeito de campo (Quanta 200).

Os tratamentos dos dados coletados foram realizados através do software OriginPro® (versão 8.0724).

2.2.5 Metodologia Experimental

2.2.5.1 Pré-Tratamento do Substrato de TC

Os substratos de TC foram submetidos a alguns pré-tratamentos indicados na literatura (Tabela 1), visando a escolha do pré-tratamento que mais se adequasse à eletrossíntese dos filmes de β-PbO_2. O substrato E1 não passou por nenhum pré-tratamento.

Tabela 1. Pré-tratamentos aos quais as fibras do TC foram submetidas.

Substrato	Pré-Tratamento
E1	Sem pré-tratamento
E2	Limpeza com solvente (isopropanol) (ZOSKY, 2007)
E3	Polarização anódica cíclica (0 a 2,6 V vs. ECS) (FENG et al., 1987)
E4	Oxidação química (DU et al., 2009)

Na limpeza com o solvente isopropanol, o substrato E2 foi imerso no respectivo solvente, sob agitação magnética durante 30 min.

A oxidação eletroquímica por polarização anódica cíclica do eletrodo E3 foi realizada em solução tampão fosfato *p*H 7, utilizando voltametria cíclica no intervalo de 0 a 2,6 V vs. ECS, com velocidade de varredura de 500 mV s^{-1} em 180 ciclos.

A oxidação química foi realizada por imersão do substrato de TC E4 em acetona por 2 h, retirado e aguardado um tempo aproximado de 3 min para volatilização da acetona, com posterior imersão em ácido nítrico concentrado (70%) durante 24 h.

Ao fim de todos os processos de pré-tratamento, os substratos (inclusive E1) foram devidamente enxaguados com água ultra-pura e mantidos imersos em água ultra-pura no interior de um recipiente de vidro com tampa até o momento do uso.

2.2.5.2 Perfis Voltamétricos dos Substratos de TC Após Pré-Tratamentos

Todos os substratos listados na Tabela 1 foram ciclados dentro de um intervalo de potenciais de -0,8 V a 1,0 V vs. ECS (IRIKURA, 2008), por 30 ciclos, obtendo-se perfis voltamétricos estáveis para cada um.

A velocidade de varredura de potenciais (ν) empregada foi de 100 mV s^{-1}, em solução 0,1 mol L^{-1} de sulfato de sódio (Na_2SO_4), sob agitação magnética, à temperatura ambiente ($\approx$ 25 ^{o}C).

A observação desses perfis voltamétricos possibilitou a escolha do intervalo de potenciais onde os substratos apresentaram comportamento pseudo-capacitivo. Esse intervalo de potenciais foi utilizado nas determinações das pseudo-capacitâncias interfaciais (totais, externas e internas), bem como do fator de morfologia (φ), seguindo a metodologia proposta por Da Silva et al. (2001).

2.2.5.3 Estudo do Comportamento Pseudo-Capacitivo dos Substratos de TC Pré-Tratados

Quinze curvas voltamétricas foram registradas consecutivamente em diversos valores da velocidade de varredura do potencial (10 a 200 mV s^{-1}), em solução aquosa de 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, cobrindo o intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 0,0 a 0,3 V vs. ECS. Em todos os estudos, a temperatura manteve-se em 25 $^oC \pm 0,5$ ^oC.

Em cada velocidade de varredura do potencial foram feitos dez ciclos, registrando-se o último ciclo, descritivo de perfil voltamétrico estável.

2.2.5.4 Eletrossíntese dos Filmes de Dióxido de Chumbo Suportados nos TC Pré-Tratados

Nos estudos sobre a influência dos processos de pré-tratamento do TC sobre o potencial de eletrodeposição do PbO_2, filmes de dióxido de chumbo foram eletrodepositados em ambas as faces expostas de cada um dos substratos. Em todos os casos, a eletrossíntese de PbO_2 foi realizada nas mesmas condições de: densidade de corrente aparente (j_{ap} = 40 mA cm^{-2}); concentração inicial da solução aquosa de $Pb(NO_3)_2$ (0,10 mol L^{-1}), utilizada como fonte de chumbo; *p*H inicial igual a 1,0 (corrigido com HNO_3); temperatura, mantida em 50 ºC ± 1 ºC e tempo de eletrodeposição de 1.008 s ≈ 17 min. O substrato E1 também foi submetido às mesmas condições de eletrodeposição de PbO_2 e serviu de referência nas análises das curvas cronopotenciométricas obtidas durante a eletrossíntesse dos filmes em todos os substratos.

2.2.5.5 Caracterização Estrutural e Morfológica dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC

A identificação das fases cristalinas dos filmes de PbO_2 eletrossintetizados sobre substrato de TC foi feita através da técnica de difração de raios-X (DRX) de acordo com o banco de dados do *Joint Committee of Diffraction Standards* – JCPDS. Foram utilizados os PDF ("*Powder Diffraction File"*) de número 41-1492 e 45-1416 para identificação das fases β-PbO_2 e α-PbO_2, respectivamente.

A caracterização morfológica do filme de PbO_2 eletrodepositado no substrato de TC com melhor resposta eletroquímica foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização Eletroquímica da Superfície do TC Pré-Tratado

A caracterização eletroquímica dos substratos de TC pré-tratados foi realizada por voltametria cíclica (VC) em solução aquosa 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4. Os perfis voltamétricos obtidos (Figura 3) foram comparados ao perfil do TC como recebido (substrato E1).

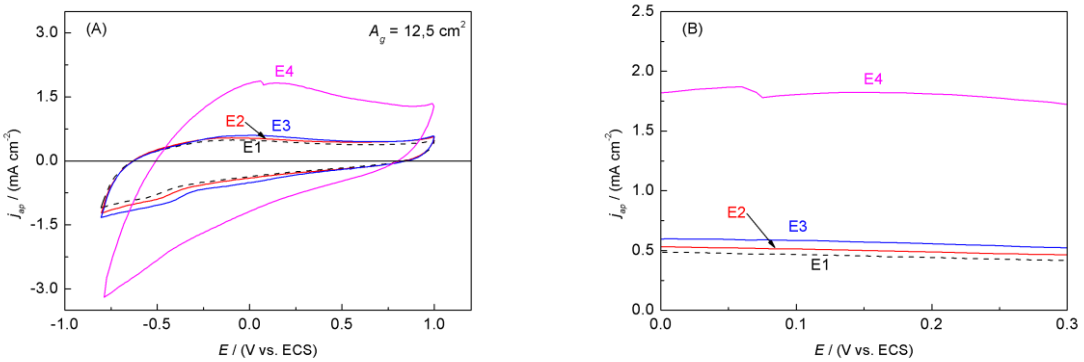


Figura 3. (A) Perfis voltamétricos dos substratos de TC pré-tratados (eletrólito: 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4; velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}; T: 25 °C). (B) Região pseudo-capacitiva (0,0 a 0,3 V vs. ECS).

Na Figura 3 (A) é possível notar que os processos de pré-tratamentos aos quais os substratos de TC foram submetidos aumentam a molhabilidade das fibras de carbono, onde se destaca o tratamento por oxidação química com HNO_3 concentrado (E4), observada pelo grande aumento da densidade de corrente aparente (j_{ap}) em relação ao substrato de TC sem pré-tratamento (E1). O aumento da j_{ap} observada em todos os processos de pré-tratamento é um indicativo do aumento da área ativa superficial do substrato.

A oxidação eletroquímica através de polarização anódica cíclica de 0,0 a 2,6 V vs. ECS (E3) provocou um aumento um pouco mais significativo dos sítios ativos superficiais do TC em relação ao pré-tratamento com isopropanol. Segundo a literatura (ZOSKY, 2007), polarizações anódicas em potenciais acima de 1,5 V, além de provocarem a limpeza da superfície, também ativam as fibras do TC ao criar novas extremidades nos planos de carbono caracterizadas por grupos funcionais contendo oxigênio, tais como quinonas (LEDESMA-GARCÍA et al., 2008). Como consequência da formação de grupos funcionais na superfície, a corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, o conteúdo de oxigênio superficial e a adsorção aumentam.

A oxidação química com HNO_3 concentrado (E4) é bastante severa e capaz de incluir vários grupos funcionais na superfície das fibras de carbono, tais como COOH, OH e C=O. Assim como observado na literatura (DU et al., 2009), em que ZnO foi depositado sobre fibras de carbono submetidas a oxidação química com HNO_3 concentrado, esperava-se que os grupos funcionais adicionados à superfície das fibras do TC (principalmente OH e C=O) agissem como sítios de nucleação durante a eletrodeposição de β-PbO_2 sobre o TC, entretanto, a pior condição de eletrodeposição do filme de dióxido de chumbo foi obtida ao se empregar este tipo de pré-tratamento, como apresentado no item 2.3.4. Além disso, os contornos das áreas ativas do TC feitos com cola de silicone foram atacados pelo ácido deixando-os bastante quebradiços e trincados e, assim, reparos dos contornos precisaram ser realizados para evitar desfiamentos e também para assegurar que o filme de β-PbO_2 se formasse na área geométrica desejada. Essa ação aumenta a probabilidade de contaminação da superfície pré-tratada pelo acúmulo de substâncias indesejáveis provenientes do manuseio.

2.3.2 Obtenção da Corrente Pseudo-Capacitiva em Função da Velocidade de Varredura do Potencial

Para uma melhor análise do efeito do pré-tratamento nas propriedades eletroquímicas das fibras do TC, estudos voltamétricos na região pseudo-capacitiva de 0,0 a 0,3 V vs. ECS (ver Figura 3 (B)), a diferentes velocidades de varredura do potencial (10 a 200 mV s^{-1}) foram realizadas para os diferentes substratos pré-tratados, utilizando-se como eletrólito a solução aquosa 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4. Nesse intervalo de potenciais (região pseudo-capacitiva) a corrente segue o perfil proposto pelo modelo capacitivo quase-ideal (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001).

A Figura 4 mostra os voltamogramas registrados em função da velocidade de varredura do potencial (ν) para os substratos pré-tratados E1 e E4. Os demais substratos (E2 e E3) apresentaram voltamogramas semelhantes aos apresentados na Figura 4.

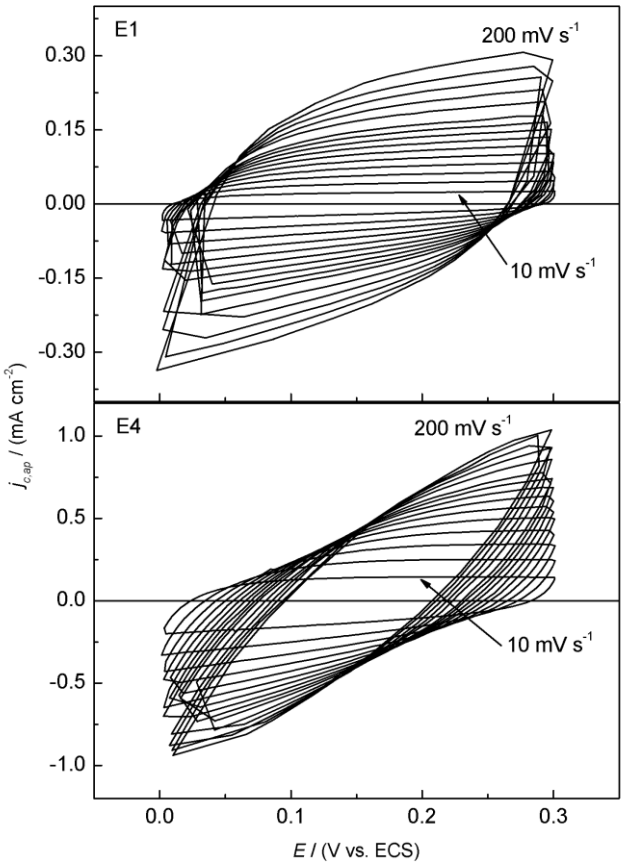


Figura 4. Curvas voltamétricas registradas em função da velocidade de varredura do potencial para os substratos de TC pré-tratados na região pseudo-capacitiva (eletrólito: 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4; velocidade de varredura: 100 mV s^{-1}; T: 25 ^oC).

Dois comportamentos distintos da densidade de corrente pseudo-capacitiva aparente ($j_{c,ap}$) podem ser observados na Figura 4. No domínio das baixas velocidades de varredura do potencial, $j_{c,ap}$ é praticamente constante sobre o grande intervalo de potencial antecedendo o potencial de retorno anódico (E = 0,3 V vs. ECS). Contrariamente, no domínio das elevadas velocidades de varredura do potencial, um comportamento quase-estacionário de $j_{c,ap}$ só é observado em valores de potencial próximos ao potencial de retorno anódico. De acordo com a literatura (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001), essa diferença de comportamento se dá devido à resistência iônica dentro dos poros (R_p) ser dependente da velocidade de varredura do potencial.

Sob um ponto de vista prático, a leitura da $j_{c,ap}$ nas proximidades do potencial de retorno anódico permite o cálculo da pseudo-capacitância interfacial (C), pois nessa região é

válida a relação dada pela equação (1) (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001; LEDESMA-GARCÍA et al., 2008):

$$j_{c,ap} \cong C\nu \qquad (1)$$

Segundo a literatura (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001), quando as leituras de $j_{c,ap}$ em função das diferentes ν são realizadas em potenciais localizados nos últimos 20 % do intervalo de potencial pseudo-capacitivo (ou o mais próximo possível do potencial de retorno anódico), a relação de $j_{c,ap}$ com ν deverá ser linear, com $R^2 \geq 0{,}998$. Assim, visando a caracterização *in situ* das superfícies dos substratos de TC pré-tratadas, $j_{c,ap}$ no potencial de 0,27 V vs. ECS (correspondente a 10 % do final do intervalo de potencial pseudo-capacitivo) foram obtidas dos voltamogramas apresentados na Figura 4.

A partir dos valores de $j_{c,ap}(E = 0{,}27$ V vs. ECS) e dos valores de ν, gráficos com dois segmentos lineares foram obtidos para cada substrato pré-tratado (Figura 5), cujos coeficientes angulares são correspondentes aos valores das pseudo-capacitâncias interfaciais referentes às distintas regiões que constituem a estrutura microporosa do substrato de TC.

No domínio das baixas ν (primeiros segmentos de retas da Figura 5), $j_{c,ap}$ pode ser representada por $j_{c,ap} = C_T\nu$, descrevendo a pseudo-capacitância interfacial total (C_T) do substrato, enquanto que no domínio das elevadas ν (segundos segmentos de retas da Figura 5), $j_{c,ap}$ pode ser representada por $j_{c,ap} = C_E\nu + j_r$, com j_r sendo a densidade de corrente pseudo-capacitiva aparente quando $\nu \rightarrow 0$ e C_E a pseudo-capacitância interfacial externa.

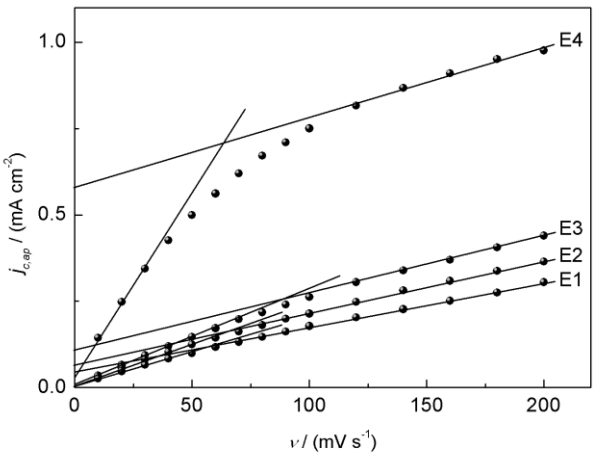


Figura 5. Gráficos de $j_{c,ap}$ vs. ν obtidos no potencial de 0,27 V vs. ECS da Figura 4.

Com o aumento da velocidade de varredura do potencial, as regiões mais internas da superfície, cujo acesso é mais difícil, são excluídas e a pseudo-capacitância estará relacionada prioritariamente à área mais externa da superfície do substrato (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001). Por esse motivo, enquanto que o coeficiente angular do primeiro segmento de reta indica a pseudo-capacitância interfacial total (C_T), o segundo segmento de reta indica a pseudo-capacitância interfacial externa (C_E). Tem-se, então, que a diferença entre os valores do coeficiente angular do primeiro e do segundo segmentos de reta fornece o valor da pseudo-capacitância interfacial interna (C_I), como apresentado na equação (2) (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001):

$$C_I = C_T - C_E \tag{2}$$

Além do emprego de parâmetros extensivos, tais como as pseudo-capacitâncias interfaciais (C_T, C_E e C_I), diversos autores (SANTANA; DE FARIA; BOODTS, 2005; MALPASS; NEVES; MOTHEO, 2006; RASHKOVA; KITOVA; VITANOV, 2007; PALMAS et al., 2007) também têm utilizado o parâmetro intensivo denominado fator de morfologia (φ) (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001) para caracterizar eletrodos porosos/rugosos. O φ descreve a fração das regiões de mais difícil acesso que pode contribuir para a resposta eletroquímica, como apresentado na equação (3) (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2001):

$$\varphi \equiv \frac{C_I}{C_T} \tag{3}$$

Superfícies idealmente planas apresentam $C_E \approx C_T$, fazendo com que o valor de $C_I \rightarrow 0$ e, como consequência, $\varphi \rightarrow 0$; enquanto superfícies muito rugosas/porosas apresentam $\varphi \rightarrow 1$.

Os parâmetros interfaciais extensivos (C_T, C_E e C_I) e intensivo (φ) das superfícies dos substratos de TC pré-tratados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Pseudo-Capacitâncias interfaciais (total, interna e externa) e fator de morfologia dos substratos de TC pré-tratados.

Substrato	C_T (mF cm^{-2})	C_E (mF cm^{-2})	C_I (mF cm^{-2})	φ
E1	1,91	1,26	0,65	0,34
E2	2,39	1,45	0,94	0,39
E3	2,84	1,69	1,15	0,40
E4	10,0	2,02	7,98	0,80

É possível notar, pela análise dos dados contidos na Tabela 2 (principalmente em relação à pseudo-capacitância interfacial total, C_T), que o processo de oxidação química (E4) afetou mais intensamente a superfície do substrato de TC do que a limpeza com isopropanol (E2) e a oxidação eletroquímica (E3), confirmando os resultados observados no item 2.3.1 e demonstrando que a oxidação química é muito mais agressiva/severa ao TC do que os demais pré-tratamentos. Consistentemente, esses valores estão diretamente relacionados ao aumento da molhabilidade proporcionada pelos pré-tratamentos das fibras do TC e, ou ao aumento da rugosidade superficial das microfibras em relação ao substrato não-tratado (aumento dos valores de φ, Tabela 2).

O valor de φ para o substrato pré-tratamento por oxidação química (E4) foi superior em relação aos demais pré-tratamentos, demonstrando um ganho considerável em sítios ativos nas regiões mais internas das fibras do TC, comprovando a existência de uma superfície mais acidentada e de maior área superficial que as demais, conduzindo ao entendimento de ser esse o pré-tratamento mais adequada ao desenvolvimento de substratos de elevada área superficial, visando a boa sustentação mecânica (estabilidade dimensional) dos filmes de β-PbO_2, bem como ao bom contato elétrico na interface sólida TC/β-PbO_2. No entanto, as mudanças superficiais provocadas por esse tipo de pré-tratamento não possibilitaram a formação adequada dos filmes de β-PbO_2, como apresentado no item 2.3.4.

A Figura 6 apresenta a variação das pseudo-capacitâncias interfaciais ($C = C_T$, C_E ou C_I) em relação à respectiva pseudo-capacitância interfacial apresentada pelo substrato não-tratado (C_{E1}).

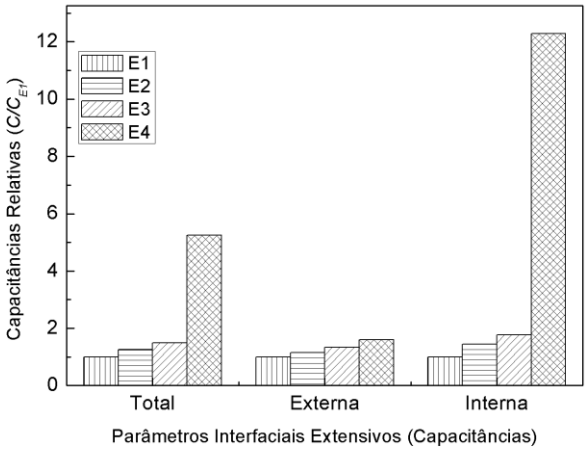


Figura 6. Variação das pseudo-capacitâncias interfaciais relativas de acordo com o método empregado no pré-tratamento dos substratos de TC.

Como se nota na Figura 6, o acesso às regiões mais externas das superfícies das fibras do TC não mostrou-se muito dependente do processo de pré-tratamento utilizado, pois as pseudo-capacitâncias externas relativas mostraram-se praticamente invariantes. Entretanto, o maior aumento da pseudo-capacitância interna relativa pode ser atribuído ao melhor acesso às regiões mais internas da superfície das fibras de carbono, provocado pela desobstrução de poros e geração de imperfeições superficiais. O aumento abrupto da pseudo-capacitância interna relativa do substrato E4 pode ser atribuído à introdução de uma grande densidade de grupos funcionais na superfície das fibras (DU et al., 2009) e à perda de massa devido à formação de gases como CO e CO_2, gerando imperfeições superficiais que aumentam a área superficial ativa do TC (CHUNG, 1994). Em geral, oxidações superficiais de substratos metálicos formam filmes de óxidos que os protegem do ambiente. Em contraste, os óxidos formados na oxidação das estruturas grafíticas das fibras de carbono, por serem gasosos e não aderentes, não permitem que a superfície seja protegida (PIERSON, 1993). A reação da estrutura grafítica das fibras de carbono com o ácido nítrico concentrado é dada pela equação química (4) (PIERSON, 1993):

$$\mathrm{C} + 4\,\mathrm{HNO_3} \rightarrow 2\,\mathrm{H_2O} + 4\,\mathrm{NO_2} + \mathrm{CO_2} \qquad (4)$$

O fato de C_I sofrer grande variação (Figura 6 e Tabela 2) indica que a maior variabilidade das propriedades superficiais do TC está localizada nas microrregiões que compõem as fibras.

2.3.3 Influência dos Processos de Pré-Tratamento do TC Sobre o Potencial de Eletrodeposição dos Filmes de β-PbO_2

A Figura 7 mostra os cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição do filme de β-PbO_2 sobre os substratos de TC pré-tratados, como também para o substrato E1, que não passou por nenhum processo de tratamento prévio.

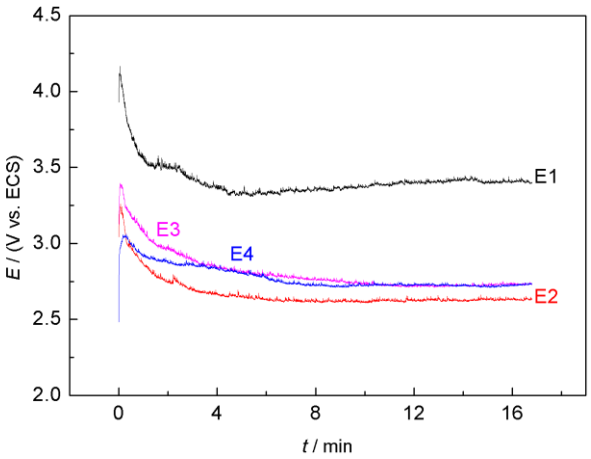


Figura 7. Cronopotenciogramas obtidos durante a eletrodeposição dos filmes de β-PbO_2 suportados em TC pré-tratados (E2, E3 e E4) e não tratado (E1), $A_g \approx 12{,}5$ cm^2.

Como se pode notar na Figura 7, os potenciais referentes à eletrodeposição dos filmes de dióxido de chumbo permaneceram praticamente estáveis após o tempo de indução de aproximadamente 6 min. Entretanto, observa-se uma mudança significativa dos valores do potencial de eletrodeposição quando se compara os diferentes métodos de pré-tratamento com o substrato E1 (sem tratamento), que necessitou do maior valor de potencial de eletrodeposição para se conseguir uma densidade de corrente aparente de 40 mA cm^{-2} (Tabela 3).

Tabela 3. Potenciais médios de eletrodeposição dos filmes de β-PbO_2 sobre os substratos de TC.

Substrato	Potencial médio de eletrodeposição do filme de β-PbO_2 / (V vs. ECS)
E1	3,40
E2	2,63
E3	2,73
E4	2,73

Observa-se, pela comparação dos dados contidos na Tabela 3, que a eletrodeposição do dióxido de chumbo em menor potencial ocorreu sobre o substrato de TC submetido à limpeza com isopropanol (E2). Nos substratos submetidos ao pré-tratamento por oxidação eletroquímica (E3) e química (E4), o potencial de eletrodeposição apresentou o mesmo valor, entretanto, sobre o substrato E4, o filme de β-PbO_2 não se distribuiu uniformemente sobre a área exposta do TC.

No decorrer da eletrodeposição dos filmes de dióxido de chumbo há desprendimento de oxigênio devido ao fato da eletrossíntese do filme ocorrer concomitantemente à reação de desprendimento de oxigênio. Assim, baixos valores de potencial médio de eletrodeposição diminuem a produção de oxigênio, fazendo com que o filme de óxido seja mais compacto e aderente.

O pré-tratamento químico com HNO_3 mostrou-se bastante eficiente no preparo de filmes de ZnO sobre fibras de carbono através da técnica de precipitação (DU et al., 2009). Como no presente estudo adotou-se a técnica de eletrodeposição do filme de PbO_2, pode-se inferir que os grupos funcionais adicionados no processo de oxidação das estruturas grafíticas facilitam a formação de precipitados submetidos a uma cinética lenta, mas dificultam a eletrossíntese de filmes de óxidos de cinética rápida, principalmente em densidades de corrente de moderada a alta.

2.3.4 Análise Estrutural dos Filmes de β-PbO_2 Suportados em TC

Os difratogramas de raios-X obtidos para os eletrodos de TC/β-PbO_2, cujos substratos foram submetidos a diferentes processos de pré-tratamento, estão apresentados na Figura 8, onde podem ser observados picos bem definidos, indicando que os filmes de dióxido de chumbo formados apresentam boa cristalinidade. O alargamento da base do pico β(110) para o filme formado sobre o substrato E4 se deve à presença de fibras de TC descobertas (ver Figura 10).

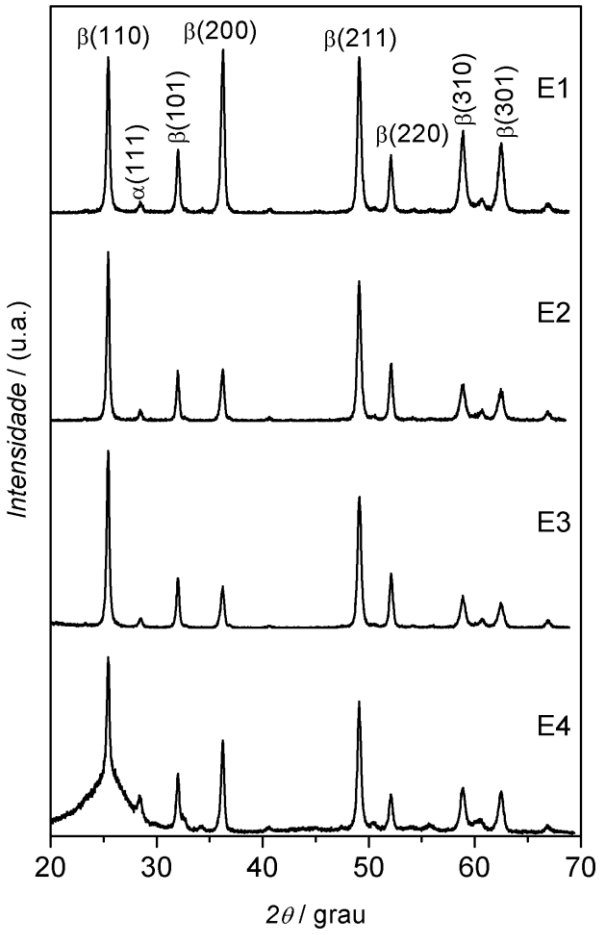


Figura 8. Difratogramas de raios-X obtidos para os eletrodos de TC/β-PbO_2.

Como todos os filmes de dióxido de chumbo foram eletrodepositados sobre o substrato de TC sob as mesmas condições experimentais, havendo mudança exclusivamente do processo de pré-tratamento, as pequenas alterações observadas nos difratogramas mostrados na Figura 8 estão relacionadas apenas aos tratamentos pelos quais os substratos de TC foram submetidos. Em todos os casos, os filmes de dióxido de chumbo foram uma mistura das fases α- e β-PbO_2, sendo a fase β- a predominante. Estas observações estão de acordo com a literatura (VELICHENKO et al., 2002; MAHALINGAM et al., 2007).

Nota-se em todos os difratogramas, que as orientações cristalográficas preferenciais estão sendo caracterizadas, basicamente, pelos planos (110), (200) e (211) para a forma β-PbO_2 e pelo plano (111) para a forma α-PbO_2. Para facilitar as observações das alterações encontradas nos picos característicos das formas α- e β-PbO_2, as intensidades relativas dos principais picos desses planos cristalográficos estão apresentadas na Figura 9.

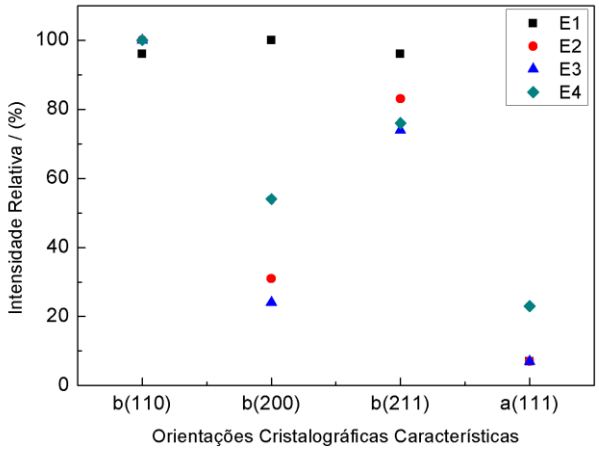


Figura 9. Intensidades relativas dos principais picos de DRX para os filmes de dióxido de chumbo eletrossintetizados sobre TC (b = fase β-PbO_2; a = fase α-PbO_2).

É nítida a influência do pré-tratamento do substrato de TC sobre a orientação dos planos cristalográficos dos filmes de dióxido de chumbo. Com exceção do substrato E4, que apresentou filme de dióxido de chumbo com intensificação do pico α(111), todos os demais apresentaram a mesma proporção de fase α-PbO_2, como se pode notar pela análise da Figura 9. É importante mencionar que a fase α-PbO_2 é indesejada para propósitos eletroquímicos, pois apresenta menor mobilidade de elétrons e menor concentração eletrônica em relação à fase β-PbO_2 fazendo com que a condutividade da fase α- seja uma ordem de grandeza menor que a da forma β (ABACI et al., 2000; WIND, 1969). Assim, além dos motivos já apresentados anteriormente, o pré-tratamento do substrato de TC por oxidação química é indesejada no tocante à eletrossíntese de filmes de β-PbO_2.

Diversos estudos empregando diferentes substratos metálicos (VELICHENKO et al., 2002; MAHALINGAM et al., 2007; VELICHENKO; DEVILLIERS, 2007; CAO et al., 2007) mostraram que a orientação preferencial da fase β-PbO_2 se dá no plano (110), sendo esse o principal pico nos difratogramas de filmes de dióxido de chumbo eletrodepositados sobre substrato de cobre (MAHALINGAM et al., 2007). Na Figura 9 é possível observar que a ausência de tratamento do substrato diminui a intensidade do pico β(110), mas não altera a intensidade do pico α(111), tidos como os principais picos característicos das respectivas fases.

A semelhança observada nas intensidades relativas dos picos β(110) e α(111), quando se compara os filmes de dióxido de chumbo eletrodepositados em substratos de TC submetidos à limpeza com isopropanol (E2) e à oxidação eletroquímica (E3) com o filme

eletrodepositado sobre o TC não-tratado (E1) demonstra que as fibras de carbono não necessitam de tratamentos oxidativos severos para facilitar a eletrossíntese do dióxido de chumbo, indicando que uma simples limpeza da superfície das fibras com solventes orgânicos é mais do que suficiente para a formação de filmes aderentes e homogeneamente distribuídos pela grande área superficial.

Os tamanhos médios dos cristalitos, calculados através da equação de Scherrer (CULLITY, 1956; ABDULLAH; KHAIRURRIJAL, 2008) e utilizando os picos β(110) e β(211) como referência, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Tamanho médio dos cristalitos dos filmes de β-PbO_2 eletrossintetizados sobre os substratos de TC.

Filme de β-PbO_2 eletrodepositado sobre o substrato:	Tamanho médio dos cristalitos / nm
E1	24-25
E2	24-28
E3	24-27
E4	24-26

Como se observa na Tabela 4, o processo de pré-tratamento não afeta consistentemente o tamanho médio dos cristalitos (≈25 nm). Resultado semelhante é encontrado na literatura (CAO et al., 2009) para filme de β-PbO_2 eletrodepositado sobre substrato de Ti, com aplicação de j_{ap} = 60 mA cm^{-2}. O pequeno tamanho médio dos cristalitos indica a presença de uma grande área superficial específica, muito importante para a degradação eletroquímica de poluentes (CAO et al., 2009).

2.3.5 Análise Morfológica dos Filmes de β-PbO_2 Suportados em TC

A Figura 10 mostra imagens dos filmes de β-PbO_2 distribuídos homogeneamente sobre as áreas expostas dos substratos de TC, onde se pode notar a coloração acinzentada característica do filme de dióxido de chumbo e as partes descobertas das fibras de carbono do substrato E4.

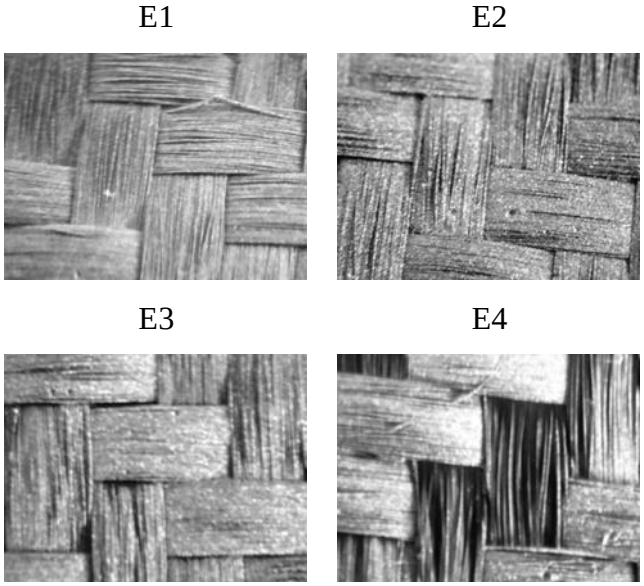


Figura 10. Imagens dos filmes de β-PbO_2 eletrodepositados sobre os substratos de TC (Aumento: 40 X).

A comparação das imagens da Figura 10 com os resultados dos estudos anteriores, nos permite indicar a limpeza com isopropanol, sob o ponto de vista prático, como um método bastante eficiente no pré-tratamento das fibras do TC visando a eletrodeposição dos filmes de β-PbO_2. Assim, na Figura 11 são apresentadas micrografias obtidas por MEV do filme de dióxido de chumbo eletrodepositado sobre o TC submetido ao pré-tratamento com isopropanol.

(a) (b)

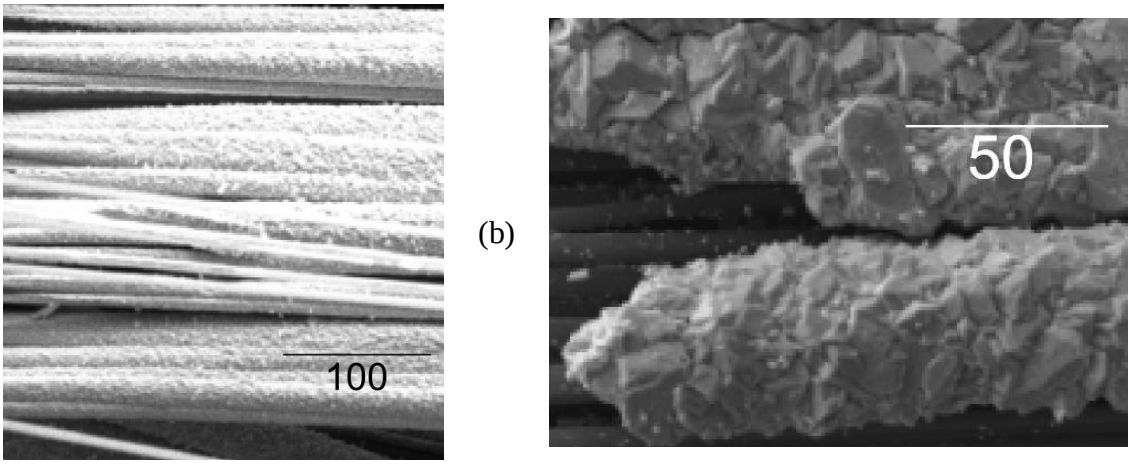


Figura 11. Micrografias de MEV do filme de β-PbO_2 eletrodepositado sobre o substrato de TC limpo com isopropanol (E2). Escalas em μm.

Na Figura 11 (a) é possível observar a cobertura das fibras do TC com o filme de óxido envolvendo poucas fibras, caracterizando um considerável ganho de área do óxido formado, aliada à porosidade esperada para um bom eletrodo permeável a fluidos. Nota-se,

também, que o filme de β-PbO_2 está bem distribuído ao longo das fibras de carbono. Na Figura 11 (b) pode-se observar a topografia acidentada do filme, onde se pode estimar a espessura média do filme em menos de 7 μm. As partes removidas do filme na Figura 11 (b) ocorreram no momento do corte para adequação da amostra no porta-amostra do MEV.

2.4 Conclusão

Foi possível constatar que é possível produzir eletrodos tridimensionais porosos de elevada área superficial tendo como substrato o TC em substituição aos substratos metálicos comumente utilizados. Verificou-se, também, que processos de pré-tratamento adequados possibilitam melhorias das propriedades superficiais do TC, sendo a limpeza por imersão em isopropanol a técnica mais adequada, sob o ponto de vista prático, para a eletrossíntese dos filmes de β-PbO_2 nesse substrato.

2.5 Referências

ABACI, A. et al. Investigation of some parameters influencing electrocrystallisation of PbO_2. **Journal of Power Sources**, v. 88, p. 232-236, 2000.

ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL. Derivation of Scherrer relation using an approach in basic physics course. **Journal Nanosains & Nanoteknologi**, v. 1, p. 28-32, 2008.

ANDRADE, L. et al. Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO_2 anodes in electrochemical filter-press cells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 252-260, 2008.

CANOBRE, S. Preparação e caracterização de compósitos de polianilina (DMcT-Cu(II)/fibra de carbono como catodos em baterias secundárias. Tese de doutorado, UFSCar, Departamento de Química, São Carlos, 2004.

CAO, J. et al. The influence of F- doping on the activity of PbO_2 film electrodes in oxygen evolution reaction. **Electochimica Acta**, v. 52, p. 7870-7876, 2007.

CAO, J. et al. Electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol on F-doped PbO_2 anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2595-2602, 2009.

CAPELATO, M.; CASSIANO, N. Potencialidades do dióxido de chumbo eletrodepositado como sensor potenciométrico. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 493-498, 1998.

CASELLATO, U.; CATTARIN, S.; MUSIANI, M. Preparation of porous electrodes by electrochemical deposition of composites. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3991-3998, 2003.

CHUNG, D. Carbon fiber composites. Washington: **Butterworth-Heinemann**, 1994.

CULLITY, B. Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts: **ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Inc**, 1956.

DA SILVA, L.M.; DE FARIA, L.; BOODTS, J. Determination of the morphology factor of oxide layers. **Electrochim. Acta**, v. 47, p. 395-403, 2001.

DA SILVA, L.M. et al. Characterization of a laboratory electrochemical ozonization system and its application in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 523-530, 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. N. 4, p. 855-864, 2010.

DAVOGLIO, R. Eletrossíntese, caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli(DMcT) sobre fibra de carbono como catodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores. Tese de doutorado, UFSCar, Departamento de Química, São Carlos, 2009.

DU, K. et al. Preparation of carbon fiber/ZnO core-shell structure by a simple method. **Front. Phys. China**, v. 4, n. 4, p. 505-508, 2009.

FENG, J. et al. Electrochemical pretreatment of carbon fibers for in vivo electrochemistry: effects on sensitivity and response time. **Anal. Chem.**, v. 59, p. 1863-1867, 1987.

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

FRANCO, D.V. et al. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean**, v. 36, n. 1, p. 34-44, 2008.

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. 156-161, 2006.

HO, J. et al. Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O_2 evolution at dimorphic α- and β-PbO_2. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 366, p. 147-162, 1994.

IRIKURA, K. Preparação e caracterização de filmes de PbO_2 sobre diferentes substratos e MnO_2 sobre fibra de carbono para aplicação no tratamento eletroquímico de eflucentes simulados. UFSCar, Departamento de Química, São Carlos, 2008.

JÖRISSEN, J. Electro-organic synthesis without supporting electrolyte: possibilities of solid polymer electrolyte technology. **J. Appl. Electrochem.**, v. 33, p. 969-977, 2003.

LEDESMA-GARCÍA, J. et al. Immobilization of dendrimer-encapsuled platinum nanopartcles on pretread carbon-fiber surfaces and their application for oxygen reduction. **J. Appl. Electrochem.**, v. 38, p. 515-522, 2008.

MAHALINGAM, T. et al. Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films. **Materials Characterization**, v. 58, p. 817-822, 2007.

MALPASS, G.; NEVES, R.; MOTHEO, A. A comparative study of commercial and laboratory-made $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ DAS® electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterization and organic oxidation activity. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 936-944, 2006.

PALMAS, S. et al. Behavior of cobalt oxide electrodes during oxidative processes in alkaline medium. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 400-406, 2007.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chem. Rev.**, v. 109, p. 6541-6569, 2009.

PIERSON, H. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications. Park Ridge: **Noyes Publications**, 1993.

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

RAZMI, H.; HEIDARI, H.; HABIBI, E. pH-sensing properties of PbO_2 thin film electrodeposited on carbon ceramic electrode. **J. Solid State Electrochem**, v. 12, p. 1579-1587, 2008.

RUFINO, E. et al. Influence of the dioxide electrode morphology on kinetics and current efficiency of oxygen-ozone evolution reactions. **Chemical Papers**, v. 64, n. 6, 749-757, 2010.

SANTANA, M.; DE FARIA, L.; BOODTS, J. Electrochemical characterization and oxygen evolution at a heavily boron doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 2017-2027, 2005.

SIRÉS, I. et al. The deposition of nanostructured β-PbO_2 coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 70-74, 2010.

STUCKI, S. et al. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. **J. Appl. Electrochem.**, v. 17, p. 773-778, 1987.

VELICHENKO, A.; DEVILLIERS, D. Electrodeposition of fluorine-doped lead dioxide. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 128, p. 269-276, 2007.

VELICHENKO, A. et al. Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO_2 films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 9, p. C445-C449, 2002.

WIND, W. J. **Electrochem. Soc.**, v. 116, p. 1076, 1969.

ZOSKY, C. Handbook of electrochemistry. Amsterdam: **Elsevier**, 2007.

ARTIGO 2:

FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DA FASE β-PbO_2 EM FILMES ELETROSSINTETIZADOS GALVANOSTATICAMENTE SOBRE SUBSTRATO DE TECIDO DE CARBONO

3 ARTIGO 2: FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DA FASE β-PBO_2 EM FILMES ELETROSSINTETIZADOS GALVANOSTATICAMENTE SOBRE SUBSTRATO DE TECIDO DE CARBONO

Resumo

Filmes de dióxido de chumbo foram eletrodepositados sobre tecido de carbono do tipo sarja em solução ácida de $Pb(NO_3)_2$ variando-se a densidade de corrente aparente, a temperatura e o *p*H, buscando-se otimizar a formação da fase β-PbO_2. A estrutura cristalográfica e a morfologia dos filmes de PbO_2 foram investigadas pelas técnicas de difratometria de raios-X (DRX) e microscopia óptica, respectivamente. As condições ótimas obtidas para a formação da fase β-PbO_2 foram: 40 mA cm^{-2}; 50 ^oC; *p*H 1,0 (ajustado com HNO_3) e 0,10 mol L^{-1} de $Pb(NO_3)_2$.

Palavras-chave: PbO_2. Tecido de Carbono. Eletrodeposição.

Article 2: Factors influencing the formation of phase β-PbO_2 galvanostatically electro-synthesized in films on carbon cloth substrate

Abstract

Lead dioxide films were electrodeposited onto twill type woven carbon in an acid solution of $Pb(NO_3)_2$ by varying the apparent current density, temperature and pH, seeking to optimize the formation of β-PbO_2 phase. The crystal structure and morphology of PbO_2 films were investigated by the techniques of X-ray diffraction (DRX) and optical microscopy, respectively. The optimum conditions obtained for the formation of β-PbO_2 phase were: 40 mA cm^{-2}; 50 ^oC; *p*H 1,0 (adjusted with HNO_3) and 0.10 mol L^{-1} $Pb(NO_3)_2$.

Keywords: PbO_2. Carbon cloth. Electrodeposition.

3.1 Introdução

O dióxido de chumbo, PbO_2, é um óxido condutor de propriedade quase metálica (ELBS; FORSELL, 1902) que não é um bom eletrocatalisador para o processo da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (IZIDINOV; RAKHMATULLINA, 1968), devido se

comportar como uma superfície inerte durante esse processo, não participando, portanto, de nenhum ciclo eletrocatalítico relacionado com a geração de O_2 (KUHN, 1976).

Quando hidratado, o PbO_2 é classificado como um condutor do tipo metálico (possuidor de elevada densidade eletrônica, 10^{20} a 10^{21} cm^{-3}) (POHL; RICKET, 1981). Essa condutividade se deve à 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_2O" representa a quantidade de água presente na estrutura do óxido.

Estudos realizados por Lappe (1962) revelaram a dependência entre a condutividade e o coeficiente estequiométrico do PbO_{2-x}. Quando o coeficiente estequiométrico é menor que 1,3 o filme de dióxido de chumbo é praticamente isolante, mas para (2-x) > 1,3 a condutividade eletrônica aumenta significativamente, aproximando da condutividade do PbO_2 quando (2-x) torna-se maior que 1,5.

O PbO_2 pode ser preparado por eletrodeposição anódica (Pb(II) → Pb(IV)) a partir de soluções contendo Pb^{2+} em duas formas cristalinas: (i) α-PbO_2, de estrutura ortorrômbica do tipo columbita e (ii) β-PbO_2, de estrutura tetragonal do tipo rutílica, sendo a principal diferença entre elas a disposição das unidades hexacoordenadas (PbO_6) na formação do filme. Na forma α-PbO_2, as celas unitárias vizinhas compartilham bordas não-opostas, resultando na formação de cadeias na forma de zig-zag, enquanto na forma β-PbO_2 as celas unitárias vizinhas compartilham bordas opostas e originam cadeias lineares octaédricas (HO; HWANG, 1994).

Experimentalmente, a eletrodeposição do dióxido de chumbo efetuada em meio ácido origina preferencialmente a forma β-PbO_2 enquanto que a forma α-PbO_2 prevalece em soluções alcalinas, mas em ambas as condições a aparência macroscópica é praticamente idêntica (cinza escuro).

Nos estudos da reação de formação de ozônio (RFO) e da degradação eletroquímica de poluentes orgânicos, a forma β é a preferida por apresentar um maior sobrepotencial para o processo da RDO (KOPARAL et. al., 2007).

Além das características citadas anteriormente, o baixo custo torna o PbO_2 um excelente substituto a metais nobres como a platina em diversos processos eletroquímicos (POHL; RICKET, 1981).

Na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, dois fatores contribuem para a melhoria do processo: (i) o material eletródico, uma vez que este influencia o mecanismo e,

consequentemente, os produtos da reação (FAN, 2009) e (ii) a área ativa superficial (IRIKURA, 2008). Nesse contexto, o uso de fibras de carbono e, ou de seus tecidos como substrato para o PbO_2 tem merecido especial atenção devido às características bem peculiares desse material, tais como: (i) elevada área superficial, (ii) resistência a alguns meios corrosivos e (iii) possibilidade de modificação de sua superfície (PANIZZA; CERISOLLA, 2009).

Soluções aquosas de nitrato de chumbo (II), $Pb(NO_3)_2$, acidificadas com ácido nítrico (HNO_3) constituem grande parte dos sistemas eletrolíticos já investigados para formação dos filmes de PbO_2 (VELICHENKO et al., 2003). Nesse meio, o processo de eletrodeposição do dióxido de chumbo é independente da natureza do eletrodo (substrato) e ocorre em quatro etapas, sendo duas etapas eletroquímicas e as demais etapas químicas. O mecanismo de eletrodeposição mais provável para a formação do PbO_2 é apresentado abaixo, equações (1) a (4) (VELICHENKO et al., 2003):

$$H_2O \rightarrow OH_{ads} + H^+ + e^- \tag{1}$$

$$Pb^{2+} + OH_{ads} \rightarrow Pb(OH)^{2+} \tag{2}$$

$$Pb(OH)^{2+} + H_2O \rightarrow Pb(OH)_2^{2+} + H^+ + e^- \tag{3}$$

$$Pb(OH)_2^{2+} \rightarrow PbO_2 + 2H^+ \tag{4}$$

A primeira etapa, equação (1), é eletroquímica e envolve a transferência do primeiro elétron e a formação de espécie contendo oxigênio do tipo OH_{ads} na superfície do eletrodo durante a eletrólise da água (reação paralela). Na segunda etapa, equação (2), íons chumbo (II) interagem quimicamente com as espécies contendo oxigênio formadas na primeira etapa, formando o complexo superficial $Pb(OH)^{2+}$. Na sequência, equação (3), o complexo formado é oxidado, liberando o segundo elétron, formando outro complexo, do tipo $Pb(OH)_2^{2+}$. Por fim, o complexo se decompõe quimicamente, equação (4), resultando na formação do dióxido de chumbo (VELICHENKO et al., 2003) que permanece aderido ao substrato.

Neste estudo, filmes de PbO_2 foram eletrodepositados sobre tecido de carbono (TC) do tipo sarja e uma investigação sistemática da influência das condições de eletrodeposição sobre as propriedades morfológicas, cristalográficas e eletroquímicas foi efetuada.

3.2 Materiais e Métodos

3.2.1 Soluções e Reagentes Utilizados

As soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultra-pura (sistema de purificação Gehaka, 18,18 MΩ cm).

A cola de silicone da TEK BOND®, utilizada na confecção dos eletrodos, foi utilizada como recebida.

O solvente isopropanol (Ecibra®) foi utilizado no pré-tratamento do TC, enquanto o sulfato de sódio, Na_2SO_4, (Nuclear®) foi utilizado no preparo do eletrólito empregado na obtenção dos perfis voltamétricos dos substratos de TC pré-tratados.

O eletrólito empregado na eletrodeposição dos filmes de dióxido de chumbo sobre os substratos de TC pré-tratados foi preparado com nitrato de chumbo, $Pb(NO_3)_2$, (Dinâmica®) e ácido nítrico, HNO_3, (65 %, NEON®).

3.2.2 Equipamentos e *Softwares*

Todos os estudos eletroquímicos foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato da SOLARTRON® (modelo 1280C) interfaciado a um microcomputador Pentium® e gerenciado pelo *software* CorrWare for Windows® (versão 2.9b2).

As imagens dos eletrodos foram obtidas empregando-se um microscópio óptico (LEICA 2000).

Os estudos da difração de raios-X foram realizados utilizando-se um difratômetro da Shimadzu (modelo XRD6000) empregando-se radiação CuK_α com comprimento de onda (λ) 0,154060 nm (a 40 kV e 30 mA) e velocidade de varredura de 2 º min^{-1}, no intervalo 2θ de 20 a 70º. A análise estrutural das amostras foi efetuada por comparação dos difratogramas

experimentais com as fichas cristalográficas do JCDPS (*Joint Committee of Diffraction Standards*), realizada através do software Crystallographica Search-Match® (versão 2,0,2,0).

O tratamento teórico dos dados experimentais foi realizado empregando-se o *software* OriginPro® (versão 8.0724).

3.2.3 Preparação dos Substratos de TC

Utilizou-se como substrato para a confecção dos eletrodos de β-PbO_2 um TC com trama do tipo sarja (CCS200, importando pela empresa Maxepoxi Industrial e Comercial Ltda., Brasil).

A modelagem dos substratos de TC (Figura 1), para a eletrodeposição e sua caracterização, consistiu em delimitar as áreas geométricas das faces expostas (A_g) com cola de silicone utilizando-se um gabarito de papelão, na frente e no verso do TC. A área exposta superior do substrato de TC (Figura 1) serve para se fazer o contato elétrico com o circuito externo.

Após a secagem da cola de silicone ($t \approx 24$ h), os substratos foram pré-tratados por imersão em isopropanol sob agitação magnética moderada por 30 min visando a retirada de substâncias adsorvidas na superfície, principalmente substâncias orgânicas oriundos da manipulação (ZOSKY, 2007). Em seguida, os substratos foram devidamente enxaguados com água ultrapura e mantidos imersos em água ultrapura até o momento do uso.

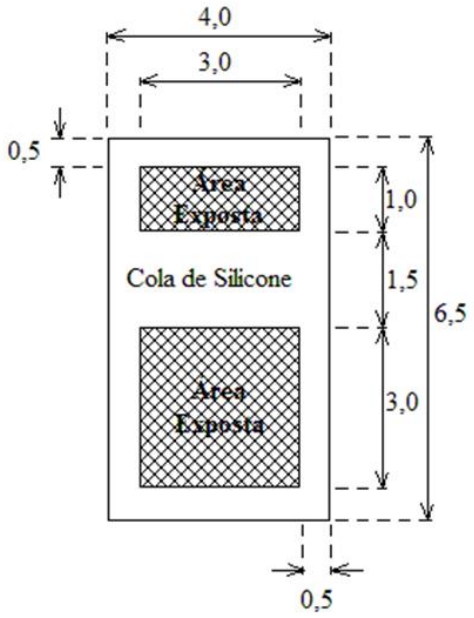


Figura 1. Esquema do molde de papelão para confecção dos substratos de TC ($A_g \approx 18$ cm^2). Escala em cm.

3.2.4 Célula Eletroquímica e Eletrodos

A célula eletroquímica utilizada na caracterização do substrato de TC e na eletrossíntese dos filmes de β-PbO_2 suportados no TC consistiu de uma célula convencional de vidro, de um único compartimento, com capacidade para 250 mL (Figura 2).

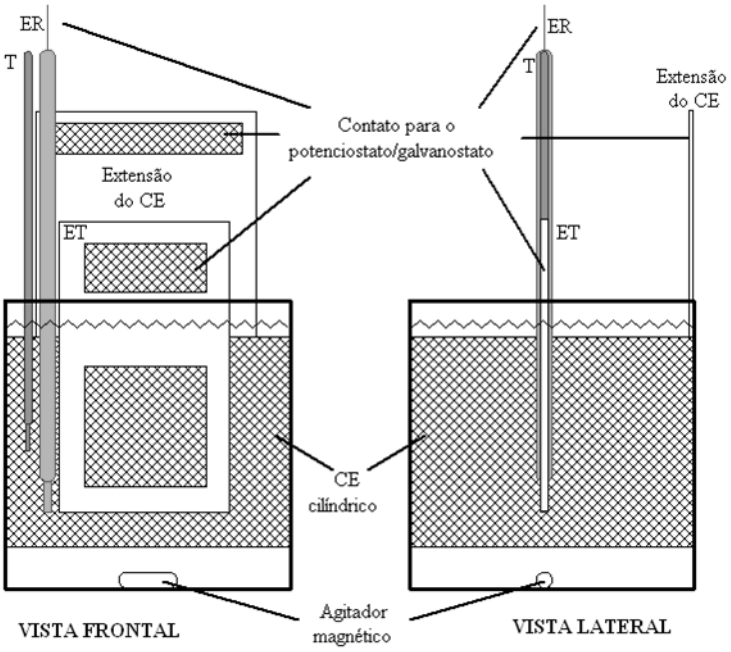


Figura 2. Esquema da célula eletroquímica e da disposição dos eletrodos.

Os substratos de TC pré-tratados (item 3.2.3) foram utilizados como eletrodos de trabalho (ET). Utilizou-se o eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado (ECS) e uma camisa cilíndrica do TC CCS200 adequadamente fixada com cola de silicone no interior da célula de vidro foi empregada como contra-eletrodo (CE), tendo uma extensão externa à célula para contato com o circuito elétrico (potenciostato/galvanostato), como mostrado na Figura 2. Essa configuração do CE na célula eletroquímica permite uma melhor distribuição das linhas de campo ao redor da área exposta do eletrodo de trabalho.

Em todos os estudos, as soluções eletrolíticas foram mantidas sob agitação magnética moderada.

3.2.5 Metodologia Experimental

3.2.5.1 Perfis Voltamétricos dos Substratos de TC Após Pré-Tratamento

Para comprovar a eficácia do pré-tratamento e verificar a ausência de substâncias aderidas à superfície dos substratos de TC que pudessem desenvolver correntes faradaicas não desejadas, voltamogramas cíclicos (15 ciclos) foram registrados para o substrato de TC pré-tratado, em solução aquosa 0,10 mol L^{-1} de Na_2SO_4, na faixa de -0,8 V a 1,0 V vs. ECS, com velocidade de varredura do potencial (ν) de 50 mV s^{-1}, à temperatura de 25 ^oC.

3.2.5.2 Eletrodeposição dos Filmes de PbO_2 Sobre o TC Pré-Tratado

Todas as eletrodeposições foram realizadas no tempo (t_{elet}) de 16,8 min, em solução aquosa 0,10 mol L^{-1} de $Pb(NO_3)_2$ acidificadas com HNO_3, tendo as condições de densidade de corrente aparente (j_{ap}), temperatura da solução eletrolítica (T) e pH ajustadas em cada eletrodeposição, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Condições utilizadas nas eletrodeposições do PbO_2 sobre o substrato de TC.

Condições de eletrodeposição		
pH	T / ^oC	j_{ap} / mA cm^{-2}
1, 2, 3, 4	50	40
1	24, 40, 70	40
1	50	10, 20, 30

Durante as eletrodeposições, as soluções eletrolíticas foram mantidas sob agitação magnética moderada e o controle de temperatura foi feito por meio de um termômetro de mercúrio, sendo o aquecimento efetuado por uma chapa de aquecimento (NOVA, modelo NI 1103).

3.2.5.3 Caracterização Estrutural dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC

A caracterização estrutural (identificação das fases) dos filmes de PbO_2 eletrossintetizados sobre substrato de TC foi feita através da técnica de difração de raios-X. Foram utilizados os PDF ("*Powder Diffraction File*") de número 41-1492 e 45-1416 para identificação das fases β-PbO_2 e α-PbO_2, respectivamente.

3.2.5.4 Caracterização Morfológica dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC

A caracterização morfológica dos filmes de PbO_2 eletrodepositados nos substratos de TC foi realizada através de microscopia óptica visando a análise da distribuição superficial dos filmes de PbO_2 sobre as fibras do TC, ou seja, do grau de recobrimento das fibras.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Perfil Voltamétrico do Substrato de TC

A Figura 3 apresenta os perfis voltamétricos (j_{ap} vs. E) obtidos para o substrato de TC antes (Figura 3, a) e após (Figura 3, b) o pré-tratamento com isopropanol (representativo para todos os substratos), onde se nota que a limpeza da superfície das fibras do TC com isopropanol permitiu o aumento da molhabilidade do TC, caracterizada pelo aumento da densidade de corrente aparente no intervalo de potencial estudado.

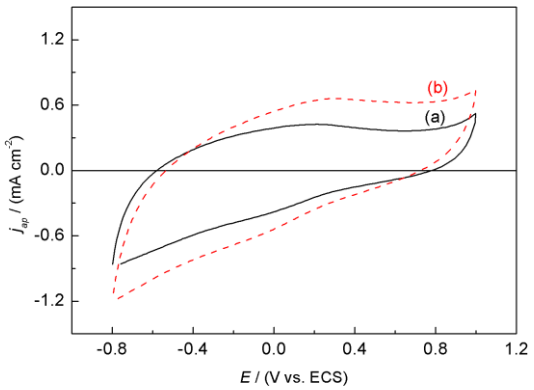


Figura 3. Voltamogramas cíclicos dos substratos de TC (a) antes e (b) após o pré-tratamento com isopropanol (0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, 50 mV s^{-1}, 25 °C).

A remoção de substâncias orgânicas isolantes, oriundas do processo de fabricação e manipulação, adsorvidas nas superfícies das fibras do TC, disponibiliza um maior número de sítios ativos superficiais necessários ao processo da eletrodeposição do filme de dióxido de chumbo.

O perfil voltamétrico apresentado na Figura 3 é diferente daquele obtido por Irikura (2008) utilizando TC de código "PWB-3/Stackpole – USA" e tratamento térmico a 450 ^{o}C por 1 h, seguido de tratamento químico com solução 50% (V/V) de H_2SO_4 por mais 1 h. Nessa condição, a j_{ap} obtida foi um pouco maior que a apresentada na Figura 3. Entretanto, como já constatado em estudos prévios em nosso laboratório, não há necessidade de pré-tratamentos do TC através de processos oxidativos severos, bastando apenas uma limpeza da superfície com solventes orgânicos para possibilitar a formação de filmes de dióxido de chumbo aderentes e homogeneamente distribuídos sobre a superfície das fibras de carbono.

3.3.2 Fatores que Afetam a Constituição das Fases Cristalinas dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC Pré-Tratados

3.3.2.1 Influência do *p*H

Padrões de difração de raios-X obtidos dos filmes de PbO_2 eletrodepositados sobre os substratos de TC pré-tratados em diferentes valores do *p*H (1,0; 2,0; 3,0 e 4,0) são mostrados na Figura 4. Foram mantidos constantes: a densidade de corrente (40 mA cm^{-2}), a temperatura (50 ^{o}C), o tempo de eletrodeposição (~16,8 min) e a concentração inicial do $Pb(NO_3)_2$ (0,10 mol L^{-1}).

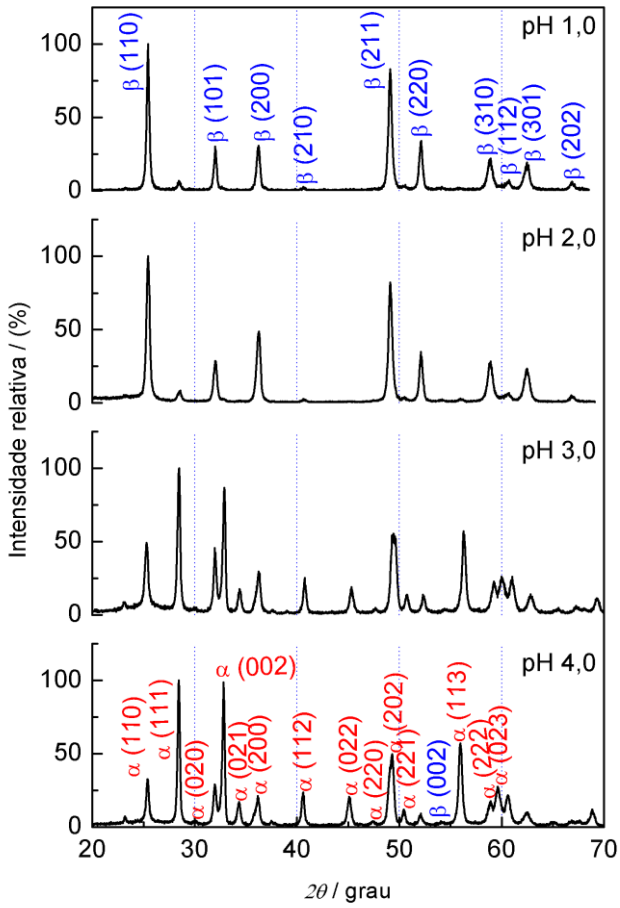


Figura 4. Padrões de difração de raios-X obtidos dos filmes de PbO_2 eletrodepositados sobre substrato de TC em diferentes valores de *p*H. Condições de eletrodeposição: j_{ap} = 40 mA cm^{-2}, *T* = (50 °C), t_{elet} ≈ 16,8 min e $[Pb^{2+}]_0$ = 0,10 mol L^{-1}.

A análise da Figura 4 evidencia a influência do *p*H sobre a composição das fases do filme de dióxido de chumbo. Se observa que os filmes depositados em vários valores do *p*H são policristalinos e compostos por uma mistura das duas fases cristalográficas (α- e β-PbO_2), sendo a fase β predominante nos valores mais baixos de *p*H, com uma orientação preferencial ao longo do plano cristalográfico β (110). O aumento do *p*H aumenta consideravelmente a quantidade relativa da fase α, sendo que no *p*H 4,0 essa fase é a mais característica do filme formado. A fase α orienta-se preferencialmente ao longo do plano cristalográfico α (111).

Com o aumento do *p*H o pico β (110), característico da fase β-PbO_2, diminui, enquanto que o pico α (111), característico da fase α-PbO_2, aumenta.

Análises cristalográficas de filmes de PbO_2 eletrodepositados potenciostaticamente sobre substrato de Cu, relatadas por Mahalingam et al. (2007), apresentaram resultados contrários. Segundo esses autores, com o aumento do *p*H da solução, os filmes exibiram

predominância da fase β-PbO_2, com a fase α-PbO_2 desaparecendo em valores de *p*H acima de 5,0.

Entretanto, outros autores, (CARR; HAMPSON, 1972) e (VELICHENKO et al., 2002), chegaram a conclusões semelhantes às encontradas no presente estudo, ou seja, a diminuição do *p*H favorecendo a predominância da fase β-PbO_2 nos filmes eletrodepositados. Segundo Carr e Hampson (1972), a forma β é mais estável em meios ácidos já que nesse ambiente a forma α modifica espontaneamente sua estrutura para a forma β-PbO_2.

Verificou-se que o *p*H é o fator que mais afeta a constituição cristalográfica dos filmes de PbO_2 sobre o TC pré-tratado.

3.3.2.2 Influência da Temperatura

A Figura 5 apresenta os padrões de difração de raios-X obtidos dos filmes de PbO_2 eletrodepositados sobre os substratos de TC pré-tratados, nos valores de temperatura (24; 40; 50 e 70 ºC). Foram mantidos constantes: a densidade de corrente aparente (40 mA cm^{-2}), o *p*H (1,0), o tempo de eletrodeposição (~16,8 min) e a concentração inicial do $Pb(NO_3)_2$ (0,10 mol L^{-1}).

Assim como observado no item 3.3.2.1, todos os filmes eletrodepositados em diferentes temperaturas apresentaram uma mistura policristalina das duas fases do dióxido de chumbo. É possível notar, observando os difratogramas da Figura 5, que o aumento da temperatura da solução eletrolítica favorece a formação da fase β-PbO_2. No entanto, para temperaturas muito elevadas o processo de formação do filme fica prejudicado pela grande energia térmica, fazendo com que diversas fibras de carbono fiquem descobertas.

A presença de grande número de fibras de carbono descobertas após a eletrodeposição conduzida a 70 ^{o}C fez com que houvesse um alargamento da base do pico β(110) ($2\theta \approx$ 25,4 º), devido ao fato do carbono ser caracterizado por uma banda de difração em torno do ângulo de 25,94 º (DU et al., 2009) (ver Figura 5, 70 ^{o}C). Além disso, em altas temperaturas há uma perda acelerada de solvente por vaporização com grande produção de bolhas que se acumulam na superfície do eletrodo e dificultam a formação do filme, por isso, mesmo que a 70 ^{o}C a fase β-PbO_2 seja bem mais característica que a 50 ^{o}C, essa última temperatura mostra ser, do ponto de vista prático, melhor para se obter o filme de β-PbO_2.

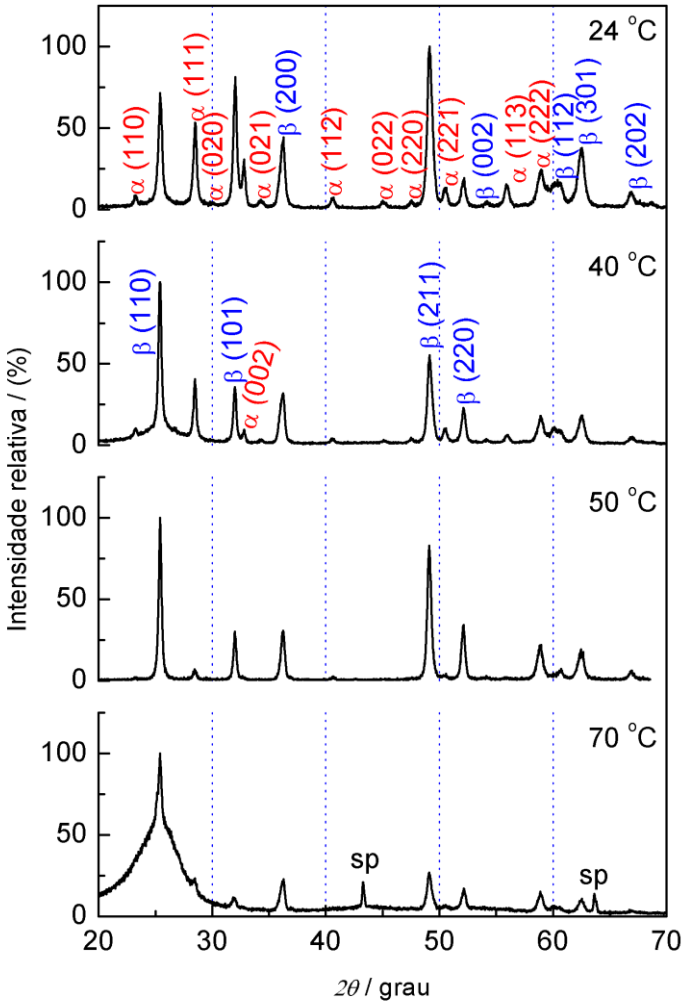


Figura 5. Padrões de difração de raios-X obtidos dos filmes de PbO_2 eletrodepositados sobre substrato de TC em diferentes valores de *T*. Condições de eletrodeposição: j_{ap} = 40 mA cm^{-2}, *p*H = 1,0, $t_{elet} \approx$ 16,8 min e $[Pb^{2+}]_0$ = 0,10 mol L^{-1}. sp = suporte do porta-amostras do difrtômetro de raios-X.

Com o aumento da temperatura da solução eletrolítica, o transporte de massa aumenta e, consequentemente, a fase metaestável α-PbO_2 recristaliza na fase mais estável β-PbO_2 (ABACI et al., 2000).

Como observado na Figura 5, com o aumento da temperatura, a intensidade de todos os picos das fases α e β-PbO_2 diminuem, excetuando-se o pico β(110), característico da fase β-PbO_2, que indica uma orientação preferencial dessa fase com a elevação da temperatura.

3.3.2.3 Influência da Densidade de Corrente

A influência da densidade de corrente sobre a composição cristalográfica dos filmes de PbO_2 suportados em TC pré-tratados está mostrada na Figura 6. Foram mantidos constantes: a temperatura (50 ºC), o *p*H (1,0), o tempo de eletrodeposição (~16,8 min) e a concentração inicial do $Pb(NO_3)_2$ (0,10 mol L^{-1}).

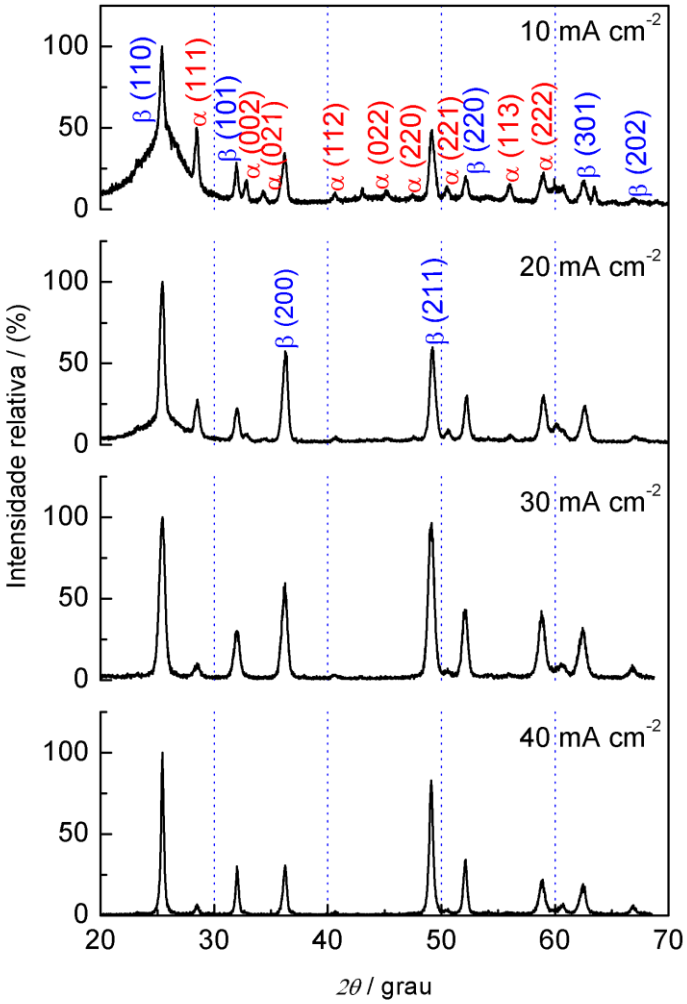


Figura 6. Padrões de difração de raios-X obtidos dos filmes de PbO_2 eletrodepositados sobre substrato de TC em diferentes valores de j_{ap}. Condições de eletrodeposição: T = 50 °C, *p*H = 1,0, t_{elet} ≈ 16,8 min e $[Pb^{2+}]_0$ = 0,10 mol L^{-1}.

Conforme verificado na Figura 6, a densidade de corrente aparente é outro fator que afeta a composição das fases dos filmes de dióxido de chumbo sobre o TC pré-tratado. Apesar de todos os filmes apresentarem uma mistura das duas fases cristalográficas, a fase β-PbO_2 é predominante em todos os filmes formados. Entretanto, o aumento da densidade de corrente

diminui a presença da fase α-PbO_2, como se observa pela diminuição do pico α(111), na Figura 6.

É importante salientar que em baixos valores de densidade de corrente aparente algumas fibras de carbono ficaram descobertas, apresentando aspecto semelhante ao apresentado na eletrodeposição ocorrida a 70 °C.

Conforme constatado nos itens 3.3.2.1 e 3.3.2.2, a orientação cristalográfica preferencial da fase β-PbO_2 se dá ao longo do plano cristalográfico β(110).

3.3.3 Influência do *p*H, da Temperatura e da Densidade de Corrente Aparente Sobre a Intensidade Relativa dos Principais Picos Cristalográficos das Fases α- e β-PbO_2

Como se observa nos difratogramas apresentados na Figura 4, Figura 5 e na Figura 6, a fase β-PbO_2 orienta-se preferencialmente nos planos (110) e (211), enquanto a fase α-PbO_2 orienta-se preferencialmente no plano (111). A relação entre a intensidade relativa desses picos cristalográficos e as condições de eletrodeposição (*p*H, *T* e j_{ap}) está apresentada na Figura 7.

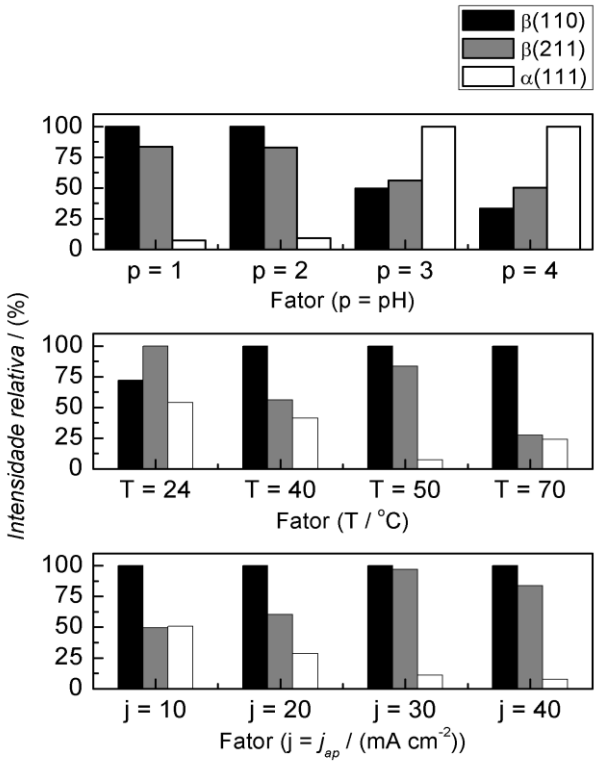


Figura 7. Relação entre a intensidade relativa dos principais picos cristalográficos das fases β- e α-PbO_2 e as condições de eletrodeposição.

Da análise da Figura 7 é possível constatar que:

(i) a diminuição do *p*H provoca um aumento da intensidade relativa dos picos β(110) e β(211), sendo que no *p*H ≤ 2 a orientação cristalográfica β(110) passa ser a principal.

(ii) com a diminuição do *p*H, a intensidade relativa do pico α(111) também diminui, mas em valores de *p*H ≥ 3 essa orientação cristalográfica passa ser a principal.

(iii) das três condições de eletrodeposição estudadas, o *p*H é a única condição capaz de favorecer a formação de uma fase em detrimento da outra, enquanto que nas demais condições (T e j_{ap}), a fase β-PbO_2 é sempre a principal.

(iv) a partir de 40 ^{o}C, o aumento da temperatura não afeta a intensidade relativa do pico β(110), que em $T \geq 40$ ^{o}C é o principal pico cristalográfico, enquanto que a 24 ^{o}C o pico β(211) é o principal.

(v) não se observa uma tendência quanto à mudança da intensidade relativa do pico β(211) em relação à temperatura.

(vi) o aumento da temperatura diminui a proporção de fase α-PbO_2. Entretanto, a 70 ^{o}C, a proporção dessa fase sobe para cerca de 25 %, assim, visando a formação preferencial da fase β-PbO_2 nos filmes eletrodepositados sobre o TC é importante que a temperatura da solução eletrolítica seja menor que 70 ^{o}C.

(vii) a densidade de corrente aparente não afeta a intensidade relativa do pico β(110), que é o principal pico cristalográfico na faixa de j_{ap} estudada (10 a 40 mA cm^{-2}).

(viii) a proporção da fase α-PbO_2 diminui com o aumento da densidade de corrente aparente.

Assim, é possível afirmar que a caracterização estrutural dos filmes de dióxido de chumbo eletrodepositados sobre o TC pré-tratado pode ser realizada pela observação das intensidades relativas dos picos β(110) e α(111) e que a formação preferencial da fase β-PbO_2 nesses filmes é conseguida pela aplicação de altas densidades de corrente, temperaturas entre 50 e 70 ^{o}C e *p*H ≤ 2, em soluções eletrolíticas 0,1 mol L^{-1} de $Pb(NO_3)_2$.

3.3.4 Tamanho Médio dos Cristalitos

O tamanho médio dos cristalitos, numa primeira aproximação, pode ser calculado através da equação (5), proposta por Scherrer (CULLITY, 1956):

$$t_{hkl} \approx \mathrm{K}\frac{\lambda}{\left[B\ 2\theta\right]\cos\ \theta_B} \qquad (5)$$

onde t_{hkl} é o tamanho médio do cristalito na orientação hkl; K é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (assumindo-se como sendo esféricas, tem-se K = 0,9) (CULLITY, 1956); λ é o comprimento de onda "monocromático" da radiação X emitida pelo alvo de cobre e que atinge a amostra (0,154060 nm); $B\ 2\theta$ é a largura à meia-altura do pico (em rad) e θ_B é o ângulo de incidência que permite o fenômeno da difração (ângulo de Bragg).

Para a obtenção dos valores de $B\ 2\theta$ e θ_B foi aplicada a metodologia proposta por Abdullah e Khairurrijal (2008) em relação ao pico β(211). O pico β(110) não foi escolhido para se fazer o cálculo do tamanho médio dos cristalitos devido ao alargamento da base apresentado nos difratogramas obtidos a 10 mA cm^{-2} e também a 70 ^{o}C que poderiam prejudicar os resultados. O tamanho médio dos cristalitos (t_{211}) calculado está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Influência da condição de eletrodeposição no tamanho médio dos cristalitos.

Condição de eletrodeposição	t_{211} / nm
*p*H = 1	22
*p*H = 2	20
*p*H = 3	13
*p*H = 4	15
T = 24 ^{o}C	16
T = 40 ^{o}C	17
T = 50 ^{o}C	22
T = 70 ^{o}C	17
j_{ap} = 10 mA cm^{-2}	15
j_{ap} = 20 mA cm^{-2}	15
j_{ap} = 30 mA cm^{-2}	13
j_{ap} = 40 mA cm^{-2}	22

Como se nota pela análise da Tabela 2, a alteração das condições de eletrodeposição dos filmes de dióxido de chumbo mostra apresentar uma tendência em relação ao tamanho

dos cristalitos, cuja diminuição do diâmetro médio ocorre com o aumento do *p*H, a diminuição da temperatura e o aumento da densidade de corrente aparente. Entretanto, são observados comportamentos atípicos no tamanho médio do cristalito na j_{ap} de 40 mA cm^{-2} e no *p*H 4, onde se esperava um valor menor do que 13 nm. O mesmo se observa na temperatura de 70 ^{o}C, onde esperava-se um tamanho médio maior que 22 nm.

Nas condições ótimas de eletrodeposição (*p*H = 1; *T* = 50 ^{o}C e j_{ap} = 40 mA cm^{-2}), obteve-se $t_{211} \approx$ 22 nm. Esse valor é bastante coerente com os tamanhos médios de cristalitos (20-30 nm) obtidos por Sirés et al. (2010) na eletrodeposição de β-PbO_2 sobre compósito de carbono/polivinil-ester utilizando 1,0 mol L^{-1} de $Pb(CH_3SO_3)_2$ e 0,2 mol L^{-1} de CH_3SO_3H, com aplicação de j_{ap} = 20 mA cm^{-2}, a 60 ^{o}C por 60 min.

3.3.5 Análise Morfológica dos Filmes de PbO_2

A Figura 8 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica dos filmes de dióxido de chumbo suportados no TC pré-tratado, onde se nota uma boa cobertura das fibras de carbono pelo filme, com exceção dos filmes eletrodepositados em *T* = 70 ^{o}C e em j_{ap} = 10 mA cm^{-2}, que apresentaram uma cobertura parcial.

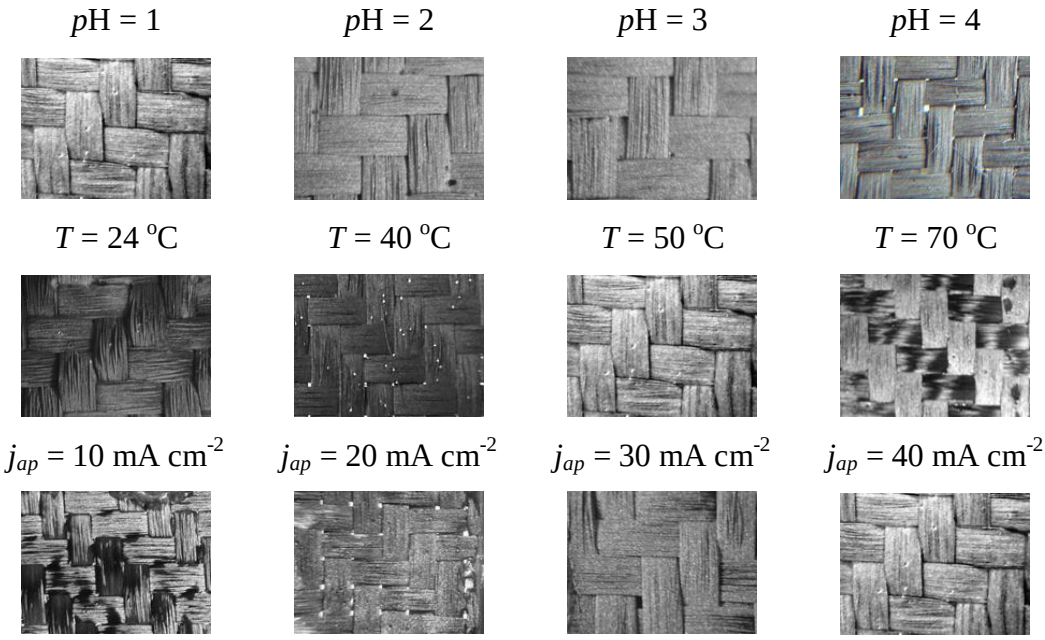


Figura 8. Imagens dos filmes de PbO_2 eletrodepositados sobre o TC pré-tratados (Ampliação: 40X).

3.4 Conclusão

Filmes de dióxido de chumbo eletrodepositados galvanostaticamente sobre TC em soluções eletrolíticas aquosas de $Pb(NO_3)_2$, sob agitação magnética moderada, num mesmo intervalo de tempo de eletrodeposição são constituídos de uma mistura das duas formas cristalinas desse óxido (α- e β-PbO_2). A constituição dos filmes é dependente do *p*H da solução eletrolítica, da temperatura e da densidade de corrente aparente. Aumento da temperatura e da densidade de corrente aparente e diminuição do *p*H possibilitam a formação de filmes com elevada proporção da fase β-PbO_2, com distribuição superficial uniforme, elevada cristalinidade e de boa aderência.

3.5 Referências

ABACI, S.; PEKMEZ, K.; YILDIZ, A. The influence of nonstoichiometry on the electrocanalytic activity of PbO_2 for oxygen evolution in acidic media. **Electrochem. Comm.**, v. 7, n. 4, p. 328-332, 2005.

ABACI, S. et al. Investigation of some parameters influencing electrocrystallization of PbO_2. **Journal of Power Sources**, v. 88, p. 232-236, 2000.

ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL. Derivation of Scherrer relation using an approach in basic physics course. **Journal Nanosains & Nanoteknologi**, v. 1, n. 1, p. 28-32, 2008.

CARR, J.; HAMPSON, N. The lead dioxide electrode. **Chemical Reviews**, v. 72, n. 66, p. 679-703, 1972.

CULLITY, B. Elements of X-Ray Diffraction. Massachusetts: **ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Inc**, 1956.

DEVILLIERS, D. et al. Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide. **J. Electroanal. Chem.**, v. 573, n. 2, p. 227-239, 2004.

DU, K. et al. Preparation of carbon fiber/ZnO core-shell structure by a simple method. **Front. Phys. China**, v. 4, n. 4, p. 505-508, 2009.

ELBS, K.; FORSELL, J. **Z. Elektrochem.**, v. 8, p. 760, 1902.

FAN, L. Electrochemical degradation of amaranth aqueous solution on ACF. **J. Hazard. Mater.**, v. B137, p. 1182, 2009.

HO, C.; HWANG, B. Effect of hydrofobicity on the hydrophobic-modified polytetrafluoroethylene/PbO_2 electrode towards oxygen evolution. **J. Electroanal. Chem.**, v. 377, n. 1-2, p. 177-190, 1994.

IRIKURA, K. Preparação e caracterização de filmes de PbO_2 sobre diferentes substratos e MnO_2 sobre fibra de carbono para aplicação no tratamento eletroquímico de efluentes simulados. Dissertação de mestrado, UFSCar, Departamento de Química, São Carlos, 2008.

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

KOPARAL, A. et. al. Electrochemical degradation and toxicity reduction of C. I. basic red 29 solution and textile wastewater by using diamond anode. **J. Harzard Mater.**, v. 145, p. 100, 2007.

KUHN, T. **Chem. Ind. London**, v. 31, p. 867, 1976.

LAPPE, F. Some physical properties of sputtered PbO_2 films. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 23, n. 11, p. 1563-1566, 1962.

MAHALINGAM, T. et al. Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films. **Materials Characterization**, v. 58, p. 817-822, 2007.

PANIZZA, M.; CERISOLLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chem. Rev.**, v. 109, p. 6541-6569, 2009.

POHL, J.; RICKET, H. Electrodes of conductive metallic oxides. (S. TRASATTI, Ed.) Amsterdam: **Elsevier**, 1981.

SIRÉS, I. et al. The deposition of nanostructured β-PbO_2 coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 70-74, 2010.

VELICHENKO, A. et al. Electrosynthesis and physicochemical properties of PbO_2 films. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 149, n. 9, p. C445-C449, 2002.

VELICHENKO, A. et al. Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 39, n. 6, p. 615-621, 2003.

ZOSKY, C. Handbook of electrochemistry. Amsterdam: **Elsevier**, 2007.

ARTIGO 3:

ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODO PERMEÁVEL A FLUIDOS (EPF) CONSTITUÍDO DE β-PbO_2 SUPORTADO SOBRE TECIDO DE CARBONO NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS

4 ARTIGO 3: ESTUDO DE CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODO PERMEÁVEL A FLUIDOS (EPF) CONSTITUÍDO DE β-PBO_2 SUPORTADO SOBRE TECIDO DE CARBONO NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS

Resumo

O eletrodo permeável a fluidos (EPF) foi constituído por um filme de dióxido de chumbo eletrossintetizado galvanostaticamente sobre tecido de carbono (TC). A caracterização *in situ* (voltametria cíclica e curvas de polarização) e a quantificação do ozônio produzido foram realizadas empregando-se um conjunto eletrodo-membrana (MEA) imerso em água destilada. O estudo cinético da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) revelou que a curva de Tafel é caracterizada por dois coeficientes angulares distribuídos no domínio dos baixos e altos sobrepotenciais. Foi verificado que a entalpia de ativação aparente no domínio dos elevados sobrepotenciais é de 16 kJ mol^{-1}. A eficiência da corrente para a reação de formação de ozônio obtida foi muito baixa (< 2 %), no entanto, foi verificado que o MEA é bastante promissor para o processo da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos presentes em sistemas aquosos. Isto deve-se a sua grande estabilidade química e mecânica durante o intenso desprendimento de gases ($j \leq 2{,}0$ A cm^{-2}).

Palavras-Chave: Dióxido de Chumbo. Tecido de Carbono. Ozônio. Eletrodo Permeável a Fluidos.

Article 3: the study characterization of electrode permeable to fluids (EPF) comprised of β-PbO_2 supported on woven carbon cloth in the absence of liquid electrolytes

Abstract

The fluid permeable electrode (FPE) was formed by a film of lead dioxide on galvanostatically electro-synthesized over carbon cloth (CC). The *in situ* characterization (cyclic voltammetry and polarization curves) and the measurement of ozone produced were carried out using a membrane electrode assembly (MEA) immersed in distilled water. The kinetic study of the reaction of oxygen release (RDO) revealed that the Tafel's curve is characterized by two angular coefficients slopes distributed in the field of low and high overpotentials. It was found that the enthalpy of apparent activation in the field of high overpotentials is 16 kJ mol $^{-1.}$ The efficiency of the current for the reaction of ozone formation obtained was very low (< 2%), however, it was found that the MEA is very promising for the process of electrochemical oxidation of organic compounds in aqueous systems. This is due to

its high chemical and mechanical stability during the intense evolution of gases ($j \leq 2.0$ A cm^{-2}).

Keywords: Lead dioxide. Carbon cloth. Ozone. Fluid permeable electrode.

4.1 Introdução

A eletrólise da água, com ou sem a presença de eletrólitos líquidos, forma espécies intermediárias altamente oxidantes, como radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$, E^o = 2,80 V vs. EPH) e moléculas de ozônio (O_3, E^o = 1,51 V vs. EPH) (IGLESIAS, 2002), os quais são muito importantes na oxidação direta ou indireta de poluentes orgânicos presentes em águas (ASANO et al., 2007).

De acordo com o mecanismo eletródico proposto por Da Silva; De Faria e Boodts (2003) para a evolução simultânea de O_2 e O_3 sobre eletrodos inertes, as etapas eletroquímicas resultam na formação dos radicais $HO^{\bullet}$ e $O^{\bullet}$, sendo a descarga primária da água a etapa determinante da velocidade (edv).

A eficiência da corrente (Φ) é governada pela reação química superficial:

$$O^{\bullet}_{(ads)} + O_{2(ads)} \rightarrow O_{3(g)}$$

onde, de acordo com Da Silva; De Faria e Boodts (2203), $\Phi_T = \left[\theta + \beta\ 1 - \theta\right]$ é a eficiência da corrente teórica em termos do grau de cobertura dos intermediários adsorvidos.

De acordo com o mecanismo eletródico, a interação superficial dos radicais oxigênio ($O^{\bullet}_{(ads)}$) podem formar moléculas de oxigênio (O_2) que permanecem parcialmente adsorvidas na superfície do eletrodo, podendo estas espécies reagirem com outros radicais $O^{\bullet}_{ads}$ para originar o $O_{3(g)}$ (reação de formação de ozônio).

A 25 ^oC, o potencial padrão para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) é 1,23 V vs. EPH e para a reação de formação de ozônio (RFO) é 1,51 V vs. EPH, demonstrando que a RDO é o processo eletródico termodinamicamente favorecido (HAN et al., 2006). Então, visando a permanência dos radicais contendo oxigênio ($HO^{\bullet}$ e $O^{\bullet}$) por maior

tempo na superfície do eletrodo, na cobertura favorável dada por $\left[\theta+\beta\ 1-\theta\ \right]$, é importante que o material eletródico apresente elevado sobrepotencial para a RDO (η_{RDO}). Além disso, a escolha de materiais eletródicos que apresentem alto estado de oxidação ou uma cinética lenta de dissolução evita/minimiza o desgaste no decorrer do uso do eletrodo (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003). Pt, carbono vítreo, diamante dopado com boro e PbO_2 podem atender essas condições (DA SILVA; SANTANA; BOODTS, 2003).

Devido a fatores como: (i) baixo custo; (ii) excelente condutividade elétrica; (iii) elevado sobrepotencial para o processo da RDO e (iv) grande resistência ao processo de corrosão anódica, o PbO_2 tem mostrado ser um bom substituto a metais nobres como a Pt em diversos processos de interesse tecnológico, como é o caso da eletrossíntese orgânica (JÖRISSEN, 2003), da degradação de poluentes orgânicos (ANDRADE et al., 2008), e da produção de ozônio (DA SILVA et al., 2010).

O PbO_2 pode ser eletrossintetizado em duas formas cristalinas: (i) α-PbO_2, de estrutura ortorrômbica e β-PbO_2, de estrutura tetragonal (CARR; HAMPSON, 1972). Geralmente, a forma α-PbO_2 é obtida em condições alcalinas (CHEN et al., 2009), enquanto que a forma β-PbO_2 é obtida em condições ácidas (HO et al., 1994). β-PbO_2 tem o η_{RDO} maior em comparação com a forma α-PbO_2 (HAN et al., 2006) e, por esse motivo, nos estudos que envolvem a RFO, normalmente faz-se o uso preferencial da forma β-PbO_2 (FOLLER; TOBIAS, 1982).

Filmes de PbO_2 têm sido eletrodepositados em diferentes substratos metálicos planares (tais como, Ti, Pt, Ti-Pt, Al, Ta, Cu, Pb, Au e aço inoxidável (ANDRADE et al., 2008; DA SILVA et al., 2010; CHEN et al., 2009; YEO; WEN; MHO, 2010; AWAD; SALCH, 2010; HMANI et al., 2009; MAHALINGAM et al., 2007; ZHOU; GAO, 2007; SHEN; WEI, 2003). Entretanto, para uma maximização dos sítios ativos para o processo eletródico de interesse, ocorre que esses substratos metálicos podem ser substituídos por substratos porosos, como é o caso do tecido de carbono (TC) e dos metais sinterizados.

Materiais carbônicos têm sido empregados largamente em estudos eletroquímicos em virtude das suas formas alotrópicas e microestruturas, aliadas a um baixo custo quando comparados aos substratos metálicos. Além disso, estes materiais apresentam alta estabilidade química em diferentes meios. Dentre as várias formas de carbono, o TC apresenta a maior área superficial (DAVOGLIO, 2009), permitindo um maior contato com o eletrólito.

Em relação ao eletrólito, os reatores eletroquímicos utilizados na oxidação da água são arbitrariamente classificados em: (i) reatores do tipo-(I), onde um material eletródico inerte

(por exemplo, PbO_2) é imerso em eletrólito líquido adequado e (ii) reatores do tipo-(II), onde o material eletródico inerte e poroso constitui um eletrodo permeável a fluidos (EPF), o qual é prensado (condição de "*zero-gap*") contra um eletrólito polimérico sólido (EPS) constituído por uma membrana condutora de prótons (FRANCO et al., 2008).

Nos reatores do tipo-(II), o "sanduíche" constituído pelos coletores de corrente (anódico e catódico), EPS e o EPF forma o conjunto eletrodo-membrana (MEA, "*Membrane Electrode Assembly*"). No MEA, os sítios ativos para o processo da eletrólise são as regiões de tríplice-fronteira constituídas pelo íntimo contato entre o anodo, EPS e a água (DA SILVA, 2006). Por esse motivo, é imprescindível que o eletrodo seja tridimensional para possibilitar o suprimento do reagente (H_2O) e a saída dos produtos gasosos (O_2/O_3) das zonas ativas do MEA.

Neste estudo, um eletrodo tridimensional formado por um filme de β-PbO_2 suportado em TC (TC/β-PbO_2), configurado em um reator do tipo-(II), foi caracterizado "*in situ*", mediante imersão do MEA em água destilada e na ausência de eletrólito líquido.

4.2 Materiais e Métodos

Água destilada e reagentes de grau analítico foram utilizados em todos os estudos. A cola de silicone (TEK BOND®) utilizada na modelagem do substrato de TC foi obtida comercialmente, sendo utilizada como recebida.

4.2.1. Preparação dos Substratos de TC

Para a obtenção do eletrodo de TC/β-PbO_2 utilizou-se como substrato um tecido de fibras de carbono com trama do tipo sarja (CCS200, importado pela empresa Maxepoxi Industrial e Comercial Ltda., Brasil). Foram confeccionados dois eletrodos com áreas geométricas expostas (A_g, considerando apenas uma das faces) diferentes. O eletrodo com $A_g \approx 6{,}25$ cm^2 foi utilizado nos estudos de caracterização *ex situ* e *in situ*, enquanto o eletrodo de $A_g \approx 49$ cm^2 foi empregado no estudo de quantificação do ozônio gerado eletroquimicamente no protótipo de reator do tipo filtro-prensa.

A modelagem dos substratos consistiu em delimitar as áreas expostas do TC com cola de silicone aplicada através de um molde de papelão (Figura 1), tanto na frente como no verso

do TC. A área exposta superior do substrato (Figura 1) serve para se fazer o contato elétrico com o circuito externo. As dimensões indicadas por "A" na Figura 1 são iguais a 2,5 cm para o substrato de $A_g \approx 6{,}25$ cm^2 ou iguais a 7,0 cm, para o substrato de $A_g \approx 49$ cm^2.

Após a secagem da cola de silicone ($t \approx 24$ h), os substratos foram pré-tratados por imersão em isopropanol (Ecibra®) sob agitação magnética moderada por 30 min, visando a retirada de substâncias adsorvidas na superfície, principalmente espécies orgânicos isolantes oriundos da manipulação (ZOSKY, 2007). Em seguida, os substratos foram devidamente enxaguados com água destilada e mantidos imersos em água destilada até o momento do uso.

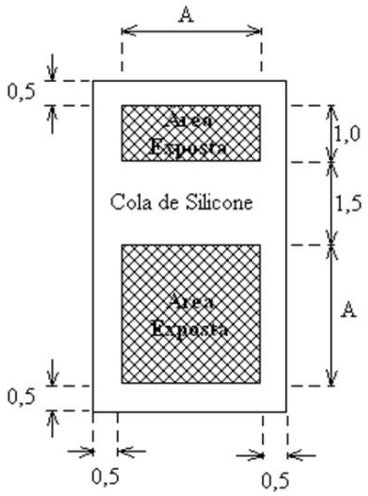


Figura 1. Esquema do molde de papelão para confecção dos substratos de TC de $A_g \approx 6{,}25$ cm^2 (A = 2,5) e de $A_g \approx 49$ cm^2 (A = 7,0) (dimensões em cm).

4.2.2 Construção do MEA

O MEA compreende os coletores de corrente de Ti perfurados (anódico e catódico) (ver Figura 2), o anodo constituído pelo eletrodo de TC/β-PbO_2, o catodo de malha metálica, e o EPS. Os elementos que constituem o MEA foram adequadamente prensados empregando-se um conjunto de parafusos munidos de molas helicoidais sustentadas nos coletores de corrente.

Telas de aço ASTM 316 (ϕ = 0,8 mm e porosidade = 45 %) foram inseridas entre os coletores de corrente e os respectivos eletrodos (anodo e catodo), Figura 2 (C), visando assegurar um melhor contato mecânico e elétrico entre os eletrodos porosos e os coletores de corrente perfurados.

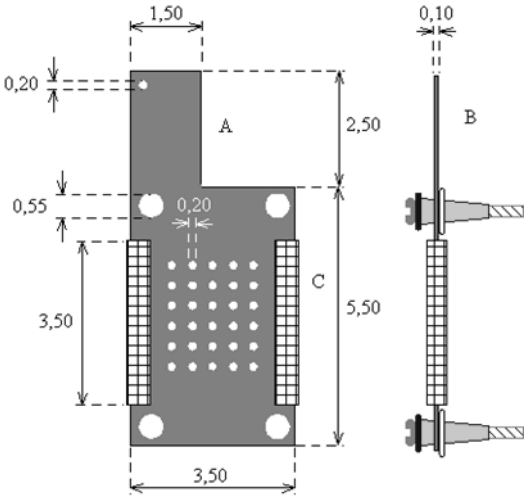


Figura 2. Vista (A) frontal e (B) lateral do MEA (dimensões em cm).

Utilizou-se como EPS uma membrana Nafion® 117 (Dupont de Neumours) pré-tratada por imersão em ácido nítrico (Neon®) 50 %(V/V) em ebulição por 30 min, depois hidratada em água destilada em ebulição por 2 h (SIMOND; COMMINELLIS, 1997).

4.2.3 Células Eletroquímicas e Eletrodos

As eletrodeposições dos filmes de β-PbO_2 sobre os substratos de TC foram realizadas em uma célula eletrolítica de um compartimento de 1000 mL, tendo como contra-eletrodo (CE) duas placas de grafite (0,5 x 7,0 x 20 cm) dispostas paralelamente às faces expostas do eletrodo de trabalho (ET, substrato de TC) e um eletrodo de calomelano saturado (ECS, Analion®, modelo R682C) como eletrodo de referência (ER).

Para os estudos de caracterização *in situ* do sistema TC/β-PbO_2/EPS/H_2O utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos (ER, ET e CE) confeccionada mediante inserção do MEA num béquer de 100 mL contendo água destilada. O ER foi instalado num compartimento externo ($V \approx 10$ mL), contendo solução aquosa 5 %(V/V) de H_2SO_4 (Isofar®), para que o contato iônico entre o EPS e o ER fosse estabelecido de forma adequada sem, no entanto, influenciar na condutividade da água a ser submetida ao processo de eletrólise (Figura 3).

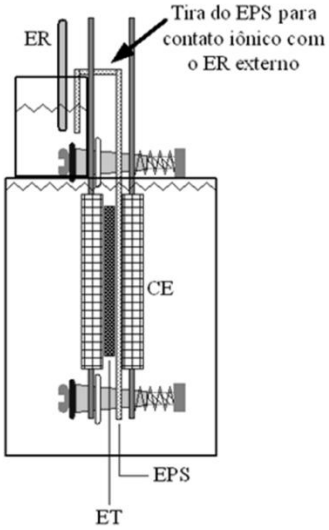


Figura 3. Configuração da célula eletrolítica empregada nos estudos eletroquímicos "*in situ*".

Nos estudos de quantificação do ozônio foi empregada a carcaça do reator eletroquímico do tipo filtro-prensa descrito por Da Silva et al. (2010), tendo como eletrodo de trabalho o TC/β-PbO_2 de $A_g \approx 49$ cm^2 e como eletrólito o Nafion® 117. A Figura 4 mostra o reator utilizado neste estudo.

Figura 4. Reator filtro-prensa.

4.2.4 Eletrossíntese dos Filmes de PbO_2 Suportados em TC

Os filmes de dióxido de chumbo foram eletrodepositados sobre os substratos de TC nas condições experimentais descritas na Tabela 1.

Ao final da eletrodeposição, o eletrodo foi imerso em água destilada inicialmente a 50°C e deixado resfriar até atingir a temperatura ambiente evitando, assim, o estresse mecânico dos depósitos.

Tabela 1. Condições de eletrodeposição dos filmes de dióxido de chumbo sobre os substratos de TC

Densidade de corrente aparente	40 mA cm^{-2}
Concentração inicial do $Pb(NO_3)_2$	0,10 mol L^{-1}
Concentração inicial do HNO_3	0,10 mol L^{-1}
Temperatura	50 $\pm$ 1 ^oC
Tempo de eletrodeposição	8,4 min

4.2.5 Estudos Eletroquímicos

Todos os estudos eletroquímicos (potencial em circuito aberto, voltametria cíclica, curvas de polarização e determinação da entalpia de ativação) foram realizados com o MEA imerso em água destilada submetida à agitação magnética moderada.

O estudo do comportamento eletroquímico da interface β-PbO_2/Nafion® 117 foi realizado através da técnica de voltametria cíclica, à temperatura ambiente, na velocidade de varredura do potencial de 5 mV s^{-1}, em 5 ciclos consecutivos, no intervalo de 0,5 a 2,0 V vs. ECS.

Antes da obtenção das curvas de polarização, o eletrodo de TC/β-PbO_2 foi submetido a uma pré-polarização galvanostática (100 mA cm^{-2}) por 30 min (HO et al., 1994). Em seguida, curvas de polarização (*E vs.* j_{ap}) no domínio da RDO/RFO foram registradas sob condições quase-estacionárias a uma velocidade de 1 mV s^{-1}, no intervalo de 1,1 a 3,5 V vs. ECS.

Para a determinação da entalpia de ativação aparente ($\Delta H_{ap}^{\neq}$) para o processo misto da RDO/RFO a célula eletrolítica apresentada na Figura 3 foi imersa em banho de água termostatizado, tendo-se o devido cuidado para que a célula externa contendo o ER (T = 25 ^oC) não entrasse em contato com a água do banho termostatizado (16 a 49 ^oC). A obtenção da densidade de corrente aparente em função da temperatura se deu em condição de potencial fixo (2,0 V vs. ECS), cuja leitura dos dados cronoamperométricos foi realizada ao final de 15 min (corrente estacionária) de aplicação do potencial para cada temperatura de trabalho (16 $^oC < T < 49$ ^oC).

4.2.6 Determinação da Eficiência da Corrente para a RFO e da Velocidade da Geração de Ozônio

A eficiência de corrente em relação ao processo da RFO (Φ_{RFO}) foi determinada registrando-se valores da absorbância do O_3 proveniente do frasco separador de gases (Figura 5, C e D), em 254 nm (cubeta de fluxo, de quartzo) em função da densidade de corrente aparente aplicada ao eletrodo de TC/β-PbO_2 ($A_g \approx 49$ cm^2), cobrindo o intervalo de 8 mA cm^{-2} a 1,7 A cm^{-2}. A célula eletrolítica (Figura 5, A) foi o reator do tipo filtro-prensa mostrado na Figura 4.

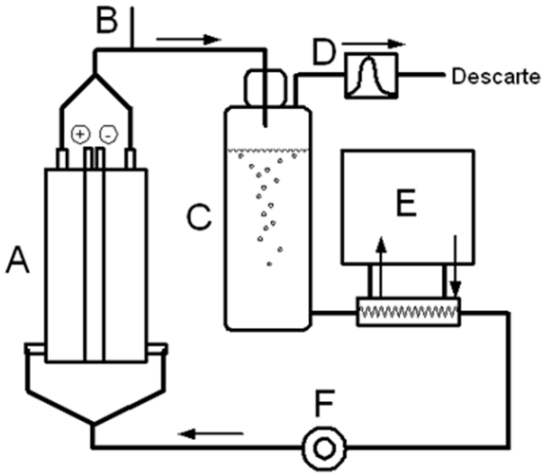


Figura 5. Esquema representativo do sistema eletrogerador e analisador de ozônio.

O reator foi operado no modo potenciostático empregando-se uma fonte de corrente/potencial pulsante da AMZ (100 A/12 V), sendo a medição do potencial efetuada por intermédio de um voltímetro digital (Fluke®, modelo 336) conectado diretamente nos terminais dos coletores de corrente, visando a eliminação de queda ôhmica oriunda dos cabos e conexões. A leitura da corrente foi realizada através de um alicate amperímetro (Fluke®, modelo 336).

A temperatura da água foi medida através de um termômetro digital conectado imediatamente após a saída da água do reator filtro-prensa (Figura 5, B).

Foi utilizado um trocador de calor do tipo serpentina de cobre (confeccionado em nosso laboratório) colocado após a saída de água do frasco separador de gases. Neste caso, a água flui dentro da serpentina circundada pelo líquido refrigerante proveniente do banho termostatizado (TECNAL®, modelo TE-2005) com temperatura devidamente ajustada para este fim (Figura 5, E).

O fluxo de água foi mantido em 1,5 L min^{-1} por intermédio de uma bomba centrífuga (60 W) (Figura 5, F).

Estudos prévios revelaram que a mistura entre os diferentes gases produzidos no reator é não-reativa para fins práticos, ou seja, para o intervalo de contato dos gases desde sua geração até sua chegada na cubeta. Isto se deveu ao fato que não há platina no MEA para catalisar as reações possíveis termodinamicamente.

O fluxo volumétrico total dos gases ($\overset{o}{V}$) provenientes do frasco separador (O_2 + O_3 + H_2) foi determinado em função da corrente elétrica total aplicada ao reator, i_t (em A), aplicando a equação (1), baseada na Lei de Faraday e na equação do gás ideal (DE SOUSA, 2010):

$$\overset{o}{V}\ L\ s^{-1} = 6,379.10^{-7}\left(\frac{i_t T}{p}\right) \qquad (1)$$

onde T é a temperatura da água na saída do reator filtro-prensa (em K) e p é a pressão atmosférica ambiente (em atm).

A confiabilidade da equação (1) foi verificada previamente confrontando-se os valores teóricos com as vazões experimentais mensuradas com um fluxômetro.

Para o cálculo da Φ_{RFO} foi utilizada a equação (2) (DA SILVA et al., 2010):

$$\Phi_{RFO}\ u.a. = 191,4\left(\frac{Abs\overset{o}{V}}{i_t}\right) \qquad (2)$$

onde Abs é a absorbância da mistura gasosa lida em λ = 254 nm e $\overset{o}{V}$ é o fluxo volumétrico total dos gases (em L s^{-1}) calculado através da equação (1). Foi utilizado o próprio ar para se obter o branco nas medidas da absorbância.

A velocidade da geração de ozônio (ϑ_{RFO}) foi calculada a partir da equação (3):

$$\vartheta_{RFO}\ g_{O_3}\ h^{-1} = 0,2985\ \Phi_{RFO} i_t \qquad (3)$$

4.2.7 Equipamentos e *Softwares*

A eletrossíntese dos filmes de β-PbO_2 suportados nos substratos de TC e os estudos de caracterização eletroquímica foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (Eco Chemie, The Netherlands, modelo 128N) conectado a um booster de corrente de 10 A da AUTOLAB (modelo BSTR10A), interfaciados a um microcomputador Pentium® e gerenciados pelo software GPES (versão 4.9.007).

As medidas de absorbância da mistura gasosa contendo 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).

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Caracterização Eletroquímica da Interface β-PbO_2/Nafion® 117

4.3.1.1 Potencial em Circuito Aberto

A Figura 6 mostra a variação do potencial em circuito aberto (E_{ca}) com o tempo para o eletrodo de TC/β-PbO_2 disposto no MEA e imerso em água sob agitação magnética moderada, à temperatura ambiente.

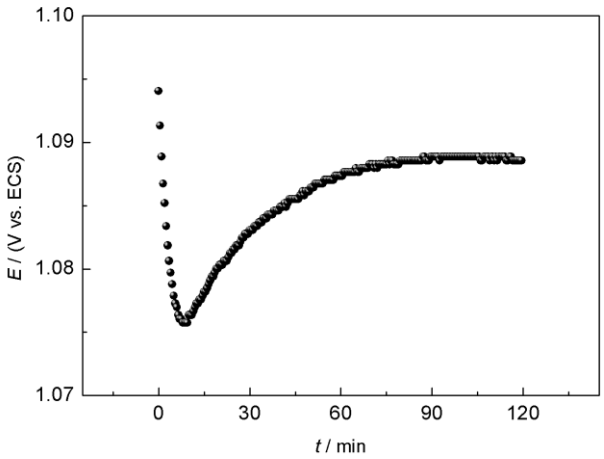


Figura 6. Potencial em circuito aberto do eletrodo de TC/β-PbO_2 disposto no MEA e imerso em água destilada (T = 25 °C).

É possível observar a partir da Figura 6 que o equilíbrio interfacial é alcançado após ~75 min. Este resultado indica que o estabelecimento das regiões de triplo-contato (β-PbO_2/Nafion® 117/H_2O) é um processo lento. Este comportamento pode ser compreendido considerando-se que o eletrólito utilizado no presente estudo é sólido, ou seja, que é exigido um maior tempo para que o equilíbrio entre o β-PbO_2 e os sítios ácidos do Nafion® 117 sustentados na base do EPS seja alcançado.

4.3.1.2 Comportamento Eletroquímico da Interface β-PbO_2/Nafion® 117

Após o estabelecimento do equilíbrio interfacial, foi realizado um estudo relacionado ao comportamento eletroquímico da interface formada na região de tríplice-fronteira, utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC), varrendo-se o intervalo de potenciais compreendido entre 0,5 e 2,0 V vs. ECS, em 5 ciclos consecutivos, a uma velocidade (ν) de 5 mV s^{-1}. O perfil voltamétrico (curva E vs. j_{ap}) estacionário é apresentado na Figura 7.

É possível observar na Figura 7 que o potencial de início da RDO ocorre em ~1,90 V vs. ECS, correspondendo a um $\eta_{RDO} \approx$ 0,90 V. Esse valor é maior que o obtido por Rufino et al. (2010) ($\eta_{RDO} \approx$ 0,72 V) ao utilizar eletrodos de Ti/Pt/β-PbO_2 imerso em solução aquosa 1,0 mol L^{-1} de H_2SO_4 e menor que o valor obtido por Da Silva; De Faria e Boodts (2001) ($\eta_{RDO} \approx$ 0,97 V) utilizando eletrodo de Ti/β-PbO_2 imerso em solução aquosa 3,0 mol L^{-1} de H_2SO_4.

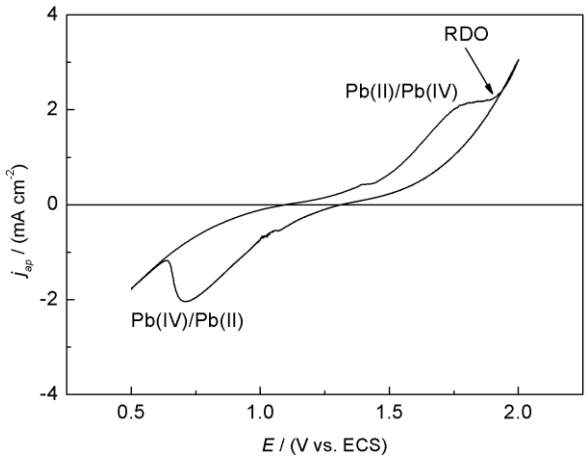


Figura 7. Voltamograma cíclico obtido para a interface β-PbO_2/Nafion® 117/H_2O (T = 298 K e ν = 5 mV s^{-1}).

O perfil voltamétrico apresentado na Figura 7 é caracterizado por um par de picos redox localizados em ~1,80 V e ~0,71 V vs. ECS, possivelmente relacionados às transições redox superficiais em estado sólido envolvendo o par redox Pb(II)/Pb(IV) (CHANG; JOHNSON, 1989). Esses valores diferem dos valores encontrados para pares redox atribuídos a eletrodos de β-PbO_2 empregados em reatores que utilizam solução aquosa de H_2SO_4 como eletrólito. Rufino et al. (2010), por exemplo, apresentaram os valores de 1,71 V e 1,29 V vs. ECS para os potenciais de pico anódico e catódico, respectivamente e Da Silva; De Faria e Boodts (2001), para os respectivos picos anódico e catódico, fornecem os valores de 1,86 V e 1,25 V vs. ECS.

Outra característica importante apresentada no voltamograma cíclico da Figura 7, que difere de todos os voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos de metal/β-PbO_2 imersos em soluções aquosas de H_2SO_4 em diferentes concentrações, é a ausência de regiões (pseudo)capacitivas que impossibilita a realização de estudos visando a determinação das capacitâncias interfaciais e o cálculo do fator de morfologia.

4.3.1.3 Estudo Cinético: Análise da Curva de Tafel

Na interface TC/β-PbO_2/EPS a espécie reagente é a água presente no sistema a uma concentração de 55,56 mol L^{-1} sendo, portanto, a polarização por transporte de massa praticamente ausente. O eletrólito (Nafion® 117) disposto no arranjo de "*zero-gap*" é capaz de permitir o transporte adequado dos íons H^+ oriundos da eletrólise da água para o catodo para que estes sejam reduzidos a $H_{2(g)}$.

Adicionalmente, tem-se que a queda ôhmica é consideravelmente reduzida devido à baixa espessura do EPS (≈ 240 µm) e sua considerável área geométrica (49 cm^2). Tem-se, então, que a passagem de corrente pela interface provoca quase que exclusivamente a polarização por ativação, prevista pelo modelo de Butler-Volmer (ERDEY-GRUZ, 1972).

No domínio das baixas densidades de corrente, a água é oxidada e, inicialmente, forma radicais $HO^{\bullet}$, sendo esta etapa a edv do processo (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2003). Em seguida, os radicais $HO^{\bullet}$ adsorvidos na superfície do eletrodo são oxidados, originando radicais $O^{\bullet}$, que interagem uns com os outros provocando a formação de moléculas de O_2. Uma vez formado o O_2, estas moléculas podem: (i) permanecer adsorvidas temporariamente

na superfície do eletrodo; (ii) difundir-se para o seio do meio líquido não saturado com oxigênio; ou (iii) iniciar a formação de bolhas de gás (RDO) (VARELA; CÂMARA; JÚNIOR, 2000).

Com o aumento da densidade de corrente, a velocidade de produção de radicais contendo oxigênio aumenta e a probabilidade de haver uma colisão entre uma molécula de O_2 adsorvida e um radical $O^{\bullet}$ também aumenta, possibilitando a formação de ozônio (RFO) (RUFINO et al., 2010). Para eletrodos que apresentam elevados η_{RDO} (tal como PbO_2), a RFO é mais favorecida em relação à RDO devido ao fato do material eletródico retardar a RDO facilitando o encontro bimolecular ($O^{\bullet} + O_2 \rightarrow O_3$). Estudos revelam que a eficiência de corrente para a RFO pode ser dependente das características do material eletródico (como, por exemplo, morfologia e estrutura cristalina do óxido e hidrofobicidade da superfície) e do tipo de ânion que constitui o eletrólito (RUFINO et al., 2010).

A 25 ^{o}C e considerando-se o valor idealizado do coeficiente de transferência (α) igual a 0,50 (onde se considera o eletrodo possuidor de uma superfície plana e na ausência de adsorção específica (FILOCHE; SAPOVAL, 2000)), a inclinação de Tafel (*b*) teórica, referente à descarga primária da água, é 120 mV déc^{-1} (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2003). Como a etapa da descarga primária da água precede as etapas sequenciais responsáveis pela formação do O_2 (RDO) e do O_3 (RFO), ocorre que valores experimentais do coeficiente de Tafel referentes a esta etapa ($\geq$ 120 mV déc^{-1}, 25 ^{o}C) não dão informação específica sobre a competição destas reações paralelas.

Portanto, no domínio das elevadas densidades de corrente há uma competição entre a RFO e a RDO e, assim, as curvas de polarização são devidas aos dois processos ocorrendo simultaneamente (processo eletródico misto) (DA SILVA; DE FARIA; BOODTS, 2003).

O perfil obtido para as curvas de Tafel (*E* vs. log(*j*)) no domínio dos elevados sobrepotenciais é dependente do método empregado para se corrigir a influência da queda ôhmica (jR_{Ω}) (KÖTZ; STUCKI, 1987; SHUB; REZNIK, 1985; BABAK et al., 1994). No presente estudo, a queda ôhmica foi corrigida através do método gráfico proposto inicialmente por Shub e Reznik (1985), com aplicação otimizada pelo uso do software Origin®, como proposto por Da Silva; Boodts e De Faria (2001).

A Figura 8 apresenta as curvas de Tafel ("(a)" sem e "(b)"com correção jR_{Ω}) obtidas em condições quase-estacionárias (ν = 1 mV s^{-1}) para o eletrodo de TC/β-PbO_2 tendo a água como meio líquido e o EPS como eletrólito.

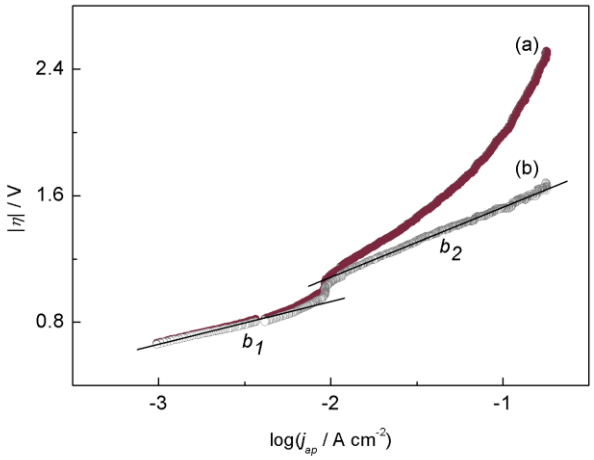


Figura 8. Curva de Tafel para o eletrodo de TC/β-PbO_2 (meio líquido: água; ν = 1 mV s^{-1}; T = 25 °C). (a) Sem correção para a queda ôhmica; (b) com correção para a queda ôhmica.

O valor de R_Ω obtido na correção da queda ôhmica (Figura 8, (b)) foi de 4,65 Ω cm^2. Esse valor corresponde à soma da resistência do EPS (R_{EPS}) com a resistência do TC (R_{TC}). Como o β-PbO_2 apresenta baixa resistividade (0,95x10^{-4} Ω cm) (HO et al.,1994) e considerando-se a reduzida espessura do filme, pode-se inferir que o valor do R_Ω obtido empiricamente é praticamente devido à R_{EPS}.

O perfil de Tafel obtido após a correção para a queda ôhmica (Figura 8, (b)) foi caracterizado principalmente pela existência de dois segmentos lineares distribuídos no domínio dos baixos (b_1 = 244 mV $déc^{-1}$) e altos sobrepotenciais (b_2 = 434 mV $déc^{-1}$). A mudança dos valores das inclinações de Tafel ocorreu em j_{ap} ~10 mA cm^{-2}. Comportamento de Tafel semelhante foi encontrado por Da Silva; De Faria e Boodts (2003) empregando-se eletrodo de Ti/β-PbO_2 imerso em solução aquosa 3,0 mol L^{-1} de H_2SO_4.

Segundo a literatura (TRASATTI; LODI, 1981; HO et al., 1994), o valor de b obtido para a RDO sobre eletrodos de PbO_2 no domínio dos baixos valores de η pode variar de 70 a 256 mV $déc^{-1}$. Essa grande variação de b está associada a fatores de natureza geométrica (grau de rugosidade/porosidade) e a forma cristalográfica do óxido (α- e, ou β-PbO_2) (TRASATTI; LODI, 1981), os quais resultam na obtenção de um coeficiente de transferência de carga aparente (α_{ap}) inferior ao valor teórico de 0,50.

O aumento da inclinação de Tafel ($b_1 < b_2$) indica uma mudança no comportamento cinético causada por: (i) alterações na edv; (ii) variações no α_{ap} (DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2001; HO et al., 1994; DA SILVA; BOODTS; DE FARIA, 2003; BABAK et al., 1994); (iii) pela formação de uma camada isolante (KÖTZ; STUCKI, 1987) na interface

TC/β-PbO_2/EPS, possivelmente causada pelo acúmulo de bolhas dos produtos gasosos provenientes da oxidação da água em virtude do aumento da densidade de corrente e, ou (iv) pela mudança nas condições de adsorção dos intermediários envolvidos (HO et al., 1994).

O seguinte mecanismo eletródico, proposto por Da Silva, De Faria e Boodts (2003), descreve os processos simultâneos da produção de O_2/O_3:

Etapas eletroquímicas: controle cinético

$$H_2O \rightarrow HO^{\bullet}_{ads} + H^+ + e^- \qquad edv \tag{4}$$

$$HO^{\bullet}_{ads} \rightarrow O^{\bullet}_{ads} + H^+ + e^- \tag{5}$$

Etapas químicas: controle da eficiência

$$O^{\bullet}_{ads} \rightarrow 1\text{-}\theta \; O^{\bullet}_{ads} + \theta \; O^{\bullet\,*}_{ads} \qquad 0 < \theta < 1 \tag{6}$$

$$1\text{-}\theta \; 2O^{\bullet}_{ads} \rightarrow 1\text{-}\theta \; O_{2\,ads} \tag{7}$$

$$1\text{-}\theta \; O_{2\,ads} \rightarrow 1\text{-}\beta \; 1\text{-}\theta \; O_{2\,ads} + \beta \; 1\text{-}\theta \; O_{2\,ads}^{*} \qquad 0 < \beta < 1 \tag{8}$$

Evolução de oxigênio

$$1\text{-}\beta \; 1\text{-}\theta \; O_{2\,ads} \rightarrow O_2 \uparrow \tag{9}$$

Formação de ozônio

$$\theta \; O^{\bullet\,*}_{ads} + \beta \; 1\text{-}\theta \; O_{2\,ads}^{*} \rightarrow \left[\theta + \beta \; 1\text{-}\theta\right] O_{3\,ads} \tag{10}$$

$$\left[\theta + \beta \; 1\text{-}\theta\right] O_{3\,ads} \rightarrow O_3 \uparrow \tag{11}$$

onde "θ" e "β" são as coberturas parciais da superfície descrevendo a competição entre os processos da RDO e a RFO e "*" 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 (4)) como sendo a edv, tem-se na aproximação de alto campo (η > 0,1 V) a seguinte equação cinética:

$$v = \frac{j}{n\mathrm{F}} \cong k\ \ 1-\theta\ \ \ \mathrm{H_2O}\ _S\ e^{\frac{\alpha_{ap}\eta\mathrm{F}\ \ E-E^o}{\mathrm{R}T}} \tag{12}$$

Portanto, adotando-se o tratamento proposto por Bockris (1956) para o caso das baixas coberturas ($\theta \approx 0$), tem-se:

$$\ln j = \ln\ \ kn\mathrm{F}\ \ \mathrm{H_2O}\ _S\ \ + \frac{\alpha_{ap} n\mathrm{F}\ \ E-E^o}{\mathrm{R}T} \tag{13}$$

Rearranjando-se,

$$E = \frac{\mathrm{R}T}{\alpha_{ap} n\mathrm{F}}\ \ \ln j - \ln j_o\ \ + E^o \tag{14}$$

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

$$b = \left(\frac{\partial E}{\partial \log j}\right)_T = \frac{2{,}303\mathrm{R}T}{\alpha_{ap} n\mathrm{F}} \tag{15}$$

Assim, os valores de α_{ap} podem ser calculados a partir dos valores experimentais de b de acordo com a relação mostrada na equação (16):

$$\alpha_{ap} = \frac{2{,}303 \cdot 8{,}31447 \cdot T}{b \cdot 1 \cdot 96484{,}56} = 1{,}985\,\mathrm{x}10^{-4}\left(\frac{T}{b}\right) \tag{16}$$

Conforme discutido por Da Silva; Santana e Boodts (2003), o valor de α_{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.

Os valores dos α_{ap} e das densidades de corrente de troca aparente ($j_{o,ap}$), no domínio dos baixos e elevados sobrepotenciais, foram calculados a partir das equações de reta de ajuste linear mostradas na Figura 8, (b) e estão 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/β-PbO_2/EPS (*T* = 25 °C).

Domínio do η	a / V	b / (V déc^{-1})	α_{ap}	$j_{o,ap}$ / (A cm^{-2})
Baixos valores de η	1,397	0,244	0,24	2,14x10^{-6}
Elevados valores de η	1,960	0,435	0,14	2,29x10^{-5}

4.3.1.4 Determinação da Entalpia de Ativação Aparente no Domínio dos Elevados Sobrepotenciais

De acordo com a teoria do complexo ativado fundamentada nos princípios da Termodinâmica Estatística, tem-se que a entalpia de ativação aparente para um processo eletródico pode ser calculada em duas condições: (i) em $\eta = 0$, onde emprega-se os valores da densidade de corrente de troca (j_o) e (ii) em $\eta > 0$, onde efetua-se a leitura da corrente faradáica num valor arbitrário do potencial frente a um dado eletrodo de referência (ERDEY-GRUZ, 1972).

Portanto, para o caso onde $\eta > 0$, tem-se que a expressão para a entalpia de ativação aparente ($\Delta H_{ap}^{\neq}$) pode ser obtida a partir da seguinte expressão:

$$j = j_o e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{\mathrm{R}T}} \tag{17}$$

onde, de acordo com o conceito da energia livre eletroquímica, tem-se:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G^{o} - \alpha_{ap} n \mathrm{F} \;\; E - E^{o} \tag{18}$$

Portanto, obtém-se a seguinte relação para a variação da energia do complexo ativado:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} - \alpha_{ap} n \mathrm{F} \;\; E - E^{o} \tag{19}$$

Substituindo-se a equação (19) na equação (17), aplicando o logaritmo natural nos dois membros da equação resultante e rearranjando-a, obtém-se:

$$\ln j = \ln j_o + \frac{\Delta S^{\neq}}{\mathrm{R}} + \left(\frac{\alpha_{ap} n \mathrm{F} \ \ E - E^o \ \ - \Delta H^{\neq}}{\mathrm{R}} \right) \frac{1}{T} \tag{20}$$

Assim, o coeficiente angular da reta de ajuste obtida ao se fazer $\left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ 1/T} \right)_E$ fornecerá a energia de ativação aparente:

$$\Delta H_{ap}^{\neq} = \left(\frac{\partial \ln j}{\partial \ 1/T} \right)_E = \frac{\Delta H^{\neq} - \alpha_{ap} n \mathrm{F} \ \ E - E^o}{\mathrm{R}} \tag{21}$$

Portanto, para se determinar a entalpia de ativação aparente do processo da RDO ocorrendo no sistema TC/β-PbO_2/EPS deve-se fixar o valor do *E* frente a um dado ER e medir a densidade de corrente em função da temperatura. É importante mencionar que o ER deve ser mantido fora do compartimento anódico para que seu potencial padrão não sofra influência da mudança de temperatura (DA SILVA, 2004).

A Figura 9 mostra a relação lnj_{ap} vs. 1/*T* obtida no potencial de 2,0 V vs. ECS, onde se observa a dependência linear entre o logaritmo natural da densidade de corrente aparente e o recíproco da temperatura.

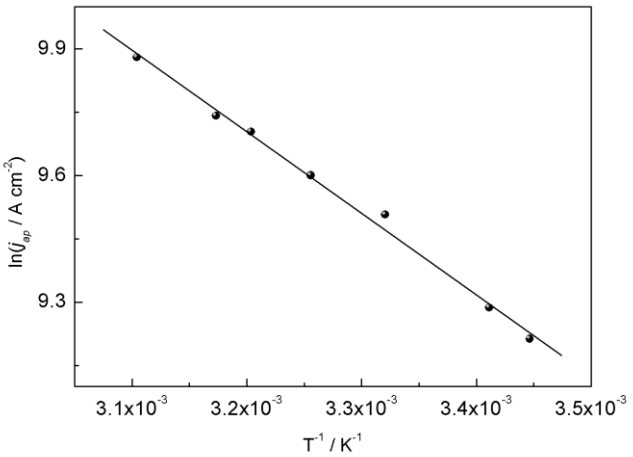


Figura 9. Gráfico de lnj_{ap} vs. 1/*T* para a RDO/RFO obtido para o sistema TC/β-PbO_2/EPS a 2,0 V vs. ECS.

O coeficiente angular da reta obtida na Figura 9, correspondente à entalpia de ativação aparente, é 16,01 kJ mol^{-1}. Mráz, Srb e Tichý (1973) encontraram um valor para a entalpia de ativação aparente de 41 kJ mol^{-1} para a RDO em eletrodos de β-PbO_2 imersos em solução aquosa 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4. Valores para $\Delta H_{ap}^{\neq}$ no intervalo de 28-42 kj mol^{-1} (2,15 V vs. EPH < E < 2,30 V vs. EPH) foram relatados por Da Silva; De Faria e Boodts (2003) para o processo da RDO conduzido em diferentes eletrólitos empregando-se o β-PbO_2. A diferença observada nos valores de entalpia de ativação aparente se deve, muito provavelmente, às diferentes concentrações e tipos de eletrólito, como também à escolha do sobrepotencial para leitura das densidades de corrente.

O valor relativamente baixo da entalpia de ativação aparente para a RDO indica um possível controle difusional da reação, provocado muito provavelmente pelo acúmulo de O_2 na interface (KÖTZ; STUCKI, 1987), pois baixos valores de $\Delta H_{ap}^{\neq}$ são indicativos de reações químicas envolvendo a recombinação superficial das espécies oxigenadas adsorvidas (LEVENSPIEL, 2000; PANCHENKOV; LEBEDEV; 1974).

4.3.2 Eficiência de Corrente para a Produção Eletroquímica de Ozônio

É comum a utilização de gráficos da eficiência da produção de ozônio, Φ_{RFO} *vs.* j_{ap}, para caracterizar o processo da RFO em função das variáveis operacionais (RUFINO et al., 2010). Assim, na Figura 10 é apresentada a dependência de U, Φ_{RFO} e v_{RFO} com a densidade de corrente aparente.

Nota-se, na Figura 10, que o potencial da célula eletrolítica estabiliza-se em ~6,60 V e que a eficiência da corrente para a RFO tem um considerável aumento quando esse potencial é atingido. A estabilização do potencial se deu entre as densidades de corrente aparente total de 1,5 e 1,74 A cm^{-2}. Entretanto, apesar da elevada densidade de corrente aparente, a eficiência da corrente para a RFO e, consequentemente, a velocidade da produção de ozônio foram muito baixas. Isto implica que o sistema TC/β-PbO_2/EPS/H_2O não é apropriado para a geração de ozônio. Contudo, devido à elevada densidade de corrente para um potencial de célula relativamente baixo, a utilização desse sistema para oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos torna-se muito promissora (AMADELLI et al., 2000).

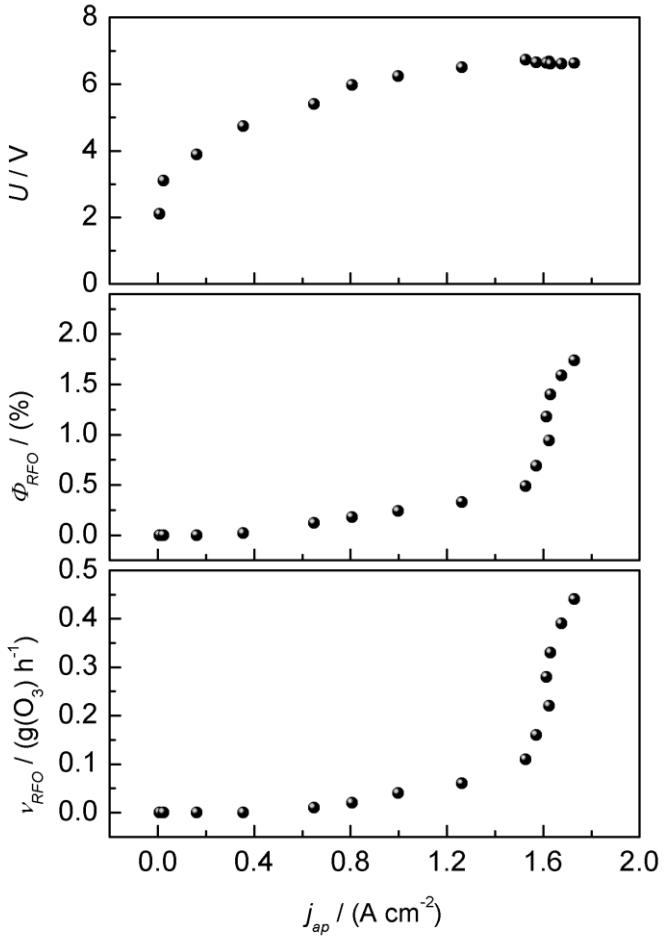


Figura 10. Dependência de *U*, Φ_{RFO} e ν_{RFO} com a densidade de corrente aparente (10 °C < *T* < 35 °C, *V* = 1,5 L min^{-1}).

Estudos realizados por Sirés et al. (2010) empregando-se eletrodos de carbono/β-PbO_2 para tratamento de soluções aquosas contendo o corante metilorange como modelo de poluente mostraram que a estrutura porosa do óxido e a elevada área superficial aumentaram a adsorção de orgânicos e a geração de radicais $HO^{\bullet}$, favorecendo o processo de descontaminação. Foi observado uma grande densidade de sítios ativos $PbO_2(HO^{\bullet})$ na superfície do filme, como também uma grande liberação de radiciais $HO^{\bullet}$ no seio do meio líquido, possibilitando a remoção total da cor das soluções em menos de 2 h de eletrólise, empregando-se densidade de corrente aparente de apenas 10 mA cm^{-2}.

Como anteriormente mencionado, a RFO depende exclusivamente do encontro da molécula de $O_{2(g)}$ adsorvida com o radical $O^{\bullet}_{ads}$ (RUFINO et al., 2010). A adsorção da molécula de $O_{2(g)}$ depende, dentre outros fatores, da hidrofobicidade da superfície, que por sua vez depende da distribuição de sítios ativos hidrofílicos, denominados de sítios de nucleação (VARELA; CÂMARA; JÚNIOR, 2000). Sítios de nucleação de bolhas de $O_{2(g)}$ têm

hidrofobicidade bem menor que os centros hidrofóbicos, por isso, quando se compara o tamanho das bolhas que escapam da superfície, aquelas formadas nos sítios de nucleação são sempre menores (ST-PIERRE; WRAGG, 1993).

Foi observado, no decorrer da eletrólise da água que as bolhas de gás apresentavam tamanhos bastante reduzidos, demonstrando que a superfície do óxido ancorado no TC é bastante hidrofílica, possivelmente devido à grande densidade de sítios ativos que diminui o espaço hidrofóbico entre os sítios $PbO_2(HO^{\bullet})$. Neste contexto, pode-se inferir que o escape prematuro das bolhas de $O_{2(g)}$ diminui a probabilidade do encontro bimolecular necessário ao processo da RFO enquanto a proximidade entre os sítios ativos diminui o tempo de residência dos radicais contendo oxigênio que rapidamente formam $O_{2(g)}$.

A diminuição da cobertura da superfície pelos radicais $O^{\bullet}$ e o rápido escape das bolhas de $O_{2(g)}$ refletem na diminuição da eficiência da corrente para a RFO. Além disso, pode ocorrer que a grande concentração de sítios ativos superficiais e a elevada densidade de corrente estejam provocando uma elevação da temperatura local (região de tríplice fronteira) que acelera o processo de decomposição térmica do ozônio em moléculas de oxigênio.

4.4 Conclusão

A confecção de eletrodos tridimensionais de elevada área superficial para uso em reatores eletroquímicos do tipo MEA e desprovidos de eletrólitos líquidos é possibilitada pelo emprego de filmes de β-PbO_2 eletrodepositados sobre substrato de TC. Apesar de não serem eficientes para a produção eletroquímica de ozônio, estes anodos são promissores para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos presentes em sistemas aquosos, devido a sua elevada resistência ao processo de corrosão/erosão e sua grande área eletroquímica ativa propiciarem num elevado valor do parâmetro produção espaço-tempo, primordial do ponto de vista da Engenharia Eletroquímica.

4.5 Referências

AMADELLI, R. et al. Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO_2 electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared. **Electrochim. Acta**, v. 46, p. 341-347, 2000.

ANDRADE, L. et al. Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO_2 anodes in electrochemical filter-press cells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 252-260, 2008.

ASANO, T. et al. Water reuse: issues, technologies, and applications. New York: **McGraw-Hill Companies, Inc**, 2007.

AWAD, M.; SALCH, M. Electrochemical generation of ozone at PbO_2-loades platinum screens. **J. Solid State Electrochem.**, DOI:10.1007/s10008-010-1030-z, 2010.

BABAK, A. et al. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO_2/spe and PbO_2/Ti electrodes in neutral pH media. **Electrochim. Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1597-1602, 1994.

BOCKRIS, J. Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen. **J. Chem. Phys.**, v. 24, n. 4, p. 817-827, 1956.

CARR, J.; HAMPSON, N. The lead dioxide electrode. **Chemical Reviews**, v. 72, n. 6, p. 679-703, 1972.

CHANG, H.; JOHNSON, D.C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 1, p. 17-22, 1989.

CHEN, B. et al. Effect of the current density on electrodepositing alpha-lead dioxide coating on aluminum substrate. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, v. 22, n. 5, p. 373-382, 2009.

DA SILVA, L.M. Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Ribeirão Preto/SP, 2004.

DA SILVA, L.M. Desenvolvimento de um reator eletroquímico para a geração de ozônio e sua aplicação na degradação de efluentes industriais. Relatório (Pós-Doutorado), Universidade de Campinas (UNICAMP), Instituto de Química, Campinas, 2006.

DA SILVA, L.M; BOODTS, J.; DE FARIA, L. Oxygen evolution ar $RuO_2(x)+Co_3O_4(1-x)$ electrodes from acid solution. **Electrochim. Acta**, v. 46, n. 9, p. 1369-1375, 2001.

DA SILVA, L.M.; BOODTS, J.; DE FARIA, L. Chlorine evolution reaction at Ti/(RuO_2+Co_3O_4) electrodes. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 3, p. 388-395, 2003.

DA SILVA, L.M.; DE FARIA, L.; BOODTS, J. Green processes for environmental application. Electrochemical ozone production. **Pure Appl. Chem.**, v. 73, n. 12, p. 1871-1884, 2001.

DA SILVA, L.M.; DE FARIA, L.; BOODTS, J. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinects and current efficiency. **Electrochim. Acta**, v. 48, n. 6, p. 699-709, 2003.

DA SILVA, L.M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **J. Appl. Electrochem.**, v. 40, n. 4, p. 855-864, 2010.

DA SILVA, L.M., SANTANA, M., & BOODTS, J. Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 880-888, 2003.

DAVOGLIO, R. Eletrossíntese, caracterização e testes de compósitos de polipirrol e poli(DMcT) sobre fibra de carbono como catodos de baterias secundárias e eletrodos de supercapacitores. Tese de doutorado, UFSCar, Departamento de Química, São Carlos, 2009.

DE SOUSA, L.G. Aprimoramento da produção eletroquímica de ozônio visando a aplicação da ozonização no tratamento de efluentes simulados contendo paracetamol. Trabalho de conclusão de curso (TCC), Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), Departamento de Química, 2010.

ERDEY-GRUZ, T. Kinetics of Electrode Processes. Wiley, 1972.

FILOCHE, M.; SAPOVAL, B. Shape-dependency of current through non-linear irregular electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 46, n. 2-3, p. 213-220, 2000.

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

FRANCO, D.V. et al. Electrochemical ozone prodution as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean**, v. 36, n. 1, p. 34-44, 2008.

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. 156-161, 2006.

HMANI, E. et al. Electrochemical degradation of waters containing o-toluidine on PbO_2 and BDD anodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 928-933, 2009.

HO, J. et al. Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O_2 evolution at dimorphic α- and β-PbO_2. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 366, p. 147-162, 1994.

IGLESIAS, S. Degradation and biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4-dichlorophenol by means of advanced oxidation processes based on ozone. PhD Thesis, Universidad de Barcelona, 2002.

JÖRISSEN, J. Electro-organic synthesis without supporting electrolyte: possibilities of solid polymer electrolyte technology. **J. Appl. Electrochem.**, v. 33, p. 969-977, 2003.

KÖTZ, E.; STUCKI, S. Ozone and oxygen evolution on PbO_2 electrodes in acid solution. **J. Electroanal. Chem**., v. 228, p. 407-415, 1987.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. **Edgard Blücher**, p. 330, 2000.

MAHALINGAM, T. et al. Electrocynthesis and characterization of lead oxide thin films. **Materials Characterization**, v. 58, p. 817-822, 2007.

MRÁZ, R.; SRB, V.; TICHÝ, S. Experimental activation energies for evolution of oxygen and chlorine an oxide electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 18, n. 8, p. 551-554, 1973.

PANCHENKOV, G.M.; LEBEDEV, V.P. Chemical Kinetics and Catalysis. **MIR**, p. 136, 1974.

RUFINO, E. et al. Influence of the dioxide electrode morphology on kinetics and current efficiency of oxygen-ozone evolution reactions. **Chemical Papers**, v. 64, n. 6, p. 749-757, 2010.

SHEN, P.; WEI, X. Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide. **Electrochim. Acta**, v. 48, p. 1743-1747, 2003.

SHUB, D.; REZNIK, M. **Elektrokhimiya**, v. 21, p. 855, 1985.

SIMOND, O.; COMMINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO_2 anodes using Nafion® as eletrolyte. **Electrochim. Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2013-2018, 1997.

SIRÉS, I. et al. The deposition of nanostructured β-PbO_2 coatings from aqueous methanesulfonic acid for the electrochemical oxidation of organic pollutants. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 70-74, 2010.

ST-PIERRE, J.; WRAGG, A. **Electrochim. Acta**, v. 38, p. 1381, 1993.

TRASATTI, S.; LODI, G. Electrodes of conductive metallic oxides. Amsterdam: **Elsevier**, 1981.

VARELA, H.; CÂMARA, G.; JÚNIOR, H. Reação de geração de oxigênio em eletrodos de Mn_2O_3 suportados em aço inoxidável. **Química nova**, v. 23, n. 6, p. 721-726, 2000.

YEO, I.; WEN, S.; MHO, S. Effect of interfacial oxides on the electrochemical activity of lead dioxide film electrodes on a Ti substrate. **Analytical Sciences**, v. 26, p. 39-44, 2010.

ZHOU, D.; GAO, L. Effect of electrochemical preparation methods on structure and properties of PbO_2 anodic layer. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 2060-2064, 2007.

ZOSKY, C. Handbook of electrochemistry. Amsterdam: **Elsevier**, 2007.

CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

5 CONCLUSÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões Finais

- Verificou-se que a confecção de eletrodos permeáveis a fluidos (EPF) bastante porosos e de elevada área superficial, a serem utilizados em reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa, é possibilitada pelo emprego do substrato de tecido de carbono (TC) do tipo sarja em substituição aos substratos metálicos geralmente usados para este fim.

- Pré-tratamentos adequados da superfície do TC melhoram a molhabilidade das fibras resultando no aumento da concentração superficial dos sítios ativos para o processo eletródico da eletrodeposição do dióxido de chumbo.

- Foi verificado que a limpeza da superfície do TC com o solvente orgânico isopropanol é totalmente satisfatória para a obtenção de filmes de dióxido de chumbo aderentes e bem distribuídos ao longo das fibras do TC.

- Independentemente das condições adotadas na eletrossíntese do dióxido de chumbo, foi verificado que estes filmes são constituídos de uma mistura das fases cristalográficas α- e β-PbO_2. No entanto, foi verificado que a presença majoritária da fase β-PbO_2 pode ser obtida realizando-se a eletrossíntese em baixos valores do *p*H ($\leq$ 2) e temperaturas moderadas (40 ^{o}C $\leq$ T < 70 ^{o}C), mediante a aplicação de uma densidade de corrente aparente de 40 mA cm^{-2}.

- Os estudos eletroquímicos revelaram que o conjunto eletrodo-membrana (MEA) do tipo TC/β-PbO_2/Nafion®-117/ASTM-316 é ineficiente para o processo da produção eletroquímica de ozônio.

- A alta resistência do anodo ao processo da corrosão e da erosão aliada a sua elevada área eletroquimicamente ativa permite inferir que o EPF do tipo TC/β-PbO_2 é bastante promissor para processos de interesse ambiental envolvendo a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos presentes em água.

5.2 Perspectivas

- Diversos estudos têm mostrado que a dopagem dos filmes de dióxido de chumbo com certos tipos de íons, como é o caso do fluoreto, F^-, aumenta o sobrepotencial do anodo para o processo da RDO. Portanto, estudos envolvendo o sistema TC/F-β-PbO_2 visando a melhoria da eficiência para o processo da RFO e do desempenho para a degradação de poluentes orgânicos via combustão eletroquímica são bastante atrativos do ponto de vista fundamental e tecnológico.

- Estudos futuros envolvendo a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes (corantes, pesticidas, fármacos, etc.) empregando-se o MEA do tipo TC/β-PbO_2/Nafion®-117/ASTM-316 são bastante promissores e, com certeza, darão uma boa continuidade ao trabalho desenvolvido nesta Dissertação.