

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

**ISMAEL CARNEIRO GONÇALVES**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DIFUSORES DE FLUIDO PARA  
APLICAÇÕES DIRECIONADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUA**

**Diamantina – MG  
2012**

**ISMAEL CARNEIRO GONÇALVES**

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DIFUSORES DE FLUIDO PARA  
APLICAÇÕES DIRECIONADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUA**

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  
2012**

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

G635d  
2012  
Gonçalves, Ismael Carneiro  
Desenvolvimento de eletrodos difusores de fluido para aplicações  
direcionadas ao tratamento de água. – Diamantina: UFVJM, 2012.  
132 p.  
  
Orientador : Leonardo Morais da Silva  
  
Dissertação (Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em  
Química) – Departamento de Química da Faculdade de Ciências Exatas e  
Tecnológicas- FACET, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e  
Mucuri.  
  
1. Sb-SnO<sub>2</sub> 2. Eletrodo permeável a fluidos 3. Reator filtro-prensa I.  
Título

**CDD 540**

**“DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DIFUSORES DE FLUIDO PARA  
APLICAÇÕES DIRECIONADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUA”**

**Ismael Carneiro Gonçalves**

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

APROVADA EM 22 / 10 / 2012



Profa. Elidia Maria Guerra – UFSJ



Prof. Débora Vilela Franco – UFVJM



Prof. Leonardo Morais da Silva – UFVJM  
Presidente

DIAMANTINA  
2012

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiríssimo lugar agradeço a Jesus Cristo, pois sem Ele não conseguiria ter realizado este trabalho.

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva não somente pela orientação neste trabalho, mas por ter sido a principal pessoa que contribuiu para meu crescimento pessoal.

Aos meus Pais Delano Machado Gonçalves e Ana Lúcia Carneiro Gonçalves e a minha noiva Gabriela Pereira Cardoso pelo apoio e incentivo durante esta etapa da minha vida.

Aos meus amigos do Grupo de Eletroquímica e Química Ambiental (GEQAm) Lindomar Gomes de Sousa, Flávia Cristina de Barros e Fabiano Ramos Costa pelo companheirismo e contribuições fundamentais na confecção deste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho tornar-se uma realidade.

A CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado.

## RESUMO

Filmes finos de dióxido de estanho dopados com antimônio foram confeccionados pelo método de deposição térmica sobre micro tela de aço ASTM 316 objetivando a confecção de anodos permeáveis a fluido para uso em reatores filtro-prensa. Os óxidos nas formas de filmes suportados e de pó foram investigados pelas técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDX), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo de EDX revelou que a razão efetiva Sb/Sn nos filmes é maior que a nominal, enquanto que o DRX revelou que o SnO<sub>2</sub> está presente na forma da estrutura da cassiterita, que não há presença de picos relacionados a óxidos de antimônio e que o aumento da concentração de Sb leva a uma diminuição da cristalinidade dos filmes. O estudo de MEV revelou que os filmes apresentam estrutura compacta e não-porosa. A caracterização eletroquímica dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> conduzida numa célula do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS) empregando-se a membrana Nafion<sup>®</sup> 117 da Dupont revelou a partir da voltametria cíclica e das curvas de polarização que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) aumenta com a concentração de antimônio. O estudo envolvendo a análise da durabilidade dos anodos conduzido em condições galvanostáticas (20 mA cm<sup>-2</sup>) revelou que a vida útil do anodo aumenta com a concentração de Sb passando por um ponto de máximo. O anodo 316/Sb-SnO<sub>2</sub> alojado em célula do tipo EPS na condição de “zero-gap” e na ausência de eletrólitos líquidos foi aplicado na degradação eletroquímica do corante têxtil Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G considerado como poluente modelo. A cinética de descoloração seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem representativo do controle difusional através da microestrutura do ânodo sob influência da turbulência causada pelo desprendimento de oxigênio. Foi verificada uma descoloração superior a 90% e uma degradação do composto parental maior que 50% após 3,5 h de eletrólise. A análise das curvas cronopotenciométricas indicou que a desativação dos anodos é fortemente influenciada pela disponibilidade dos radicais hidroxilas adsorvidos na superfície do eletrodo.

**Palavras-chave:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Eletrodo permeável a fluidos. Reator filtro-prensa.

## ABSTRACT

Thin films of tin dioxide doped with antimony were prepared by the thermal decomposition method onto a stainless steel fine mesh (ASTM 316) in order to obtain a fluid permeable anode for application in filter-press reactors. Films and powders of Sb-SnO<sub>2</sub> were investigated using the energy dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The EDX revealed that the effective Sb/Sn molar ratio in films is greater than the nominal composition, while the XRD has revealed that SnO<sub>2</sub> is present in the crystalline form of the cassiterite structure. In addition, it was verified the absence of peaks accounted for the antimony oxides even for higher amounts of Sb, while the addition of Sb lead to a decrease in the film crystallinity. SEM images showed that the thin films are rather compact. The electrochemical characterization of the fluid permeable anode composed of 316/Sb-SnO<sub>2</sub> was carried out in an SPE cell using the Nafion<sup>®</sup> 117 membrane as the electrolyte. Cyclic voltammograms and polarization curves showed the overpotential for the oxygen evolution reaction (OER) increases upon increasing the antimony concentration. The endurance test carried out under galvanostatic conditions (20 mA cm<sup>-2</sup>) has revealed that the anode service life increases upon increasing the Sb concentration passing through a maximum. The 316/Sb-SnO<sub>2</sub> anode housed in an SPE cell in the zero-gap condition and in the absence of liquid electrolytes was applied on degradation of the Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G dye, considered as the pollutant model. Discoloration kinetics was described by the pseudo-first order model describing the diffusion control across the anode microstructure under the influence of the turbulence caused by the OER. A discoloration percentage higher than 90% and a degradation percentage of the parental compound greater than 50% were both achieved after 3.5 h of electrolysis. Analysis of the chronopotentiometric curves indicated the anode deactivation is considerable effected by the availability of the hydroxyl radicals adsorbed on the anode surface.

**Keywords:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Fluid permeable electrode. Filter-press reactor.

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

<b>ADE</b>	Anodo Dimensionalmente Estável
<b>APF</b>	Anodo Permeável a Fluido
<b>CE</b>	Contra-Eletrodo
<b>DBO</b>	Demanda Bioquímica de Oxigênio
<b>DDB</b>	Diamante Dopado com Boro
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>EDV</b>	Etapa Determinante da Velocidade
<b>EDX</b>	Energia Dispersiva de Raios-X
<b>EPH</b>	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
<b>EPF</b>	Eletrodo Permeável a Fluido
<b>EPS</b>	Eletrólito Polimérico Sólido
<b>ER</b>	Eletrodo de Referência
<b>ET</b>	Eletrodo de Trabalho
<b>IUPAC</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>MEA</b>	Conjunto Eletrodo-Membrana
<b>MEV</b>	Miscroscopia Elerônica de Varredura
<b>POA</b>	Processo Oxidativo Avançado
<b>POAE</b>	Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico
<b>PD</b>	Percentual de Descoloração
<b>PDS</b>	Percentual de Descoloração Simulado
<b>RDCI</b>	Reação de Desprendimento de Cloro
<b>RDO</b>	Reação de Desprendimento de Oxigênio
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>ZA</b>	Zona Ativa
<b>ZNA</b>	Zona de Nucleação Anódica
<b>ZNC</b>	Zona de nucleação Catódica



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>12</b>
<b>1 Poluição dos Recursos Hídricos.....</b>	<b>12</b>
<b>2 Tecnologia Eletroquímica .....</b>	<b>15</b>
<b>3 Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) e a Eletrocatalise Heterogênea.....</b>	<b>17</b>
<b>4 Propriedades Eletrônicas dos ADE .....</b>	<b>19</b>
<b>5 Anodos para Aplicação na Oxidação de Compostos Orgânicos.....</b>	<b>20</b>
<b>6 Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>23</b>
<b>7 Reatores Eletroquímicos do Tipo Eletrólito Polimérico Sólido (EPS) .....</b>	<b>27</b>
<b>8 Referências .....</b>	<b>33</b>
<b>CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....</b>	<b>40</b>
<b>1 Objetivo Geral.....</b>	<b>40</b>
<b>2 Objetivos Específicos .....</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO III: CARACTERIZAÇÃO “EX-SITU” DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO DOPADOS COM ANTIMÔNIO SUPORTADOS EM MICRO TELA DE AÇO ASTM 316.....</b>	<b>42</b>
<b>1 Introdução .....</b>	<b>43</b>
<b>2.1 Síntese dos Filmes.....</b>	<b>44</b>
<b>2.2 Caracterização dos Filmes .....</b>	<b>45</b>
<b>3 Resultados e Discussão.....</b>	<b>46</b>
<b>3.1 Análise da Composição dos Filmes .....</b>	<b>46</b>
<b>3.2 Investigação Estrutural dos Filmes .....</b>	<b>48</b>
<b>3.3 Análise Morfológica dos Filmes .....</b>	<b>52</b>
<b>4 Conclusão .....</b>	<b>56</b>
<b>5 Referências .....</b>	<b>57</b>

**CAPÍTULO IV: ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DOS ANODOS 316/Sb-SnO<sub>2</sub> EM CÉLULA DO TIPO ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO E NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS ..... 61**

<b>1 Introdução .....</b>	<b>62</b>
<b>2 Materiais e Métodos.....</b>	<b>63</b>
<b>2.1 Confeção do Conjunto Eletrodo-Membrana (MEA) .....</b>	<b>63</b>
<b>2.2. Caracterização dos Anodos Permeáveis a Fluido (APF) .....</b>	<b>65</b>
<b>3 Resultados e Discussão.....</b>	<b>66</b>
<b>3.1 Comportamento Eletroquímico da Interface de Sb-SnO<sub>2</sub>/Nafion<sup>®</sup> 117/H<sub>2</sub>O.....</b>	<b>66</b>
<b>3.2 Estudo Cinético: Análise da Curva de Tafel .....</b>	<b>72</b>
<b>3.3 Estudo de Desativação: Ensaio de Durabilidade .....</b>	<b>82</b>
<b>4 Conclusão .....</b>	<b>94</b>
<b>5 Referências .....</b>	<b>95</b>

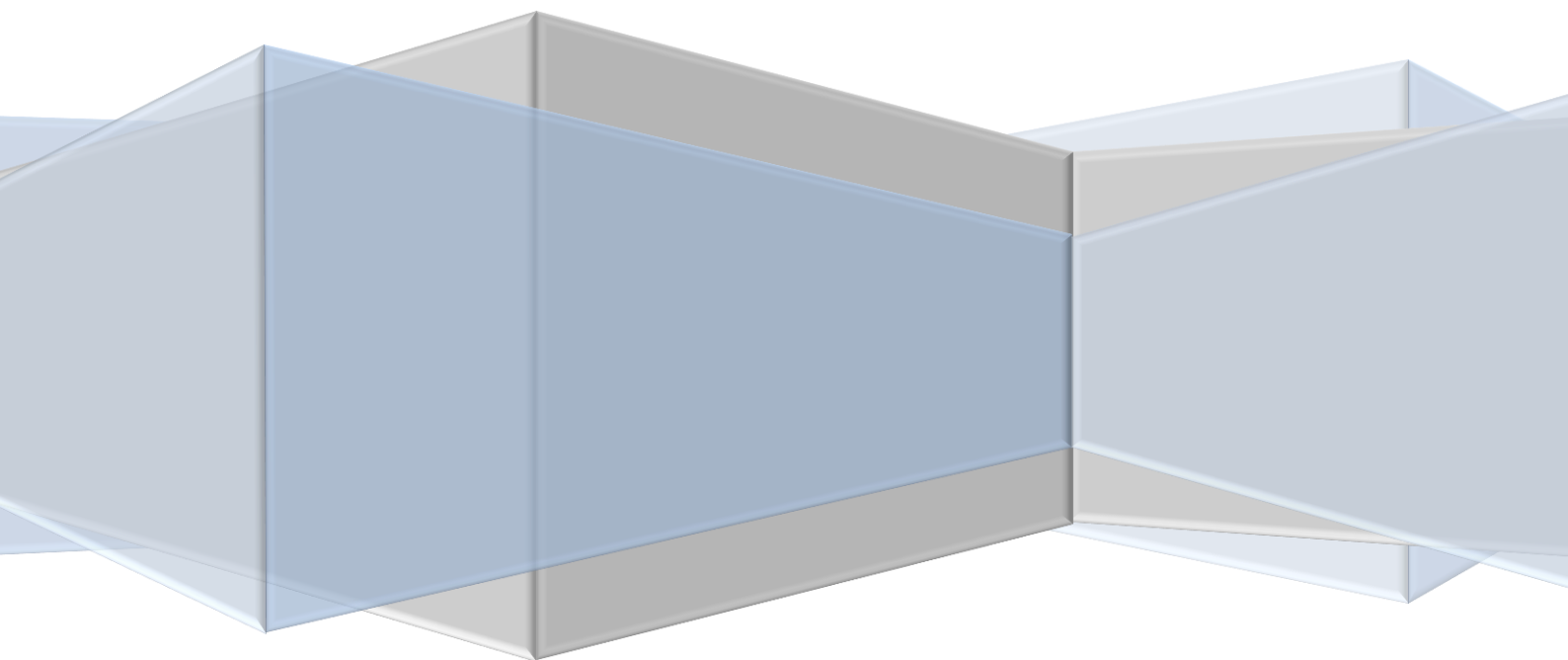
**CAPÍTULO V: APLICAÇÃO DO ANODO Sb-SnO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE CIBACRON<sup>®</sup> MARINHO F-4G NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS..... 102**

<b>1 Introdução .....</b>	<b>103</b>
<b>2 Materiais e Métodos.....</b>	<b>105</b>
<b>2.1 Estudo de Degradação do Corante Têxtil Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G Mediante o Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico (POAE).....</b>	<b>105</b>
<b>3 Resultados e Discussão.....</b>	<b>106</b>
<b>3.1 Degradação do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G pelo POAE .....</b>	<b>106</b>
<b>3.2 Obtenção da Expressão para a Cinética de Descoloração Controlada por Transporte de Massa Difusional em Camada Estagnada .....</b>	<b>109</b>
<b>3.3 Análise da Cinética do Processo Eletroquímico de Descoloração .....</b>	<b>113</b>
<b>3.4 Simulação do Percentual de Descoloração para o Processo de Pseudo-Primeira Ordem.....</b>	<b>116</b>
<b>3.5 Análise do Consumo Energético para a Descoloração Baseado na Energia Elétrica por Ordem.....</b>	<b>117</b>
<b>3.6 Avaliação da Taxa de Degradação do Corante Baseando-se no Estudo</b>	

<b>Espetrofotométrico na Região do UV.....</b>	<b>119</b>
<b>3.7 Avaliação da Durabilidade dos Anodos Durante o Processo da Degradação do Corante Têxtil .....</b>	<b>123</b>
<b>4 Conclusão .....</b>	<b>125</b>
<b>5 Referências .....</b>	<b>126</b>
<b>CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES FINAIS .....</b>	<b>132</b>

# **CAPÍTULO I:**

# **INTRODUÇÃO GERAL**



## **CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL**

### **1 Poluição dos Recursos Hídricos**

Especialistas afirmam que 0,77% da água doce disponível para consumo no planeta, aproximadamente 68% é captado pela agricultura, 23% pelas atividades industriais e 9% diretamente pelo homem, sendo, portanto, a quantidade de água efetivamente disponível algo em torno dos 0,1% do volume total estimado, algo em torno de 1,4 milhões de km<sup>3</sup> (AZEVEDO, 1999; GRASSI, 2001).

Além da escassez de disponibilidade de água doce para consumo no mundo, soma-se a isso a problemática relacionada a sua poluição, que após a II Grande Guerra, se intensificaram e muito devido os significativos aumentos nos processos de urbanização e industrialização (GRASSI, 2001).

Segundo Grassi (2001), poluição 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, à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”. A poluição dos recursos hídricos é o principal efeito colateral de um vasto conjunto de atividades humanas, sendo que são diversos os poluentes que alcançam as águas superficiais e subterrâneas.

Os diversos poluentes lançados nos recursos hídricos podem ser classificados como poluentes biológicos, tais como vírus, bactérias, parasitas entre outros; poluentes sedimentares, tais como produtos químicos orgânicos e inorgânicos e partículas do solo; e poluentes químicos, tais como metais pesados, corantes têxteis, herbicidas, inseticidas, produtos farmacêuticos entre outros (AZEVEDO, 1999; GRASSI, 2001; MANAHAN, 2001).

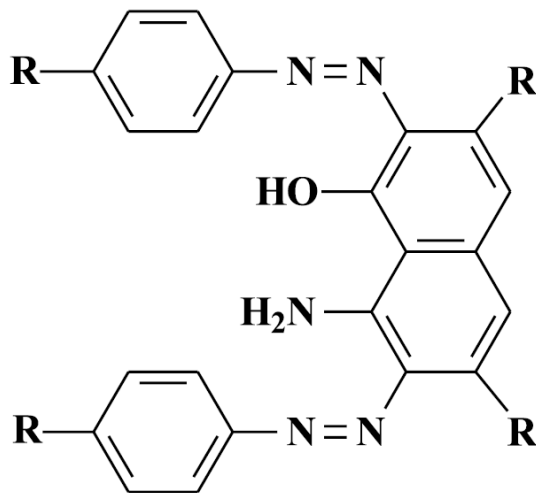
O descarte de efluentes têxtil nos recursos hídricos juntamente com outros reagentes químicos utilizados no processo de tinturaria, tais como amido, álcoois polivinílicos, agentes tensoativos e biocidas, têm apresentado problemas significativos para o tratamento de águas contaminadas por este tipo de poluente. Adicionalmente a esta alta concentração de compostos orgânicos, o efluente têxtil apresenta alta razão DBO/DQO (demanda bioquímica de oxigênio/demanda química de oxigênio) devido a dificuldade da biodegradabilidade natural do corante têxtil (HAO, 2000).

Diferentes tipos de corantes sintéticos são amplamente utilizados nas indústrias têxtil, gráfica, fotográfica, etc. Dados estatísticos referentes às últimas décadas mostram que aproximadamente 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são usados industrialmente, representando um consumo mundial anual de  $7 \times 10^5$  toneladas, sendo que deste total, 26.500 toneladas são consumidos no Brasil (GUARATINI; ZANONI, 2000; FRANCO, 2005).

Do ponto de vista químico, uma molécula de corante têxtil é composta basicamente por duas partes principais: (i) grupo cromóforo (responsável pela coloração) e (ii) estrutura responsável pela fixação à fibra do tecido (a qual age ancorando a molécula de corante à microestrutura da fibra) (KUNZ et al., 2002). A geração deste tipo de efluente ocorre devido a incompleta fixação das moléculas de corante nas fibras do tecido (KUNZ et al., 2002; FRANCO, 2005).

Dentre os grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes, vale a pena destacar os que apresentam o grupo cromóforo do tipo AZO (azocorantes), pois é um tipo de corante extensivamente utilizado pela indústria têxtil (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Sabe-se que os azocorantes representam cerca de 60% da demanda mundial da indústria têxtil o que corresponde a um grande volume de efluente gerado. Este tipo de corante apresenta em sua estrutura um ou mais  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000, FRANCO, 2005).

A Figura 1 apresenta a estrutura molecular geral para um azocorante.



**Figura 1.** Estrutura molecular característica de um grupo cromóforo de um azocorante (KUNZ et al., 2002).

Devido os corantes têxteis possuírem elevada absorvidade ( $\epsilon > 20.000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) estes são detectáveis a olho nu mesmo em concentrações baixíssimas ( $1 \text{ mg dm}^{-3}$ )

(MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009, FRANCO, 2005). Para se ter uma ideia do tamanho da poluição gerada por tais indústrias, em um processo para coloração de 25 toneladas de fibras requer duas toneladas de corantes. O volume gerado é cerca de  $850 \text{ dm}^3$  com uma concentração do corante de  $1,5 \text{ g dm}^{-3}$ . Em média, para descarte de tal efluente, o mesmo deve ter a concentração do corante reduzida para  $1,5 \text{ mg dm}^{-3}$ , uma redução de 1000 vezes da concentração do efluente não tratado (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000; FRANCO, 2005).

Estudos recentes mostraram que a presença de corantes têxteis nos recursos hídricos provoca nestes, interferência nos processos fotoquímicos naturais que, conseqüentemente, provoca alterações significativas na vida aquática residente nas proximidades da descarga. Adicionalmente, a exposição destes corantes à pele e, ou ao sistema respiratório também pode ser uma rota perigosa, pela qual se pode absorver estas substâncias e promover sensibilização da pele ou das vias respiratórias. Sabe-se também que alguns azocorantes e seus subprodutos possuem natureza carcinogênica e, ou mutagênica (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000; FRANCO, 2005; CARNEIRO et al., 2010).

Segundo Martinez-Huitle e Brillas (2009) a indústria têxtil tem lançado consideráveis quantidades de poluentes nos recursos hídricos por meio do descarte de soluções aquosas contendo corantes têxteis. Portanto, sabendo-se disto e que este tipo de substâncias tem por característica ser recalcitrante, ou seja, o seu processo de degradação é dificultoso, é extremamente importante a proposição de processos de tratamento alternativos mais eficazes na remoção deste tipo de poluente dos recursos hídricos (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000; HAO, 2000).

Segundo Montagner e Jardim (2011) o tratamento de águas contaminadas por poluentes recalcitrantes não é trivial, onde os sistemas convencionais de tratamentos de águas, que em geral, são constituídos de unidade de captação, adução, estação de tratamento, reservação, redes de distribuição e ligações domiciliares, são ineficazes na remediação deste tipo de poluente. Contudo, frente a esta questão ambiental, tecnologias emergentes têm surgido no cenário mundial oferecendo alternativas mais eficazes na remoção desse tipo de poluente (CHEN, 2004; DA SILVA et al., 2006; DA SILVA et al., 2010; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

## 2 Tecnologia Eletroquímica

Segundo WALSH (2001) a tecnologia eletroquímica consiste em uma plataforma tecnológica que abrange vários setores de interesse ambiental, como é o caso da remoção de poluentes em águas contaminadas e da esterilização da água. O campo da eletroquímica ambiental é uma vertente da eletroquímica aplicada, que tem ganhado destaque nos últimos anos, e seu crescimento continuado está intimamente relacionado ao projeto de reatores e conversores de energia cada vez mais eficientes.

Uma abordagem tecnológica bastante inovadora para o abate de poluentes recalcitrantes presentes em águas consiste no uso de materiais eletrocatalíticos baratos, onde através de um processo integrado combinando-se processos convencionais de tratamento e a tecnologia eletroquímica, almeja-se a obtenção de um sinergismo que aumenta a eficiência do processo de tratamento (DA SILVA; JARDIM, 2006; TATAPUDI; FENTON, 1994; FRANCO et al., 2008). Um exemplo neste caso é a combinação da oxidação química/eletrooxidação com o uso do lodo ativado, onde o processo oxidativo (químico/eletroquímico) é utilizado para propiciar a transformação de poluentes recalcitrantes em subprodutos de mais fácil degradação pelos microorganismos do lodo ativado. Esta abordagem diminui os custos e aumenta a eficácia do processo de tratamento (DA SILVA; JARDIM, 2006; TATAPUDI; FENTON, 2003; DA SILVA et al., 2006; OLLER et al., 2011).

Para que um oxidante aplicável num dado processo de tratamento combinado seja aceito do ponto de vista ambiental este deve possuir as seguintes características: (i) alta reatividade com o composto alvo; (ii) não resultar no aumento da toxicidade do efluente tratado em relação ao bruto; (iii) fácil obtenção e manuseio, e (iv) atender a premissa do custo-benefício (DA SILVA; JARDIM, 2006; TATAPUDI; FENTON, 1994).

Devido a estas exigências, verifica-se que os oxidantes mais adequados do ponto de vista ambiental para o tratamento de efluentes contendo compostos recalcitrantes são: ozônio; peróxido de hidrogênio; cloro; dióxido de cloro; hipoclorito de cálcio, e permanganato de potássio (DA SILVA; JARDIM, 2006; TCHOBANOGLOUS et al., 2003; TANG, 2003).

Contudo, vale apenas salientar que na maior parte destes casos, os oxidantes não propiciam a mineralização da matéria orgânica recalcitrante, antes a transforma em uma gama de subprodutos de degradação, como por exemplo, ácidos orgânicos. Ainda, no caso do uso do cloro para tratamento de efluentes há o inconveniente da formação de compostos organoclorados que possuem grande potencial carcinogênico e, conseqüentemente, este tipo

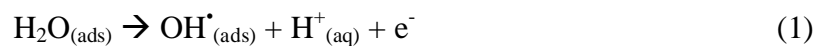


de tratamento precisa ser melhorado acoplando-se a ozonização (DA SILVA; JARDIM, 2006; MELO et al., 2009).

Frente a isso, os chamados processos oxidativos avançados (POA) tem se apresentado como uma alternativa bastante atraente, os quais combinados com uma etapa coadjuvante para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos recalcitrantes pode originar um processo de tratamento que seja, de fato, eficiente para a remoção/controla de diversos tipos de poluentes (HOIGNÉ, 1988; COMNINELLIS, 1994; DA SILVA et al, 2006). Estudos mostram que os principais tipos de POA são baseados nos sistemas  $O_3/H_2O_2$ ,  $UV/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2$  (reagente de Fenton),  $UV/O_3$  e  $UV/TiO_2$  (fotocatálise heterogênea) (DA SILVA et al., 2006; TANG, 2003; MOMENTI, 2006; KLAVARIOTI et al., 2009).

Os POA são processos baseados na geração de radicais hidroxilas,  $OH^\bullet$ , que possui potencial padrão de oxidação de 2,80 V, sendo sua constante de velocidade na reação de degradação de compostos orgânicos na faixa de  $10^6$  a  $10^8$   $mol^{-1} L s^{-1}$  (COMNINELLIS, 1994; FRANCO et al., 2008; ANDREOZZI et al., 1999; COMNINELLIS; CHEN, 2010).

Os processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) que é uma especificidade dos POA, têm se demonstrado bastante promissores no processo de degradação de poluentes recalcitrantes presentes em águas residuárias (FRANCO et al., 2008; ANDREOZZI et al., 1999; GANDINI et al., 2000; BRILLAS et al., 2005; FLOX et al., 2005; COMNINELLIS; CHEN, 2010). Este tipo de tecnologia é baseado na produção de radicais hidroxilas,  $OH^\bullet$ , que são gerados no anodo em virtude da oxidação da água adsorvida na superfície do eletrodo (equação (1)) (COMNINELLIS, 1994; GANDINI et al., 2000; BRILLAS et al., 2005; FLOX et al., 2005; COMNINELLIS; CHEN, 2010):



Os radicais  $OH^\bullet$  produzidos pelos POA's reagem de forma rápida e não específica com muitos compostos orgânicos por: (i) adição as insaturações entre átomos de carbono, (ii) abstração de átomos de hidrogênio e (iii) transferência eletrônica. Contudo, se a molécula alvo apresenta átomos de halogênios ou ainda, elevado grau de impedimento estérico, a transferência eletrônica predomina (MELO et al., 2009; TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004). Ainda, o grau de degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes por combustão eletroquímica pode ser classificado de acordo com as seguintes etapas: (i) degradação primária, onde ocorre a mudança estrutural da molécula do poluente, permitindo assim sua remoção final por processos de biológicos de baixo custo; (ii) degradação aceitável, a qual

envolve a decomposição parcial do composto poluente até uma extensão onde seu nível de toxicidade seja aceitável pela legislação ambiental vigente e (iii) degradação total, a qual compreende a mineralização completa do poluente através de sua conversão em substâncias inorgânicas simples, tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. (DA SILVA; JARDIM, 2006; TATAPUDI; FENTON, 2004).

Vale a pena ressaltar ainda que, para um sistema eletroquímico de tratamento de efluentes obter sucesso, deve atender as seguintes premissas: (i) apresentar alta eficiência energética para conversão total (combustão) ou transformação do composto parental (degradação parcial); (ii) a oxidação eletroquímica não deve resultar no aumento da toxicidade do efluente tratado em relação ao bruto; (iii) fácil instalação, manuseio e manutenção, e (iv) atender a premissa do custo-benefício frente a outros processos alternativos de tratamento de efluentes já consolidados (DA SILVA; JARDIM, 2006; LANKFORD; ECKENFELDER, 1990).

### **3 Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) e a Eletrocatalise Heterogênea**

Segundo Trassati (2000) os chamados anodos dimensionalmente estáveis (ADE, patenteado pela Diamond Sharmrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de *Dimensionally Stable Anodes*, DSA<sup>®</sup>) constitui uma das maiores descobertas tecnológicas da história da eletroquímica do século XX.

Os ADE's ou eletrodos revestidos de óxidos condutores foram primeiramente explorados pela indústria eletroquímica com o intuito de aprimorar a performance de reatores para a reação de desprendimento de cloro (RDCI). Deste ponto em diante, houve um aumento progressivo nos estudos fundamentais desses materiais objetivando estender sua aplicação em vários processos eletródicos, como por exemplo, nas reações de desprendimento de oxigênio (RDO) (TRASSATI, 1980).

Desta forma, estudos eletrocatalíticos tem a premissa de investigar a influência que a natureza do material exerce sobre a cinética da reação eletródica. Não obstante, para obtenção de um maior entendimento do comportamento dos ADE é necessário estudos interdisciplinares, tais como caracterização composicional, morfológica e cristalográfica, antes de se fazer qualquer inferência sobre seu desempenho eletrocatalítico (DE FARIA et al., 1992).

Segundo Trasatti (1980) e Da Silva et al., (2000) diferentes métodos já foram propostos para o preparo de eletrodos do tipo ADE. No entanto, se verifica que o método mais utilizado nos processos industriais é baseado no preparo de ADE policristalinos mediante a decomposição térmica da mistura dos sais precursores sobre o suporte metálico rugoso (Ti).

As técnicas de preparação de eletrodos atualmente em uso visam obter a melhor combinação possível dos seguintes pré-requisitos: (i) suporte metálico barato, (ii) espessura da camada ativa fina, (iii) método de confecção fácil e rápido e (iv) alta estabilidade mecânica e química da camada ativa (TRASATTI, 1980; TRASATTI, 1987).

Estudos revelam que a temperatura de decomposição (calcinação) da mistura precursora deve ser suficientemente alta para se obter a formação do filme de óxidos sem, no entanto, comprometer as propriedades mecânicas e elétricas do substrato metálico (DA SILVA et al., 2000; TRASSATI, 1980).

Trabalhos extensivos de caracterização físico-química revelaram que filmes de óxidos são constituídos de cristalitos separados por defeitos (rachaduras) e de regiões porosas (TRASSATI, 1980; TRASATTI, 1987; DA SILVA et al., 2000). A estrutura destes filmes apresentam basicamente três tipos de interface (TRASSATI, 1980; TRASATTI, 1987; DA SILVA et al., 2000): (a) macrofronteira óxido/solução (superfície externa); (b) microfrenteira óxido/solução, devido a permeação de líquido nos poros e nas rachaduras inter-granulares (superfície interna); (c) interface suporte/camada ativa (óxido). As interfaces (a) e (b) são importantes para a eletrocatalise e a última (c) relaciona-se com a estabilidade dimensional do filme.

O principal destaque de eletrodos constituídos de óxidos condutores é a sua estrutura superficial em solução. Óxidos possuem alta energia de superfície com um forte caráter hidrofílico. Quando um óxido interage com a água, as moléculas do solvente se ligam aos cátions metálicos (comportando-se como ácido de Lewis), geralmente com a transferência de um próton para o oxigênio vizinho ao sítio ativo. Desse modo, a superfície fica coberta com um “tapete” de grupos OH, os quais atuam como intermediários nas interações da superfície do óxido com as espécies em solução (DAGHETTI et al., 1983).

Segundo Boodts e Trasatti (1989) a presença dos grupos OH na superfície do óxido é um fato extremamente importante, pois estes grupos são responsáveis pela ordem de reação fracionária frequentemente observada na RDO e na RDH e pelas excelentes propriedades eletrocatalíticas exibidas por estes materiais para estas mesmas reações.

#### 4 Propriedades Eletrônicas dos ADE

O processo de condução elétrica nos sólidos requer o movimento dos elétrons, o qual por sua vez é dependente da estrutura eletrônica do material. Os óxidos de uma forma geral podem ser classificados em isolantes, semicondutores ou metálicos. No caso dos semicondutores, os transportadores móveis são os elétrons da banda de condução ou buracos da banda de valência. A banda de condução é resultado do recobrimento entre os orbitais mais elevados parcialmente preenchidos ou vazios, enquanto que a banda de valência é o resultado do recobrimento entre os orbitais de valência dos átomos individuais (BOCKRIS; REDDY, 1977).

Os semicondutores podem ser do tipo intrínseco ou extrínseco. Semicondutores intrínsecos normalmente possuem uma baixa concentração de transportadores quando comparados com os metais. Nestes materiais o número de elétrons na banda de condução é igual ao movimento de buracos na banda de valência, tendo em vista que o processo de movimentação de cargas é o resultado da transição eletrônica através do “gap” que separa a banda de condução da banda de valência, e o seu produto é uma constante dada pela lei de ação das massas. Contrariamente, no caso dos semicondutores extrínsecos do tipo “*n*” e “*p*” a condutividade é mais elevada do que no caso dos semicondutores intrínsecos, e é caracterizada por um processo específico de condução via elétrons e buracos, respectivamente (TRASATTI, 1980; SZE, 1981).

Quando os óxidos semicondutores estão na forma pura e estequiométrica apresentam pouquíssimas aplicações práticas em processos eletroquímicos em virtude de sua baixa condutividade elétrica. Contudo, a presença de defeitos estruturais nos óxidos semicondutores puros (ex.: vacâncias de oxigênio) podem influenciar suas propriedades eletrônicas, onde estes defeitos podem atuar como doadores ou receptores resultando assim no aumento de condutividade do óxido (TRASATTI, 1980; SZE, 1981).

Uma forma de melhorar a condutividade de óxidos semicondutores puros é através do processo de dopagem com impurezas (íons), onde adiciona-se um segundo ou terceiro componente óxido com o intuito de manipular as propriedades do eletrodo. Este tipo de procedimento injeta transportadores de carga na banda de condução destes materiais; dependendo da extensão da dopagem do material, este pode então ser convertido em um semicondutor extrínseco ou em um condutor metálico (TRASATTI, 1980).

A relação existente entre a atividade eletroquímica de um semicondutor e sua

condutividade elétrica revela que a condutividade depende da concentração de elétrons e de buracos presentes no semicondutor, os quais também participam do processo eletródico, controlando a cinética do processo eletroquímico (TRASATTI, 1980; TRASATTI, 1991).

As propriedades eletrônicas dos óxidos puros podem se adicionar proporcionalmente ao seu conteúdo (efeito aditivo) se uma única fase cristalina é obtida, enquanto que um efeito sinérgico só é obtido se uma interação eletrônica for obtida entre os estados eletrônicos dos metais constituintes. Efeitos sinérgicos podem ser detectados pela investigação da dependência da atividade eletrocatalítica para um dado processo eletródico com a composição do óxido (TRASATTI, 1987).

## **5 Anodos para Aplicação na Oxidação de Compostos Orgânicos**

O desempenho do processo eletroquímico para a oxidação de moléculas orgânicas é influenciado fortemente pela natureza do material eletródico utilizado e, portanto, a escolha do material a ser empregado é extremamente importante (MARTINEZ-HUITLE, ANDRADE, 2011).

Segundo Comninellis (1994) e Comninellis e Chen (2010) os materiais eletródicos aplicados em oxidação eletroquímica são classificados em anodos ativos e anodos inertes, sendo esta classificação baseada no valor do sobrepotencial para evolução de oxigênio ( $\eta_{RDO}$ ) característica do material. Anodos ativos são aqueles que apresentam baixo sobrepotencial para a RDO, tais como  $IrO_2$  e  $RuO_2$ . Por outro lado, anodos inertes são aqueles que apresentam um elevado sobrepotencial para a RDO, tais como  $SnO_2$  dopados com Sb, Diamante Dopado com Boro (DDB) e  $PbO_2$ .

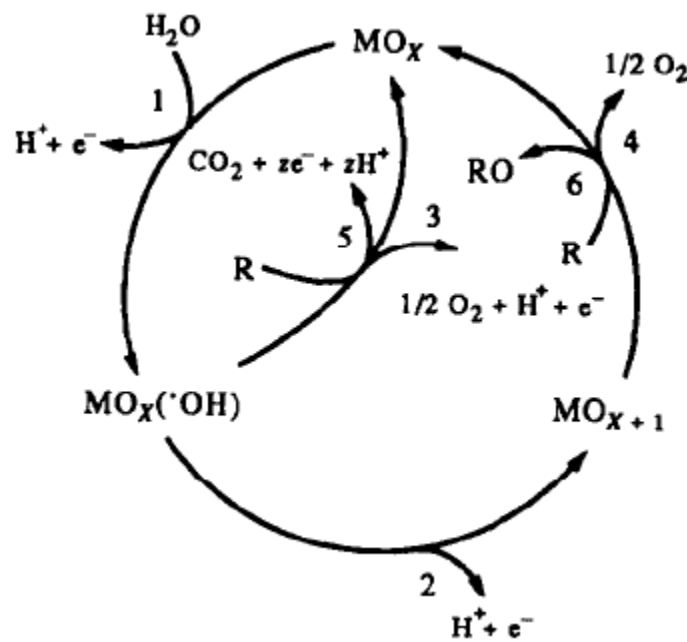
Ainda segundo Comninellis (1994) e Comninellis e Chen (2010) eletrodos ativos possuem estados de oxidação superiores que intermediam o processo eletródico via interação com os intermediários de reação. Contrariamente, eletrodos inertes atuam meramente como um receptor/doador de elétron para as espécies eletroativas em solução. Portanto, no caso dos anodos ativos, os radicais hidroxilas são adsorvidos quimicamente, e no caso dos anodos inertes, os radicais  $OH^\bullet$  são adsorvidos fisicamente.

Assim, em aplicações eletroquímicas concernentes ao tratamento de água utilizando anodos inertes e ativos é possível que ocorra a oxidação eletroquímica dos compostos

orgânicos por meio de radicais hidroxilas que são gerados na superfície do material (MARTINEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011; PANIZZA; CERISOLLA, 2009).

No entanto, a oxidação de compostos orgânicos é mais acentuada em anodos inertes devido a maior facilidade de interação entre o radical hidroxila adsorvido (intermediário da RDO) e o composto orgânico presente na interface eletrodo/solução (COMNINELLIS; CHEN, 2010). Pois conforme verificado por Comninellis e Chen (2010) a entalpia de adsorção do radical  $\text{OH}^\bullet$  é maior para os eletrodos ativos do que para os inertes, onde o  $\Delta H_{\text{ads}}$  ( $\text{M-OH}^\bullet$ ) do  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2 > \text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5 > \text{Ti/Pt} > \text{Ti/PbO}_2 > \text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5 > \text{p-Si/DDB}$ .

Comninellis (1994) propôs um esquema geral representando o processo eletroquímico de combustão de compostos orgânicos utilizando-se anodos constituídos de óxidos ( $\text{MO}_x$ ) que é apresentado pela Figura 2.



**Figura 2.** Esquema geral para a combustão eletroquímica de compostos orgânicos simultaneamente com a reação de desprendimento de oxigênio.

Na Figura 2 são apresentadas as seguintes etapas de um processo de combustão eletroquímica de compostos orgânicos simultaneamente com a RDO: (1) descarga primária da água, (2) adição de oxigênio na estrutura cristalina do anodo de óxido, (3) RDO em anodo inerte, (4) RDO em anodo ativo, (5) reação de oxidação não seletiva do composto orgânico e (6) reação de oxidação seletiva do composto orgânico.

Portanto, segundo Comninellis (1994) o processo de combustão eletroquímica utilizando-se um DSA se dá através da reação do radical  $\text{OH}^\bullet$  adsorvido na superfície do

eletrodo (oxidação não-eletiva) e, ou através da reação do oxigênio que foi introduzido na estrutura do óxido metálico com o composto orgânico (oxidação seletiva).

Na Tabela 1 é apresentado o potencial para a RDO em alguns materiais eletródicos no valor de densidade de corrente de  $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Tabela 1. Potenciais para a RDO em diferentes anodos em meio ácido.**

Anodo	$E_{RDO} / (\text{V vs. EPH})$	Condição
RuO <sub>2</sub>	1,47	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M
IrO <sub>2</sub>	1,52	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M
Pt	1,60	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M
Grafite pirolítico orientado	1,70	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M
SnO <sub>2</sub>	1,90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M
PbO <sub>2</sub>	1,90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,0 M
DDB	2,30	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M

Fonte: PANIZZA; CERISOLLA, 2009.

Foi reportado na literatura (KOTZ et al., 1991; STUCKI et al., 1991; POLCARO et al., 2000; ZANTA et al., 2003) que o SnO<sub>2</sub> dopado é um dos materiais eletródicos inertes que tem apresentado excelentes resultados quando aplicado na oxidação de compostos orgânicos, no que tange o percentual de remoção do poluente.

Como já mencionado anteriormente, o dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) é um semicondutor de tipo *n* que pode ser usado como material eletródico somente a altas temperaturas, sendo que quando este material é aplicado em eletroquímica como ADE é necessário aumentar sua condutividade elétrica por meio da introdução de defeitos estequiométricos (vagas de oxigênio) ou por meio da dopagem, sendo mais usual a dopagem com antimônio (KOTZ et al., 1991).

A alta condutividade elétrica quando dopado, principalmente com antimônio e o elevado sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio faz do SnO<sub>2</sub> um material bastante atraente para a aplicação na oxidação anódica de substâncias orgânicas presente em soluções aquosas (KOTZ et al., 1991).

No entanto, a revisão da literatura (VICENTE et al., 1998; CORREA-LOZANO et al., 1997; CHEN et al., 2005; DEL RIO et al., 2010) revelou que até o presente momento não foram obtidas condições de síntese de filmes do tipo Sb-SnO<sub>2</sub> que propiciem na estabilidade química deste tipo de anodo quando este é sujeitado ao processo de reação de desprendimento

de oxigênio. Contudo, é oportuno mencionar que estes estudos foram realizados empregando-se células eletroquímicas convencionais que fazem o uso de eletrólito líquido. Deste modo, estudos envolvendo anodos de Sb-SnO<sub>2</sub> em reatores do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS) se configuram como um caminho alternativo a ser investigado visando avaliar a estabilidade destes eletrodos neste tipo de célula que pode operar na total ausência de eletrólitos líquidos.

## 6 Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>)

Segundo a literatura (TRASATI, 1980; TRASATTI, 1987) os ADE mais comumente conhecidos apresentam-se nas formas cristalinas do tipo: (i) perovésquita, (ii) espinélio e (iii) rutila. A estrutura do tipo rutila é verificada para um grande número de dióxidos de metais representativos (Pb, Sn, Ge, Te e Si) e de transição (Ti, V, Cr, Mn, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt).

A estrutura rutilica idealizada e sua correspondente estrutura de bandas estão representadas na Figura 3.

A Figura 3 mostra que o campo cristalino resultante da interação entre os níveis energéticos do metal e do oxigênio, leva a uma separação dos níveis atômicos (b) e (f) e na formação de um conjunto de níveis energéticos denominados de níveis (d) e (e). Assim, no caso do dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), os 26 elétrons de valência se distribuem de tal forma que o nível de Fermi fica separada por um considerável “band gap” (3,7 eV) caracterizando este como material isolante.



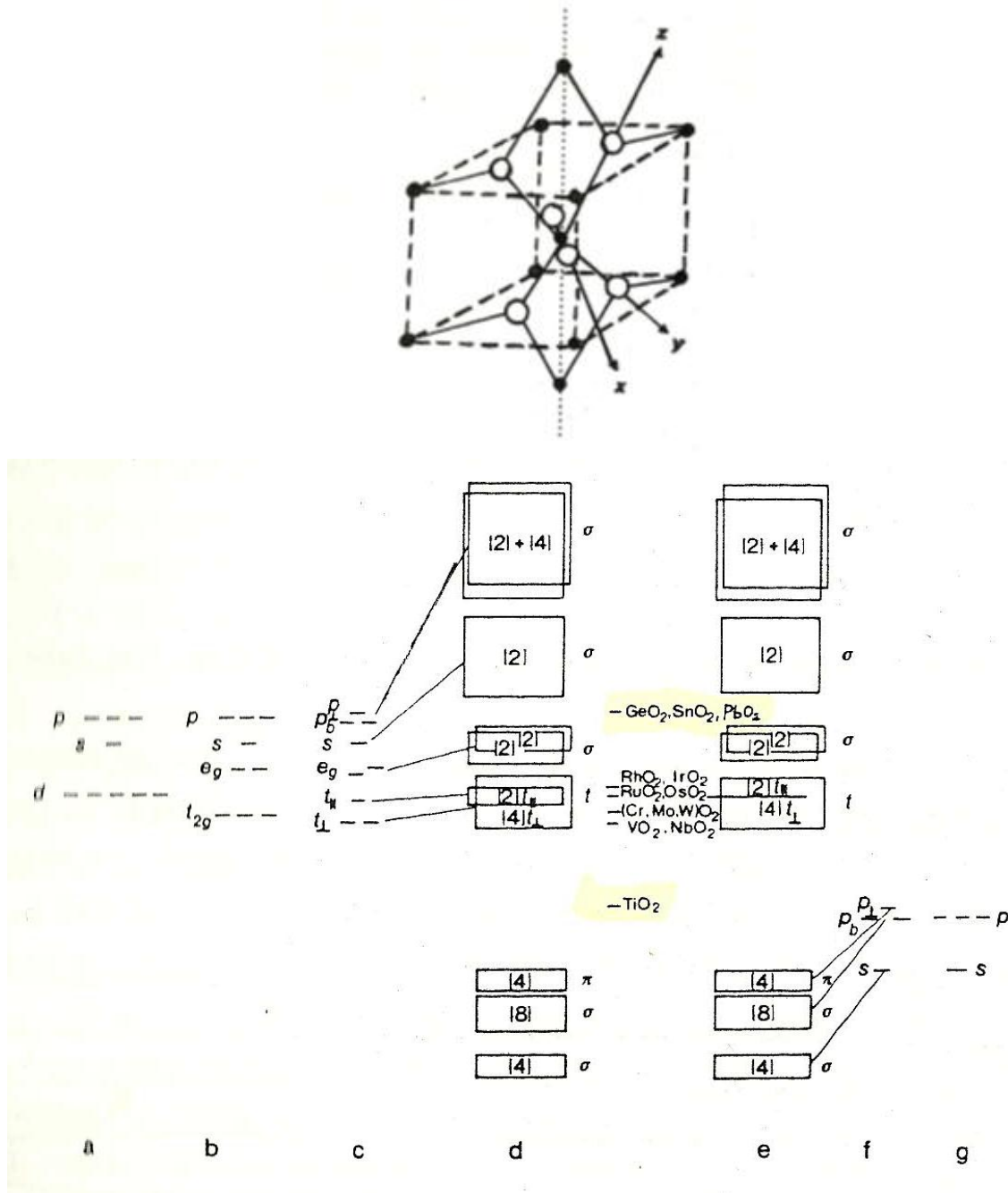


Figura 3. Estrutura rutilica idealizada e a correspondente estrutura de bandas (TRASATTI, 1980).

Segundo Segunttuvan e Malhotra (1996) a adiao de elementos do grupo III neste tipo de semicondutor acarreta na diminuao de sua condutividade e que a adiao de elementos do grupo V contrariamente leva a um aumento. Os dopantes geralmente usados para aumentar a condutividade do SnO<sub>2</sub> sˆo Sb e F.

A condutividade do SnO<sub>2</sub> ˆ fortemente dependente da sua estequiometria sendo que a diminuao da sua resistividade ˆ possıvel atravˆs da obtenao do ˆxido de estanho nˆo estequiomˆtrico (SnO<sub>(2-x)</sub>) cujo ganho na condutividade ˆ determinado pela concentraao de

vagas de oxigênio (SEGUNTTUVAN; MALHOTRA, 1996). Portanto, a resistividade de filmes de óxido de estanho é altamente depende da estequiometria, da natureza e quantidade do dopante em sua estrutura.

O dióxido de estanho em sua estrutura do tipo rutila apresenta coordenação 6:3, em que cada íon  $\text{Sn}^{4+}$  é rodeado octaedricamente por seis íons  $\text{O}^{2-}$ , e por sua vez, cada íons  $\text{O}^{2-}$  é circundado por três íons  $\text{Sn}^{4+}$ , num arranjo trigonal plano. A estrutura da rutila não apresenta empacotamento compacto. A cela unitária, isto é, a unidade estrutural que se repete, não é um cubo, uma vez que um dos eixos é 30% mais curto que os outros dois. Por isso é conveniente descrevê-la como um cubo consideravelmente distorcido (LEE, 1999).

Com base nos dados fornecidos pela literatura (ZOSKY, 2007; AQILI et al., 2006; HAMMAD; HEJAZY, 2011) foi possível a confecção da Tabela 2 contendo informações acerca das propriedades físicas, cristalográficas e termodinâmicas do  $\text{SnO}_2$ .

Tabela 2. Dados referentes as propriedades físicas, cristalográficas e termodinâmicas do SnO<sub>2</sub>.

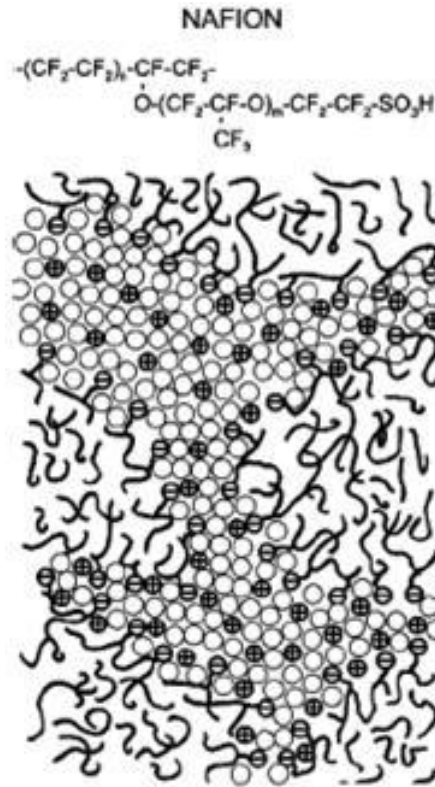
<b>PROPRIEDADES FÍSICAS</b>						
<b>Geometria</b>	<b>Densidade / g cm<sup>-3</sup></b>	<b>Dureza / Escala Mohs</b>	<b>Resistividade / Ω cm</b>	<b>Índice de Refração</b>		
				<b>n<sub>α</sub></b>	<b>n<sub>β</sub></b>	<b>n<sub>γ</sub></b>
Tetragonal	6,85	6,5	~ 3,77 x 10 <sup>-2</sup>	2,006	2,097	-
<b>PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS</b>						
<b>Tipo de Estrutura</b>		<b>z</b>	<b>a / Å<sup>0</sup></b>	<b>b / Å<sup>0</sup></b>	<b>c / Å<sup>0</sup></b>	
Rutila		2	4,738	-	3,188	
<b>PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS</b>						
<b>Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup> (298,15 K) / kJ mol<sup>-1</sup></b>		<b>S<sup>0</sup> (298,15 K) / kJ mol<sup>-1</sup></b>		<b>H<sup>0</sup> (298,15 K) – H<sup>0</sup> (0) / kJ mol<sup>-1</sup></b>		
- 577,63 ± 0,20		49,04 ± 0,10		8,384 ± 0,020		

## 7 Reatores Eletroquímicos do Tipo Eletrólito Polimérico Sólido (EPS)

Avanços tecnológicos têm sido obtidos pela Engenharia Eletroquímica em decorrência do desenvolvimento de novos materiais eletródicos, tais como eletrodos tridimensionais permeáveis a fluido, eletrodos difusores de gás, ligas metálicas, e, especialmente, o desenvolvimento dos eletrólitos poliméricos sólidos (EPS). O uso do EPS em reatores e conversores de energia possibilita a operação destes na ausência de eletrólitos líquidos (ex. ácidos, bases e sais) permitindo, portanto, uma menor interferência do elemento fluido e um maior número de materiais metálicos a ser explorado devido ao ambiente químico menos agressivo (WALSH, 2001).

Originalmente, o EPS foi desenvolvido para o aperfeiçoamento de células a combustíveis para a NASA. Contudo, atualmente o EPS é comercializado para inúmeras finalidades, sendo mais comumente aplicado em célula a combustível de hidrogênio e na produção de cloro e oxigênio. É válido destacar, dentre os EPS existentes, as membranas pertencentes a família Nafion<sup>®</sup> que são comercializadas pela DuPont. Tais membranas apresentam propriedades diferenciadas com relação a resistência mecânica e elétrica, o que as torna mais interessante que as demais (ex.: Alpha-Step, PEO-Lil, EG&G PARC) (MAURITIZ; MOORE, 2004; HAN et al., 2004).

A Figura 4 mostra um esquema representativo da estrutura do EPS designado comercialmente como Nafion<sup>®</sup> 117.

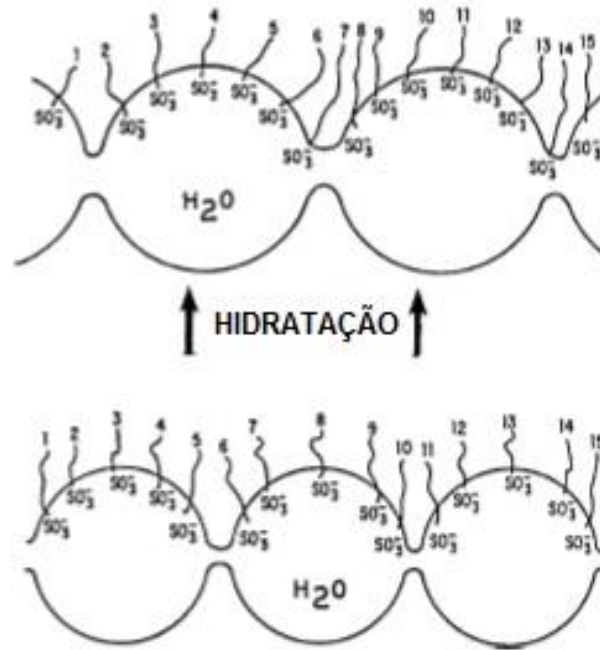


**Figura 4.** Esquema representativo do Nafion<sup>®</sup> 117 (MAURITZ; MOORE, 2004).

Conforme mostrado na Figura 4, a estrutura polimérica constituída de carbono e flúor apresenta terminações do tipo  $\text{-SO}_3^-$  que conferem um caráter consideravelmente ácido a membrana.

Segundo Mauritz e Moore (2004) o transporte de prótons no interior do EPS ocorre via mecanismo do tipo “Grotthus”, onde a condução iônica é caracterizada pelo transporte dos íons  $\text{H}^+$  hidratados entre os grupamentos sulfônicos terminais. Estudos mostram que o Nafion<sup>®</sup> adequadamente hidratado apresenta um caráter ácido similar a uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10% (m/m) (JORISSEN, 1996; RASTEN et al., 2003).

Na Figura 5 é apresentado a influência da hidratação no inchaço dos agrupamentos constituintes da membrana polimérica



**Figura 5. Representação da influência da hidratação no aumento de volume da membrana polimérica Nafion® 117 (MAURITZ; MOORE, 2004).**

Sendo a espessura nominal do Nafion® de aproximadamente 240  $\mu\text{m}$ , segundo Stucki et al. (1985) tem-se na configuração de “zero-gap” que a resistência elétrica entre os eletrodos é consideravelmente reduzida, minimizando a queda ôhmica.

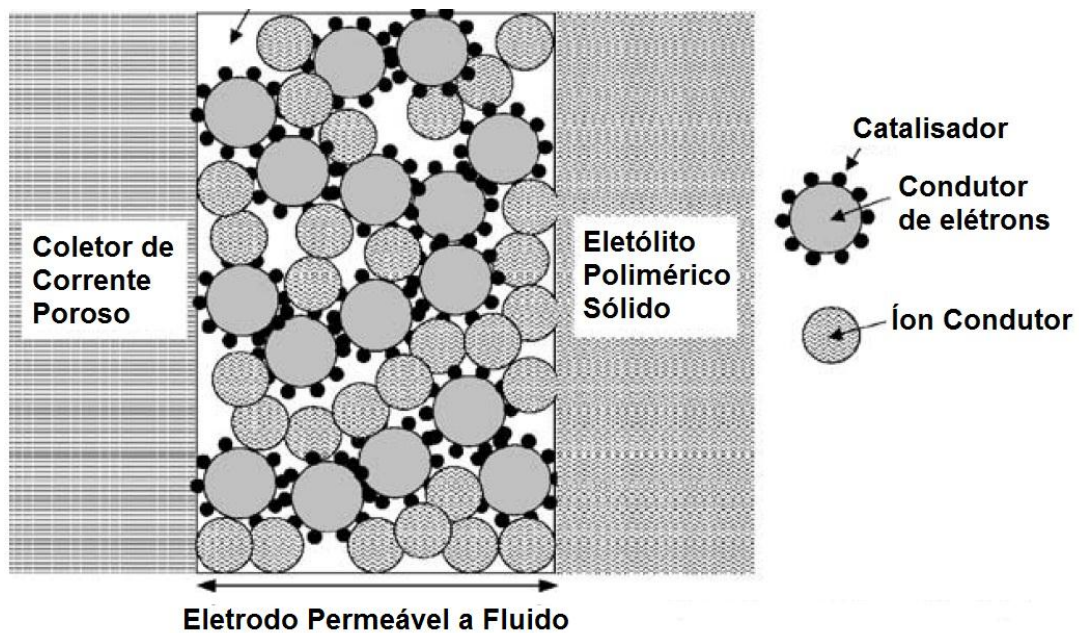
Segundo Walsh (2001) as principais vantagens associadas ao uso do EPS em reatores eletroquímicos referem-se, principalmente, a prevenção da mistura dos reagentes ou produtos, a não necessidade da adição de eletrólitos líquidos a fase aquosa, a proteção do cátodo do processo de corrosão e a redução da queda ôhmica entre os eletrodos. Como principais inconvenientes têm-se a durabilidade do EPS, o custo de implantação em larga escala, a geometria de célula mais complexa (eletrodos permeáveis a fluido e, ou difusores de gás e canais de distribuição de fluido) e desempenho com características transientes.

Os reatores baseados na tecnologia do EPS apresentam um desempenho que depende da forma como o conjunto eletrodo membrana (MEA) é confeccionado. Frequentemente o MEA é constituído de uma camada de metal nobre depositada em cada lado do EPS, já em outros casos, o eletrocatalisador na forma de pequenas partículas é mantido em contato íntimo com o EPS através da pressão mecânica exercida pelo coletor de corrente (RASTEN et al., 2003; SUNDMACHER et al., 2005; DA SILVA et al., 2010).

Segundo trabalhos publicados por Da Silva (DA SILVA et al., 2003; DA SILVA et al., 2010), o uso da tecnologia MEA foi primordial para a confecção de reatores eletrolíticos mais

eficientes. Isto se deve ao fato que a eletrólise convencional conduzida em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ) e em elevadas densidades de corrente ( $> 300 \text{ mA cm}^{-2}$ ) normalmente resulta numa acentuada degradação do eletrocatalisador (FOLLER; TOBIAS, 1982; FOLLER; KELSALL, 1993), já que os valores correspondentes do potencial de eletrodo alcançados são capazes de propiciar a corrosão acelerada da maioria dos metais, ligas e óxidos condutores conhecidos (POUBAIX, 1977).

Um esquema representativo de um reator do tipo EPS e na configuração “zero-gap” é apresentado na Figura 6.



**Figura 6.** Esquema representativo de um conjunto eletrodo membrana, MEA (SUNDMACHER et al., 2005).

Na Figura 6 são destacados os elementos principais constituintes do MEA, a saber, coletor de corrente poroso, eletrodo permeável a fluido (EPF) e o eletrólito polimérico sólido (EPS). Esta configuração permite que tanto o fornecimento de reagente como a eliminação dos produtos gerados na interface tridimensional formada na junção EPF/EPS/solução, seja satisfatório mesmo em densidades de corrente aparente elevada. Além disso, a distribuição do eletrocatalisador pode ser feita através da deposição eletroquímica deste diretamente sobre o EPS (SUNDMACHER et al., 2005).

Não pode deixar de se mencionar que a principal dificuldade na confecção de um MEA está relacionada com o fato das zonas ativas na interface EPF/EPS/solução estarem restringidas somente aos pontos onde há um contato íntimo entre as partículas do

eletrocatalisador e a membrana. Portanto, no caso da MEA, a densidade de corrente real nos pontos de contato entre EPF e EPS é consideravelmente superior ao seu valor aparente.

As micro e macro regiões do MEA podem ser visualizadas na Figura 7.

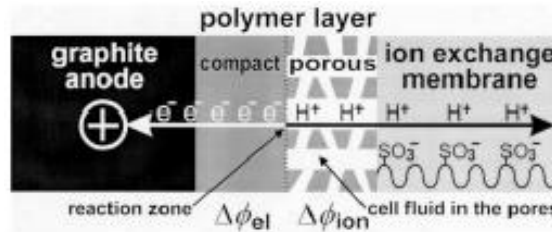


Figura 7. Esquema representativo das micro e macro regiões do MEA (HOORMANN et al., 2001).

Os processos elementares responsáveis pela condução iônica e geração de produtos em células do tipo MEA podem ser melhores visualizados na Figura 8.

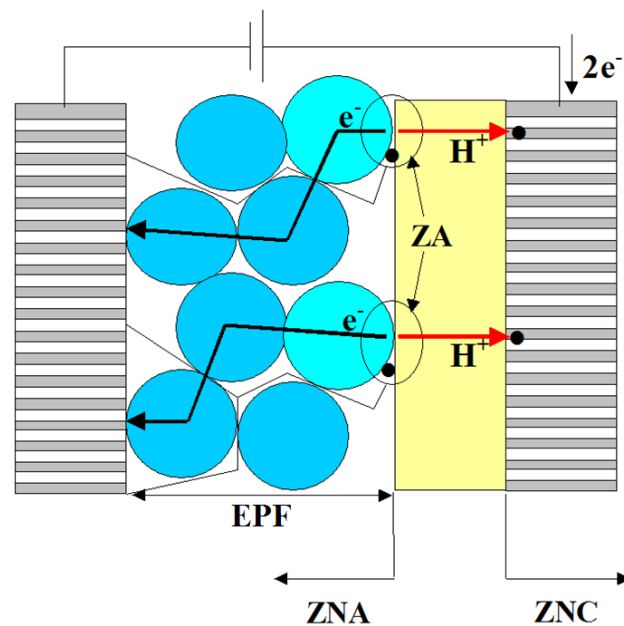


Figura 8. Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo MEA. Onde EPF é eletrodo permeável a fluido; ZA é zona ativa; ZNA é zona de nucleação anódica e ZNC é zona de nucleação catódica.

Como pode ser verificado na Figura 8, apenas as partículas esféricas do eletrodo permeável a fluido (EPF) em contato com o eletrólito polimérico sólido (EPS) são capazes de constituir as zonas ativas (ZA), local onde ocorrem as reações eletroquímicas. Devido ao caráter ácido do EPS, tem-se que os prótons gerados no ânodo são quantitativamente transportados através da estrutura polimérica até que estes alcancem a superfície do cátodo. Portanto, no conjunto eletrodo-membrana (MEA) o equilíbrio eletrostático é estabelecido

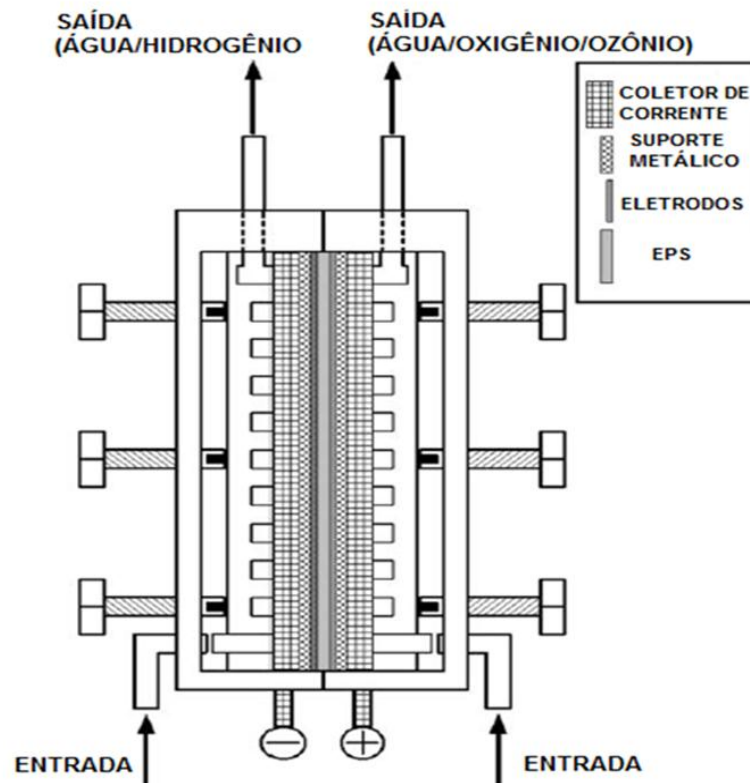


instantaneamente através do encontro dos prótons gerados no ânodo com os correspondentes elétrons provenientes da reação de oxidação.

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

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

Para uma melhor compreensão visual dos componentes integrantes de um reator filtro-prensa que opera em condição de “zero-gap” e na ausência de eletrólitos líquidos, é apresentado na Figura 9 uma ilustração esquemática de reator eletroquímico utilizado por Da Silva et al. (2010) nos seus estudos sobre produção de ozônio.



**Figura 9.** Esquema representativo de um Reator eletroquímico do tipo filtro-prensa na condição de “zero-gap” (DA SILVA et al., 2010).

## 8 Referências

AQILI, A.; SHAH, N.; ALI, A.; MAQSOOD, A.. Effect of antimony doping on the structure, electrical and optical properties of tin oxide thin films. **Science International (Lharc)**, v. 18, p. 1-3, 2006.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, p. 51-59, 1999.

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

BOCKRIS, J.; REDDY, A. Modern Electrochemistry. **Pelnum/Rosetta**, v. 2, 1977.

BOODTS, J.; TRASATTI, S. Hydrogen evolution on iridium oxide cathodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 19, n. 2, p. 255-261, 1989.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ARIAS, C.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R.; GARRIDO, J. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, p. 399-406, 2005.

CARNEIRO, P.; UMBUZEIRO, G.; OLIVEIRA, D.; ZANONI, M. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal Hazardous Materials**, v. 174, p. 694-699, 2010.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 185-191, 2005.

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

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

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATISTI, A. Service life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 970-974, 1997.

DA SILVA, L.; BOODTS, J.; DE FARIA, L. 'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the RuO<sub>2</sub> (x)+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1-x) system. **Electrochimica Acta**, v.45, n. 17, p. 2719-2727, 2000.

DA SILVA, L.; JARDIM, W.F. Trends and Strategies of Ozone Application in Environmental Problems. **Química Nova**, v. 29, p.310-317, 2006.

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

DA SILVA, L.; FRANCO, D.; FORTI, J.; JARDIM, W.; BOODTS, J. Characterization of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 523-530, 2006.

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

DAGHETTI, A.; LODI, G.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides used as anodes in the electrochemical technology. **Materials Chemistry and Physics** v. 8, n. 1, p. 1-90, 1983.

DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.; TRASATTI, S. Physico-chemical and electrochemical characterization of Ru-based ternary oxides containing Ti and Ce. **Electrochimica Acta**, v.37, n.13, p. 2511-2518, 1992.

DEL RIO, A.; FERNÁNDEZ, J.; MOLINA, J.; BONASTRE, J. CASES, F. On the behaviour of doped SnO<sub>2</sub> anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7282-7289, 2010.

FLOX, C.; GARRIDO, J.; RODRÍGUEZ, R.; CENTELLAS, F.; CABOT, P.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of 4.6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3685-3692, 2005.

FOLLER, P. C.; TOBIAS, W. The Anodic Evolution of Ozone. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 129, n. 3, p. 506-515, 1982.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H. Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy carbon anodes and air depolarized cathodes. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 23, n.10, p. 996-1010, 1993.

FRANCO, D. Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com ozônio gerado eletroquimicamente. Dissertação de Mestrado, **Universidade Federal de Uberlândia**, Uberlândia – MG, 2005.

FRANCO, D.; JARDIM, W.; BOODTS, J.; DA SILVA, L. Electrochemical Ozone Production as an Environmentally Friendly Technology for Water Treatment. **Clean - Soil, Air, Water**. v. 36, n. 1, p. 34-44, 2008.

GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1345-1350, 2000.

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

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 71-18, 2000.

HAMMAD, T.; HEJAZY, N. Structural, Electrical and Optical Properties of ATO Thin Films Fabricated by Dip Coating Method. **International Nano Letters**, v. 1, p. 123-128, 2011.

HAN, S.; KIM, J.; SINGH, K.; CHAUDHARY, R. Electrochemical generation of ozone using solid polymer electrolyte – State of the art. **Indian Journal Chemistry**. v. 43A, n. 8, p. 1599-1614, 2004.

HAO, O.; KIM, H.; CHIANG, P. Decolorization of Wasterwater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 229-505, 2000.

HOIGNÉ, J.; The Chemistry of Ozone in Process Technologies for Water Treatment. New York: **Plenum-Press**, 1988.

HOORMANN, D.; KUBON, C.; JORISSEN, J.; KRONER, L.; PUTTER, H. Analysis and minimization of cell voltage in electro-organic syntheses using the solid polymer electrolyte technology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, p. 215-225, 2001.

JORISSEN, J. Ion exchange membranes as solid polymer electrolytes (spe) in electro-organic syntheses without supporting electrolytes\*. **Electrochimica Acta**, v. 41, p. 553-562, 2006.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, p. 402-417, 2009.

KOTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical wastewater treatment using high over voltage anodes Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LANKFORD, P.; ECKENFELDER, W. Toxicity Reduction in Industrial Effluents. New York: **Van Nostrand Reinhold**, 1990.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão Concisa. **Edgard Blucher**, 1999.

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**, v. 34, p. 850-858, 2011.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, p. 105-145, 2009.

MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4535-4586, 2004

MELO, S.; TROVÓ, A.; BAUTITZ, I.; NOGUEIRA, R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v.32, n.1, p. 188-197, 2009.

MOMENTI, T. J. Processo anaeróbico conjugado com Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento de efluentes do processo industrial de branqueamento da polpa celulósica. Tese de Doutorado, **Universidade de São Paulo**, São Carlos – SP, 2006.

MONTAGNER, C; JARDIM, W. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1452-1462, 2011.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

PANIZZA, M.; CERISSOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, p. 6541-6569, 2009.

POLCARO, A.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 389-394, 2000.

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

RASTEN, E.; HAGEN, G.; TUNOLD, R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v.48, p. 3945-3952, 2003.

SENGUTTUVAN, T.; MALHOTRA, L. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. **Thin Solid Films**, v. 289, p. 22-28, 1996.

STUCKI, S.; THEIS, G.; KOTZ, R.; DEVANTAY, H.; CHRISTEN, H. In Situ Production of Ozone in Water Using a Membrel Electrolyzer. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, p. 367-371, 1985.

STUCKI, S.; KOTZ, R.; CARCER, B.; SUTER, W. Electrochemical waster water treatment using hight over voltage anodes Part II: Anode performance and applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.

SUNDMACHER, K.; RIHKO-STRUCKMANN, L. K.; GALVITA, V. Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends. **Catalysis Today**, v. 104, p.185-199, 2005.

SZE, S. M. Physics of semiconductor devices. New York: **Wiley**, 1981.

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

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. Environmental Oriented Electrochemistry; Sequeira, C. A. C. (ed.); Amsterdam: **Elsevier**, 1994.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 4<sup>o</sup> Ed., New York: **Metcalf & Eddy Inc.**, 2003.

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.

TRASATTI, S. Electrodes of Conductive Metallic Oxides - Part A and Part B. Amsterdam, **Elsevier**, 1980.

TRASATTI, S. Oxide/aqueous solution interfaces, interplay of surface chemistry and electrocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 16, p. 157-174, 1987.

TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides\*. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 225-241, 1991.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA<sup>®</sup>. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2377-2385, 2000.

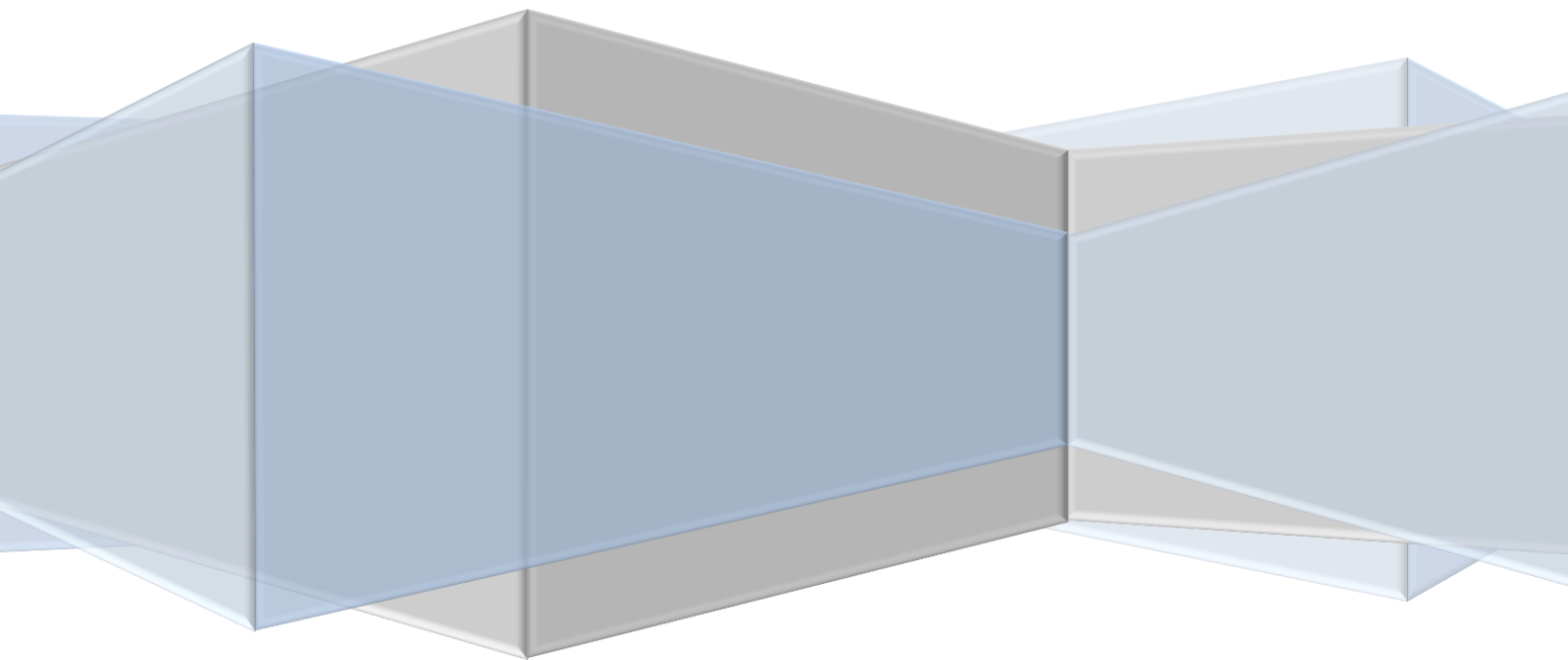
VICENT, F.; MORALLÓN, E.; QUIJADA, C.; VÁSQUEZ, J.; ALDAZ, A. Characterization and stability of doped SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 607-621, 1998.

WALSH, F. C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1819-1837, 2001.

ZANTA, C.; MICHAUD, P.; COMNINELLIS, C.; ANDRADE, A.; BOODTS, J. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based anodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1211-1215, 2003.

ZOSKI, C. Handbook of Electrochemistry. New Mexico: **Elsevier**, 2007.

# **CAPÍTULO II: OBJETIVOS**





## **CAPÍTULO II: OBJETIVOS**

### **1 Objetivo Geral**

A presente Dissertação tem como objetivo geral a confecção de eletrodos permeáveis a fluido constituídos de Sb-SnO<sub>2</sub> e sua aplicação em reator eletroquímico do tipo filtro-prensa na configuração de “zero-gap” como uma tentativa de melhoramento do desempenho eletroquímico do dióxido de estanho dopado com antimônio para o processo de degradação de compostos orgânicos.

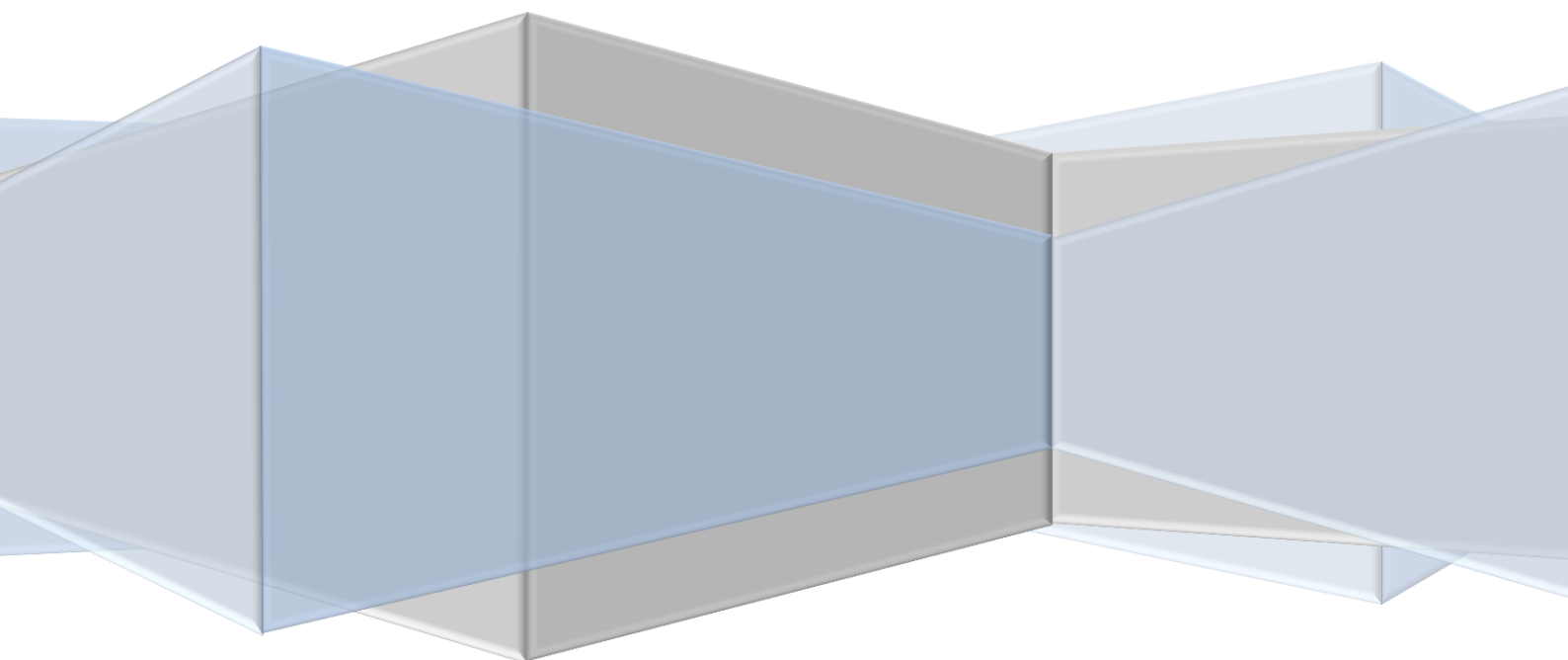
### **2 Objetivos Específicos**

Síntese e caracterização “ex-situ” de filmes finos de Sb-SnO<sub>2</sub> suportados em micro tela de aço ASTM 316.

Caracterização eletroquímica dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> em célula do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS) e na ausência de eletrólitos líquidos, tendo a reação de desprendimento de oxigênio como modelo.

Aplicação dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> na degradação do corante têxtil Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G utilizando célula do tipo EPS na ausência de eletrólitos líquidos.

**CAPÍTULO III:**  
**CARACTERIZAÇÃO “EX-SITU” DE**  
**FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE**  
**ESTANHO DOPADOS COM**  
**ANTIMÔNIO SUPORTADO EM**  
**MICRO TELA DE AÇO ASTM 316**



### **CAPÍTULO III: CARACTERIZAÇÃO “EX-SITU” DE FILMES FINOS DE DIÓXIDO DE ESTANHO DOPADOS COM ANTIMÔNIO SUPORTADOS EM MICRO TELA DE AÇO ASTM 316**

#### **Resumo**

Filmes finos de dióxido de estanho dopados com antimônio foram confeccionados por deposição térmica sobre micro tela de aço ASTM 316 objetivando a confecção de anodos permeáveis a fluido para uso em reatores filtro-prensa. A composição real, a estrutura cristalográfica e os aspectos morfológicos dos filmes foram investigados pelas técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDX), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os dados do EDX revelaram que a razão efetiva Sb/Sn nos filmes é maior que a nominal. Os padrões de DRX revelaram que: (i) o SnO<sub>2</sub> está presente na forma da estrutura da cassiterita; (ii) não há presença de picos relacionados a óxidos de antimônio mesmos para as concentrações mais elevadas de Sb e (iii) o aumento da concentração de Sb leva a uma diminuição da cristalinidade dos filmes. As imagens de MEV revelaram que os filmes apresentam estrutura compacta e não-porosa.

**Palavras-chave:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Micro tela de aço. Deposição térmica.

#### **Chapter III: Ex-situ characterization of thin films of tin dioxide doped antimony supported in micro screen steel ASTM 316**

#### **Abstract**

Thin films of tin dioxide doped with antimony were prepared by the thermal decomposition method onto a stainless steel fine mesh (ASTM 316) in order to obtain a fluid permeable anode for application in filter-press reactors. Films and powders of Sb-SnO<sub>2</sub> were investigated using the energy dispersive X-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The EDX revealed that the effective Sb/Sn molar ratio in films is greater than the nominal composition, while the XRD has revealed that SnO<sub>2</sub> is present in the crystalline form of the cassiterite structure. In addition, it was verified the absence of peaks accounted for the antimony oxides even for higher amounts of Sb, while the addition of

Sb lead to a decrease in the film crystallinity. SEM images showed that the thin films are rather compact.

**Keywords:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Stainless steel fine mesh. Thermal deposition.

## 1 Introdução

Primeiramente explorados para o uso na indústria eletroquímica de cloro, os anodos dimensionalmente estáveis (ADE) vem sendo ultimamente empregados por pesquisadores em eletroquímica ambiental no processo da oxidação anódica de compostos orgânicos presentes em águas (TRASATTI, 1980; KOTZ et al., 1991; CORREA-LOZANO et al., 1997; DING et al., 2007).

O método de tratamento eletroquímico por oxidação anódica de águas contendo poluentes recalcitrantes tem apresentado resultados bastante promissores (DOMINGUEZ-RAMOS et al., 2008; CHEN, 2004). Este tipo de tecnologia baseia-se na produção de radicais hidroxilas, OH<sup>•</sup> ( $E^0 = 2,80$  V), que são gerados no anodo, em virtude da oxidação da água adsorvida na superfície do eletrodo (COMNINELLIS, 1994; GANDINI et al., 2000; BRILLAS et al., 2005 e FLOX et al., 2005).

Em decorrência dos avanços eletroquímicos nas últimas décadas foi possível a confecção de reatores do tipo filtro-prensa que utilizando a tecnologia do eletrólito polimérico sólido (EPS) permitem o tratamento da água sem que seja necessário a manipulação do meio reacional (como por exemplo, adição de ácidos, bases ou sais) para que o processo eletródico ocorra na condição de “zero-gap” (DA SILVA et al., 2010; RASTEN et al., 2003).

Nos reatores do tipo filtro-prensa o anodo é literalmente prensado contra o EPS na condição “zero-gap” dando origem a formação de sítios ativos na tríplice fronteira (anodo/EPS/H<sub>2</sub>O) onde ocorre a formação dos radicais OH<sup>•</sup>. Portanto, para que essa configuração seja factível, é necessário que o anodo, assim como o catodo, sejam permeáveis a fluidos para que haja o suprimento adequado de água nos sítios ativos, bem como a remoção dos produtos da eletrólise (DA SILVA et al., 2006; DA SILVA et al., 2010).

Um dos materiais eletródicos que tem sido empregado com bastante sucesso na remoção de compostos orgânicos presentes em águas são os eletrodos constituídos de SnO<sub>2</sub>

dopados com antimônio (KOTZ et al., 1991; STUCKI et al., 1991; POLCARO et al., 2000; ZANTA et al., 2003; CHEN, 2004).

Na confecção de eletrodos de Sb-SnO<sub>2</sub>, placas de titânio tem sido praticamente o único material de suporte utilizado (KOTZ et al., 1991; LIPP; PLETCHER, 1997; CORREA-LOZANO et al., 1997; GRIMM et al., 2000; CHEN et al., 2005; WANG et al., 2006). Contudo o método utilizado na preparação dos filmes de SnO<sub>2</sub> tem sido um ponto mais largamente explorado, onde tem sido reportado o uso dos métodos de (i) deposição térmica dos sais precursores (CHEN et al., 2005; WANG et al., 2006), (ii) eletrodeposição (DING et al., 2007; CIRÍACO et al., 2011), (iii) spray-pirólise (VICENT et al., 1998; CORREA-LOZANO et al., 1997; ZANTA et al., 2003), (iv) sol-gel (GRIMM et al., 2000) e (v) precursores poliméricos (RODRIGUES; OLIVI, 2003), onde este último tem apresentado a vantagem de se poder confeccionar filmes de composições estequiométricas bem próximas da composição nominal.

O fato do Sb-SnO<sub>2</sub> apresentar (i) moderada condutividade elétrica ( $\sim 1,8 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e (ii) elevado sobrepotencial para a RDO, o torna interessante para aplicação na oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes presentes em águas residuárias (KOTZ et al., 1991; SENGUTTUVAN; MALHOTRA, 1996; AQILI et al., 2006). Contudo, tem sido relatado por alguns pesquisadores que este tipo de eletrodo não apresenta elevado tempo de vida útil quando submetido ao processo da RDO (CORREA-LOZANO et al. 1997; VICENT et al., 1998; CHEN et al., 2005).

O presente capítulo trata da síntese e caracterização “ex-situ” (composicional, cristalográfica e morfológica) de materiais constituídos de filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com antimônio, sintetizados pelo método de decomposição térmica sob substrato de micro tela de aço ASTM 316.

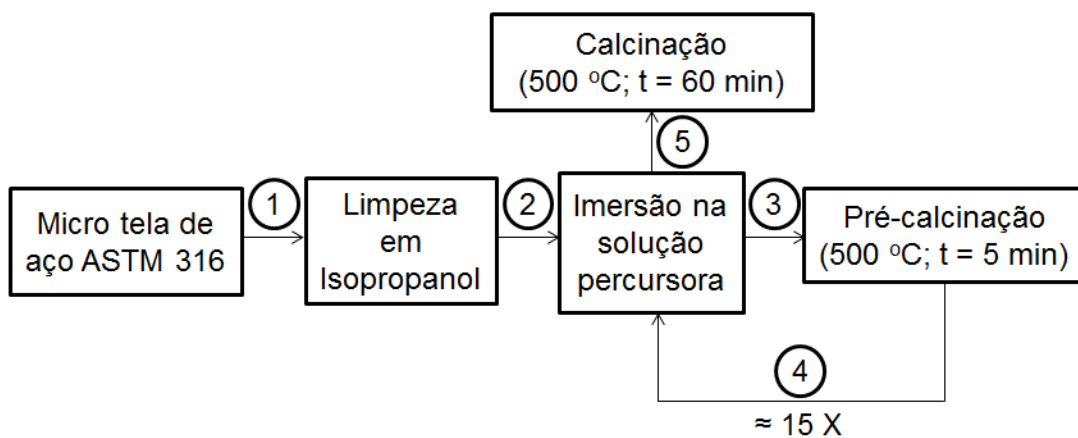
## **2 Materiais e Métodos**

### **2.1 Síntese dos Filmes**

Os filmes de SnO<sub>2</sub> suportados em micro tela de aço ASTM 316 ( $\varepsilon = 77,6 \mu\text{m}$  e área entre fios de  $1,6 \times 10^4 \mu\text{m}^2$ ) foram preparados pelo método de deposição térmica. Soluções

precursoras de etanol P.A. (DINAMICA<sup>®</sup>) contendo  $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (VETEC<sup>®</sup>) e  $\text{SbCl}_3$  (VETEC<sup>®</sup>) em diferentes proporções Sn:Sb (m/m): 100 : 0; 98,5 : 1,5; 97 : 3; 94 : 6 e 88 : 12; foram utilizadas na síntese dos filmes. Após a limpeza das micro telas de aço ASTM 316 com isopropanol P.A. (ISO FAR<sup>®</sup>), as mesmas foram imersas nas soluções precursoras e submetidas a uma pré-calcinação a 500 °C por 5 min e, em seguida, calcinadas a 500 °C por 60 min. A área geométrica dos filmes obtidos foi de 4,0 cm<sup>2</sup>.

A Figura 1 apresenta esquematicamente a metodologia utilizada na síntese dos filmes de Sb-SnO<sub>2</sub>, destacando a ordem das etapas adotadas.



**Figura 1.** Metodologia adotada na confecção dos filmes de SnO<sub>2</sub> com diferentes dopagens de Sb suportados em micro tela de aço.

## 2.2 Caracterização dos Filmes

As investigações composicional e morfológica dos filmes de Sb-SnO<sub>2</sub> termossintetizados sobre micro tela de aço ASTM 316 (316/Sb-SnO<sub>2</sub>) foram realizadas através das técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde o Microscópio Eletrônico de Varredura da HITACHI modelo TM-3000 com analisador EDX da OXFORD modelo SWIFT ED 3000 foi utilizado.

A determinação da espessura média dos filmes de Sb-SnO<sub>2</sub> foi realizada através de imagens de MEV do corte transversal do fio de aço da micro tela, onde as amostras foram embutidas em um molde e preenchidas com resina sintética de polimerização rápida (Araldite<sup>®</sup> HOBBY), as quais foram submetidas ao processo de lixamento manual com lixas

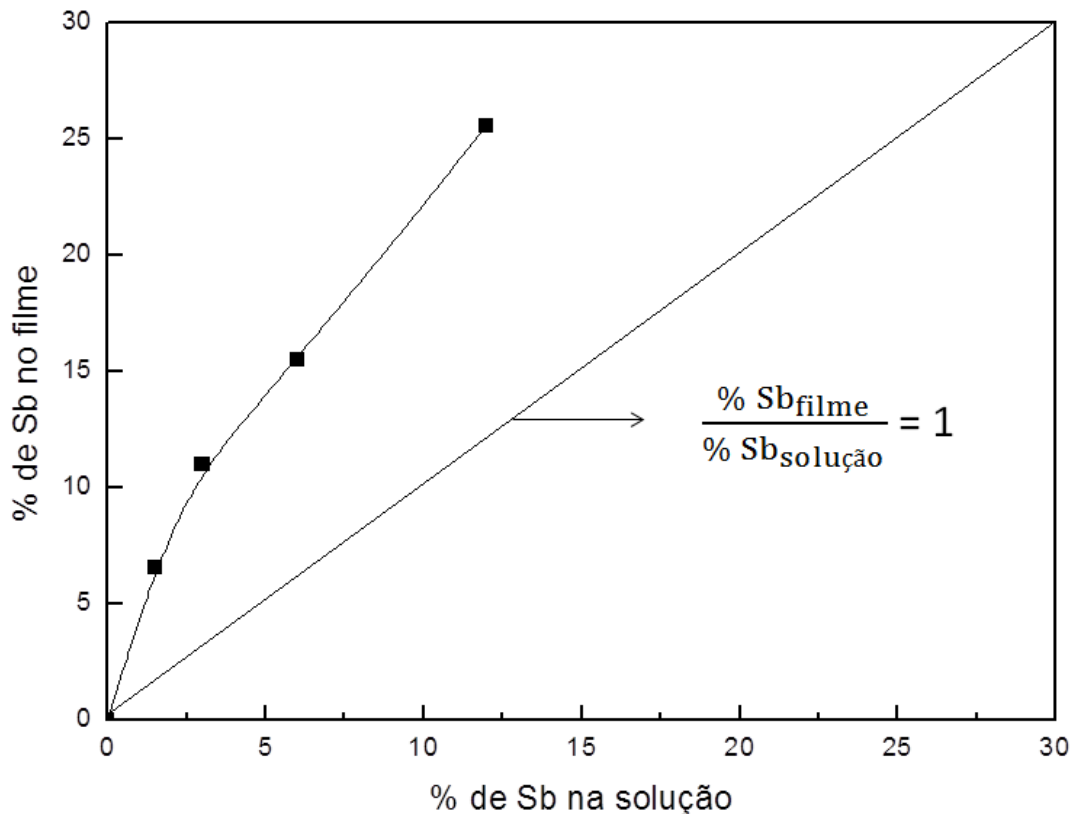
de diferentes granulometrias e polidas com alumina para obtenção de uma superfície isenta de marcas.

Os estudos de caracterização estrutural dos filmes foram realizados por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) do pó utilizando-se um difratômetro de raios-X da SHIMADZU, modelo XRD-6000 empregando radiação  $\text{CuK}_\alpha$  com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,54056 Å (40 kV e 30 mA) e velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , no intervalo  $2\theta$  de 20 a  $80^\circ$ . O banco de dados do “Joint Committee of Diffraction Standards” – JCPDS foi utilizado para a análise dos difratogramas.

### **3 Resultados e Discussão**

#### **3.1 Análise da Composição dos Filmes**

A investigação da composição dos eletrodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> com diferentes dopagens de antimônio realizada por meio da técnica de EDX e o resultado obtido é apresentado na Figura 2.



**Figura 2. Relação entre a composição real e nominal dos filmes de SnO<sub>2</sub>.**

Na obtenção dos valores composicionais dos filmes de SnO<sub>2</sub> que são apresentados no gráfico acima, foi considerado apenas os sinais do estanho e do antimônio. Assim, em virtude da pequena espessura dos filmes formados (~ 3 μm – ver Figura 7) os sinais do Fe, Ni e Cr referentes ao suporte de aço, tiveram de ser excluídos da análise quantitativa pelo método ZAF.

Analisando a Figura 2, constata-se que há uma discrepância entre a quantidade nominal de antimônio da solução e sua correspondente quantidade no filme formado. A concentração de Sb nos filmes é maior do que a nominal, sendo que esta discrepância é intensificada a medida em que se aumenta a quantidade do elemento dopante. Este resultado pode ser principalmente atribuído aos diferentes processos elementares que resultam na formação dos óxidos durante o aquecimento.

De acordo com a literatura (COMNINELLIS; VERCESI, 1991), o aumento relativo do Sb frente ao Sn está relacionado com a elevada volatilidade do precursor SnCl<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O. Outro fator que pode ter colaborado é a pequena separação entre as linhas de energia de estanho e antimônio ( $L_{\alpha 1} = 3.4$  keV para o Sn e 3.6 keV para o Sb), contudo, tal influência é minoritária (RODRIGUES; OLIVI, 2003).



Uma excelente correlação entre a composição nominal da solução e a composição do filme foi obtida por Rodrigues e Olivi (2003), onde o método dos precursores poliméricos foi utilizado na confecção dos eletrodos  $\text{SnO}_2$  dopados com antimônio.

### **3.2 Investigação Estrutural dos Filmes**

A confecção dos anodos 316/Sb- $\text{SnO}_2$  resultou na obtenção de filmes finos, cuja espessura média foi de 3  $\mu\text{m}$  (ver Figura 7). Devido a camada de óxido formada ser muito fina, os difratogramas de raios-X obtidos apresentaram uma baixa resolução. Assim, a estrutura dos filmes de Sb- $\text{SnO}_2$  foi investigada mediante análise dos difratogramas obtidos a partir do pó dos óxidos (ver Figura 3). Para isto, foram preparadas 200 mg de amostras do pó para os diferentes óxidos, os quais foram também submetidos a análise por EDX.

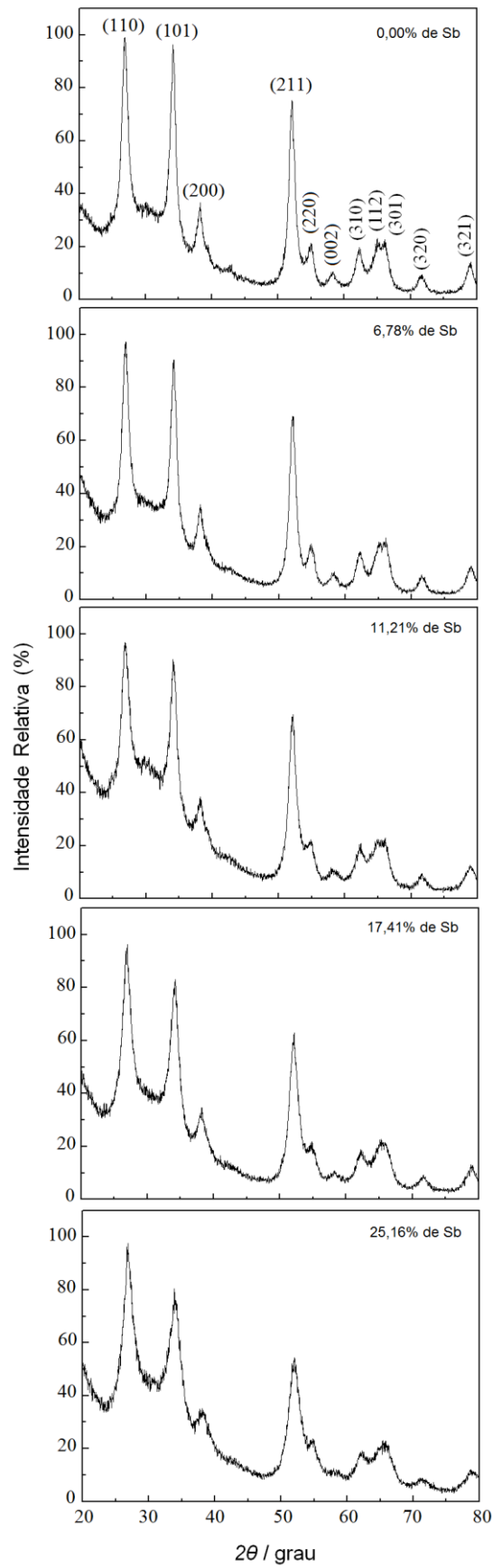


Figura 3. Difratomogramas obtidos a partir do pó referentes aos filmes de Sb-SnO<sub>2</sub>.

Os difratogramas do pó apresentados na Figura 3 revelam que os óxidos sintetizados apresentaram elevado grau de cristalinidade. A análise dos difratogramas revelam a presença apenas da fase SnO<sub>2</sub> que foi confirmada com ajuda do banco de dados JCPDS (PDF# 41-1445, estrutura tetragonal com  $a = b = 5,436 \text{ \AA}$  e  $c = 3,1871 \text{ \AA}$ ), onde a presença dos picos (110), (101) e (211) comprova a formação do dióxido de estanho com estrutura do tipo rutila (CIRÍACO et al., 2011). Esses mesmos planos preferenciais para o SnO<sub>2</sub> também foram identificados por Rodrigues e Olivi (2003); Chen e Chen (2005); Zhang et al. (2006) e Shekarchizade e Amini (2011).

Em conformidade com Rodrigues e Olivi (2003) e Zhang et al. (2006), não foi obtido nenhum pico referente ao óxido de Sb, indicando que não há formação de uma nova fase, sendo que os picos principais referentes ao óxido deste elemento deveriam estar presentes no intervalo de 28-32° (2 $\theta$ ). Mesmo nas concentrações mais elevadas de antimônio utilizadas neste trabalho, não foi possível observar picos relacionados ao óxido deste elemento. Este resultado indica que houve de fato a substituição do estanho pelo antimônio na estrutura do filme sintetizado, o que confirma a formação de uma solução sólida (RODRIGUES; OLIVI, 2003).

Teoricamente, a formação de uma solução sólida a partir de uma mistura de óxidos depende da diferença do raio iônico dos elementos que não pode exceder a 15% do limite de Hume-Rothery. Os raios iônicos do Sn<sup>4+</sup> e do Sb<sup>5+</sup> são 0,060 a 0,069 nm, respectivamente, equivalendo a uma diferença de 13%, o que torna possível a formação da solução sólida (CHEN; CHEN, 2005).

De fato, analisando-se a Figura 3 é possível verificar que os perfis dos difratogramas no intervalo de 28 – 32° não são influenciados pela introdução do dopante Sb (RODRIGUES; OLIVI, 2003).

Como pode ser visto na Tabela 1, o ângulo central dos picos (110), (101) e (211) é praticamente invariante com o aumento da concentração de Sb, confirmando que a presença do dopante não interfere na cristalografia do SnO<sub>2</sub>. Variações menores de 0,32% nos valores da distância interplanar podem ser confirmadas utilizando-se a equação de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_B} \quad (1)$$

onde  $d$  é a distância interplanar;  $\lambda$  é o comprimento de onda monocromático da radiação emitida pelo alvo de cobre que atinge a amostra (0,154056 nm) e  $\theta_B$  é o ângulo de incidência que permite o fenômeno da difração (ângulo de Bragg).

**Tabela 1. Ângulo central ( $\theta_B$ ) dos principais picos do SnO<sub>2</sub> em função do aumento da concentração de Sb no pó dos diferentes óxidos.**

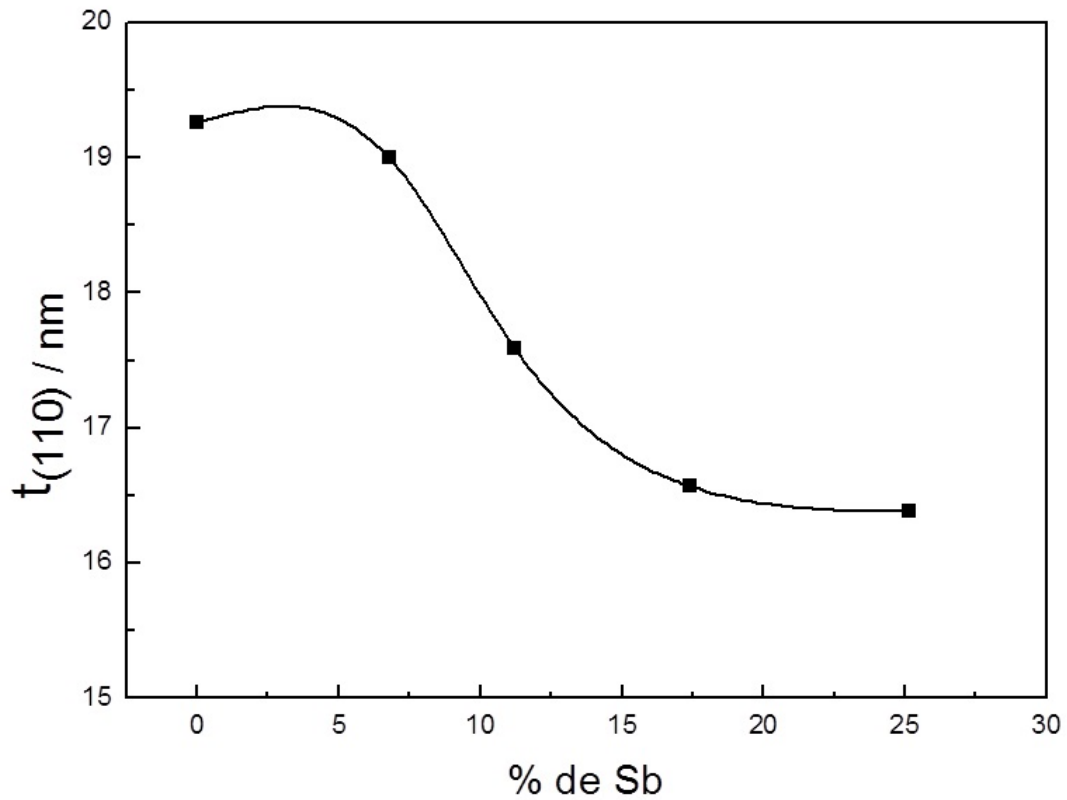
% de Sb	$\theta_{B(110)} / \text{Grau}$	$\theta_{B(101)} / \text{Grau}$	$\theta_{B(211)} / \text{Grau}$
0,00	26,8713	34,1681	52,1095
6,78	26,8595	34,1174	52,0743
11,21	26,8360	34,1456	52,0864
17,41	26,8478	34,1315	52,0622
25,16	26,8243	34,0456	52,0174

De acordo com o que foi obtido por Zhang et al. (2006), o aumento da concentração de Sb produz uma diminuição da intensidade dos picos e um leve alargamento dos mesmos, diminuindo, portanto a cristalinidade do SnO<sub>2</sub>. Semelhantemente ao obtido por Rodrigues e Olivi (2003) esse comportamento é acompanhado pela diminuição do tamanho dos cristalitos, os quais foram estimados pela equação de Scherrer apresentada pela metodologia proposta por Abdullah e Khairurrijal (2008):

$$t_{hkl} = \frac{\lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad (2)$$

onde:  $t_{hkl}$  é o tamanho médio do cristalito na orientação hkl e  $B$  é a largura a meia altura do pico (em radianos).

A Figura 4 mostra a dependência de  $t_{(110)}$  com o percentual real de Sb no pó dos diferentes óxidos. É possível verificar uma diminuição no tamanho dos cristalitos a medida em que se aumenta a concentração do dopante.

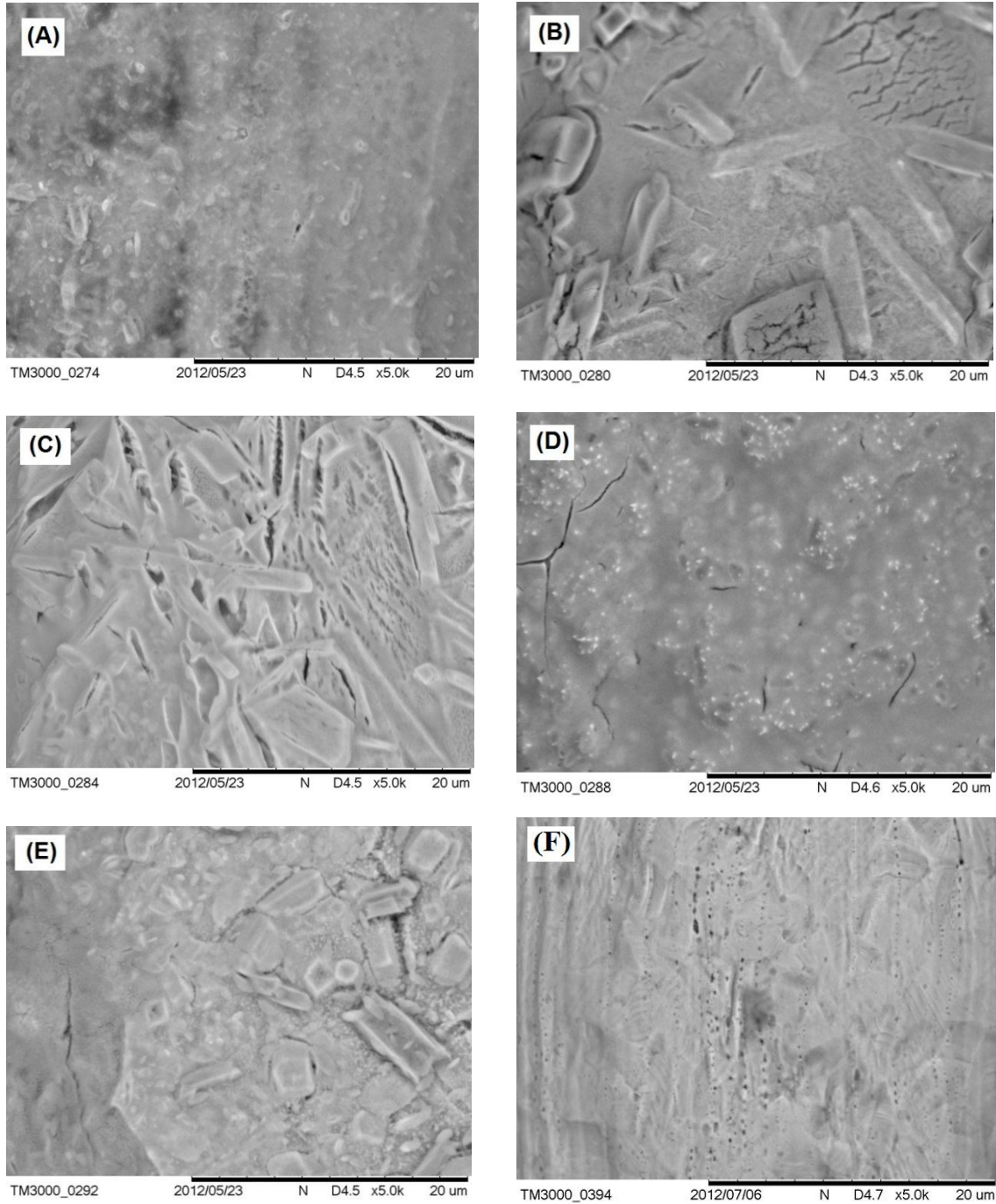


**Figura 4.** Influência da concentração de Sb no tamanho médio dos cristalitos.

### 3.3 Análise Morfológica dos Filmes

As imagens de MEV (5000 X) das superfícies dos filmes de Sb-SnO<sub>2</sub> apresentadas na Figura 5 revela que o aspecto morfológico destes revestimentos são compactos, ou seja, sem grandes fissuras ou rachaduras, e não-porosos, sendo que este perfil é independente da concentração de antimônio.

Curiosamente, apenas nas superfícies dos filmes de SnO<sub>2</sub> puro (Figura 5 (A)) e de SnO<sub>2</sub> contendo 15,46% de Sb (Figura 5 (D)) é que não foram verificados a presença de grânulos.



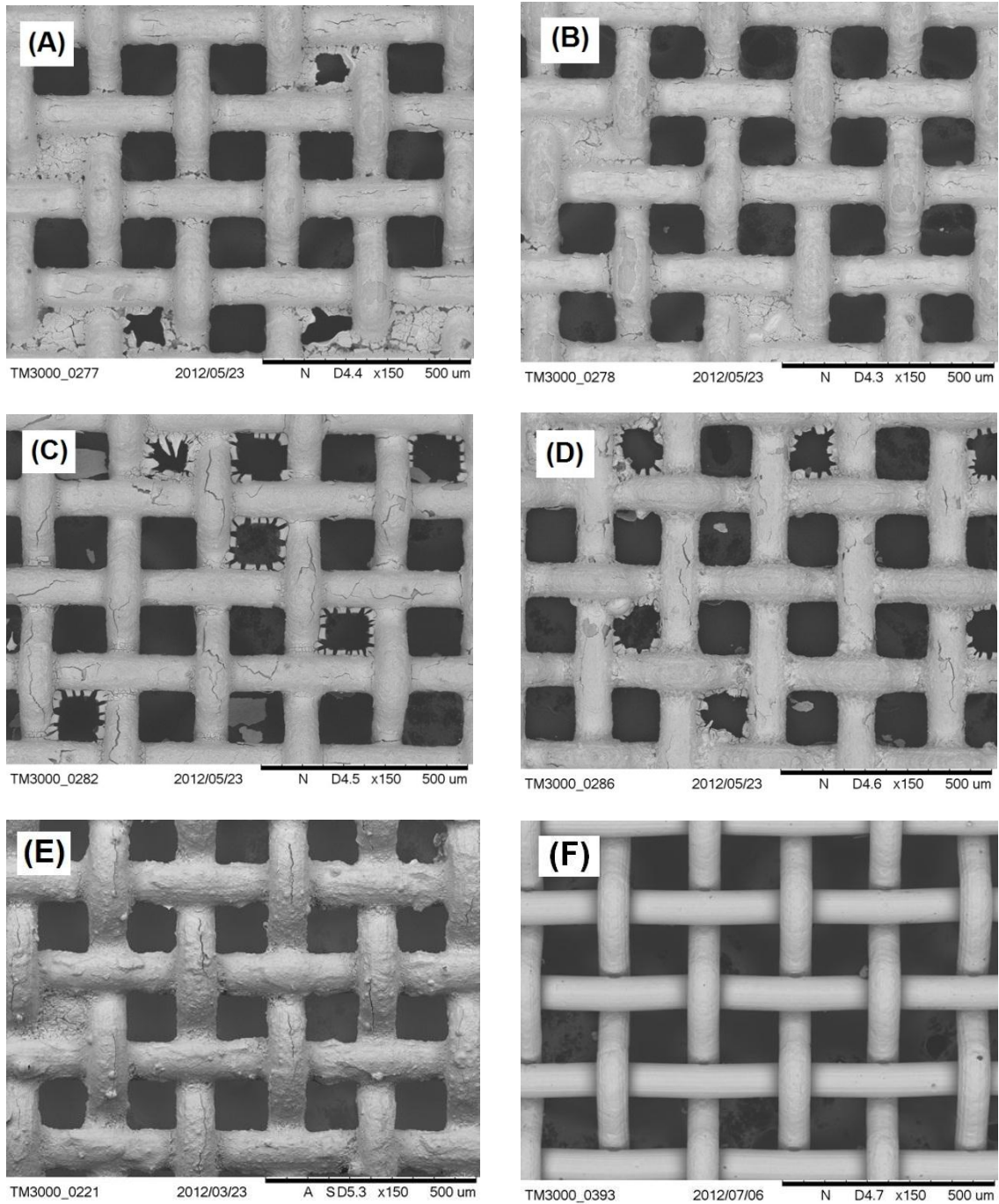
**Figura 5. Imagens de MEV referentes aos eletrodos de  $\text{SnO}_2$  com diferentes concentrações reais de Sb: (A) 0,00%; (B) 6,57%; (C) 10,95%, (D) 15,46%; (E) 25,50% e (F) Micro tela de aço ASTM 316.**

Como pode ser visto nas imagens de MEV (150 X) apresentadas pela Figura 6, o aspecto compacto e não-poroso do filme de  $\text{Sb-SnO}_2$  predomina em toda sua extensão superficial, mostrando que as características morfológicas destes materiais são homogêneas. Apenas o filme de  $\text{SnO}_2$  com 25,50% de antimônio apresentou áreas de aspecto poroso. Este fato pode estar correlacionado com a elevada concentração do dopante, indicando que a partir

de uma dada concentração deste, o grau de sinterização dos óxidos diminui resultando em filmes menos compactos.

De acordo com Rufino et al. (2011), o reduzido número de rachaduras/fissuras nos filmes pode estar correlacionado com o fato dos anodos sintetizados terem sido submetidos a um lento processo de resfriamento após a etapa de calcinação final.

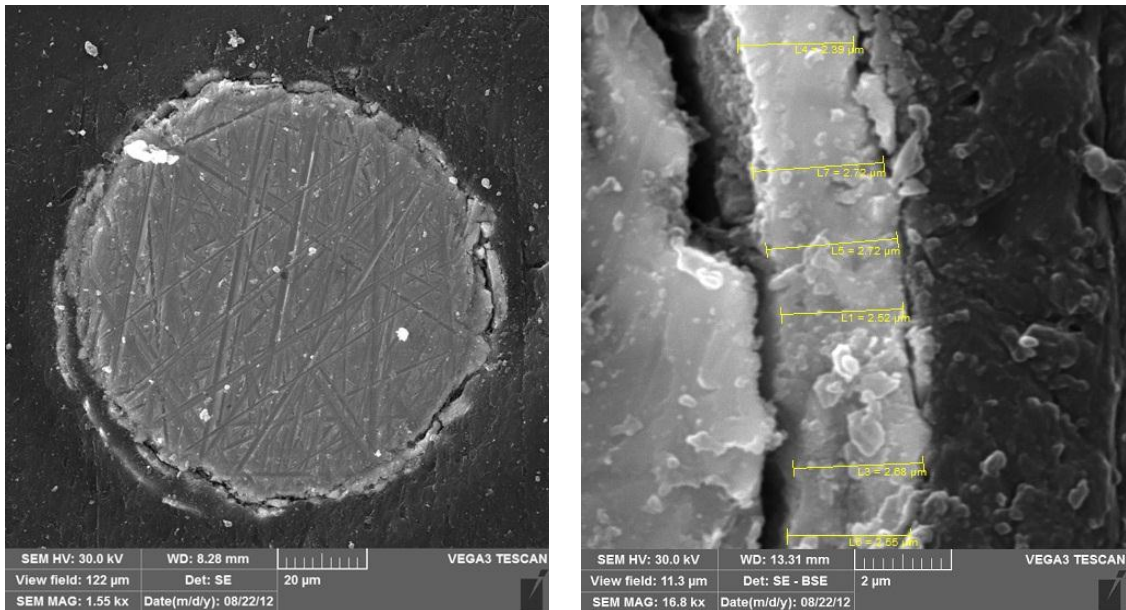
Embora seja um fato minoritário, houve formação de filme nas regiões entre os fios de aço (regiões de entupimento) com aspecto de barro rachado, resultado típico de revestimentos preparados termicamente e já reportado por outros autores (LIPP; PLETCHER, 1997; RODRIGUES; OLIVI, 2003; CIRÍACO et al., 2011). Contudo, estas regiões não apresentam nenhuma utilidade quando aplicadas em reatores do tipo filtro-prensa que operam na condição de “zero-gap” como anodos permeáveis, uma vez que estas zonas obstruídas não serão responsáveis pela formação dos sítios ativos que se originam nas regiões de tríplice fronteira EPF/EPS/H<sub>2</sub>O.



**Figura 6.** Imagens de MEV referentes aos eletrodos de  $\text{SnO}_2$  com diferentes concentrações reais de Sb: (A) 0,00%; (B) 6,57%; (C) 10,95%; (D) 15,46%; (E) 25,50% e (F) Micro tela de aço ASTM 316.

Para ilustração da espessura média obtida para os filmes de  $\text{Sb-SnO}_2$  é a apresentado na Figura 7 imagens de MEV do corte transversal do fio de aço recoberto com filme de  $\text{SnO}_2$  contendo 15,46% de Sb.





**Figura 7. Imagem de MEV referente ao eletrodo de SnO<sub>2</sub> contendo 15,46% de Sb.**

Os filmes de Sb-SnO<sub>2</sub> sintetizado pelo método de deposição térmica dos sais precursores sobre micro tela de aço ASTM 316 apresentaram uma espessura média de 3 μm.

#### 4 Conclusão

Filmes de dióxido de estanho dopados com antimônio foram preparados pelo método de deposição térmica, tendo como suporte a micro tela de aço ASTM 316. A caracterização por EDX revelou que não foi possível obter uma boa correlação entre a razão Sb/Sn das soluções precursoras (concentração nominal) e dos filmes confeccionados (concentração real). A análise dos difratogramas dos óxidos na forma de pó comprovou que a estrutura do SnO<sub>2</sub> é do tipo rutila e que não há formação de nova fase referente ao óxido de Sb, mesmo nas concentrações mais elevadas, indicando que houve de fato a substituição do estanho pelo antimônio no retículo cristalino formando uma solução sólida. As imagens de MEV revelaram que os filmes são caracterizados por uma estrutura compacta e não-porosa, com a presença de reduzido número de rachaduras comumente típicas de revestimentos preparados termicamente.

## 5 Referências

ABDULLAH, M.; KHAIRURRIJAL. Derivation of Scherrer Relation Using an Approach in Basic Physics Course. **Journal Nanosains & Nanoteknologi**, v. 1, n. 1, 2008.

AQILI, A.; SHAH, N.; ALI, A.; MAQSOOD, A.. Effect of antimony doping on the structure, electrical and optical properties of tin oxide thin films. **Science International (Lhore)**, v. 18, p. 1-3, 2006.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ARIAS, C.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R.; GARRIDO, J. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, p. 399-406, 2005.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**. v.38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; CHEN, G. Stable Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SnO<sub>2</sub> electrodes for O<sub>2</sub> evolution. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4155-4159, 2005.

CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation. **Journal of Appl. Electrochemistry**, v. 35, p. 185-191, 2005.

CIRÍACO, L.; SANTOS, D.; PACHECO, M.; LOPES, A. Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, p. 577-587, 2011.

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

COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. Problems in DSA<sup>®</sup> coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 21, p. 136-142, 1991.

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATISTI, A. Service life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 970-974, 1997.

DA SILVA, L.; FRANCO, D.; FORTI, J.; JARDIM, W.; BOODTS, J. Characterization of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 523-530, 2006.

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

DING, H.; FENG, Y.; LIU, J. Preparation and properties of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes by electrodeposition. **Materials Letters**, v. 61, p. 4920-4923, 2007.

DOMINGUEZ-RAMOS, A.; ALDACO, R.; IRABEN, A. Electrochemical oxidation of lignosulfonate: total organic carbon oxidation kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 9848-9853, 2008.

FLOX, C.; GARRIDO, J.; RODRÍGUEZ, R.; CENTELLAS, F.; CABOT, P.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3685-3692, 2005.

GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1345-1350, 2000.

GRIMM, J. M.; BESSARABOV, D.; SIMON, U.; SANDERSON, R. Characterization of doped tin dioxide anodes prepared by a sol-gel technique and their application in an SPE-reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 293-302, 2000.

KOTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical wastewater treatment using high over voltage anodes Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.

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

POLCARO, A.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 389-394, 2000.

RASTEN, E.; HAGEN, G.; TUNOLD, R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3945-3952, 2003.

RODRIGUES, E.; OLIVI, P. Preparation and characterization of Sb-doped SnO<sub>2</sub> films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, p. 1105-1112, 2003.

RUFINO, E.; DE FARIA, L.; DA SILVA. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e Eletroquímicas de anodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 200-205, 2011.

SENGUTTUVAN, T.; MALHOTRA, L. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. **Thin Solid Films**, v. 289, p. 22-28, 1996.

SHEKARCHIZADE, H.; AMINI, M. Effect of elemental composition on the structure, electrochemical properties, and ozone production activity of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ni electrodes prepared by thermal pyrolysis method. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1-13, 2011.

STUCKI, S.; KOTZ, R.; CARCER, B.; SUTER, W. Electrochemical wastewater treatment using high over voltage anodes Part II: Anode performance and applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.

TRASATTI, S. Electrodes of Conductive Metallic Oxides - Part A. Amsterdam: **Elsevier**, 1980

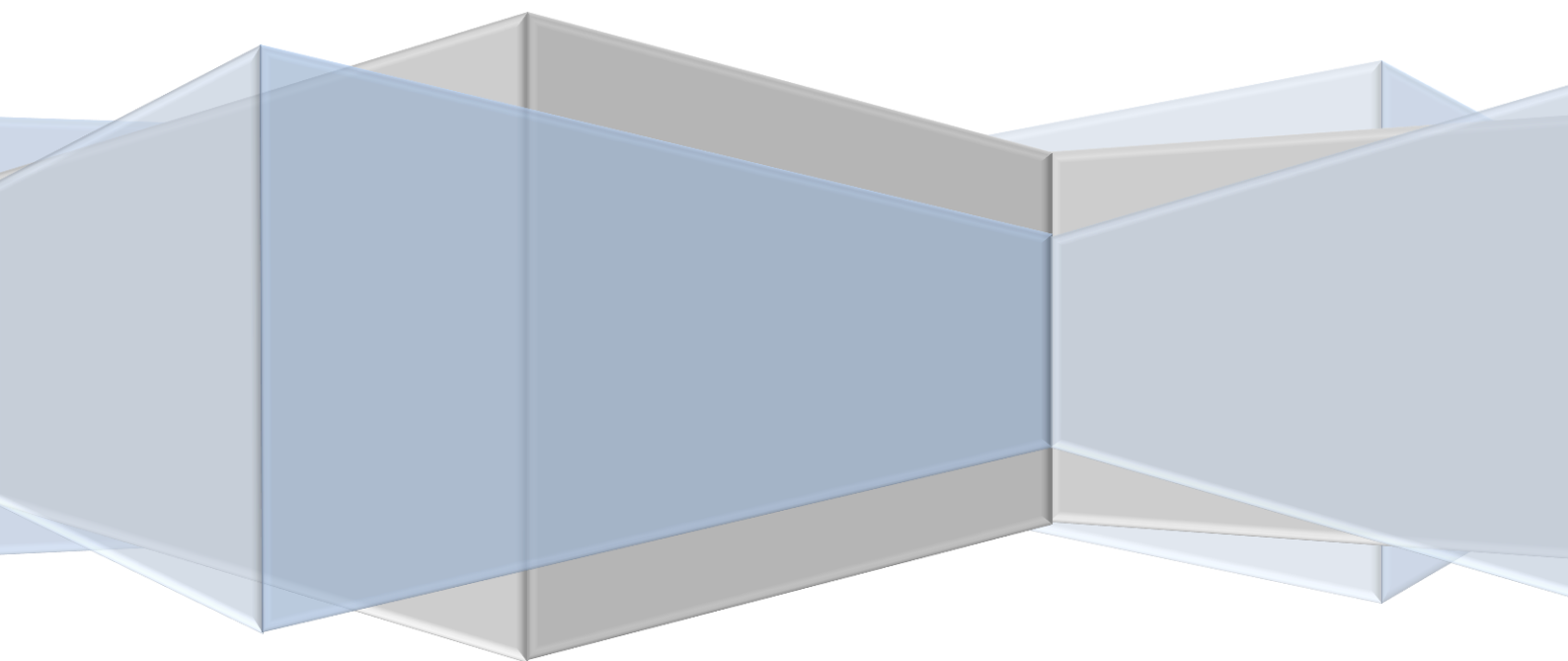
VICENT, F.; MORALLÓN, E.; QUIJADA, C.; VÁSQUEZ, J.; ALDAZ, A. Characterization and stability of doped SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 607-621, 1998.

WANG, Y. H.; CHAN, K.; LI, X.; SO, S. Electrochemical degradation of 4-chlorophenol at nickel-antimony doped tin oxide electrode. **Chemosphere**, v. 65, p. 1087-1093, 2006.

ZANTA, C.; MICHAUD, P.; COMNINELLIS, C.; ANDRADE, A.; BOODTS, J. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based anodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1211-1215, 2003.

ZHANG, D.; DENG, Z.; ZHANG, J.; CHEN, L. Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin film deposited by sol-gel process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 98, p.353-357, 2006.

**CAPÍTULO IV:**  
**ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DOS**  
**ANODOS 316/Sb-SnO<sub>2</sub> EM CÉLULA**  
**DO TIPO ELETRÓLITO**  
**POLIMÉRICO SÓLIDO E NA**  
**AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS**  
**LÍQUIDOS**



## **CAPÍTULO IV: ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DOS ANODOS 316/Sb-SnO<sub>2</sub> EM CÉLULA DO TIPO ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO E NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS**

### **Resumo**

A caracterização eletroquímica dos anodos permeáveis a fluido do tipo 316/Sb-SnO<sub>2</sub> foi conduzida numa célula do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS) empregando-se a membrana Nafion<sup>®</sup> 117 da Dupont. Os estudos de voltametria cíclica e as curvas de polarização revelaram que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) aumenta com a concentração de antimônio. Os resultados do estudo de durabilidade dos anodos que foi conduzido em condições galvanostáticas a 20 mA cm<sup>-2</sup> revelam que a vida útil do anodo aumenta com a concentração de Sb passando por um máximo.

**Palavras-chave:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Eletrodo permeável a fluidos. Eletrólito polimérico sólido.

### **Chapter IV: Electrochemical studies of the anodes 316/Sb-SnO<sub>2</sub> cell type polymer electrolyte solid and in the absence of liquid electrolytes**

### **Abstract**

The electrochemical characterization of the fluid permeable anode composed of 316/Sb-SnO<sub>2</sub> was carried out in an SPE cell using the Nafion<sup>®</sup> 117 membrane as the electrolyte. Cyclic voltammograms and polarization curves showed the overpotential for the oxygen evolution reaction (OER) increases upon increasing the antimony concentration. The endurance test carried out under galvanostatic conditions (20 mA cm<sup>-2</sup>) has revealed that the anode service life increases upon increasing the Sb concentration passing through a maximum.

**Keywords:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Fluid permeable electrode. Solid polymer electrolyte.

## 1 Introdução

A busca por materiais eletródicos que apresentam elevado sobrepotencial para reação de desprendimento de oxigênio (RDO) tem sido tema de estudo há muitos anos por diversos pesquisadores (TATAPUDI; FENTON, 1995; DA SILVA et al., 2003a). A RDO é o processo eletródico auxiliar de diversos processos catódicos de interesse tecnológico, como é o caso do refinamento de metais e da galvanoplastia (TRASATTI, 1980).

Uma importante aplicação desse tipo de material concerne ao tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos recalcitrantes pelo método de oxidação eletroquímica indireta (COMNINELLIS, 1994). Este método geralmente apresenta fácil operação, alta eficiência de oxidação e elevada taxa de remoção dos poluentes, o que o torna um dos mais importantes processos oxidativos avançados (POA) heterogêneos existentes atualmente (GANDINI et al., 2000; BRILLAS et al., 2005; FLOX et al., 2005).

A eletrólise da água forma na superfície do eletrodo radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $E^\circ = 2,80 \text{ V vs. EPH}$ ), espécies intermediárias para a RDO altamente oxidantes e que pode atuar na oxidação dos poluentes orgânicos presentes em águas (ASANO et al., 2007).

Materiais constituídos de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e diamante dopado com boro (DDB) são exemplos de materiais eletródicos que vem sendo intensamente investigados e aplicados no processo da oxidação de poluentes (COMNINELLIS, 1994; CHEN, 2004; XIAOHONG et al., 2011; DOMINGUEZ-RAMOS et al., 2008).

Neste contexto, o  $\text{SnO}_2$  dopado com antimônio tem demonstrado possuir um excelente potencial para aplicação em processos oxidativos (KOTZ et al., 1991; STUCKI et al., 1991; POLCARO et al., 2000; ZANTA et al., 2003; CHEN, 2004). O  $\text{SnO}_2$  puro é um semicondutor do tipo *n* 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 (KOTZ et al., 1991).

Objetivando o avanço na busca de novos sistemas eletroquímicos, o uso da tecnologia do eletrólito polimérico sólido (EPS) torna possível a confecção de reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa, que operando na condição de “zero gap”, apresentam enorme versatilidade do ponto de vista tecnológico devido não ser necessária a manipulação da condutividade iônica do meio (RASTEN et al., 2003; DA SILVA et al., 2006 e DA SILVA et al., 2010). Adicionalmente a isto, sabe-se que eletrodos que apresentam algum grau de instabilidade química (corrosão) em ambientes ácidos e/ou básicos podem apresentar elevada estabilidade

quando aplicados como eletrodos permeáveis a fluido (EPF) em células que fazem o uso da tecnologia EPS (WALSH, 2001).

Em reatores do tipo filtro-prensa na condição de “zero gap” os eletrodos encontram-se literalmente prensados contra o EPS e, portanto, o anodo assim como o catodo devem ser permeáveis ao fluido para que ocorra o suprimento adequado de água nos sítios ativos de tríplice fronteira (anodo/EPF/H<sub>2</sub>O) onde ocorre a formação dos radicais OH<sup>•</sup> (DA SILVA et al., 2010).

Vários autores (KOTZ et al., 1991; LIPP; PLETCHER, 1997; CORREA-LOZANO et al., 1997; VICENT et al., 1998; CHEN et al., 2005) têm tratado da caracterização eletroquímica de anodos de SnO<sub>2</sub> dopados com antimônio. Contudo ainda não se verifica na literatura a caracterização eletroquímica destes anodos em reatores do tipo filtro-prensa na condição de “zero-gap” e na ausência de eletrólitos líquidos. Adicionalmente, a síntese do Sb-SnO<sub>2</sub> sobre tecidos metálicos do tipo ASTM-316 não foi ainda relatada na literatura.

Grimm et al. (2000) apresenta um estudo de degradação de compostos orgânicos utilizando anodo de SnO<sub>2</sub> dopado com Sb em reator do tipo filtro-prensa, entretanto, a caracterização eletroquímica deste eletrodo é conduzida em célula convencional com eletrólito líquido.

O presente estudo trata da caracterização eletroquímica, na ausência de eletrólitos líquidos, de anodos permeáveis a fluido do tipo Sb-SnO<sub>2</sub> suportados em micro tela de aço ASTM 316 dispostos em uma célula do tipo EPS.

## **2 Materiais e Métodos**

### **2.1 Confeção do Conjunto Eletrodo-Membrana (MEA)**

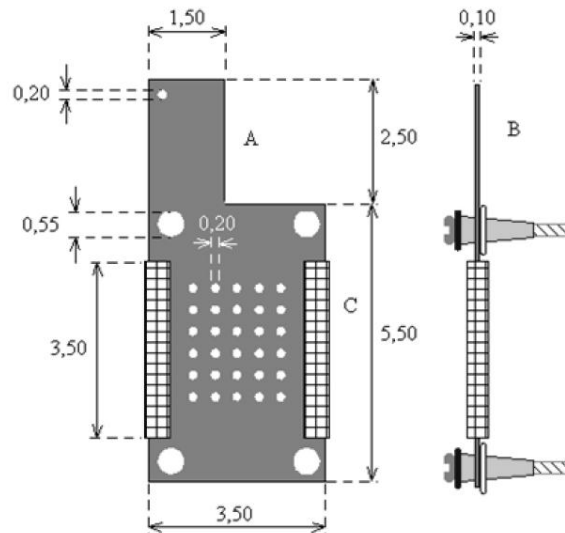
Semelhantemente ao utilizado por Costa e Da Silva (2012), o conjunto eletrodo-membrana (MEA) confeccionado consistiu de coletores de corrente (catódico e anódico) de aço ASTM 316 perfurados, catodo constituído de micro tela de aço ASTM 316 e anodo do tipo Sb-SnO<sub>2</sub>.

A metodologia utilizada na confecção dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> é descrita em detalhes no Capítulo III deste trabalho.



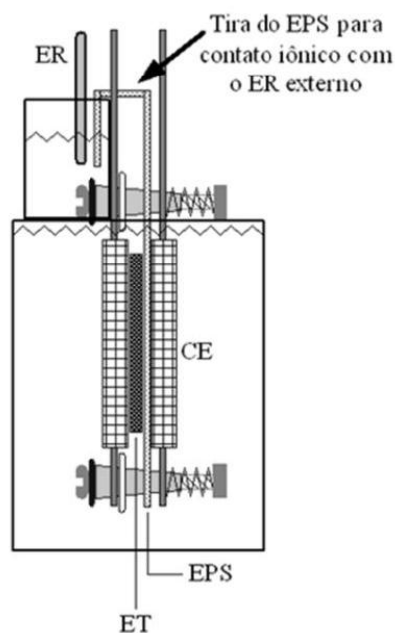
O eletrólito polimérico sólido utilizado foi o Nafion<sup>®</sup> 117 da DuPont que foi submetido a um pré-tratamento por imersão em ácido nítrico 50% (v/v) (Neon, Brasil) por 30 min, em seguida foi fervido em água destilada por 2 h a fim de fornecer a hidratação adequada da membrana.

Os elementos constituintes do MEA foram adequadamente prensados ( $0,5 \text{ kgf cm}^{-2}$ ) empregando-se um conjunto de parafusos munidos de molas helicoidais sustentadas nos coletores de corrente, ver Figura 1. Telas de aço ASTM 316 ( $\phi = 0,8 \text{ mm}$  e porosidade = 45 %) foram inseridas entre os coletores de corrente e os respectivos eletrodos (anodo e catodo) visando assegurar um melhor contato mecânico e elétrico entre os eletrodos porosos e os coletores de corrente perfurados.



**Figura 1. Vista (A) frontal e (B) lateral do MEA. Dimensões em cm (COSTA; DA SILVA, 2012).**

Nos estudos de eletroquímicos o sistema 316/Sb-SnO<sub>2</sub>/EPS/H<sub>2</sub>O foi inserido em uma célula eletroquímica com capacidade de 100 mL de solução. Uma tira do EPS foi imersa em 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> num compartimento externo efetuando assim o contato iônico entre o EPS e o eletrodo de referência (Eletrodo de Calomelado Saturado - ECS) sem, no entanto, influenciar na condutividade da água destilada contida na célula, a qual foi submetida ao processo de eletrólise, ver Figura 2.



**Figura 2.** Configuração da célula empregada nos estudos eletroquímicos. Onde ER é eletrodo de referência; CE é contra-eletródo; ET é eletrodo de trabalho e EPS é eletrólito polimérico sólido (COSTA; DA SILVA, 2012).

## 2.2. Caracterização dos Anodos Permeáveis a Fluido (APF)

Os estudos de voltametria cíclica, curvas de polarização e teste de durabilidade foram realizados com o MEA imerso em água destilada submetida à agitação magnética moderada. Um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (Eco Chemie, The Netherland) modelo 128N foi utilizado.

Os estudos do comportamento eletroquímico da interface anodo/Nafion<sup>®</sup> 117/H<sub>2</sub>O foram realizados através da técnica de voltametria cíclica, à temperatura ambiente, na velocidade de varredura do potencial de 50 mV s<sup>-1</sup>, no intervalo de -0,6 a 1,7 V vs. ECS. Os voltamogramas foram registrados quando a resposta estacionária foi obtida (ausência do fenômeno de histerese).

Na obtenção das curvas de polarização, os anodos a base de dióxido de estanho foram submetidos a uma pré-polarização potenciostática de 1.3 V por 30 min. Em seguida, curvas de polarização ( $E$  vs.  $j_{ap}$ ) no domínio da RDO foram registradas sob condições quase-estacionárias a uma velocidade de 1 mV s<sup>-1</sup>, até o limite de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

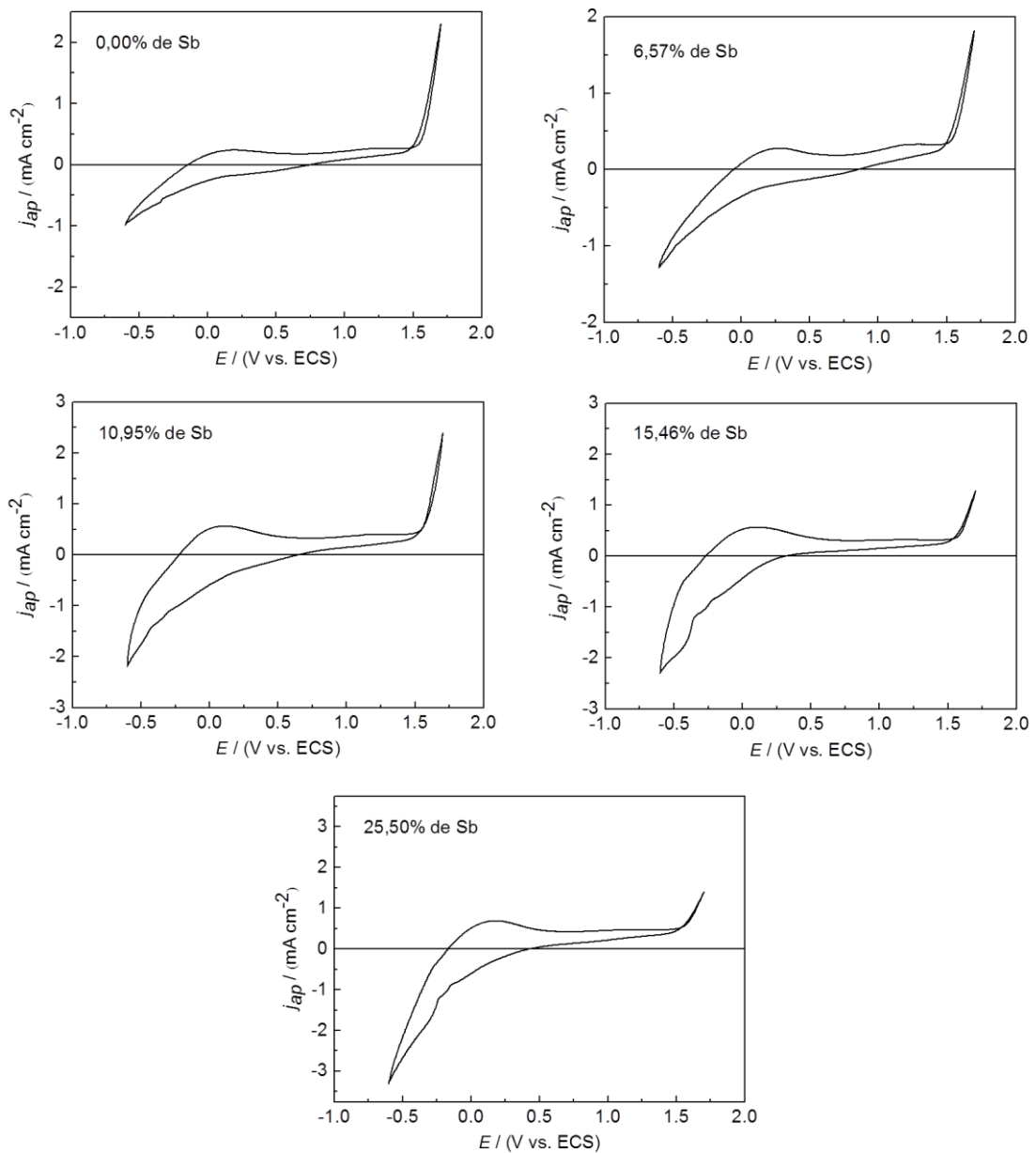
Nos estudos de durabilidade, os anodos de SnO<sub>2</sub> foram submetidos a polarização galvanostática de 20 mA cm<sup>-2</sup> e o potencial foi registrado até o limite máximo de 6,5 V, onde foi admitido sua passivação.

### 3 Resultados e Discussão

#### 3.1 Comportamento Eletroquímico da Interface de Sb-SnO<sub>2</sub>/Nafion<sup>®</sup> 117/H<sub>2</sub>O

O perfil das curvas voltamétricas fornece o espectro eletroquímico que pode ser utilizado para caracterizar um dado par redox no estado sólido em um dado meio eletrolítico. É apresentado na Figura 3, os voltamogramas dos eletrodos de SnO<sub>2</sub> com diferentes dopagens de antimônio.

Verifica-se na Figura 3 que os perfis dos voltamogramas obtidos para os eletrodos a base de SnO<sub>2</sub> assemelha-se ao obtido por Correa-Lozano et al. (1997) em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 M. Contudo, diferem da maioria dos descritos pela literatura (VICENT et al., 1998; GRIMM et al., 2000; CHEN et al., 2005) que foram obtidos em soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. As principais causas das diferenças apresentadas no perfil voltamétrico podem ser atribuídas ao fato do estudo eletroquímico ter sido conduzido em célula do tipo MEA na condição de “zero-gap” e na ausência de eletrólitos líquidos de modo que as regiões eletroquimicamente ativas do anodo são caracterizadas por uma geometria tridimensional (anodo/EPS/H<sub>2</sub>O).



**Figura 3.** Curvas voltamétricas obtidas para os eletrodos de  $\text{SnO}_2$  com diferentes dopagem de antimônio.  $T = 298 \text{ K}$  e  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ; (%) de Sb está indicado na figura.

De acordo com a Figura 3, é possível observar que o aumento da concentração do dopante no filme suprime a corrente anódica. Isto indica que a presença do dopante nos filme de  $\text{SnO}_2$  tem o efeito de elevar o sobrepotencial para a RDO, tornando o material mais interessante do ponto de vista eletroquímico em aplicações visando a combustão de compostos orgânicos. Isto será abordado com mais detalhes na discussão referente às curvas de polarização.

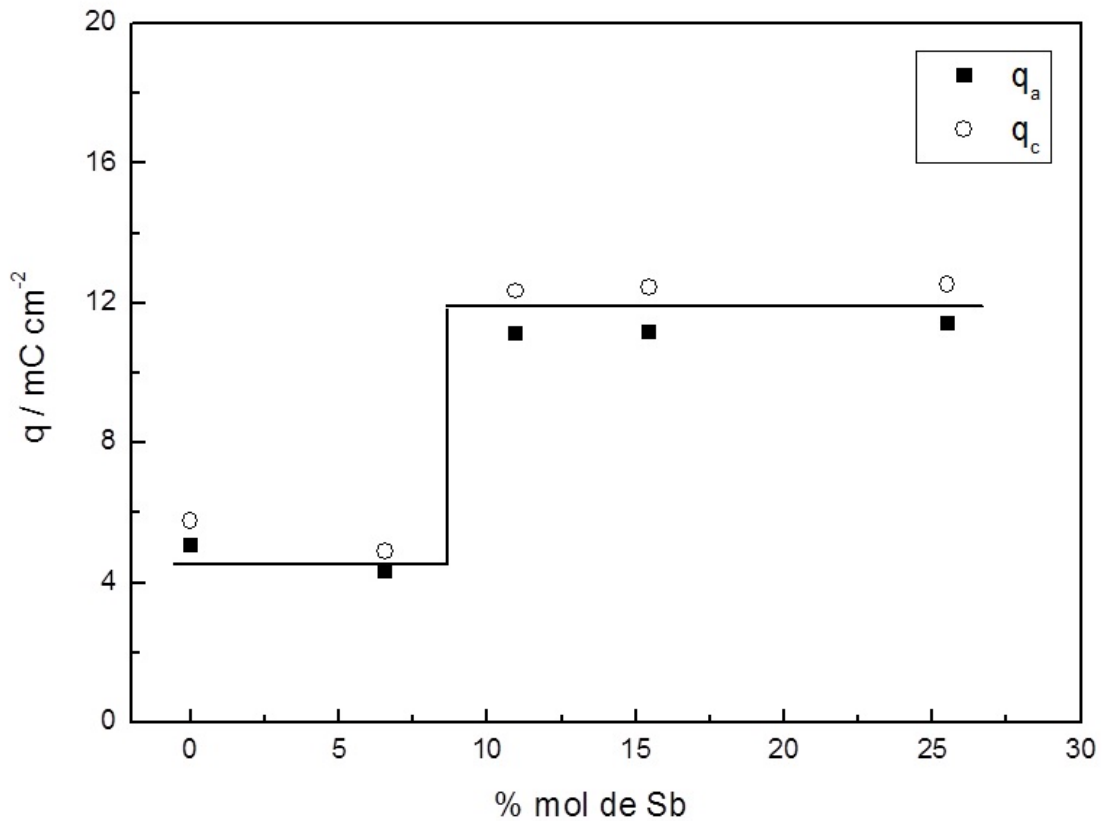
É possível observar também na Figura 3 que o aumento da concentração de Sb implicou no aumento da corrente catódica. Isto pode ser atribuído às possíveis transições redox superficiais não reversíveis envolvendo o Sb.

É válido ressaltar que a dificuldade encontrada por Chen et al. (2005) na obtenção de voltamogramas estáveis para seu eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não foi encontrada aqui. Em média, após 10 ciclos o perfil estacionário foi alcançado.

Conforme o obtido por Correa-Lozano et al. (1997) e Zanta et al. (2003) para seus eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> confeccionados pelo método de spray-pirólise, os anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> confeccionados pelo método de deposição térmica dos sais precursores, também são caracterizados por uma pequena densidade de carga voltamétrica que pode ser atribuído a baixa porosidade e, ou rugosidade dos eletrodos. Em princípio, este resultado contraria a literatura (ZANTA et al., 2003) que afirma que a técnica de decomposição térmica favorece a formação de revestimentos rugosos e/ou porosos. No entanto, a baixa porosidade e, ou rugosidade pode ser explicado pelo fato de que o resfriamento após a etapa de calcinação final ocorreu lentamente. Isto é relatado por Rufino et al. (2011) para os ADE do tipo Ti/(Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>)O<sub>2</sub>.

Além da obtenção de revestimentos com baixa rugosidade e, ou porosidade (ver Figura 5, Capítulo III), a obtenção de densidades de cargas voltamétricas mais baixas do que a de outros DSA da literatura (DA SILVA et al., 2000) pode ser atribuído ao fato de que eletrodos em célula EPS apresentam uma área eletroquimicamente ativa menor do que quando são inseridos em células convencionais munidas de eletrólitos líquidos.

A dependência das cargas voltamétricas anódica ( $q_a$ ) e catódica ( $q_c$ ) com a concentração de antimônio nos filmes de SnO<sub>2</sub> é apresentada na Figura 4. A carga voltamétrica foi obtida por integração gráfica das curvas voltamétricas na região pseudo-capacitiva compreendida no intervalo de - 0,6 a + 1,5 V vs. ECS.



**Figura 4.** Dependência da carga anódica ( $q_a$ ) com a concentração de Sb no filme.

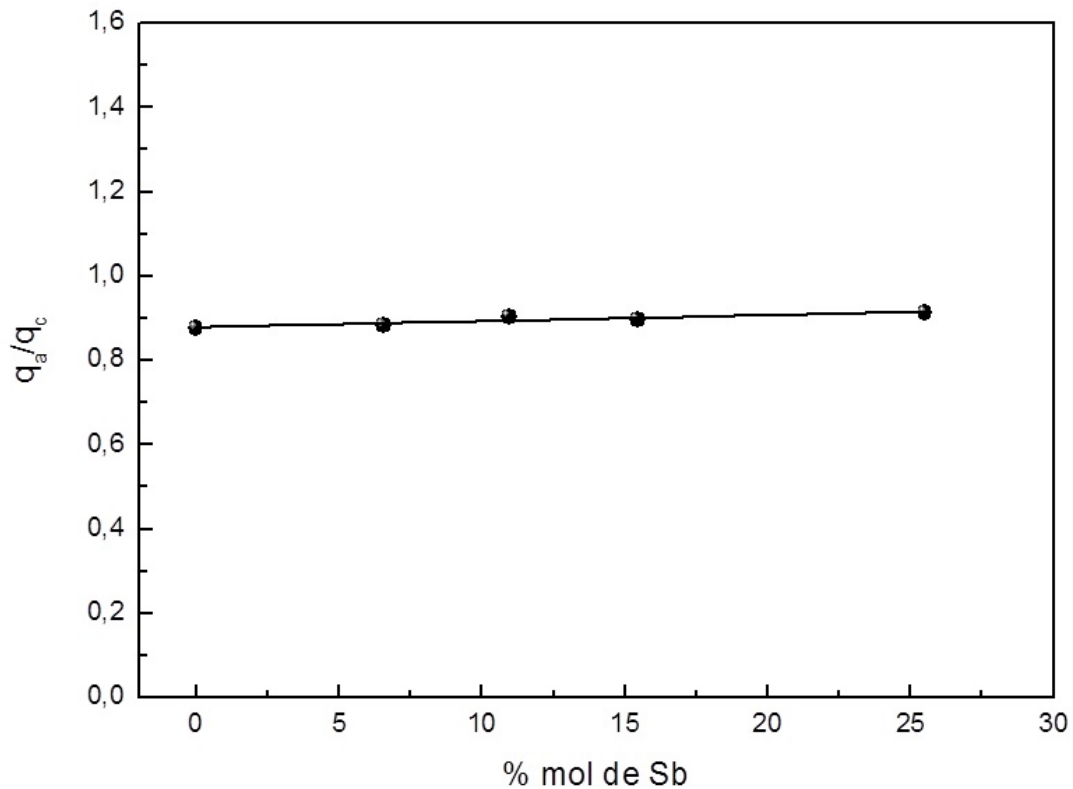
Se cada sítio superficial que sofre oxidação ou redução é assumido ser um sítio eletroquimicamente ativo, a integração da parte anódica (carga anódica,  $q_a$ ) e catódica (carga catódica,  $q_c$ ) da curva voltamétrica pode ser considerada como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa, podendo ser usada para monitorar “in situ” o estado da superfície dos eletrodos constituídos de óxidos (DE FARIA et al., 1996).

Analisando a Figura 4 verifica-se a ocorrência de um súbito aumento em  $q_a$  e em  $q_c$  quando o percentual de Sb no filme é superior a 6,57% (m/m), fazendo com que a curva que descreve a dependência de  $q_a$  e  $q_c$  com o teor de Sb seja composta por dois patamares. Isto pode está correlacionado com o aumento da área superficial devido ao processo de cristalização, bem como da compatibilização das propriedades físicas e químicas serem mais difíceis para sistemas de multi-componentes (DE FARIA et al., 1996).

Fazendo uma análise comparativa entre a Figura 4 deste Capítulo e a Figura 4 do Capítulo III verifica-se que o intervalo de menor carga voltamétrica se confunde com o intervalo de maior tamanho dos cristallitos e o intervalo de maior carga voltamétrica se confunde com o intervalo de menor tamanho dos cristallitos. Portanto, o aumento das cargas voltamétricas (anódica e catódica) pode ser compreendido como uma consequência do

aumento da área eletroquimicamente ativa em virtude da diminuição do tamanho dos cristalitos.

Para melhor visualização da influência do dopante na reversibilidade dos processos redox superficiais do estado sólido é apresentado na Figura 5 a dependência da relação  $q_a/q_c$  com a concentração de antimônio.



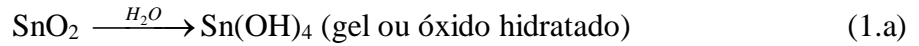
**Figura 5.** Dependência da razão carga anódica/ carga catódica ( $q_a/q_c$ ) com a concentração de Sb no filme.

De acordo com a Figura 5, a medida em que se aumenta a concentração de antimônio no filme, a razão  $q_a/q_c$  praticamente não varia, apontando para o fato de que o aumento da carga anódica é proporcional ao aumento da carga catódica com a introdução do Sb.

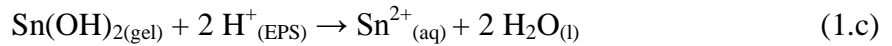
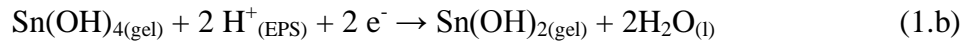
O fato da razão  $q_a/q_c$  ser menor do que 1 revela que em todos os casos há algum processo catódico não compensado durante a ciclagem do potencial do eletrodo, ou seja, há uma perda do material eletródico para a fase aquosa em decorrência da formação de espécies solúveis dos metais (processo de dissolução catódico). Por exemplo, o fato de  $q_a/q_c \approx 0,9$  é indicativo de que durante a varredura cíclica do potencial, 10% dos sítios ativos que sofreram algum tipo de redução (Sn e, ou Sb) não serão oxidados em um novo ciclo. Este tipo de comportamento foi previamente relatado por Da Silva et al. (2000) para os eletrodos de óxidos mistos contendo Ru e Co imersos em solução de  $H_2SO_4$ .

De acordo com o domínio de estabilidade para o dióxido de estanho apresentado pelos diagramas de Pourbaix (POUBAIX, 1974) é possível ocorrer a dissolução do  $\text{SnO}_2$  ( $\text{SnO}_2 \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ ) quando em pH 1 e em potenciais inferiores a 0,2 V vs. EPH. Também é possível ocorrer a formação de espécies solúveis envolvendo o metal Sb ( $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{4+}$  ou  $\text{Sb}^{3+}$ ) devido a dissolução do  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  quando submetido a potenciais inferiores a 0,7 V vs. EPH em pH 1.

Fazendo-se analogia a alguns estudos da literatura (TRASATTI, 1980; DA SILVA et al., 2000) e considerando-se o Sn como metal majoritário na constituição do filme de Sb- $\text{SnO}_2$ , o processo de dissolução catódico pode ser representado pelo seguinte mecanismo adaptado para célula do tipo EPS:



A camada gel pode interagir em meio ácido mediante a influencia do potencial eletródico interfacial de acordo com as seguintes reações:



A equação (1.b) (etapa eletroquímica) constitui um processo redox no estado sólido (camada gel) mediada pela inserção de íons  $\text{H}^+_{(\text{EPS})}$  na camada hidratada do óxido em íntimo contato com o EPS, enquanto que a equação (1.c) (etapa química) é uma reação química irreversível propiciada pela acidez do EPS que resulta na dissolução gradativa que ocorre durante a ciclagem do potencial do eletrodo, da camada de gel contendo o cátion metálico  $\text{Sn}^{2+}$ .

Caso o cátion  $\text{Sn}^{2+}$  não fosse liberado à solução mediante a desconstrução da estrutura sólida do óxido hidratado, ocorreria que o processo global descrito acima seria reversível e, portanto, a razão  $q_a/q_c = 1$  seria observada.

Este tipo de processo catódico não compensado em estudos voltamétricos é semelhante ao verificado em outros tipos de ADE relatados na literatura (DE FARIA et al., 1992; DA SILVA et al., 2000).

É possível também observar na Figura 5 que os valores de  $q_a/q_c$  apresentam uma suave tendência a 1 a medida que a concentração de Sb aumenta. Este resultado aponta para dois fatos possíveis: (i) o aumento de Sb no filme promove uma mudança na superfície deste, de



modo que as transições redox superficiais tornam-se cada vez menos irreversíveis e (ii) considerando-se que um processo de dissolução catódico envolvendo o Sb não ocorra nas condições estudadas, pode-se inferir que o aumento de Sb no filme diminui a disponibilidade do Sn na superfície do eletrodo que por sua vez reduz a ocorrência do processo de dissolução catódica do SnO<sub>2</sub>.

### 3.2 Estudo Cinético: Análise da Curva de Tafel

O mecanismo eletródico da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) envolve um grande número de etapas consecutivas, sendo que, cada uma delas pode ser a etapa determinante da velocidade (EDV). A velocidade de cada etapa do mecanismo eletródico para a RDO pode ser influenciada pela natureza química do material, energia de adsorção dos intermediários de reação, arranjo geométrico dos átomos na superfície, etc (TRASATTI, 1980). Geralmente determina-se a EDV do processo eletródico através do registro das curvas corrente-potencial, sob condições quase-estacionárias.

Após a correção do potencial para a influência da queda ôhmica, se for o caso, as curvas de polarização devem ser linearizadas segundo o tratamento proposto por Tafel (SHUB; REZNIK, 1985). Nesta abordagem, o coeficiente angular da curva  $E$  vs.  $\log(j)$  fornecerá informações sobre a EDV do processo eletródico. Adicionalmente, os valores do coeficiente linear ( $\eta = 0$ ) fornecerá a corrente de troca aparente ( $j_0$ ) que permite avaliar o grau de irreversibilidade da RDO sobre o material eletródico investigado.

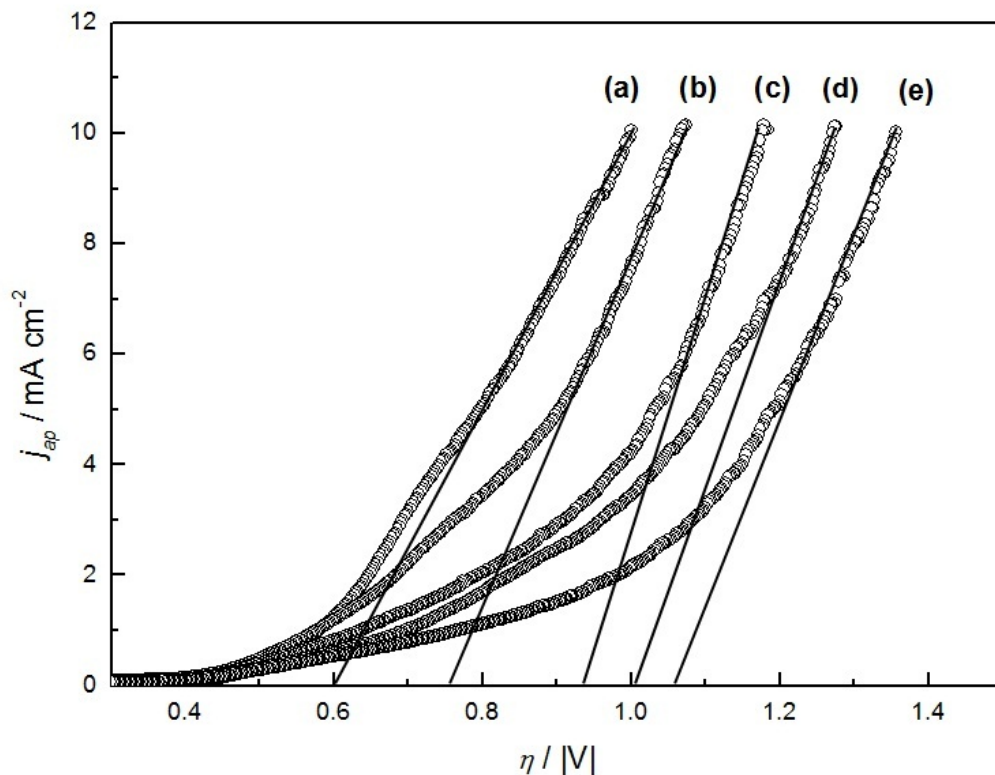
O arranjo experimental utilizado nos estudos cinéticos da RDO garante que a passagem de corrente pela interface anodo/EPS/H<sub>2</sub>O provoque quase que exclusivamente a condição de polarização por ativação que é prevista no modelo de Butler-Volmer (ERDEY-GRUZ, 1972).

Segundo a literatura (FILOCHE; SAPOVAL, 2000; DA SILVA et al., 2003b), o valor idealizado do coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ) a 25 °C é igual a 0,50, considerando o eletrodo plano e ausente de adsorção específica. A inclinação de Tafel ( $b$ ) teórica, referente a descarga primária da água nestes casos é de 120 mV dec<sup>-1</sup>.

De acordo com Bockris (1956), inicialmente a água é oxidada no domínio das baixas correntes dando origem aos radicais HO<sup>•</sup>, sendo esta etapa a EDV do processo quando se tem um coeficiente de Tafel igual ou superior a 120 mV. Uma vez formados, os radicais HO<sup>•</sup>

adsorvidos na superfície do eletrodo são oxidados, originando radicais  $O^{\bullet}$ , que ao interagir com outro radical semelhante, leva a formação de  $O_2$ . As moléculas de  $O_2$  formadas podem permanecer adsorvidas temporariamente na superfície do eletrodo, ou difundir-se para o seio do meio líquido não saturado com oxigênio; ou ainda, iniciar a formação de bolhas de gás (RDO) (VARELA et al., 2000).

A Figura 6 mostra as curvas de polarização dos eletrodos de  $SnO_2$  com diferentes dopagens de antimônio registradas até o limite de densidade de corrente aparente de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .



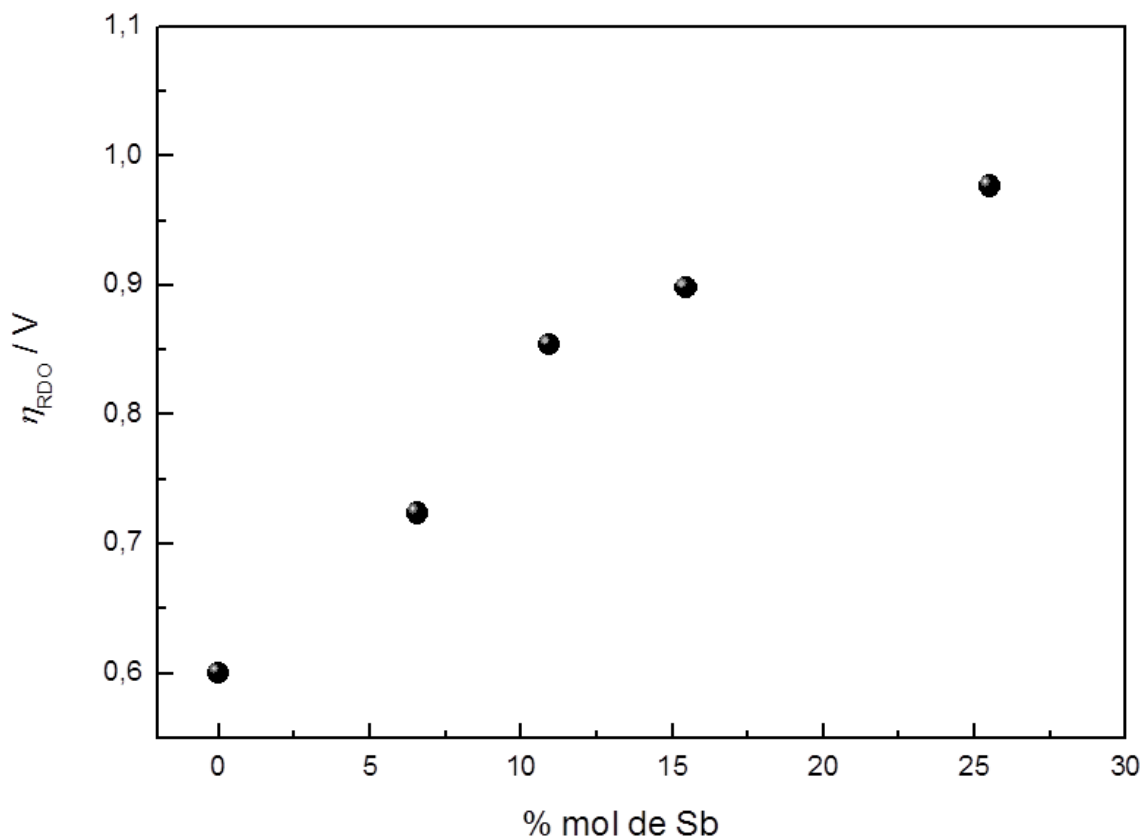
**Figura 6.** Curvas de polarização obtidas para os eletrodos de  $SnO_2$  com diferentes dopagens de antimônio: (a) 0,00%; (b) 6,57%; (c) 10,95%; (d) 15,46% e (e) 25,50%.  $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .  $T = 298 \text{ K}$ .

Diferentemente do obtido por Kotz et al. (1991) para anodos de  $SnO_2$  imersos em  $H_2SO_4$ , o aumento da concentração de antimônio nos filmes de  $SnO_2$  exerceu forte influência no perfil das curvas de polarização. De acordo com a Figura 6, o aumento da concentração do dopante é acompanhado pelo aumento do sobrepotencial para a RDO, ou seja, a medida que mais Sb é introduzido no filme de  $SnO_2$  mais se observa a diminuição da atividade catalítica para a RDO.

Shekarchizade e Amini (2011) obtiveram resultados contrários para seus eletrodos a base de  $\text{SnO}_2$  imersos em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , onde foi reportado que a atividade catalítica para a RDO é favorecida a medida que se aumenta a concentração de Sb.

A provável causa para estas discrepâncias com a literatura pode residir no método de preparo dos eletrodos, no grau de dopagem do  $\text{SnO}_2$ , no tipo de eletrólito de suporte utilizado, etc.

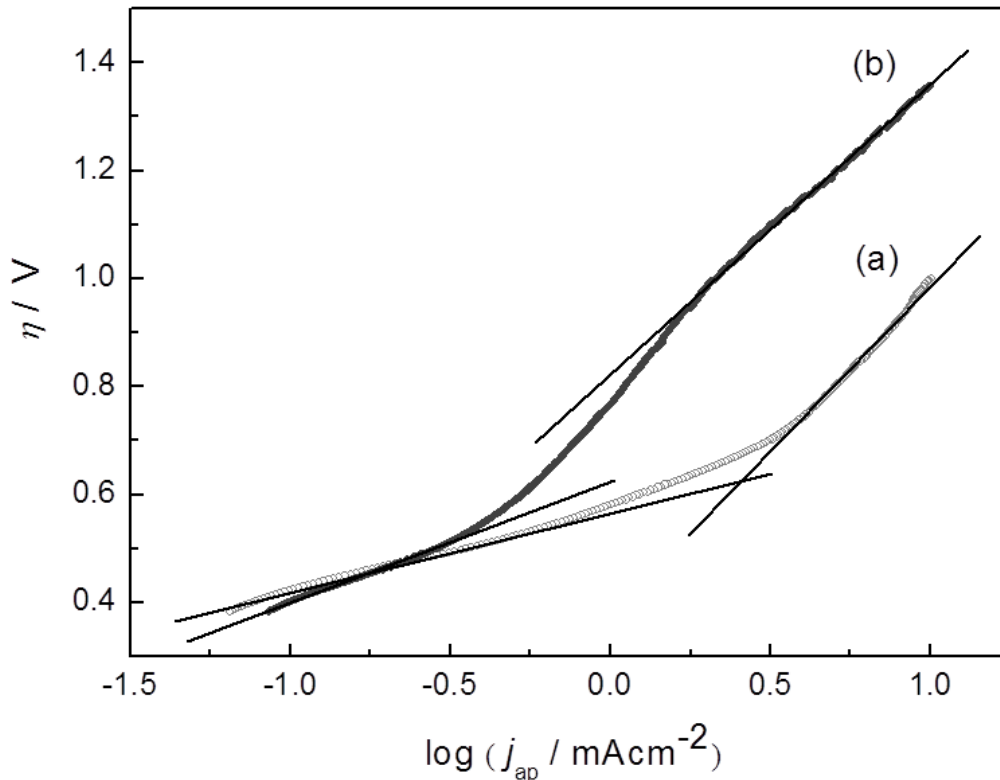
A Figura 7 apresenta os valores de sobrepotencial de decomposição para a RDO obtidos por extrapolação das curvas de polarização (ver Figura 6).



**Figura 7.** Valores de sobrepotencial para RDO apresentado pelos eletrodos de  $\text{SnO}_2$  em função da concentração de antimônio.

Observa-se na Figura 7 que o aumento da concentração de Sb no filme de  $\text{SnO}_2$  acarreta no aumento do sobrepotencial de decomposição para a RDO. Este resultado obtido é bastante interessante, pois quanto maior for o valor do sobrepotencial para a RDO do material eletrodico, melhor será seu desempenho no processo de combustão eletroquímica de poluentes orgânicos recalcitrantes presentes em águas (COMNINELLIS, 1994).

A Figura 8 mostra as curvas de Tafel sem correção para a queda-ôhmica para os eletrodos de SnO<sub>2</sub> puro e com 25,50% de antimônio.



**Figura 8.** Curvas de Tafel para os eletrodos de SnO<sub>2</sub> dopados com Sb: (a) 0,00% e (b) 25,50%.  $\nu = 1 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

A correção para a queda-ôhmica não foi necessária por dois motivos principais: (i) pela elevada razão área geométrica/espessura do filme e (ii) pela baixa densidade de corrente aparente aplicada ( $j_{\text{max}} = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Neste caso, portanto, o erro das curvas de Tafel associado a queda ôhmica é irrelevante.

O perfil das curvas de Tafel é caracterizado pela existência de dois seguimentos lineares distribuídos no domínio dos baixos ( $143 - 211 \text{ mV dec}^{-1}$ ) e altos sobrepotenciais ( $478 - 643 \text{ mV dec}^{-1}$ ). Este perfil é diferente do obtido por Zanta et al. (2003) e Kotz et al. (1991), onde apenas um seguimento linear foi obtido para os eletrodos de SnO<sub>2</sub> dopados com Sb e imersos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 e 0,05 M, respectivamente.

Segundo a literatura (DA SILVA et al., 2001; HO et al., 1994; DA SILVA et al., 2003c; BARAK et al., 1994; KOTZ; STUCKI, 1987) as principais causas da existência de duas inclinações na curva de Tafel, onde  $b_1 < b_2$ , são: (i) mudança no comportamento cinético

causado por alterações na EDV, (ii) variações no  $\alpha_{ap}$ , ou pela formação de uma camada isolante na interface anodo/EPs, possivelmente causada pelo acúmulo de bolhas provenientes da oxidação da água, ou (iii) mudança nas condições de adsorção de intermediários envolvidos.

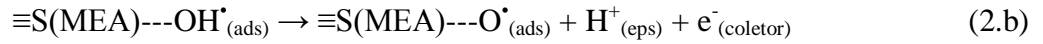
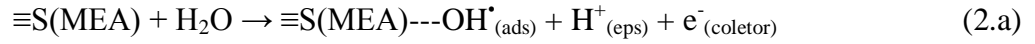
Diferentes mecanismos eletródicos têm sido propostos para representar a RDO em meio ácido (DAMJANOVIC et al., 1969). Na Tabela 1 são apresentados os principais mecanismos que tem servido de base na explicação dos resultados experimentais da RDO sobre eletrodos revestidos de óxidos condutores.

**Tabela 1. Principais mecanismos representativos da RDO em meio ácido (TRASATTI, 1980).**

(I) MECANISMO ELETROQUÍMICO	$b / \text{mV (EDV) e } 25^{\circ} \text{C}$
(a) $\equiv\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{S---OH}^{\bullet} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	120
(b) $\equiv\text{S---OH}^{\bullet} \rightarrow \equiv\text{S---O}^{\bullet} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	40
(c) $2 \equiv\text{S---O}^{\bullet} \rightarrow 2 \equiv\text{S---O}_2 \rightarrow \text{O}_2$	15
<hr/>	
(II) MECANISMO QUÍMICO	
(a) $\equiv\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{S---OH}^{\bullet} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	120
(b) $2 \equiv\text{S---OH}^{\bullet} \rightarrow \equiv\text{S---O}^{\bullet} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	30
(c) $2 \equiv\text{S---O} \rightarrow 2 \equiv\text{S} + \text{O}_2$	15
<hr/>	
(III) MECANISMO DE Krasil'shchikov	
(a) $\equiv\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{S---OH}^{\bullet} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	120
(b) $\equiv\text{S---OH}^{\bullet} \rightarrow \equiv\text{S---O}^- + \text{H}^+$	60
(c) $\equiv\text{S---O}^- \rightarrow \text{S---O}^{\bullet} + \text{e}^-$	40
(d) $2 \equiv\text{S---O}^{\bullet} \rightarrow 2 \equiv\text{S} + \text{O}_2$	15

Contudo, os anodos de Sb-SnO<sub>2</sub> deste estudo encontram-se inseridos em uma célula do tipo MEA e, portanto, torna-se necessário a proposição de um mecanismo eletródico que condiz com tal configuração.

Seguindo a recente proposta de Costa e Da Silva (2012) para a RDO sobre eletrodos inertes em reatores do tipo EPS, tem-se que o Mecanismo Eletroquímico pode ser representado da seguinte forma:



onde:  $\equiv\text{S(MEA)}$  representa um sítio ativo do conjunto eletrodo-membrana e eps representa o eletrólito polimérico sólido em íntimo contato com a superfície do anodo permeável a fluido.

Visto que no presente estudo não é possível a determinação da ordem de reação em relação aos íons  $\text{H}^+$ , ocorre que qualquer um dos mecanismos apresentados na Tabela 1 são, neste caso, igualmente prováveis. O Mecanismo Eletroquímico foi considerado no presente estudo em virtude deste ser amplamente utilizado para representar a RDO em eletrodo de óxidos mistos em soluções ácidas, conforme relatado anteriormente por Da Silva et al. (2001).

De acordo com os mecanismos para a RDO apresentados na Tabela 1 e considerando-se os valores dos coeficientes de Tafel obtidos no domínio dos baixos valores de  $\eta$  para os eletrodos de  $\text{SnO}_2$  ( $b > 120 \text{ mV dec}^{-1}$ , ver Tabela 2), tem-se que a etapa primária de descarga da água (primeira transferência eletrônica) é a EDV do processo eletródico.

Seguindo o tratamento proposto por Böckris (1956) e considerando a equação (2.a) do Mecanismo Eletroquímico como a EDV, obtém-se a seguinte relação da velocidade da reação no domínio dos altos sobrepotenciais (aproximação de alto campo):

$$v = \frac{j}{nF} = k_{ap}^0 (1 - \theta) [\text{H}_2\text{O}]_{\text{MEA}} \exp \left[ \frac{\alpha_{ap} nF (E - E^0)}{RT} \right] \quad (3)$$

onde  $j$  é a densidade de corrente ( $\text{A cm}^{-2}$ );  $n$  é o número de elétrons transferidos ( $= 4$ );  $F$  é a constante de Faraday ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ );  $k_{ap}^0$  é a constante cinética aparente ( $\text{cm s}^{-1}$ );  $\theta$  é a cobertura da superfície do eletrodo pelos radicais ( $\text{OH}^*$ ) (adimensional);  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{MEA}}$  é a concentração de água nas zonas de triplo contato (anodo/EPS/ $\text{H}_2\text{O} - 5,564 \times 10^{-2} \text{ mol cm}^{-3}$ );  $\alpha_{ap}$  é o coeficiente de transferência de carga aparente da EDV (adimensional);  $E$  é o potencial

(V);  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura ( $298,15 \text{ K}$ ).

Como discutido por Gileadi (2011), existe uma boa razão para supor que a cobertura da superfície é pequena ( $\theta \ll 1$ ), uma vez que o intermediário ( $\text{OH}^*$ ) é formado na EDV e é rapidamente envolvido na etapa seguinte do processo. Logo, a equação (2) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$j = nFK_{ap}^0 [H_2O]_{MEA} \exp \left[ \frac{\alpha_{ap} nF(E - E^0)}{RT} \right] \quad (4)$$

Aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados, temos:

$$\ln(j) = \ln(nFK_{ap}^0 [H_2O]_{MEA}) + \frac{\alpha_{ap} nF(E - E^0)}{RT} \quad (5)$$

Sendo a corrente de troca ( $j_0$ ) descrita pela equação abaixo:

$$nFK_{ap}^0 [H_2O]_{MEA} = j_0 \quad (6)$$

e, substituindo-se a equação (5) na equação (4), tem-se:

$$\ln(j) = \ln(j_0) + \frac{\alpha_{ap} nF(E - E^0)}{RT} \quad (7)$$

Isolando a variável  $E$ ,

$$E = \frac{RT}{\alpha_{ap} nF} [\ln(j) - \ln(j_0)] + E^0 \quad (8)$$

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

$$b = \left[ \frac{\partial E}{\partial \log(j)} \right]_T = \frac{2,303RT}{\alpha_{ap} nF} \quad (9)$$

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

$$\alpha_{ap} = \frac{2,303 \cdot 8,31447 \cdot T}{b \cdot 1.96484,56} = 1,985 \times 10^{-4} \left( \frac{T}{b} \right) \quad (10)$$

Segundo a literatura (DA SILVA et al., 2003a), o valor de  $\alpha_{ap}$  incorpora os desvios da idealidade inerentes ao processo da transferência eletrônica em eletrodos sólidos, refletindo sobre a parcela do potencial elétrico efetivo para o processo eletródico. O símbolo para transferência de carga denotada por  $\alpha_{ap}$  é usado para enfatizar que o verdadeiro valor de  $\alpha$  é obtido somente quando são feitas as devidas correções para o efeito da dupla camada elétrica (TSIONSKII et al., 1988; GILEADI, 2011).

De acordo com Gileadi (2011), há uma grande confusão na literatura quanto ao uso dos parâmetros  $\alpha$  (coeficiente de transferência de carga) e  $\beta$  (fator de simetria). Enquanto o primeiro é um parâmetro experimental (é necessário encontrar o seu valor, não supor o que deveria ser), este último é um parâmetro fundamental relacionado à forma da barreira de energia de ativação e a posição do complexo ativado ao longo da coordenada de reação. Portanto, no presente estudo não é feita alusão ao parâmetro  $\beta$  devido a complexidade teórica da RDO em eletrodos sólidos em células do tipo EPS, ou seja, da configuração geométrica da curva de Morse associada ao processo da transferência eletrônica.

A princípio, os dados cinéticos obtidos para processos eletródicos (por exemplo, RDO e RDH) utilizando eletrodos sólidos e tridimensionais podem apresentar uma considerável dispersão devido ao nível elevado de complexidade apresentada por este tipo de sistema (GILEADI, 2011; ERDEY-GRÚZ, 1972).

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

Os valores das constantes cinéticas ( $k_{ap}^0$ ) para a RDO foram calculados através da equação (5) que pode ser reescrita na seguinte forma:

$$k_{ap}^0 = \frac{j_0}{nF[H_2O]_{MEA}} \quad (11)$$



**Tabela 2. Parâmetros cinéticos da RDO extraídos das curvas de Tafel na ausência de eletrólito líquido para os anodos de SnO<sub>2</sub> dopados com Sb em 25°C.**

% Sb	Baixos Valores de $\eta$				Altos Valores de $\eta$			
	$b$	$\alpha_{ap}$	$j_{0(ap)} (10^{-4})$	$k_{ap}^0 (10^{-8})$	$b$	$\alpha_{ap}$	$j_{0(ap)} (10^{-2})$	$k_{ap}^0 (10^{-6})$
0,00	143	0,4138	1,800	0,839	643	0,0921	31,871	14,851
6,57	179	0,3309	8,716	4,062	541	0,1095	11,062	5,154
10,95	170	0,3486	4,010	1,869	478	0,1238	3,763	1,754
15,46	210	0,2818	16,410	7,647	603	0,0981	8,026	3,740
25,50	211	0,2808	7,794	3,632	521	0,1136	2,626	1,224

**Unidades:**

$$\{j_{0(ap)}\} = \text{A cm}^{-2};$$

$$\{b\} = \text{mV dec}^{-1};$$

$$\{\alpha_{ap}\} = \text{adimensional};$$

$$\{k_{ap}^0\} = \text{cm s}^{-1}.$$

Conforme pode ser visto na Tabela 2, os coeficientes de Tafel no domínio dos baixos e altos valores de  $\eta$  são maiores que  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ .

Diferentemente do obtido por Kotz et al., (1991), o aumento da concentração de Sb no revestimento de  $\text{SnO}_2$  exerceu significativa influência na inclinação do seguimento linear das curvas de Tafel da região dos baixos valores de sobrepotenciais, onde o aumento da concentração de Sb foi acompanhado pelo aumento de  $b$ . Contudo, no domínio dos altos valores de  $\eta$ , os coeficientes de Tafel não apresentaram uma variação sistemática com a concentração do dopante. Curiosamente, este perfil foi contrário ao obtido por Shekarchizade e Amini (2011), onde o aumento da concentração de Sb somente exerceu influência nos coeficientes de Tafel no domínio de altos valores de  $\eta$ .

Conforme discutido por Gilieadi (2011) a corrente de troca aparente para a RDO varia pouco com o tipo de eletrodo, sendo da ordem de  $10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$ . Algumas exceções são os DSA especialmente desenvolvidos para esse processo eletródico (ex.:  $\text{Ti/RuO}_2+\text{TiO}_2$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), onde verifica-se valores de  $j_0$  de aproximadamente  $1,32 \times 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$  (TRASATTI, 1980).

Tendo em vista que os parâmetros cinéticos obtidos no domínio dos baixos valores de  $\eta$  referem-se a etapa determinante da velocidade da RDO (equação (2.a)), pode-se inferir que o aumento da concentração de antimônio no filme acarreta no aumento da velocidade da formação dos radicais  $\text{OH}^\bullet$  em  $\eta \rightarrow 0$ . Além disso, os valores de  $k_{ap}^0$  obtidos ( $\approx 0,8 - 7,6 \times 10^{-8}$ ) revelam que a RDO é bastante irreversível em todos os casos.

A análise da Tabela 2 também revelou que os valores de  $\alpha_{apa}$  para o domínio dos baixos valores de  $\eta$  apresentaram-se dentro da faixa compreendida de 0,28 a 0,41 e os valores de  $\alpha_{apa}$  para o domínio dos altos valores de  $\eta$  apenas oscilaram em torno de 0,11. Conforme discutido por Costa e Da Silva (2012), o desvio da idealidade ( $\alpha = 0,50$ ), frequentemente encontrados para os eletrodos sólidos sob forte condição de polarização podem ser atribuídas à influência da distribuição não uniforme do campo elétrico em superfícies não planas.

Estudos envolvendo o anodo de  $\beta\text{-PbO}_2$  em célula do tipo EPS na condição de “zero-gap” realizados por Costa e Da Silva (2012) reportam coeficientes de Tafel mais elevados do que os anodos de  $\text{SnO}_2$  deste trabalho ( $b_1 = 254 \text{ mV dec}^{-1}$  e  $b_2 = 388 \text{ mV dec}^{-1}$ ) e valores de  $k_{apa}^0$  da ordem de  $10^{-9}$  que revelam o elevado grau de irreversível da RDO para este tipo de eletrodo.

Não foram encontrados na literatura dados experimentais sobre  $b$  e  $j_{0(ap)}$  para RDO em anodos de  $\text{SnO}_2$  inseridos em célula do tipo EPS para comparação com os dados deste trabalho.

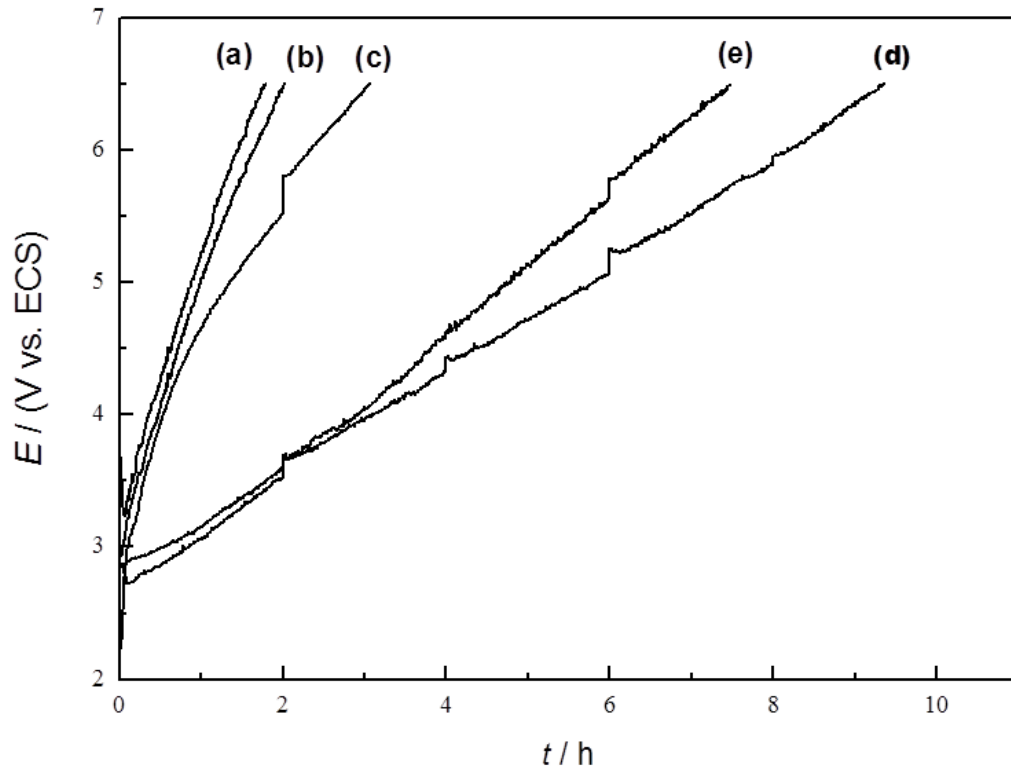
É de se esperar que dentre os eletrodos de Sb-SnO<sub>2</sub>, o que contém 25,50% de Sb seja o mais promissor para a degradação de compostos orgânicos, uma vez que este apresentou o pior desempenho para a RDO. No entanto, nada pode ser aferido previamente sobre a durabilidade deste anodo durante o processo da eletrólise.

### 3.3 Estudo de Desativação: Ensaio de Durabilidade

O tempo de vida útil dos eletrodos foi determinado de forma comparativa utilizando-se como reação eletrodica a RDO em célula do tipo MEA a uma densidade de corrente aparente de 20 mA cm<sup>-2</sup>. É oportuno mencionar que estudos voltamétricos realizados em nosso laboratório com anodos permeáveis a fluidos (APF) imersos em solução de ácido sulfúrico e com o EPS apresentaram uma área eletroquimicamente ativa cerca de, pelo menos, 10 vezes inferior no caso dos reatores do tipo eletrodo-membrana. Assim, a densidade de corrente aparente de 20 mA cm<sup>-2</sup> utilizada nos ensaios de durabilidade dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> corresponde a valores iguais ou superiores a 200 mA cm<sup>-2</sup> quando comparados aos estudos da literatura em meio ácido convencional (eletrólitos líquidos).

Para cada eletrodo registrou-se as correspondentes curvas cronopotenciométricas ( $E$  vs.  $t$ ) tomando como tempo de desativação final àquele correspondente a um potencial de 6,5 V vs. ECS, aqui denominado como  $t_{6,5V}$ .

A Figura 9 mostra a dependência do potencial dos anodos de SnO<sub>2</sub> com o tempo de eletrólise.



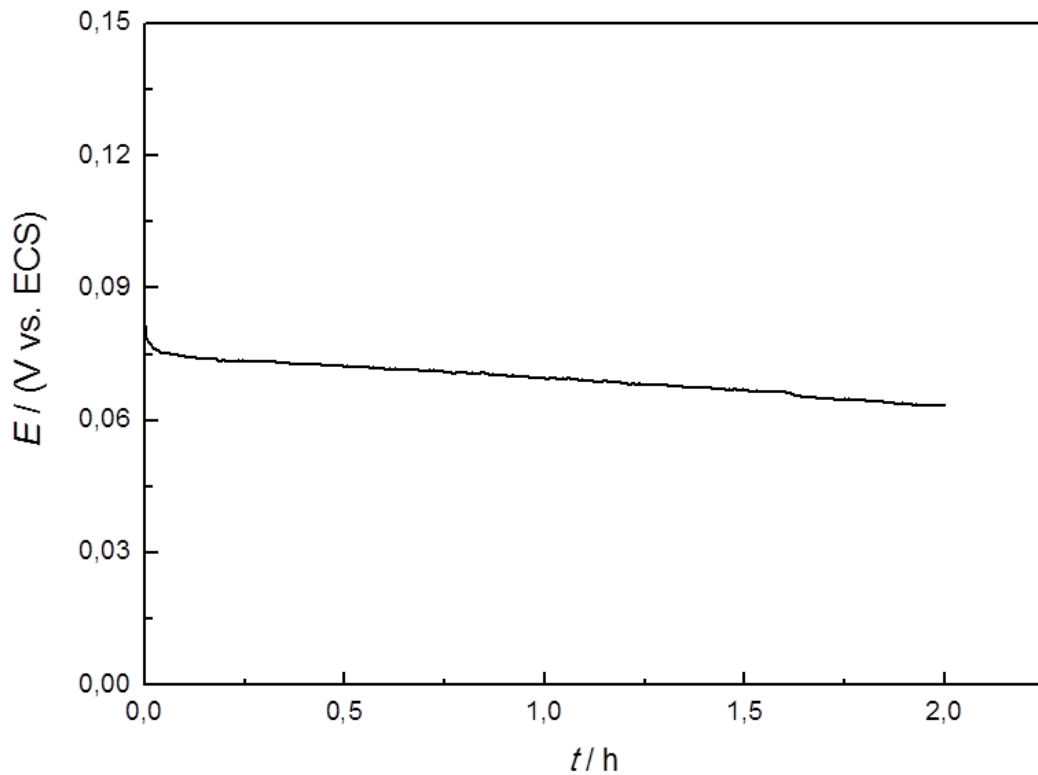
**Figura 9.** Teste de durabilidade dos eletrodos de SnO<sub>2</sub> dopados com antimônio: (a) 0,00%; (b) 6,57%; (c) 10,95%; (d) 15,46% e (e) 25,50%.  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

A análise do perfil das curvas  $E$  vs.  $t$  apresentadas na Figura 9 revela que todos os anodos são do tipo não estável eletroquimicamente, ou seja, não é observado o intervalo de polarização onde o valor do potencial permanece praticamente constante (DA SILVA et al., 2004). No entanto, a análise das curvas cronopotenciométricas também revelou que o aumento da concentração de antimônio no revestimento de SnO<sub>2</sub> resultou em um aumento significativo no tempo de vida útil dos eletrodos ( $t_{6,5V}$ ), sendo que este aumento passa por um ponto de máximo, como pode ser visto na Figura 11. É possível também averiguar na Figura 9 que o potencial anódico apresenta um aumento quase linear com o tempo de eletrólise para todos os casos.

O processo de desativação de eletrodos constituídos de óxidos mistos (ex.: RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-IrO<sub>2</sub>, etc.) já foi investigado por diferentes autores (BECK, 1989; DA SILVA et al., 2004; CORREA-LOZANO et al., 1997). De modo geral, verifica-se que a desativação pode ocorrer pelos seguintes motivos: (i) corrosão/erosão do filme; (ii) passivação da interface substrato/filme (caso do Ti-DSA) e (iii) perda seletiva por corrosão do elemento que confere a condutividade ao filme de óxidos.

No entanto, no presente estudo, fatores relacionados à passivação da interface (ASTM 316)/Sb-SnO<sub>2</sub> não são possíveis como ocorre quando o substrato é constituído de Ti ou Ta. Isso se deve ao fato dos fios do substrato metálico serem cilíndricos, ou seja, o mecanismo de condução eletrônica na configuração “zero-gap” ocorre nas camadas do óxido que circundam o substrato, ao invés de atravessá-los como ocorre no caso dos eletrodos bidimensionais (planares – Ex:Ti/DSA) imersos em soluções ácidas ou básicas.

A Figura 10 mostra a dependência do potencial anódico com o tempo de eletrólise quando a micro tela de aço ASTM 316 é utilizada como anodo.



**Figura 10.** Dependência do potencial anódico com o tempo de eletrólise para o anodo de aço ASTM 316.  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

De acordo com o perfil da curva cronopotenciométrica apresentada pela Figura 10 é possível verificar que a micro tela de aço ASTM 316 não sofre processo de passivação quando submetida a eletrólise sob a aplicação de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  de densidade de corrente, vista a ocorrência do processo de dissolução da mesma por corrosão ativa ( $E < 1,23 \text{ V/EPH}$ ). Assim sendo, fica comprovado que o suporte metálico utilizado na confecção dos anodos de Sb-SnO<sub>2</sub> não contribui para a formação de uma camada passiva que justificaria a desativação

destes eletrodos caso sua configuração geométrica fosse planar como é reportado nos casos em que o Ti é utilizado como suporte metálico (CORREA-LOZANO et al., 1997; VICENTE et al., 1998).

Assim, o mecanismo de desativação no presente caso ocorre mediante a degradação (erosão/corrosão) do filme, perda seletiva do dopante e, ou variação no grau de estequiometria do óxido de estanho que acarreta na formação de filme com elevada resistividade.

Independentemente do tipo de ADE, a análise da curva cronopotenciométrica pode ser analisada com base no tratamento proposto por Da Silva et al. (2004) mediante o conceito de “Grau de Instabilidade do Eletrodo” –  $\Lambda$ .

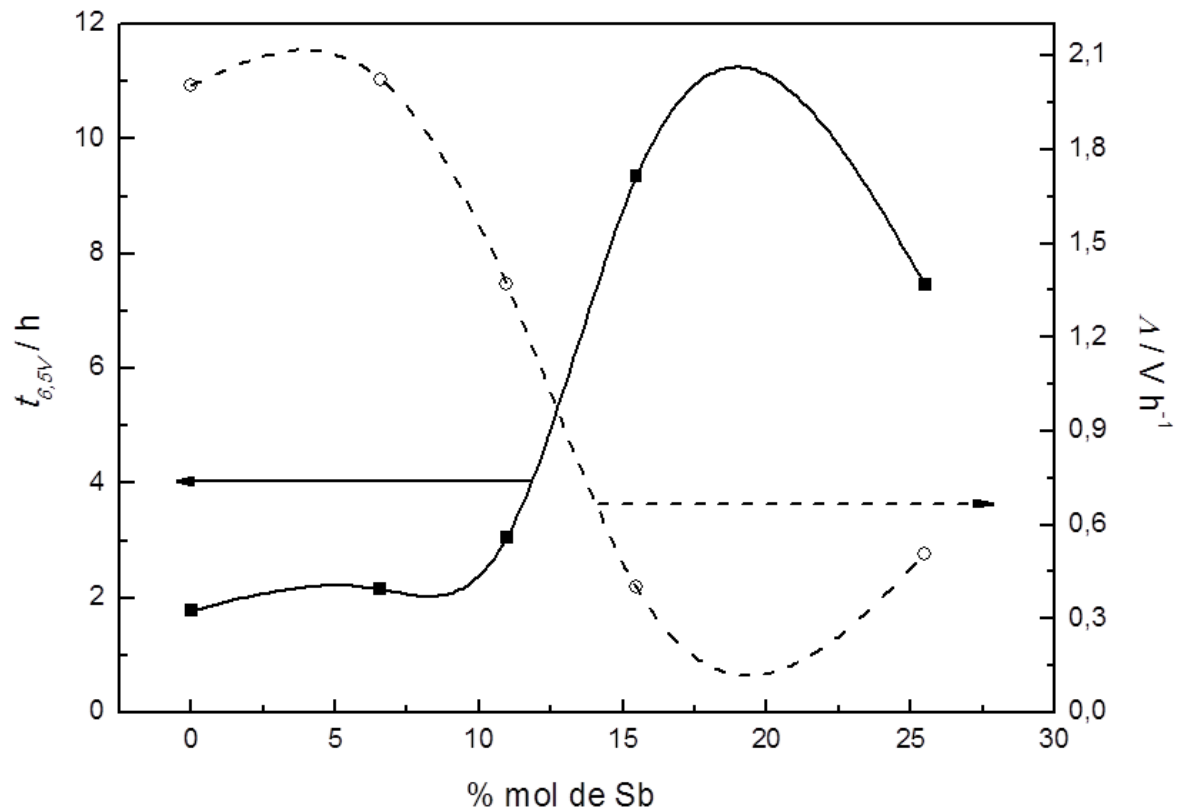
Considerando o perfil das curvas cronopotenciométricas, a variação do potencial com o tempo de eletrólise pode ser representado no domínio linear pela seguinte relação (DA SILVA et al. 2004):

$$E(t) = E^* + \Lambda t \quad (12)$$

onde  $E^*$  é o potencial do eletrodo em  $t \rightarrow 0$  e  $\Lambda \equiv \frac{\Delta E}{\Delta t}$  ( $\text{V h}^{-1}$ ) é o “grau de instabilidade do eletrodo” para uma dada densidade de corrente e temperatura.

Segundo Da Silva et al. (2004) o uso desta metodologia é bastante interessante, pois permite analisar a evolução do potencial do eletrodo durante a anodização, sendo que o parâmetro  $\Lambda$  está diretamente relacionado com alterações na demanda da energia do processo eletródico. Do ponto de vista prático, o coeficiente angular da equação (12) representa as mudanças na natureza química e, ou morfológica da interface anodo/EPH/H<sub>2</sub>O durante o tempo de eletrólise.

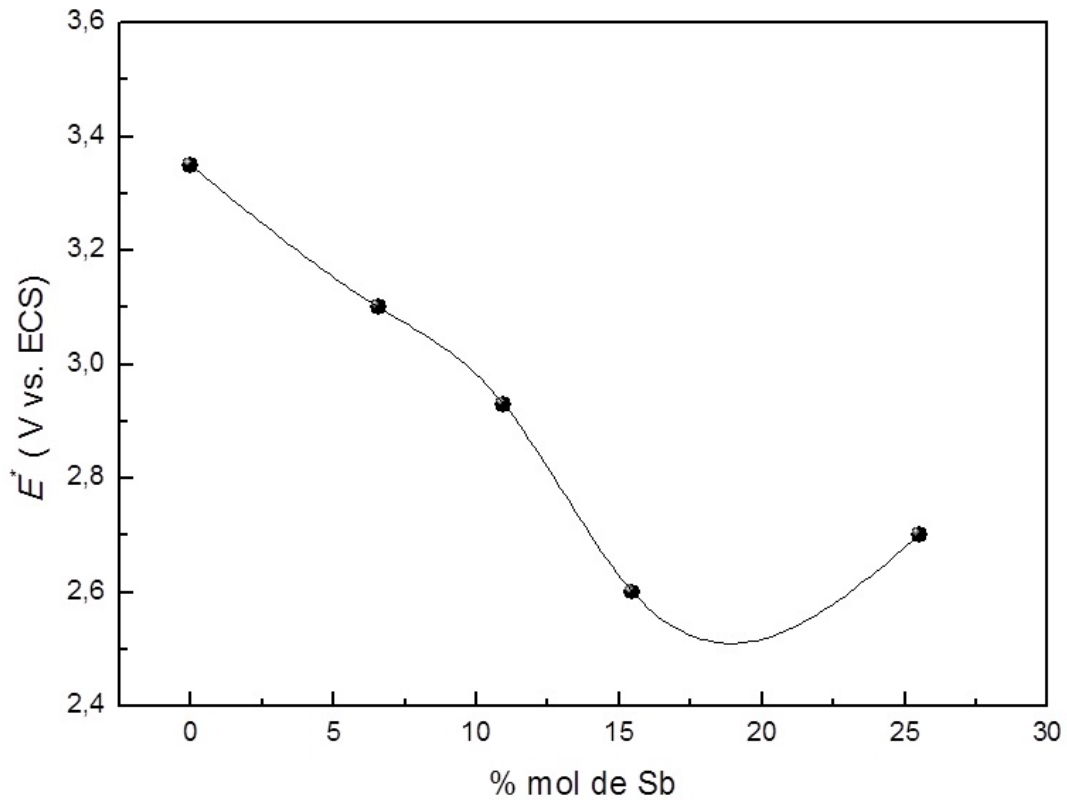
A relação entre o tempo de eletrólise e o grau de instabilidade do eletrodo com a composição real do filme é apresentada na Figura 11.



**Figura 11.** Dependência do tempo de vida útil ( $t_{6,5V}$ ) e do grau de instabilidade ( $\Lambda$ ) com a composição real dos eletrodos.  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

É possível observar na Figura 11 a considerável influência que a concentração de Sb exerce em  $t_{6,5V}$  e em  $\Lambda$ , onde um máximo de  $\Lambda$  é observado exatamente na faixa de concentração do dopante onde ocorre um mínimo em  $t_{6,5V}$ . Este tipo de comportamento fornece indícios que os processos físico-químicos responsáveis pela desativação dos anodos são distintos para eletrodos contendo baixo e elevado grau de dopagem com Sb.

Além do grau de instabilidade do eletrodo, a determinação experimental de  $E^*$  é importante do ponto de vista fundamental e aplicado, visto que este parâmetro pode ser utilizado para representar a atividade electrocatalítica global (aparente) para processos eletródicos conduzidos em elevadas e, ou moderadas densidades de corrente, ou seja, para casos onde o bloqueio parcial dos sítios ativos devido a aderência de bolhas na microestrutura dos filmes é um processo importante do ponto de vista da Eletrocatalise Heterogênea. Assim, a Figura 12 mostra a dependência de  $E^*$  com a composição dos eletrodos de Sb-SnO<sub>2</sub>.

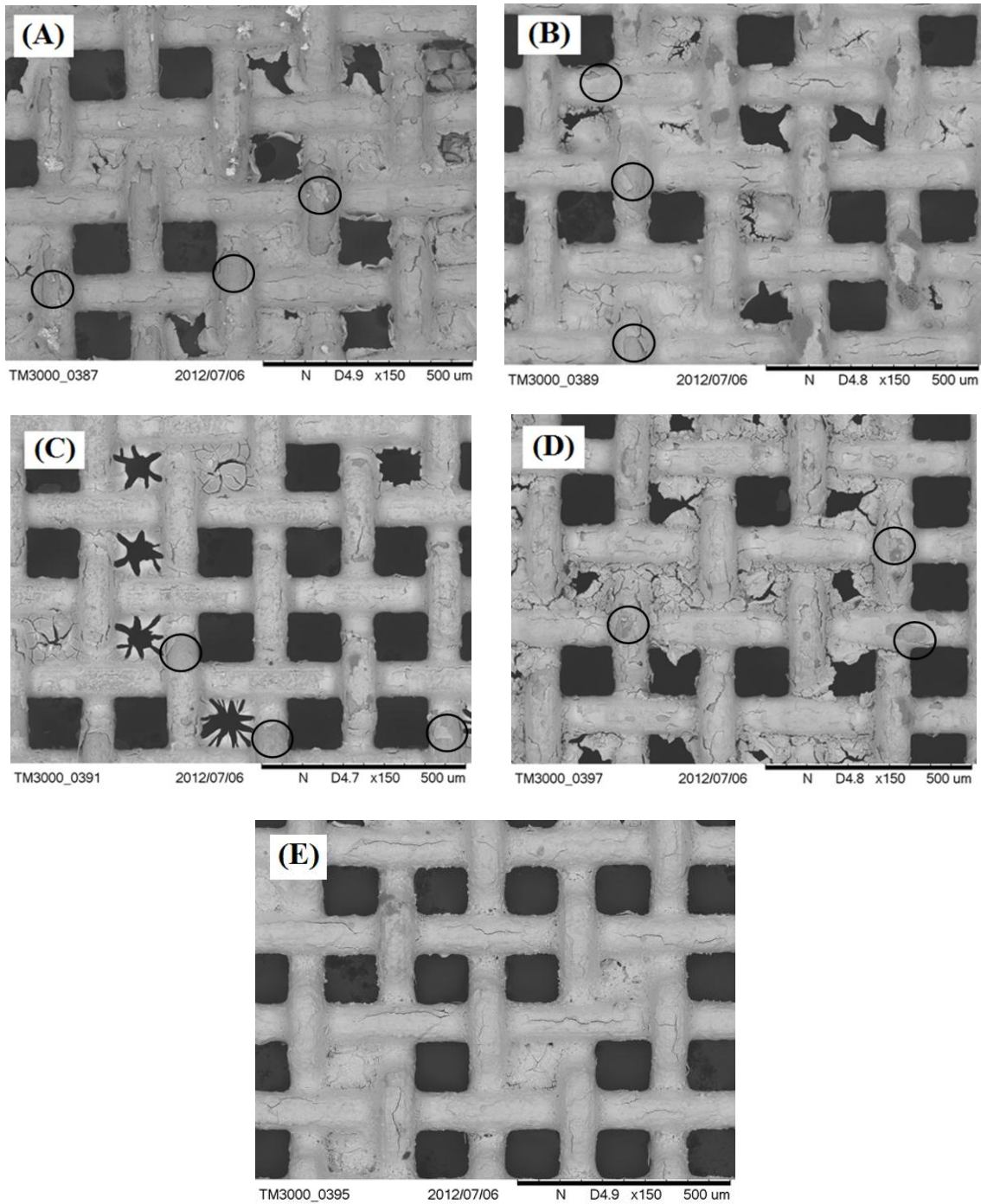


**Figura 12.** Variação do potencial do eletrodo no tempo zero ( $E^*$ ) com a composição real dos eletrodos.  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

A análise da Figura 12 revela que  $E^*$  sofre um decréscimo com a introdução de Sb. Portanto, pode-se inferir que no domínio das moderadas densidades de corrente o eletrodo contendo 15,46% de Sb apresentou o melhor desempenho catalítico global. Aliado a isto, também é verificado que este eletrodo apresentou o maior  $t_{6,5V}$  e um dos melhores desempenhos no que concerne ao grau de instabilidade. Visto que os presentes anodos são considerados inertes do ponto de vista eletrocatalítico, ou seja, estes não participam de um ciclo eletrocatalítico com intermediários de reação adsorvidos. Assim, tem-se que as variações em  $E^*$  são decorrentes de efeitos da natureza geométrica (grau de rugosidade).

As imagens de MEV referente aos eletrodos após serem submetidos ao teste de durabilidade são apresentadas na Figura 13.





**Figura 13.** Imagens de MEV dos anodos de  $\text{SnO}_2$  dopados com Sb após o teste de durabilidade: (A) 0,00%; (B) 6,57%; (C) 10,95%; (D) 15,46% e (E) 25,50%.  $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

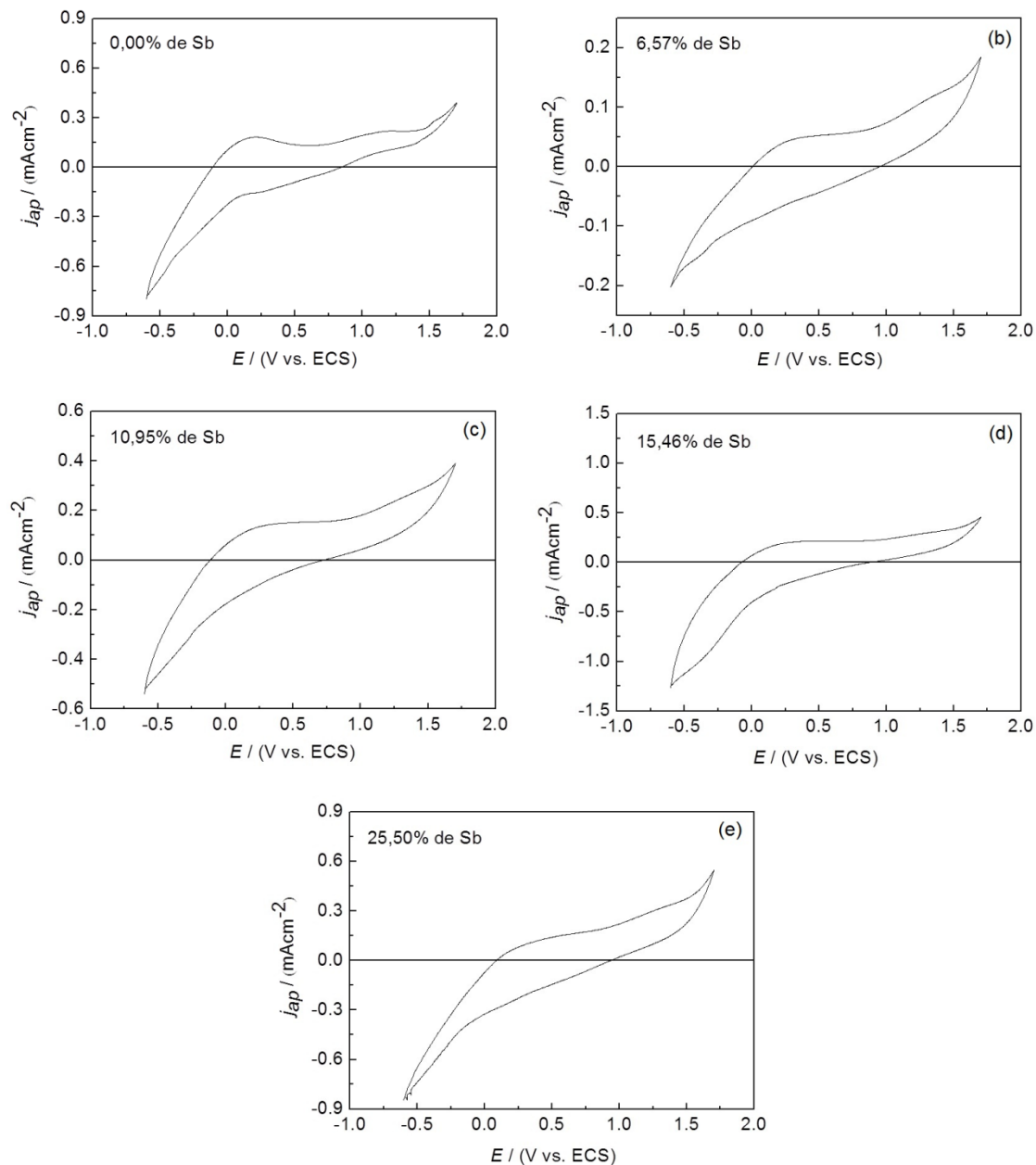
Conforme pode ser visto na Figura 13, os anodos apresentam apenas alguns poucos sinais de perda do recobrimento de  $\text{SnO}_2$ , com a exceção do anodo com 25,50% de Sb (ver, Figura 13.E). Isto ocorre principalmente devido a ação das tensões ( $\approx 1 \text{ kgf cm}^{-2}$ ) aplicadas ao anodo que são necessárias para que o conjunto eletrodo-membrana (MEA) na condição de “zero-gap” possa ter seu funcionamento adequado e não devido ao processo de eletrólise.

Apesar de ocorrer uma perda do filme por descamação após a desmontagem do MEA, verifica-se também pela Figura 13 que este desprendimento do filme ocorre apenas nos pontos que de fato entraram em contato íntimo com o EPS, ou seja, a perda do revestimento de Sb-SnO<sub>2</sub> foi um fato pontual.

O fato de apenas o anodo de SnO<sub>2</sub> contendo 25,50% de Sb não apresentar perdas do filme (pontos sem recobrimento) após ser removido da célula filtro-prensa revela que o revestimento de Sb-SnO<sub>2</sub>, somente neste caso, apresentou uma resistência mecânica capaz de suportar as tensões aplicadas no MEA sem resultar na descamação do filme após a desmontagem da célula. Contudo, o fato de haver a perda do filme em alguns casos não compromete o sistema já que isto só ocorre quando o sistema é desmontado.

É oportuno mencionar que os filmes de Sb-SnO<sub>2</sub> suportados em substrato planar de aço inoxidável ASTM 316 confeccionados por Seo et al., (2007) sofreram completa dissolução quando submetidos a eletrólise em água. No caso em que o substrato de aço inoxidável ASTM 430 foi utilizado, o processo de dissolução do filme de Sb-SnO<sub>2</sub> foi minimizado. Contudo, os autores conseguiram contornar este problema através do uso de substrato metálico de alumínio, o qual não apresentou sinais de perda do filme por corrosão.

A Figura 14 apresenta as curvas voltamétricas após a desativação dos eletrodos de SnO<sub>2</sub> com diferentes concentrações de Sb.



**Figura 14.** Curvas voltamétricas obtido para os eletrodos de SnO<sub>2</sub> com diferentes dopagem de antimônio após a desativação: (a) 1,78 h; (b) 2,15 h; (c) 3,04 h; (d) 9,34 h e (e) 7,46 h.  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

É possível observar na Figura 14, que mesmo após a desativação dos anodos, as curvas voltamétricas ainda apresentaram um perfil característico de um processo redox superficial indicando que uma parcela da camada superficial do filme ainda não foi desativada. Tal resultado é consistente para a presente configuração de célula com um mecanismo de desativação final do eletrodo em função da formação gradual de uma camada não condutora oriunda da variação estequiométrica do óxido de estanho.

A Tabela 3 apresenta a relação da carga anódica antes ( $q_{a(\text{antes})}$ ) e após ( $q_{a(\text{desativado})}$ ) o

processo de desativação com a composição do eletrodo.

**Tabela 3. Relação da carga anódica antes ( $q_{a(a)}$ ) e após ( $q_{a(d)}$ ) o processo de desativação com a composição do eletrodo.**

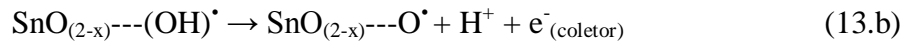
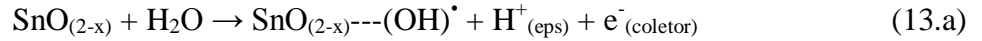
% Sb	$q_{a(a)}$	$q_{a(d)}$	$q_{a(a)} / q_{a(d)}$
0,00	5,06	2,28	2,22
6,57	4,30	1,45	2,65
10,95	11,14	3,07	2,70
15,46	11,17	4,33	2,58
25,50	11,43	4,63	2,77

Considerando-se que a carga voltamétrica é um parâmetro representativo dos sítios superficiais ativos, pode-se inferir a partir dos dados apresentados na Tabela 3 que a redução de  $q_{a(d)}$  em relação a  $q_{a(a)}$  é devido: (i) a redução da rugosidade superficial com o processo de desgaste do filme (corrosão/erosão) e (ii) a formação de ilhas não ativas eletroquimicamente devido a baixa condutividade do  $\text{SnO}_2$  formado durante a polarização no domínio da RDO (variação estequiométrica).

Vale a pena ressaltar aqui que o  $\text{SnO}_2$  estequiométrico é praticamente um isolante perfeito. Contudo, o uso do  $\text{SnO}_2$  puro na confecção de materiais eletródicos é possível devido este ser sintetizado na forma policristalina. O óxido de estanho policristalino não é estequiométrico, ou seja, a proporção de estanho e oxigênio não é um 1 : 2 devido a existência de “vacâncias de oxigênio” em sua estrutura e desta forma o  $\text{SnO}_2$  não é mais um material isolante (SENGUTTUVAN; MALHOTRA, 1996; BABAR et al., 2011).

Segundo Senguttuvan e Malhotra (1996) a condutividade do  $\text{SnO}_2$  pode ser melhorada através dos seguintes procedimentos: (i) aumento do grau não-estequiométrico do óxido, ou seja, aumento das “vacâncias de oxigênio” em sua estrutura e (ii) dopagem, onde os dopantes mais comumente utilizados são F, Sb e Mo.

Tendo em vista os fatores já citados que influenciam a condutividade do  $\text{SnO}_2$ , pode-se atribuir como a principal causa da desativação dos anodos 316/Sb- $\text{SnO}_2$  a variação gradual da estequiometria da superfície do óxido causado pela introdução de oxigênio em sua estrutura (CORREA-LOZANO et al., 1997) conduzindo a formação de uma camada não condutora. Um provável mecanismo para a desativação dos eletrodos 316/Sb- $\text{SnO}_2$  é proposto e apresentado a seguir:



onde (2-x) é a medida do desvio estequiométrico do SnO<sub>2</sub>.

Assim, o processo de desativação majoritário dos eletrodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> ocorre devido a introdução de átomos de oxigênio na estrutura do SnO<sub>(2-x)</sub> durante a eletrólise da água; sendo que isto leva a formação gradual do óxido de estanho estequiométrico (SnO<sub>2</sub>) que possui elevada resistividade em temperaturas ordinárias.

Segundo Kotz et al. (1991), o SnO<sub>2</sub> não é um bom condutor e a introdução do antimônio se justifica justamente para que seja possível a condução de corrente neste tipo de óxido. De acordo com a literatura (SENGUTTUVAN; MALHOTRA, 1996; AQILI et al., 2006; HAMMAD; HEJAZY, 2011) a resistividade do SnO<sub>2</sub> puro (não estequiométrico: 5,4 x 10<sup>-3</sup> – 7,0 x 10<sup>-2</sup> Ω cm) diminui com a introdução de Sb (5,6 x 10<sup>-6</sup> – 1,1 x 10<sup>-2</sup> Ω cm). Portanto, a perda seletiva do dopante ao longo do tempo de eletrólise constitui outro fator que possivelmente pode estar contribuindo para o processo de desativação do filme de SnO<sub>2</sub>.

De acordo com a literatura (SENGUTTUVAN; MALHOTRA, 1996; BABAR et al., 2011) o grau de dopagem com Sb promove uma concentração maior de “vacâncias de oxigênio” na estrutura do filme de SnO<sub>(2-x)</sub>. Portanto, o processo de desativação global do filme de SnO<sub>2</sub> ocorre através da incorporação de átomos de oxigênio em sua estrutura e, ou através da perda do dopante, onde ambos os processos resultam na variação estequiométrica do óxido de estanho (equação (13.c)).

Assim, os anodos de Sb-SnO<sub>2</sub> com diferentes concentrações de dopantes possuem diferentes concentrações de “sítios irregulares” (SnO<sub>(2-x)</sub>) causados pelas “vacâncias de oxigênio”. Portanto, o tempo de desativação ( $t_{6,5V}$ ) destes anodos é diretamente proporcional ao número de “sítios irregulares” a serem desativados:

$$t_{6,5V} \propto [\text{SnO}_{(2-x)}] \quad (14)$$

onde [SnO<sub>(2-x)</sub>] representa a concentração de “sítios irregulares” que por sua vez depende do grau de dopagem do filme com Sb.

Assim a razão do anodo 316/Sb-SnO<sub>2</sub> contendo 15,46% de Sb ter apresentado o melhor desempenho no teste de durabilidade pode ser justificado pelo fato de que nesta composição ocorre uma maior formação de “sítios irregulares” na rede do filme de Sb-SnO<sub>2</sub> e que, portanto, um maior tempo de anodização seria necessário para desativação desses sítios.

É importante ressaltar que os anodos de Sb-SnO<sub>2</sub> suportados em micro tela de aço e aplicados como APF em célula do tipo MEA apresentaram melhores resultados para o tempo de vida útil do que os eletrodos confeccionados e investigados por Vicente et al. (1998), que foram imersos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e submetidos a uma densidade de corrente de 10 mA cm<sup>-2</sup>. Contudo, os resultados ainda foram inferiores aos apresentados por Correa-Lozano et al., (1997) onde os anodos de SnO<sub>2</sub> foram imersos em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M e submetidos a uma densidade de corrente de 100 mA cm<sup>-2</sup>.

A racionalização dos resultados obtidos no presente capítulo permite averiguar que o uso de célula do tipo EPS na condição “zero-gap” não contribui para que a estabilidade eletroquímica dos anodos de Sb-SnO<sub>2</sub> seja melhorada de forma considerável frente às células convencionais (eletrólitos líquidos). Isto se deve ao fato de que embora o EPS propicie numa diminuição de processos corrosivos na interface devido ao transporte eficiente (100%) dos íons H<sup>+</sup> gerados na eletrólise; ocorre que a célula do tipo EPS em nada pode auxiliar no que concerne a desativação dos anodos devido a inclusão de oxigênio na estrutura do SnO<sub>2</sub> que resulta em um abrupto aumento da resistividade do filme (processo de passivação).

Baseado nestes estudos pode-se inferir que o uso de células do tipo EP pode ser promissor para os casos onde a desativação do anodo ocorra exclusivamente pelo processo da corrosão do filme de óxidos devido a acidez interfacial; como é o caso de diversos tipos de óxidos mistos do tipo espinélio.

De acordo com a literatura (VICENTE et al., 1998; CORREA-LOZANO et al., 1997; CHEN et al., 2005; DEL RIO et al. 2010) os eletrodos de SnO<sub>2</sub> dopados com antimônio realmente não tem apresentado um elevado tempo de vida útil. Para tanto, alguns pesquisadores têm buscado alternativas para contornarem esse comportamento indesejado.

Correa-Lozano e colaboradores (CORREA-LOZANO et al., 1997) propõem como solução para o curto tempo de vida útil dos eletrodos de SnO<sub>2</sub>, a adição de uma intercamada de IrO<sub>2</sub> entre o substrato de Ti e o filme de SnO<sub>2</sub>. Esta medida resolve o problema para os casos em que se utiliza Ti como suporte metálico. Contudo, a presença do IrO<sub>2</sub> no filme contribui para uma diminuição do sobrepotencial para a RDO, indicando que os eletrodos já não são mais de SnO<sub>2</sub> (eletrodos mistos).

Segundo Vicente et al. (1998), a síntese de filmes mais espessos de  $\text{SnO}_2$  promoveria uma melhora no tempo de vida útil, porém os autores exploram como solução do problema a adição de Pt (metal nobre) no filme. Esta medida contraria a premissa de se confeccionar eletrodos eficientes e de baixo custo, além de tornar mista a resposta eletroquímica destes filmes.

Portanto, as “soluções” alternativas apresentadas por estes autores não são adequadas visto que nestes casos a matriz  $\text{Sb-SnO}_2$  deixa de ser o material eletrodico ativo e passa a ser o estabilizante dimensional (material suporte dos sítios de Ir ou Pt).

#### 4 Conclusão

Anodos de dióxido de estanho com diferentes dopagens de antimônio suportados em micro tela de aço ASTM 316 foram confeccionados pelo método de deposição térmica dos sais precursores e empregados como anodos permeáveis a fluido (APF) em célula do tipo EPS na condição de “zero-gap”.

Os estudos voltamétricos revelaram que os APF são caracterizados por uma pequena densidade de carga voltamétrica devido: (i) a formação de filmes com baixa rugosidade e, ou porosidade e (ii) a reduzida área eletroquimicamente ativa proporcionada pelo uso de célula do tipo EPS.

Foi verificado também que o aumento da concentração de Sb implica no aumento a densidade das cargas voltamétricas, tanto catódicas quanto anódicas. Isto pode ser correlacionado com a maior área superficial ativa conferida pela obtenção de cristalitos menores quando se aumenta a concentração de Sb no filme (efeito geométrico) e, ou pelo aumento da concentração superficial de sítios ativos eletroquimicamente (efeito eletrônico). Também foi averiguado que as transições redox superficiais no estado sólido tornam-se menos irreversíveis a medida em que se aumenta a concentração deste dopante.

De acordo com os estudos de polarização (curvas de Tafel), o aumento da concentração de antimônio eleva os valores do sobrepotencial para a RDO, ou seja, o aumento da concentração do dopante diminui a atividade eletrocatalítica para a RDO. Nos estudos cinéticos foi averiguado que as curvas de Tafel são caracterizadas pela existência de dois seguimentos lineares e que o aumento da concentração de Sb resulta no aumento da inclinação no domínio dos baixos sobrepotenciais.

Os anodos submetidos ao teste de durabilidade mediante aplicação de uma densidade de corrente aparente de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$ , foram caracterizados por um baixo tempo de vida útil, sendo que o aumento da concentração de Sb proporciona um aumento relativo na durabilidade do eletrodo. Essa tendência passa por um ponto de máximo, onde o anodo contendo 15,56% de Sb apresentou o maior  $t_{6,5V}$  e o menor grau de instabilidade.

Foi proposto que o processo de desativação dos anodos ocorre devido a dois processos principais. O primeiro está relacionado com a degradação (erosão/corrosão) do filme e o segundo está relacionado com a variação estequiométrica da camada superficial de  $\text{SnO}_{(2-x)}$ , originando uma camada não condutora de  $\text{SnO}_2$  por meio da introdução de oxigênio na estrutura do filme. Outro aspecto a ser considerado é a perda seletiva do dopante durante a RDO.

Foi constatado através das imagens de MEV que após a desmontagem do conjunto eletrodo-membrana (MEA) algumas regiões dos filmes de  $\text{SnO}_2$  se desprendem, demonstrando que os filmes sintetizados são caracterizados por uma baixa aderência ao substrato. Isto não foi reportado para o anodo de  $\text{SnO}_2$  contendo 25,50% de Sb, o qual não apresentou regiões descobertas, revelando que nesta concentração do dopante é possível obter filmes de Sb- $\text{SnO}_2$  com boa aderência ao substrato constituído de micro tela de aço ASTM 316.

## 5 Referências

ASANO, T.; BURTON, F.; LEVERENZ, H.; TSUCHIHASHI, R.; TCHOBANOGLIOUS, G. Water reuse: issues, Technologies, and applications. New York: **McGraw-Hill Companies**, Inc, 2007.

AQILI, A.; SHAH, N.; ALI, A.; MAQSOOD, A.. Effect of antimony doping on the structure, electrical and optical properties of tin oxide thin films. **Science International (Lhara)**, v. 18, p. 1-3, 2006.

BABAK, A.; AMADELI, R.; BATTISTI, A.; FATEEV, V. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on  $\text{PbO}_2/\text{spe}$  and  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$  electrodes in neutral pH media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1597-1602, 1994.



BABAR, A.; SHINDE, S.; MOHOLKAR, A.; BHOSALE, C.; KIM, J.; RAJPURE, K. Physical properties of sprayed antimony doped tin oxide thin films: The role of thickness. **Journal of Semiconductors**, v. 32, p. 1-8, 2011.

BECK, F. Wear Mechanisms of anodes. **Electrochimica Acta**, v. 34, p. 811-822, 1989.

BOCKRIS, J. O'M. Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen. **Journal of Chemical Physics**. v. 24, n. 4, p. 817-827, 1956.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ARIAS, C.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R.; GARRIDO, J. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, p. 399-406, 2005.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**. v.38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 185-191, 2005.

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

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATISTI, A. Service life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 970-974, 1997.

COSTA, F.; DA SILVA, L. Fabrication and characterization of a porous gas-evolving anode constituted of lead dioxide microfibers electroformed on a carbon cloth substrate. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 365-375, 2012.

DA SILVA, L.; BOODTS, J.; DE FARIA, L. 'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the RuO<sub>2</sub> (x) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1-x) system. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2719-2727, 2000.

DA SILVA, L.; BOODTS, J.; DE FARIA, L. Oxygen evolution at RuO<sub>2</sub>(x) + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1-x) electrodes from acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 9, p. 1369-1375, 2001.

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

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

DA SILVA, L.; BOODTS, J.; DE FARIA, L. Chlorine evolution reaction at Ti/(RuO<sub>2</sub>+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 3, p. 388-395, 2003c.

DA SILVA, L.; FERNANDES, K.; FARIA, L.; BOODTS, J. Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru + Ti + Ce)O<sub>2</sub>-system. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4893-4906, 2004.

DA SILVA, L.; FRANCO, D.; FORTI, J.; JARDIM, W.; BOODTS, J. Characterization of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 523-530, 2006.

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

DAMJANOVIC, A.; BOCKRIS, J.; CONWAY, B. Modern Aspects of Electrochemistry, v. 5, p. 369, **Elsevier**, 1969.

DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.; TRASATTI, S. Physico-chemical and electrochemical characterization of Ru-based ternary oxides containing Ti and Ce. **Electrochimica Acta**, v.37, n.13, p. 2511-2518, 1992.

DEL RIO, A.; FERNÁNDEZ, J.; MOLINA, J.; BONASTRE, J. CASES, F. On the behaviour of doped SnO<sub>2</sub> anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7282-7289, 2010.

DOMINGUEZ-RAMOS, A.; ALDACO, R.; IRABIEN, A. Electrochemical oxidation of lignosulfonate: total organic carbon oxidation kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 9848-9853, 2008.

ERDEY-GRÚZ, T. Kinetics of Electrode Processes. New York: **Wiley**, 1972.

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

FLOX, C.; GARRIDO, J.; RODRÍGUEZ, R.; CENTELLAS, F.; CABOT, P.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of 4,6-dinitro-o-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3685-3692, 2005.

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

GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1345-1350, 2000.

GRIMM, J. M.; BESSARABOV, D.; SIMON, U.; SANDERSON, R. Characterization of doped tin dioxide anodes prepared by a sol-gel technique and their application in an SPE-reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 293-302, 2000.

HAMMAD, T.; KEJAZY, N. Structural, Electrical and Optical Properties of ATO Thin Films Fabricated by Dip Coating Method. **International Nano Letters**, v. 1, p. 123-128, 2011.

HO, J.; TREMILIOSI FILHO, G.; SIMPRAGA, R.; CONWAY, B. Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O<sub>2</sub> evolution at dimorphic  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 366, p. 147-162, 1994.

KÖTZ, E.; STUCKI, S. Ozone and oxygen evolution on PbO<sub>2</sub> electrodes in acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 228, p. 407-415, 1987.

KOTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical wastewater treatment using high over voltage anodes Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.

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

POLCARO, A.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 389-394, 2000.

POURBAIX, M. Atlas of electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, 1974.

RASTEN, E.; HAGEN, G.; TUNOLD, R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 3945-3952, 2003.

RUFINO, E.; DE FARIA, L.; DA SILVA. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e Eletroquímicas de anodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 200-205, 2011

SEO, M.; AKUTSU, Y.; KAGEMOTO, H. Preparation and properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub>/metal substrates by sol-gel and dip coating. **Ceramics International**, v. 33, p. 625-629, 2007.

SEGUNTTUVAN, T.; MALHOTRA, L. Sol gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. **Thin Solid Films**, v. 189, p. 22-28, 1996.

SHEKARCHIZADE, H.; AMINI, M. Effect of elemental composition on the structure, electrochemical properties, and ozone production activity of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ni electrodes prepared by thermal pyrolysis method. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, p. 1-13, 2011.

SHUB, D.; REZNIK, M. **Elektrokhimiya**, v. 21, p. 855, 1995.

STUCKI, S.; KOTZ, R.; CARCER, B.; SUTER, W. Electrochemical waster water treatment using hight over voltage anodes Part II: Anode performance and applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 14-20, 1991.

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. Environmental Oriented Electrochemistry; Sequeira, C. A. C. (ed.); Amsterdam: **Elsevier**, 1994.

TRASATTI, S. Electrodes of Conductive Mettalic Oxides - Part B. Amsterdan: **Elsevier**, 1980

TSIONSKII, V. M.; KRISHTALIK, L. I.; KRIKSUNOV, L. B. Temperature dependence of the transfer coefficient: analysis of experimental data. **Electrochimica Acta**, v. 33, n. 5, p. 623-630, 1988.

VARELA, H.; CÂMARA, G.; JÚNIOR, H.; GONZALEZ, E. 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.

VICENT, F.; MORALLÓN, E.; QUIJADA, C.; VÁSQUEZ, J.; ALDAZ, A. Characterization and stability of doped  $SnO_2$  anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 607-621, 1998.

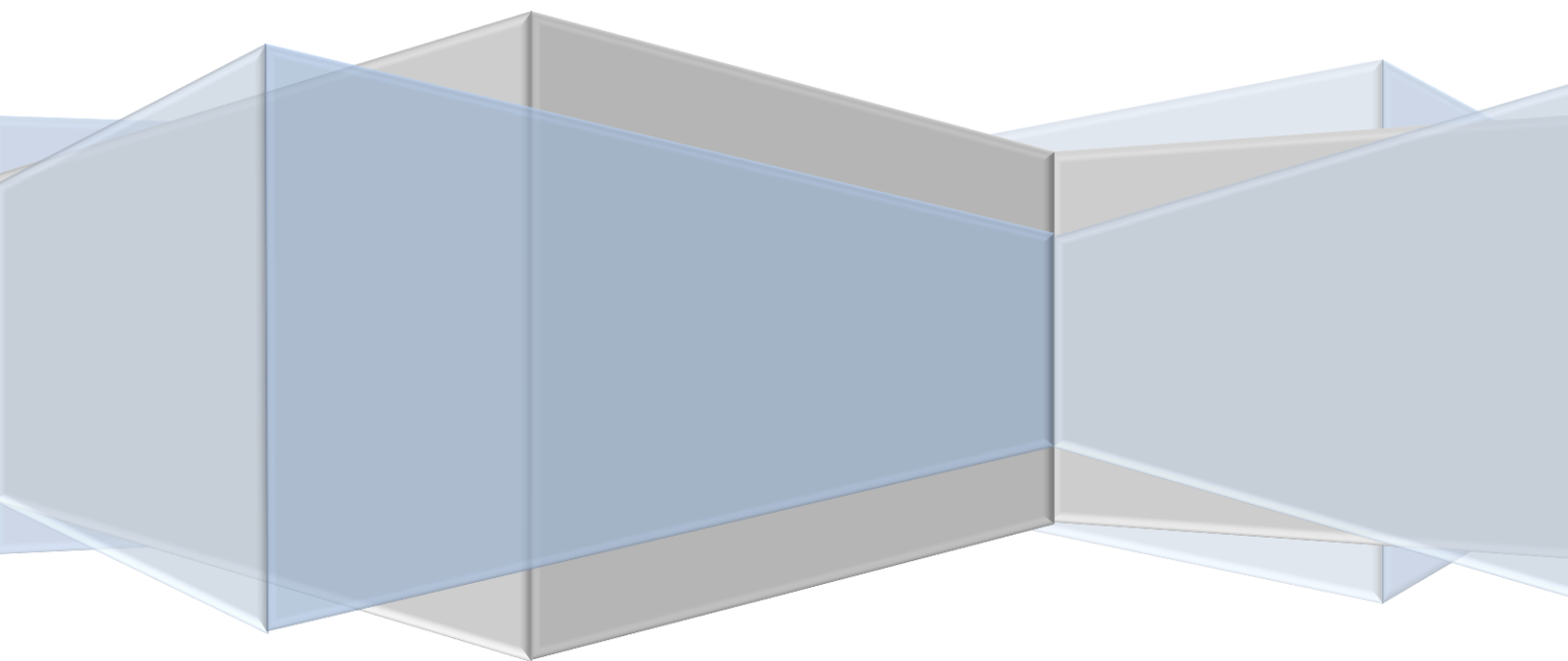
WALSH, F. C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure and Applied Chemistry**. v. 73, n. 12, p. 1819-1837, 2001.

XIAOHONG, L.; PLETCHER, D.; WALSH, F. Electrodeposited lead dioxide coatings. **Chemical Society Reviews**, v. 40, p. 3879–3894, 2011.

ZANTA, C.; MICHAUD, P.; COMNINELLIS, C.; ANDRADE, A.; BOODTS, J. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on  $SnO_2-Sb_2O_5$  based anodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1211-1215, 2003.

**CAPÍTULO V:**

**APLICAÇÃO DOS ANODOS 316/Sb-  
SnO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DO  
CORANTE CIBACRON<sup>®</sup> MARINHO  
F-4G NA AUSÊNCIA DE  
ELETRÓLITOS LÍQUIDOS**



## **CAPÍTULO V: APLICAÇÃO DO ANODO Sb-SnO<sub>2</sub> NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE CIBACRON<sup>®</sup> MARINHO F-4G NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS**

### **Resumo**

O desempenho dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> em célula do tipo EPS na condição de “zero-gap” e na ausência de eletrólitos líquidos foi investigado para o processo de degradação eletroquímica do corante considerado poluente modelo Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G. A cinética de descoloração seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem indicando que este processo é controlado pelo transporte de massa através da microestrutura do ânodo sob influência da turbulência causada pelo desprendimento de oxigênio. Foi verificada descoloração superior a 90% e percentual de degradação do composto parental maior que 50% após 3,5 h de eletrólise. A análise das curvas cronopotenciométricas registradas ao longo do tempo de eletrólise indicou que a desativação dos anodos é fortemente influenciada pela disponibilidade dos radicais hidroxilas adsorvidos na superfície do eletrodo.

**Palavras-chave:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Reator filtro-prensa. Degradação eletroquímica. Corante têxtil.

### **Chapter V: Application of the Sb-SnO<sub>2</sub> anode on degradation of the dye Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G in the absence of liquid electrolytes**

#### **Abstract**

The performance of the 316/Sb-SnO<sub>2</sub> anodes in an SPE cell under the zero-gap condition and in the absence of liquid electrolytes was investigated for the electrochemical degradation of the considered model pollutant Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G. Discoloration kinetics followed the pseudo-first order model thus indicating that the process is governed by the mass transport through the anode microstructure under the influence of the turbulence caused by the oxygen evolution. It was verified a discoloration percentage higher than 90% and a degradation percentage of the parental compound higher than 50% after 3.5 h of electrolysis. The analysis of the chronopotentiometric curves recorded during electrolysis has indicated that the anode deactivation is considerable affected by the availability of the hydroxyl radicals adsorbed on

the electrode surface.

**Keywords:** Sb-SnO<sub>2</sub>. Filter-press reactor. Electrochemical degradation. Textile dye.

## 1 Introdução

Devido o aumento da poluição gerada pelas atividades antrópicas altamente poluidoras, os problemas ambientais tem se tornado cada vez mais intensos, onde o descarte de efluentes da indústria têxtil, bem como o acúmulo de fármacos, pesticidas e produtos de higiene pessoal nos mananciais de água doce no mundo tem gerado graves consequências ao meio ambiente (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000; BILA; DEZOTTI, 2003; MONTAGNER; JARDIM, 2011).

Estudos recentes mostraram que a presença de corantes têxteis nos recursos hídricos provoca nestes, interferência nos processos fotoquímicos naturais que, conseqüentemente, provoca alterações significativas na vida aquática residente nas proximidades da zona de descarga (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000). Adicionalmente, a exposição destes corantes à pele e,ou ao sistema respiratório também pode ser uma rota perigosa, pela qual se pode absorver estas substâncias e promover sensibilização da pele ou das vias respiratórias. Sabe-se também que os azocorantes e seus subprodutos possuem natureza carcinogênica e/ou mutagênica (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Sabendo-se da fundamental importância da água para o desenvolvimento da vida e do constante descarte de poluentes nos recursos hídricos, é extremamente necessário o desenvolvimento de sistemas destinados a remediação de águas contaminadas (KUNZ et al., 2002; GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os chamados processos oxidativos avançados (POA) tem recebido bastante destaque nas últimas décadas. Este tipo de processo consiste na oxidação de compostos orgânicos em fase aquosa com base na intermediação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $E^0 = 2,80\text{V}$ ), espécies que são altamente reativas (ROBINSON et al., 2001). Os principais POA incluem fotocatalise homogênea e heterogênea, eletrocatalise, ozonização, reagente de Fenton, oxidação do ar húmido entre outros (KLAVARIOT et al., 2009).

A produção eletroquímica de radicais hidroxilas gerados através da oxidação da água adsorvida na superfície do anodo têm demonstrado ser bastante promissora no processo de



tratamento de águas contendo poluentes orgânicos (GANDINI et al., 2000; BRILLAS et al., 2005; FLOX et al., 2005).

De fato, a eletroquímica constitui uma base tecnológica para que diversos tipos de processos envolvendo tratamento de águas e de efluentes possam ser desenvolvidos (WALSH, 2001; PLETCHER; WALSH, 1990).

Segundo Pletcher e Walsh (1990) existem diferentes tipos de configurações de reatores eletroquímicos sendo que reatores cilíndricos concêntricos e de placas paralelas em tanque ou do tipo filtro-prensa são os principais. Com a tecnologia do eletrólito polimérico sólido, EPS, tornou-se possível a confecção de reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa operando na condição de “zero-gap”, sendo estes mais versáteis para algumas aplicações devido não ser necessário manipular a condutividade iônica do meio (WALSH, 2001; SCOOT, 1995; PLETCHER; WALSH, 1990; WENDT; KREYSA, 1999; STUCKI et al., 1985; DA SILVA et al., 2010).

Reatores eletroquímicos que operam mediante o uso da tecnologia do EPS combinada com o uso de eletrodos permeáveis a fluidos, EPF, no processo da combustão eletroquímica de poluentes orgânicos emergentes (ex. fármacos, interferentes endócrinos, etc.) consiste numa importante tecnologia alternativa para o tratamento da água em condição de fluxo contínuo e, ou quando se deseja manter separados as soluções anódica e catódica. (WALSH, 2001; SCOOT, 1995; PLETCHER; WALSH, 1990; WENDT; KREYSA, 1999; STUCKI et al., 1985; DA SILVA et al., 2010).

Do ponto de vista tecnológico uma abordagem bastante inovadora para tratamento de águas contaminadas por poluentes emergentes consiste no uso de materiais eletródicos baratos (DA SILVA et al., 2006). Contudo sabe-se que a fabricação de um novo material eletródico que permita uma redução nos custos de produção e aumento no desempenho do sistema constitui uma tarefa muito difícil (COSTA; DA SILVA, 2012).

Vários materiais eletródicos têm sido explorados para uso neste tipo de aplicação, sendo válido mencionar os anodos de  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Sb-SnO}_2$ , DDB,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ , dentre outros (PLETCHER; WALSH, 1990; SCOOT, 1995; CHEN, 2004; CHEN et al. 2009, COMNINELLIS, 1994; COMNINELLIS; CHEN, 2010).

O presente capítulo trata da aplicação dos anodos 316/Sb- $\text{SnO}_2$  na degradação eletroquímica de soluções contendo o corante têxtil Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G na ausência de eletrólitos líquidos.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Estudo de Degradação do Corante Têxtil Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G Mediante o Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico (POAE)

A Figura 1 mostra a estrutura do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G usado no presente estudo como poluente modelo.

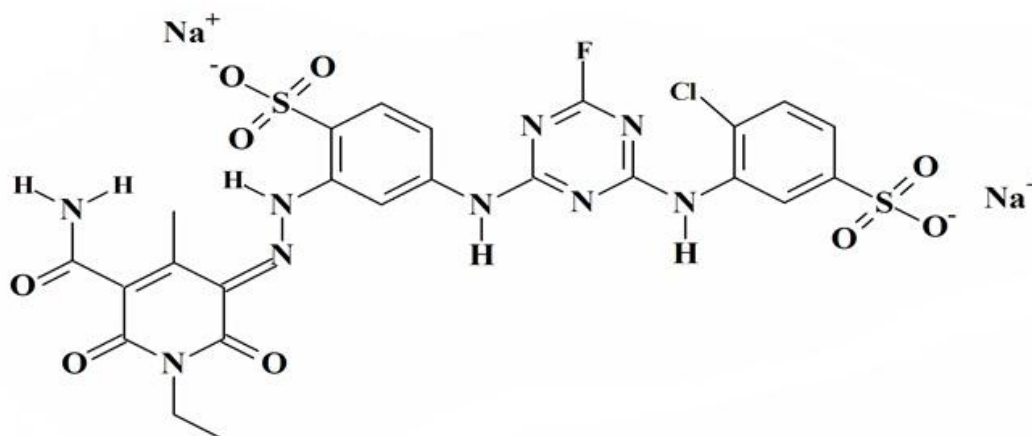


Figura 1. Estrutura química do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G.

A fórmula molecular do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G é  $C_{23}H_{20}N_9O_9FCIS_2Na_2$  cujo peso molecular é de  $730,99 \text{ g mol}^{-1}$ . O coeficiente de absorvidade aparente ( $\epsilon_{ap}$ ) deste corante têxtil é  $20680 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ .

A configuração da célula eletroquímica utilizada aqui é a mesma que foi utilizada nos estudos de caracterização “in-situ” apresentado no Capítulo IV (ver Figura 2 do Capítulo IV). Assim, como pode ser visto na Figura 2 do Capítulo IV a solução de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G entra em contato com o anodo e catodo no reator do tipo EPS. No entanto, é conveniente mencionar que foi verificado experimentalmente por nós (dados não mostrados aqui) que o processo catódico não contribui para a degradação de moléculas do corante, tendo em vista que o material catódico (aço ASTM 316) é um bom eletrocatalisador para a reação de despreendimento de hidrogênio favorecida termodinamicamente.

As amostras tratadas foram preparadas pela dissolução de 30 mg de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G em 1,0 dm<sup>3</sup> de água destilada ( $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$  ou  $0,041 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). O corante têxtil de pureza 80 – 85% foi fornecido pela CERMATEX Indústria Têxtil Ltda.

A eletrólise foi realizada em condição de semi-batelada ( $V = 90,0 \text{ cm}^3$ ), onde amostras de 1 mL foram retiradas a cada 15 min e devolvidas após a realização das medidas de absorvância empregando-se um espectrofotômetro da VARIAN modelo Cary 50. O reator eletroquímico foi alimentado através de uma fonte de corrente modelo PS-4000 (3A/30V) da ICEL (Brasil).

A condutividade das amostras submetidas ao tratamento eletroquímico foi avaliada empregando-se um condutivímetro da LUTRON modelo CD-4303.

### 3 Resultados e Discussão

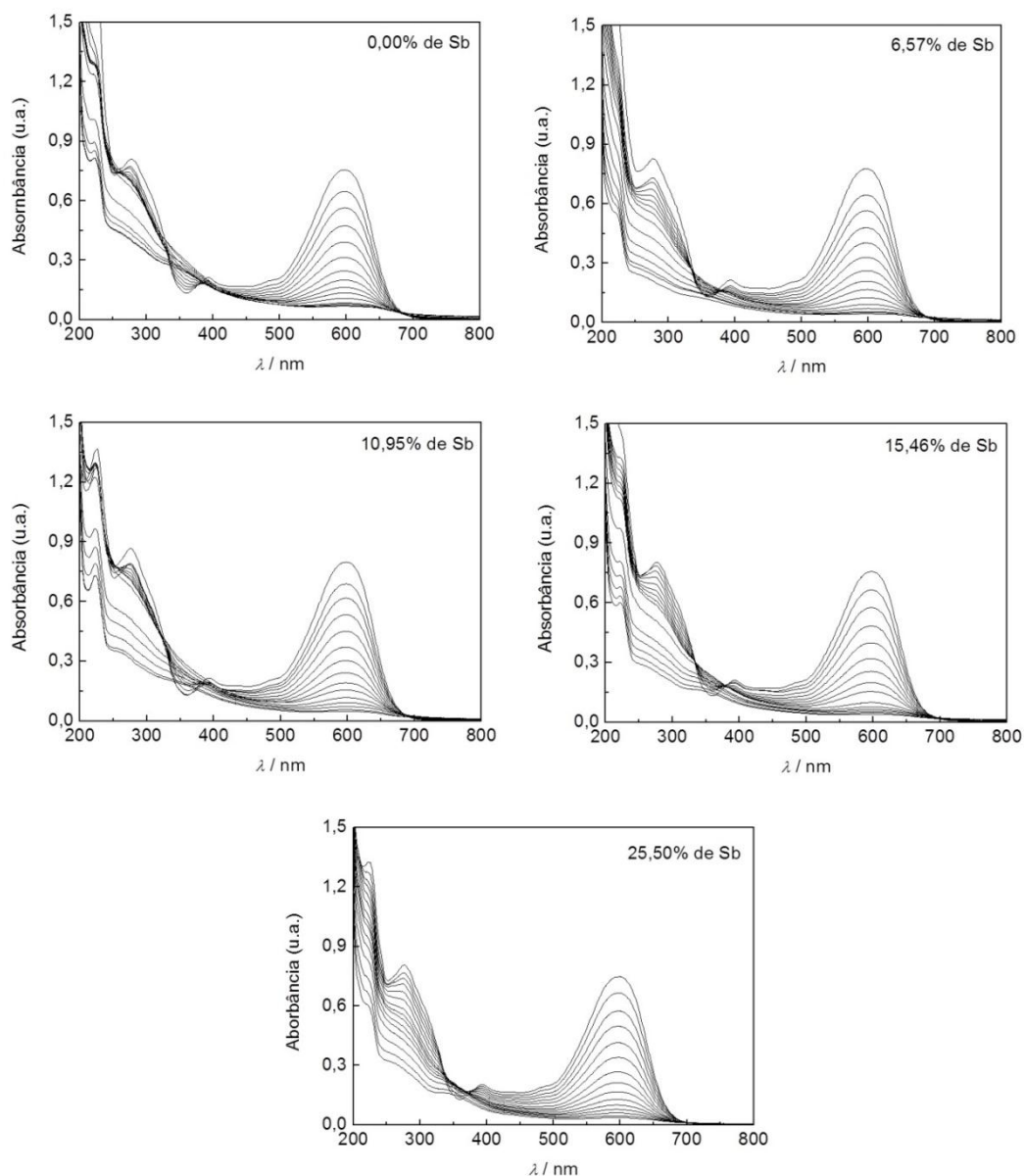
#### 3.1 Degradação do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G pelo POAE

Segundo Pletcher e Walsh (1990) e Wendt e Kreysa (1999) existem apenas dois tipos de reatores eletroquímicos do tipo batelada: (i) aqueles sem recirculação (batelada simples) e (ii) aqueles com recirculação de fluido (batelada em recirculação).

Reatores eletroquímicos do tipo batelada simples são aqueles em que são preenchidos com reagentes bem misturados e deixados por um período predeterminado para a reação eletroquímica ocorrer. A solução uma vez tratada é retirada e em seguida pode-se adicionar mais reagentes para que um novo processo possa estar ocorrendo (PLETCHER; WALSH, 1990).

No presente caso, o modelo de reator do tipo batelada simples foi utilizado (ver Figura 2 do Capítulo 2), onde as soluções de tintura foram confinadas num reservatório (célula) sendo constantemente homogeneizadas por agitação magnética.

A evolução dos espectros de absorção obtidos para a solução de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F4-G em função da composição do eletrodo é apresentada na Figura 2.

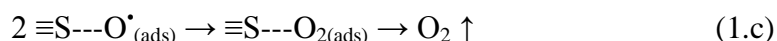
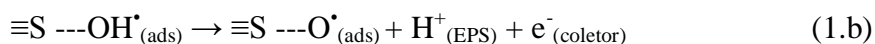
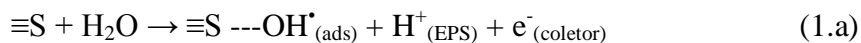


**Figura 2.** Evolução dos espectros de absorção obtidos para a solução de Cibacron® Marinho F-4G.  $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $V_T = 90,0 \text{ cm}^3$ );  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{amostragem}} = 15 \text{ min}$ ;  $t_{\text{total}} = 210 \text{ min}$ .

Como pode ser visto na Figura 2 o processo de oxidação eletroquímica utilizando os anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> resulta numa acentuada degradação do Cibacron® Marinho F-4G, a qual proporciona um elevada remoção da absorbância na região do UV e a quase total descoloração (remoção do sinal na região do visível).

O processo de degradação é ocasionado pela ação química do radical hidroxila (OH<sup>•</sup>) formado na etapa de descarga primária da água que ocorre durante a reação de despreendimento de oxigênio (COMNINELLIS, 1994). Como discutido por (JOHNSON et al., 2000) quando é aplicada uma corrente significativa o fluxo do HO<sup>•</sup> gerado anodicamente

excede em muito o fluxo do reagente (poluente) na superfície do eletrodo. Como consequência, reações de degradação com a concomitante reação de desprendimento de oxigênio (RDO) podem ser representadas pelo seguinte mecanismo:



onde  $\equiv\text{S}$  representa um sítio ativo composto de Sb-SnO<sub>2</sub>.

A literatura (TCHOBANOGLIOUS et al., 2002) apresenta alguns possíveis mecanismos para a oxidação de compostos orgânicos por intermédio do OH<sup>•</sup> sendo que os principais são por (i) adição de radical, (ii) abstração de hidrogênio e (iii) transferência eletrônica. Estes são apresentados a seguir nesta mesma ordem:



Sabe-se que a etapa de descarga de água (equação (1.a)) é irreversível (cineticamente controlada) e, portanto, não é afetada pela transferência de massa. Contrariamente, dependendo das condições de eletrólise, a reação de oxidação de compostos orgânicos que ocorre em regiões ativas da superfície porosa do anodo (equação (1.d)) pode ser controlada pela transferência de massa quando a corrente limite é excedida numa dada condição hidrodinâmica (PLETCHER; WALSH, 1990; WENDT; KREYSA, 1999).

Visto que o tratamento teórico para o POAE o qual é um processo de combustão eletroquímica indireta é comumente desenvolvido assumindo-se que a reação eletroquímica ocorre na corrente limite, ou seja, é considerado o total esgotamento da espécie eletroquimicamente ativa na interface eletrodo/solução, será efetuado no presente estudo o

desenvolvimento de uma expressão mais geral para a cinética de descoloração via POAE não fundamentada na premissa do controle puramente difusional.

A abordagem teórica aqui apresentada é fomentada pelo fato que o POAE ocorre como reação paralela ao processo da RDO. Assim, o modelo cinético obtido poderá ser aplicado para casos intermediários que englobam tanto o controle puramente difusional quanto o controle misto (cinético-difusional).

### 3.2 Obtenção da Expressão para a Cinética de Descoloração Controlada por Transporte de Massa Difusional em Camada Estagnada

No presente caso o processo da oxidação da espécie “R” na interface anodo/EPS/solução ocorre por intermédio dos radicais  $\text{OH}^{\bullet}_{(\text{ads})}$  que são formados durante a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), a qual é a reação paralela e majoritária.

Portanto, para uma dada corrente de eletrólise existirá uma cobertura superficial  $\theta_{\text{OH}}$  estacionária. Na presença do composto orgânico “R” ocorrerá que parte da cobertura  $\theta_{\text{OH}}$  irá ser deslocada para a reação química de degradação (RQD), reduzindo a eficiência de corrente para a RDO ( $\Phi_{\text{RDO}} = i_{\text{RDO}} / (i_{\text{RDO}} + i_{\text{RQD}})$ ).

É possível conceber dois casos limites para a reação de degradação: (i) se a corrente “ $i$ ” for muito baixa e, ou a concentração da espécie “R” for muito elevada, o processo global pode ser controlado pela reação química na interface ( $\text{R} + \text{OH}^{\bullet} \rightarrow \text{produtos}$ ). Contrariamente, no caso (ii), se a corrente de eletrólise for elevada (altas coberturas superficiais pelo  $\text{OH}^{\bullet}$ ) e, ou se a concentração de “R” for baixa, o processo da degradação pode ser de controle difusional (transporte da espécie R do seio da solução até a superfície do eletrodo).

É oportuno mencionar que no presente caso a espessura média da camada difusional de Nernst é governada pela turbulência exercida pelo intenso processo de desprendimento de bolhas (RDO) e influenciada pela rugosidade superficial.

Apesar desta ponderação, é possível assumir que para uma dada corrente de eletrólise aplicada a estrutura da camada difusional, no caso limite (ii), é estacionária e de espessura média  $\langle \delta \rangle$ .

De acordo com a primeira lei de Fick o fluxo da espécie “R” através da camada difusional é dado pela seguinte expressão:

$$J_R = -D_R \frac{d[R]}{dx}, \quad (3)$$

onde  $D_R$  é o coeficiente de difusão da espécie parental “R”.

Assumindo-se um gradiente de concentração linear (tratamento idealizado de Nernst):

$$\frac{d[R]}{dx} = \frac{\Delta[R]}{\Delta x} \equiv \frac{\Delta[R]}{\langle \delta \rangle}, \quad (4)$$

onde  $\langle \delta \rangle$  é a espessura média da camada difusional na presença do desprendimento de gás (RDO).

Portanto, tem-se:

$$J_R = \frac{D_R}{\langle \delta \rangle} ([R]_R - [R]_l), \quad (5)$$

onde  $[R]_s$  e  $[R]_l$  são a concentração de “R” superficial e no seio da solução, respectivamente.

Como é usual, define-se o “Coeficiente de Transporte de Massa”:

$$k_{TM} = \frac{D_R}{\langle \delta \rangle} \quad (6)$$

Assim, tem-se da equação (5) a seguinte relação:

$$J_R = k_{TM} ([R]_l - [R]_s) \quad (7)$$

Assumindo-se que a reação entre as espécies  $\text{OH}^\bullet$  e R seja descrita por um processo superficial de pseudo-primeira ordem em relação à espécie “R”, a velocidade da reação vinculada ao POAE é dada pela seguinte expressão:

$$v_R = -\frac{d[R]_R}{A dt} = k_s^* \frac{[R]_s}{A}, \quad (8)$$

onde  $k_s^*$  é a constante cinética da reação superficial que resulta na degradação da espécie “R” e  $A$  é a área ativa para o POAE coberta pelo  $\text{OH}^\bullet$ .

Para um dado valor da corrente aplicada no modo amperométrico, tem-se no estado estacionário que a taxa de remoção de “R” pela reação superficial com o radical hidroxila é igual a velocidade na qual a espécie “R” é transportada por difusão convectiva do seio da solução para a superfície do anodo.

Portanto, fazendo-se uma analogia aos estudos de reações heterogêneas catalisadas por superfície porosas, pode-se propor que a condição do estado estacionário no processo eletroquímico é dada pela seguinte identidade:

$$\frac{k_s^* [R]_s}{A} = k_{TM} ([R]_l - [R]_s) \quad (9)$$

Isolando  $[R]_s$ , tem-se:

$$[R]_s = \frac{[R]_l k_{TM} A}{(k_s^* + k_{TM} A)} \quad (10)$$

Combinando-se as equações (8) e (10) tem-se a expressão abaixo, onde a cinética do POAE fica representada apenas pelas concentrações do seio da solução:

$$-\frac{d[R]_l}{dt} = k_s^* \left[ \frac{k_{TM} A}{(k_s^* + k_{TM} A)} \right] \cdot [R]_l \quad (11)$$

Define-se a constante aparente global do processo de descoloração via POAE como sendo:

$$k_{ap}^* = \frac{k_s^* k_{TM} A}{(k_s^* + k_{TM} A)} \quad (12)$$

A análise da equação (12) revela para o caso limite onde  $k_s^* \gg k_{TM}$  que  $k_{ap}^* = k_{TM} \cdot A$ . Portanto, para este caso limite tem-se que a constante aparente global é representativa apenas do controle puramente difusional, sendo as premissas aqui consideradas válidas apenas para o



caso limite (ii) mencionado anteriormente.

A integração trivial da equação (11) resulta na seguinte expressão cinética para a taxa de degradação eletroquímica da espécie “R”:

$$\ln\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right) = -k_{TM} At \quad (13)$$

Assumindo-se que a concentração de “R” seja representada pela lei de Lambert-Beer, tem-se a equação de trabalho apresentada abaixo:

$$\ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -k_{TM} At \quad (14)$$

De acordo com Pletcher e Walsh (1990), uma importante figura de mérito pode ser obtida a partir da normalização do produto  $k_{TM} \cdot A$  pelo volume do eletrodo (volume eletroquimicamente ativa):

$$k_{TM} A_e \equiv \frac{k_{TM} A}{V_{APF}}, \quad (15)$$

onde  $A_e$  é a área normalizada pelo volume do anodo permeável a fluido ( $= V_{APF}$ ).

A racionalização do tratamento teórico apresentado acima permite inferir que o controle misto (cinético + difusional) não pode ser diferenciado do caso limite representado pela equação (14), ou seja, do controle puramente difusional comumente descrito na literatura (PLETCHER; WALSH, 1990; WENDT; KREYSA, 1999; CARNEIRO et al., 2004; ANDRADE et al., 2008; FUKUNAKA et al., 2008; BECHTOLD et al., 2006; PANIZZA et al., 2007).

No entanto, visto que os valores de  $k^*_s$  para uma vasta gama de reações entre compostos orgânicos e os radicais hidroxilas são da ordem de  $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (COMNINELLIS; CHEN, 2010), pode-se propor que o processo da descoloração objeto do presente estudo é, de fato, controlado pela difusão convectiva tendo-se em vista que as ordens de grandeza entre as constantes cinéticas da reação superficial do POAE e dos coeficientes de transporte de massa ordinários são muito distintas.

### 3.3 Análise da Cinética do Processo Eletroquímico de Descoloração

A absorvância no comprimento de onda máximo de 600 nm que correspondente às transições  $\pi-\pi^*$  das ligações duplas conjugadas das moléculas do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G, foi monitorada para obtenção de curvas experimentais representativas do processo cinético de descoloração que são apresentadas na Figura 3.

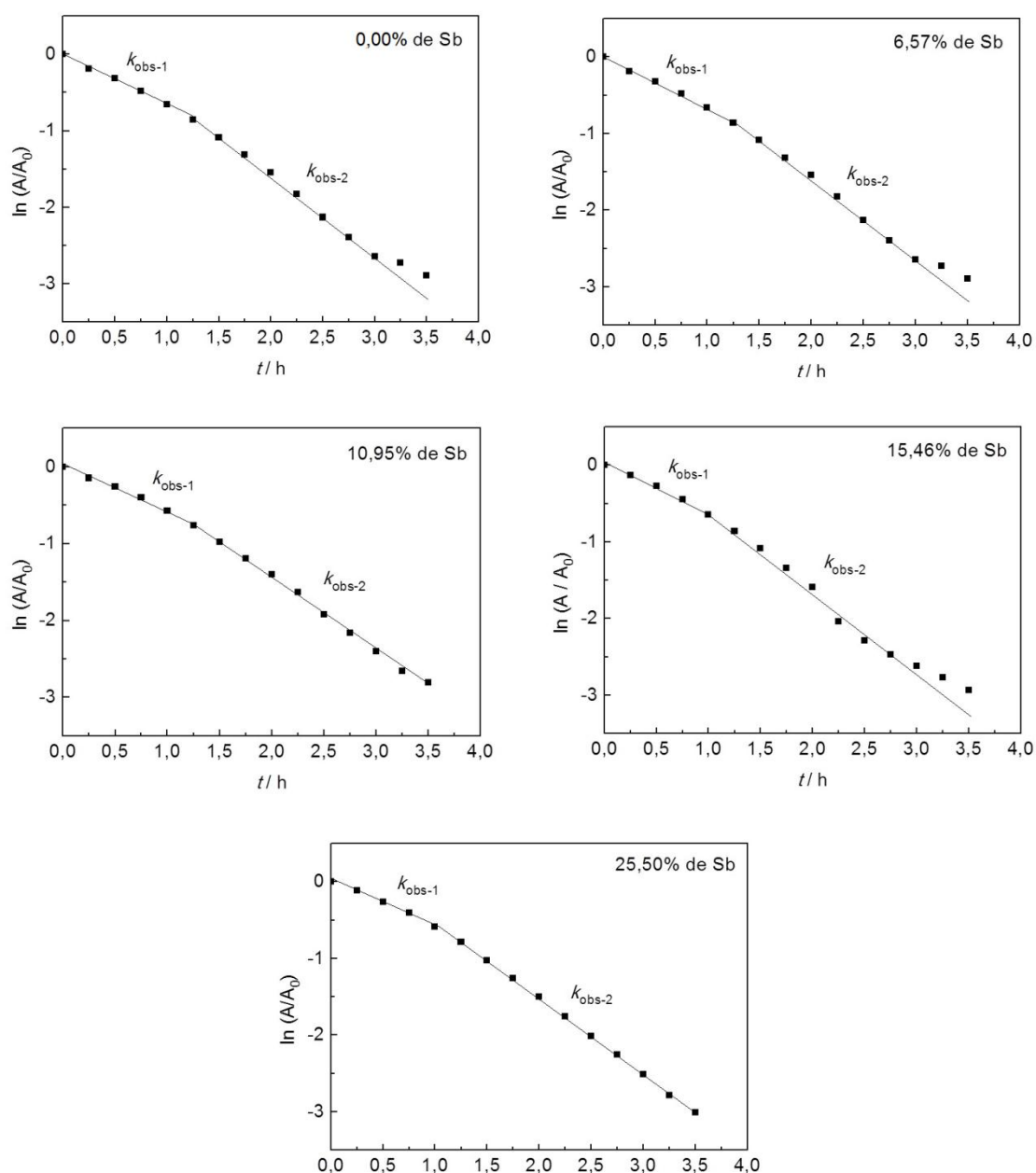


Figura 3. Perfil cinético de pseudo-primeira ordem referente ao processo de descoloração do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F4-G.  $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $V_T = 90,0 \text{ cm}^3$ );  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 600 \text{ nm}$ .

Vista as excelentes linearidades das curvas cinéticas apresentadas na Figura 3, verifica-se que o processo de descoloração é controlado pelo transporte de massa como previsto pela equação (14).

A ocorrência de mais de uma inclinação no perfil cinético de pseudo-primeira ordem indica que a oxidação dos grupos azo (cromóforos) é complexa, pois além de depender do tempo de eletrólise, depende da natureza dos subprodutos do processo de descoloração, indicando que a constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ) é caracterizada por variações em  $D$  decorrentes da fragmentação molecular e em  $\langle \delta \rangle$  oriundas da turbulência induzida pela RDO.

As deduções teóricas apresentadas pela literatura (PLETCHER; WALSH, 1990; SCOOT, 1995; WENDT; KREYSA, 1999) para um processo eletrodo limitado pelo transporte de massa consideram que a superfície do eletrodo é perfeitamente plana e que não há turbulências provocadas pelo desprendimento de gases, ou seja,  $\delta$  neste caso é fixo. Contudo, as curvas cinéticas obtidas para a descoloração das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G apresentadas na Figura 3 revelam que processo eletroquímico é limitado pelo transporte de massa mesmo não contemplando os critérios idealizados subtendidos na literatura (PLETCHER; WALSH, 1990; SCOOT, 1995; WENDT; KREYSA, 1999).

Os valores de  $k_{ap}$ ,  $k_{TM}$  e percentual de descoloração (P.D.) para o processo de remoção da cor das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G em função da composição são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1. Valores  $k_{ap}$ ,  $k_L$  e P.D. para o processo de descoloração em função da composição do eletrodo após 210 min de eletrólise sob aplicação de 30 mA cm<sup>-2</sup>.**

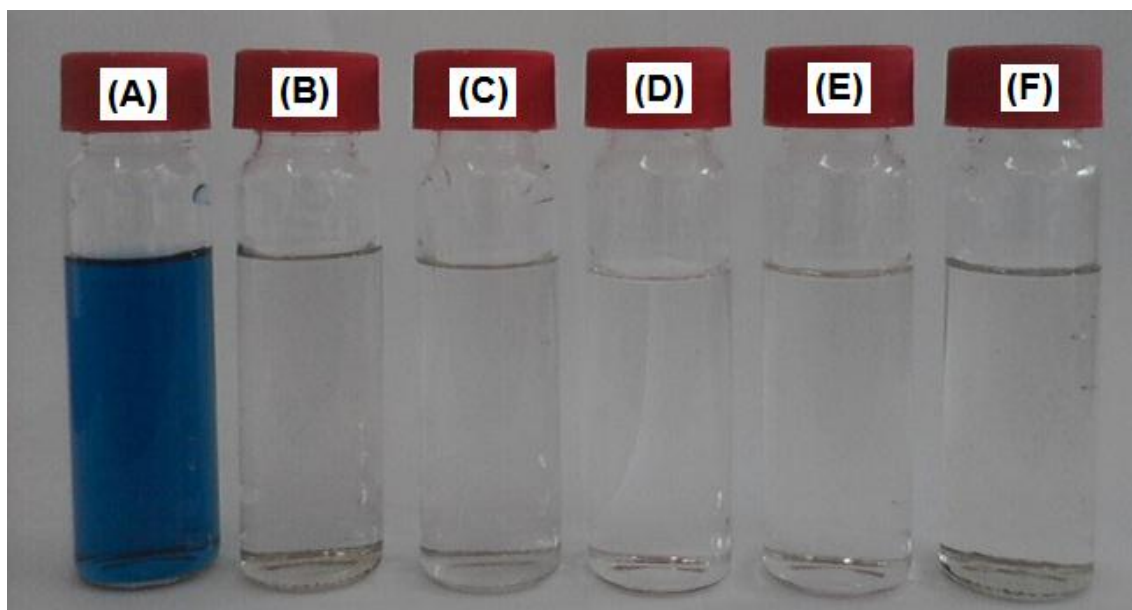
% de Sb	$k_{ap-1} / h^{-1}$	$k_{ap-2} / h^{-1}$	$K_{TM-1} / 10^{-5} m s^{-1}$	$K_{TM-2} / 10^{-5} m s^{-1}$	P.D. (%)
0,00	0,632	0,851	4,25	5,72	91
6,57	0,671	1,037	4,50	6,97	94
10,95	0,588	0,985	3,94	6,61	95
15,46	0,600	0,940	4,03	6,33	94
25,50	0,640	1,098	4,31	7,39	95

A Tabela 1 mostra que em todos os casos a constantes cinética aparente do processo de descoloração aumenta com o tempo de eletrólise ( $k_{ap-2} > k_{ap-1}$ ) revelando que este aumento é independente da presença e da concentração de Sb no filme de SnO<sub>2</sub>. Isto era de se esperar visto que o processo de descoloração é controlado pelo transporte de massa e não pela cinética de reação que depende da natureza do material eletrodo.

Visto que são grandezas diretamente proporcionais, a variação de  $k_{ap}$  durante a eletrólise das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G é acompanhada pela variação de  $k_{TM}$ , (ver equação (12)). Esta variação em  $k_{TM}$  pode ser atribuída ao aumento do coeficiente difusional ( $D$ ) dos subprodutos de descoloração ( $k_{TM} = D/\delta$ ), ou seja, a medida em que ocorre a eletrólise das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho as moléculas do corante têxtil são gradualmente fragmentadas através do processo oxidativo radicalar que ocorre no interior do MEA. Assim, esse contínuo processo de fragmentação resulta em subprodutos cada vez menores ocasionando no aumento de  $D$ ; que por sua vez reflete na taxa de reposição do composto a ser oxidado nos sítios ativos situados no interior do MEA.

O processo de descoloração das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G utilizando os anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> sob aplicação de 30 mA cm<sup>-2</sup> resultou num percentual médio de descoloração de 94% após 210 min e eletrólise.

Na Figura 4 é possível visualizar a cor das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G antes e após o processo de combustão eletroquímica com os anodos de SnO<sub>2</sub>.



**Figura 4.** Coloração das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G. (A) Solução original contendo 30 mg dm<sup>-3</sup> de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G. Soluções após 210 min de eletrólise com o anodo de SnO<sub>2</sub> contendo: (B) 0,00%; (C) 6,57%; (D) 10,95%; (E) 15,46% e (F) 25,50% de Sb.

Apesar de haver algumas diferenças no percentual de descoloração das soluções contendo o corante têxtil como mostrado na Tabela 1, a Figura 4 mostra que visualmente a coloração final das soluções em todos os casos é praticamente a mesma.

### 3.4 Simulação do Percentual de Descoloração para o Processo de Pseudo-Primeira Ordem

O percentual de descoloração simulado (P.D.S.) para um processo de pseudo-primeira ordem (ver equação (14)) pode ser simulado em função do tempo de reação utilizando os valores experimentais de  $k_{ap}$  de acordo com a seguinte relação:

$$P.D.S.(%) = [1 - \exp(-k_{ap}t)] \cdot 100 \quad (16)$$

A Figura 5 mostra a influência da composição do eletrodo no P.D.S. das soluções de Cibacron Marinho<sup>®</sup> F-4G utilizando a equação (16).

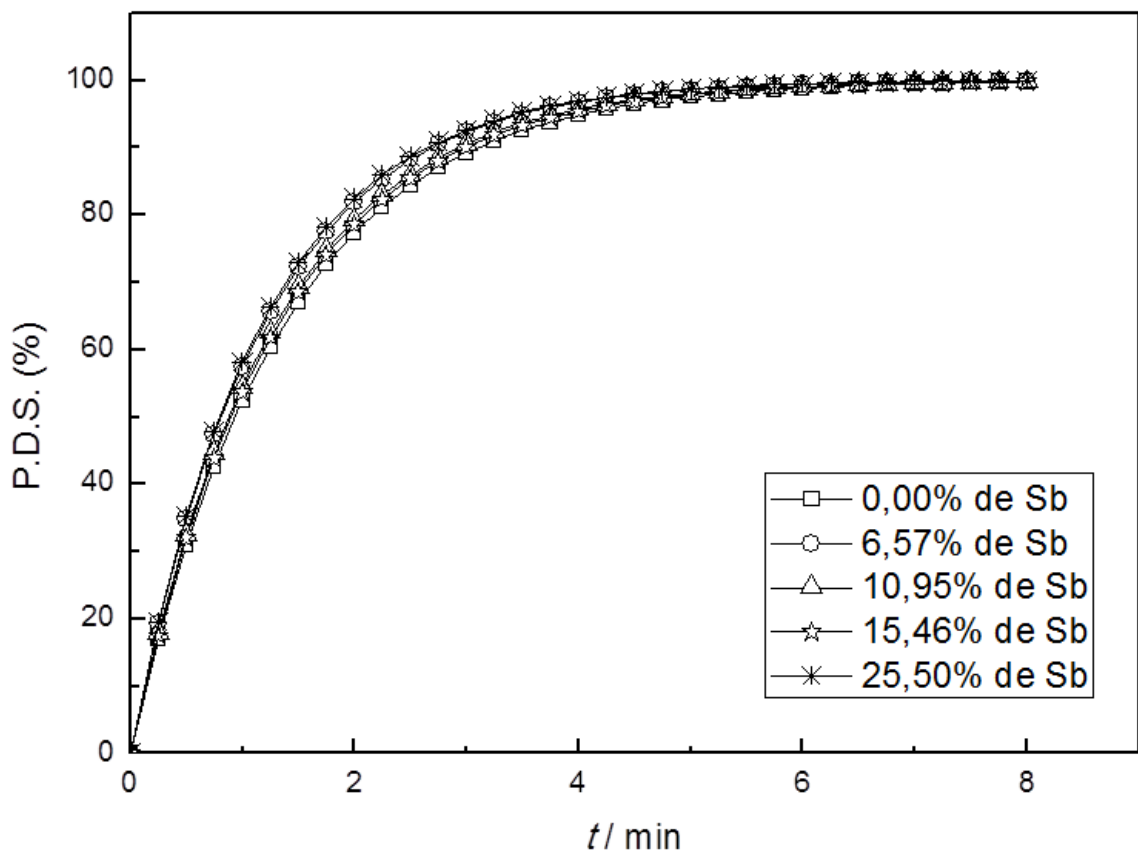


Figura 5. Influência da composição do eletrodo no P.D. das soluções de Cibacron Marinho<sup>®</sup> F-4G em função do tempo de eletrólise.  $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $V_T = 90,0 \text{ cm}^3$ );  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 25 \text{ °C}$

A análise dos dados apresentado na Figura 5 revela que apenas após um intervalo de 6 h de eletrólise que ocorre 100% da remoção da cor das soluções de corante têxtil.

As curvas simuladas de P.D.S. corroboram com o fato de que a concentração de dopante no filme de SnO<sub>2</sub> praticamente não exerce influencia na descoloração das soluções de Cibacron® Marinho F-4G, ou seja, o processo de descoloração é limitado pelo transporte de massa do composto parental até os sítios ativos e não pela cinética da reação responsável pela descoloração.

Na simulação das curvas P.D.S. baseadas na equação (16) e apresentadas na Figura 5 foi utilizado o valor médio experimental das constantes cinéticas aparentes ( $\overline{k_{ap}}$ ) do processo de descoloração apresentadas na Tabela 1.

### 3.5 Análise do Consumo Energético para a Descoloração Baseado na Energia Elétrica por Ordem

De acordo com o Relatório Técnico apresentado pela IUPAC em 2001 (BOLTON, 2001), as figuras de mérito para o desenvolvimento técnico e aplicação de tecnologias de oxidação avançada são recomendadas com base no consumo de energia elétrica em dois regimes cinéticos: ordens zero e primeira.

Embora a remoção de poluentes orgânicos através de processos de oxidação avançados possa ser complexa, a cinética total ou a taxa de remoção de um contaminante específico pode muitas vezes ser descrita fenomenologicamente por expressões cinéticas simples que apresentam ordem zero ou primeira em relação ao contaminante orgânico.

Para o caso especial em que a remoção de poluentes segue um modelo de pseudo-primeira ordem a quantidade de energia elétrica necessária para provocar uma redução de uma ordem de magnitude na concentração do poluente é independente da concentração inicial. Portanto, a figura de mérito definida como energia eléctrica por ordem ( $E_{EO}$ ), expressa em W h m<sup>-3</sup> ordem<sup>-1</sup>, pode ser calculada para o caso de um processo de primeira ordem global efetuado numa operação de batelada através usando a seguinte relação (BOLTON, 2001):

$$E_{EO} = \frac{Pt}{V \log(C_i/C_f)}, \quad (17)$$

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

Considerando-se a expressão cinética de pseudo-primeira ordem (ver equação (14)), a  $E_{EO}$  pode ser calculada mediante uso da seguinte expressão:

$$E_{EO} = \frac{2.302P}{k_{ap} \cdot V}, \quad (18)$$

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

A Tabela 2 apresenta os valores de  $E_{EO}$  obtidos para os eletrodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> após 210 min de eletrólise tendo como referência uma concentração inicial do corante de 30  $\text{mg dm}^{-3}$  e um volume de 90,0  $\text{cm}^3$  ( $9,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ ) de solução tratada.

**Tabela 2. Valores de  $E_{EO}$  para o processo de degradação do Cibacron<sup>(R)</sup> Marinho F-4G em função da composição do eletrodo**

% de Sb	$E_{EO} / \text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$
0,00	4,07
6,57	3,87
10,95	4,09
15,46	4,55
25,50	3,55

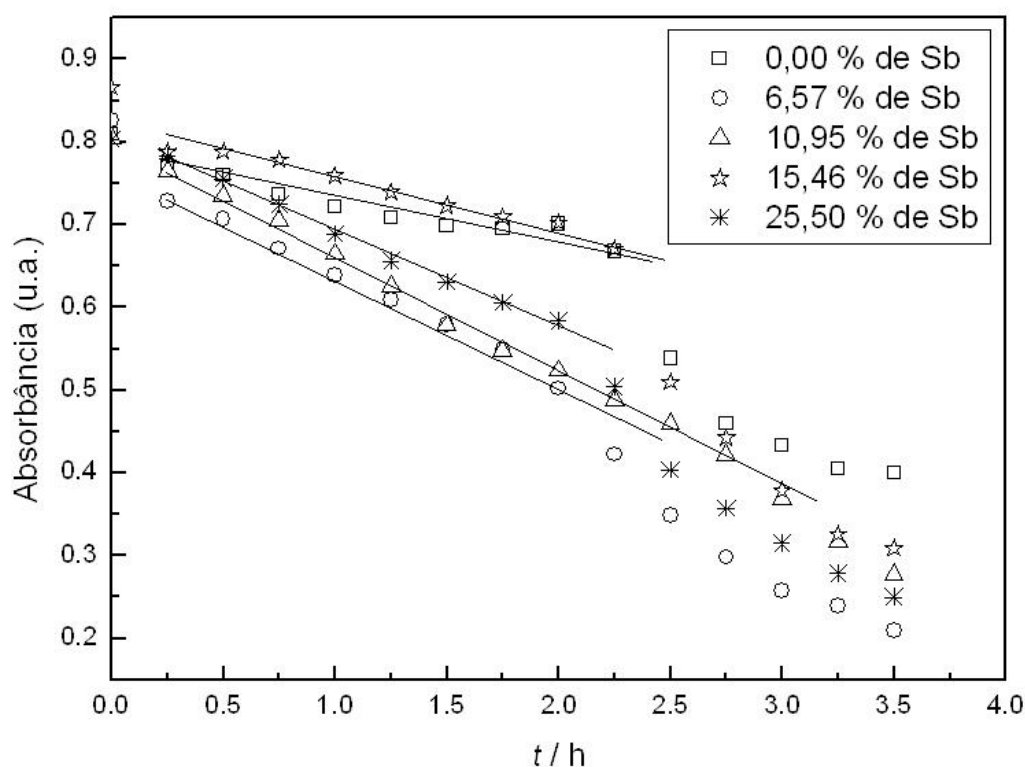
De acordo com os dados apresentados pela Tabela 3 o consumo de energia elétrica por ordem para o processo de combustão eletroquímica do Cibacron<sup>(R)</sup> Marinho F-4G é praticamente independente da composição do eletrodo, onde os valores de  $E_{EO}$  para o presente caso, apresentaram-se no intervalo de 3,55 – 4,55  $\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ . Para o cálculo de  $E_{EO}$  para cada composição do eletrodo foram utilizados os valores médios de  $k_{ap}$  da Tabela 1 e de  $P$  da Figura 7.

Verifica-se na literatura (DANESHVAR et al., 2005; BEHNAJADY, 2009) que a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes empregando-se o processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode variar no intervalo de 0,4-350  $\text{kW h m}^{-3} \text{ ordem}^{-1}$ . Portanto, a análise comparativa com o presente estudo envolvendo o processo da combustão eletroquímica revela que a presente tecnologia é bastante atrativa tendo como diretriz os custos associados à energia elétrica requerida no processo. Adicionalmente a isso, vale a pena ressaltar que o

sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> faz uso de um reagente químico adicional (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), enquanto o único reagente do sistema eletroquímico é o elétron e a água destilada, se for o caso.

### 3.6 Avaliação da Taxa de Degradação do Corante Baseando-se no Estudo Espectrofotométrico na Região do UV

A Figura 6 mostra as curvas representativas da cinética de degradação das moléculas de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G em função da composição do eletrodo.



**Figura 6.** Perfil cinético do processo de degradação do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F4-G em função da concentração de Sb nos filme de SnO<sub>2</sub>.  $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$  ( $V_T = 90,0 \text{ cm}^3$ );  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\lambda = 277 \text{ nm}$ .

O decaimento da absorbância na região do UV (277 nm) como mostrado na Figura 6 revela que a eletrólise das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G utilizando os anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> não resulta somente na remoção da cor destas soluções, mas também numa acentuada degradação das moléculas do corante têxtil.



O perfil linear das curvas cinéticas apresentadas pela Figura 6 revela que o processo de degradação das moléculas do corante têxtil segue o modelo de ordem zero até um tempo de reação de ~ 2,0 h. Portanto, diferentemente do processo de descoloração que é controlado pelo transporte de massa, o processo de degradação das moléculas de Cibacron® Marinho F-4G é controlado pela cinética de reação.

Uma melhor análise comparativa do desempenho dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> frente ao processo de degradação das moléculas de Cibacron® Marinho F-4G pode ser realizada através da Tabela 3, onde os valores da constante cinética aparente do processo de degradação e o percentual de degradação em função da composição do eletrodo após 210 min de eletrólise sob aplicação de 30 mA cm<sup>-2</sup> são apresentados.

**Tabela 3. Valores da constante cinética aparente do processo de degradação e do percentual de degradação em função da composição do eletrodo.**

% de Sb	$k_{ap}/ h^{-1}$	Percentual de Degradação (%)
0,00	0,046	51
6,57	0,127	75
10,95	0,140	66
15,46	0,065	64
25,50	0,117	69

A análise dos dados apresentados na Tabela 3 revela que a presença, bem como a concentração do dopante no filme de SnO<sub>2</sub> exerceu forte influencia no grau de degradação das moléculas do corante têxtil.

De acordo com os resultados das curvas de polarização apresentadas no Capítulo IV, era de se esperar que o aumento do grau de dopagem do filme de SnO<sub>2</sub> elevaria a eficiência de corrente do processo de combustão eletroquímica de poluentes orgânicos visto que o aumento da concentração de Sb no filme de SnO<sub>2</sub> elevou o sobrepotencial para a RDO. Contudo, os dados da Tabela 3 revelam que o processo de degradação das moléculas do corante têxtil não seguiu essa tendência.

Do ponto de vista teórico a eficiência de corrente para o processo de combustão eletroquímica é afetada pelas propriedades intrínsecas do material eletródico, como por exemplo, sobrepotencial para a RDO e propriedades adsortivas do radical hidroxila na superfície do eletrodo (MARSELLI et al., 2003; CHEN et al., 2005). Assim, o comportamento não esperado do processo de degradação das moléculas do composto parental

revela que a influência das propriedades adsorptivas do material eletrodico é que foi majoritária. Segundo Chen et al. (2005) isto pode está relacionado com a menor concentração de radicais  $\text{OH}^\bullet$  na superfície disponível para reação em virtude da adsorção específica desta espécie radicalar variar com a composição do eletrodo.

De acordo com a equação (1.a) do mecanismo da reação de degradação eletroquímica/RDO a espécie responsável pela remoção da cor das soluções do corante têxtil é o radical  $\text{OH}^\bullet$  que encontra-se adsorvido na superfície do anodo. Assim, o grau de intensidade da adsorção do  $\text{OH}^\bullet$  na superfície do eletrodo irá predizer o quando este radical estará disponível para reagir com a molécula alvo, ou seja, quanto mais fortemente o radical  $\text{OH}^\bullet$  estiver adsorvido na superfície do eletrodo menos disponível ele estará para promover a reação de combustão eletroquímica desejada (equação (1.d)) e, conseqüentemente, mais a RDO (equação (1.c)) será favorecida (CHEN et al., 2005).

Portanto, para uma dada cobertura  $\theta$  para os radicais  $\text{OH}^\bullet$ ; tem-se que a redução na energia de adsorção da interação  $\equiv\text{S}---\text{OH}^\bullet$  (sítio ativo) propicia um aumento na velocidade da reação do  $\text{OH}^\bullet$  com o composto orgânico. Assim, energias de adsorção muito baixas tendem a ocasionar numa redução mais acentuada da concentração do corante na camada difusional para um dado valor da corrente total aplicada.

Nos ensaios de degradação eletroquímica do Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G, o anodo de  $\text{SnO}_2$  contendo 6,57% de Sb foi o que apresentou o melhor desempenho, sendo que este resultado pode estar correlacionado com o fato de que neste grau de dopagem do filme de  $\text{SnO}_2$  é obtido a menor energia de adsorção do  $\text{OH}^\bullet$  na superfície eletrodica.

A Tabela 4 apresenta os valores de condutividade das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G após o processo de combustão eletroquímica, sendo que a condutância da solução original foi de  $16,0 \mu\text{S m}^{-1}$ .

**Tabela 4. Valores de condutividade das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G após 210 min de eletrólise.**

% de Sb	$\delta / \mu\text{S m}^{-1}$
0,00	15,3
6,57	22,4
10,95	23,9
15,46	16,1
25,50	15,0

$\delta(\text{H}_2\text{O}) = 6 \mu\text{S}$  (antes da adição de corante)

Os dados apresentados pela Tabela 4 comprovam que o reator eletroquímico opera eficientemente em baixos valores de condutividade do efluente, não necessitando, portanto, da adição de eletrólito líquido à fase fluida, visto que a condutividade das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G antes e após o processo de combustão eletroquímica é muito baixa.

O fato do presente reator eletroquímico operar em baixos valores de condutividade da fase fluida significa que as zonas reacionais se restringem apenas a tríplice fronteira Sb-SnO<sub>2</sub>/EPS/H<sub>2</sub>O e não as regiões mais externas do anodo como ocorre nos casos em que a condutividade iônica do meio é elevada (eletrólito líquidos).

Um estudo de degradação eletroquímica de Benzoquinona utilizando anodos de óxidos mistos contendo SnO<sub>2</sub> inseridos em reator do tipo EPS na ausência de eletrólitos líquidos foi realizado por Houk et al. (1998). Os autores do trabalho enfatizaram que este tipo de sistema permite que os subprodutos de degradação sejam analisados por espectrometria de massa. No entanto, o tempo de eletrólise (sob aplicação de 200 mA cm<sup>-2</sup> de densidade de corrente aparente) necessário para diminuir em 98% a concentração de Benzoquinona foi extremamente longo ( $t > 3840$  min). Contudo, esse baixo desempenho se deve a configuração inapropriada do anodo que consistiu de um fio revestido de óxido e enrolado em espiral sob o EPS.

Num estudo de degradação eletroquímica do corante Laranja II utilizando anodo de Sb-SnO<sub>2</sub> imerso em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Chen et al. (2009) não obteve uma remoção total da cor mesmo após 600 min de eletrólise sob aplicação de 10 mA cm<sup>-2</sup>.

É oportuno mencionar que alguns autores (STUCKI et al., 1991; GRIMM et al., 2000) obtiveram melhores resultados com anodos de Sb-SnO<sub>2</sub> do que com anodos de PbO<sub>2</sub> na degradação de compostos orgânicos utilizando moderadas densidades de corrente (20 – 30 mA cm<sup>-2</sup>).

Muitos outros estudos de combustão eletroquímica de poluentes orgânicos envolvendo o SnO<sub>2</sub> podem ser encontrados na literatura (CHEN et al., 2005; CIRÍACO et al., 2011; POLCARO et al., 2000; ZANTA et al., 2003; PARSA; ABBASI, 2012; WATTS et al., 2008; DEL RÍO et al., 2010; LIU et al., 2012). Contudo não foi encontrado nenhum trabalho realizado nas mesmas condições da presente Dissertação para que uma comparação mais detalhada fosse realizada.

### 3.7 Avaliação da Durabilidade dos Anodos Durante o Processo da Degradação do Corante Têxtil

A Figura 7 mostra a evolução do potencial da célula durante a eletrólise de soluções contendo Cibacron® Marinho F-4G em função da composição do eletrodo. A dependência do potencial da célula,  $E$ , com o tempo de eletrólise foi utilizado para verificar a estabilidade do anodo quando aplicado na eletrólise de soluções contendo o corante têxtil.

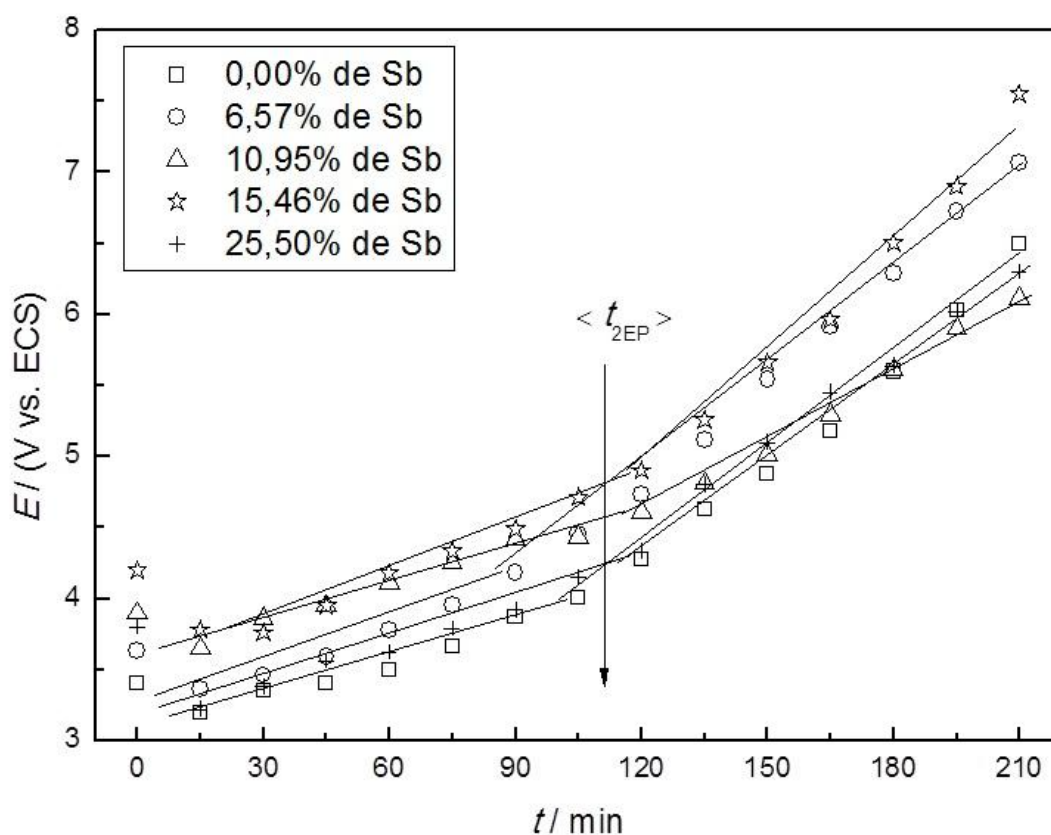


Figura 7. Dependência do potencial do eletrodo com o tempo de eletrólise das soluções contendo Cibacron® Marinho F-4G em função da composição do eletrodo.  $j_{ap} = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

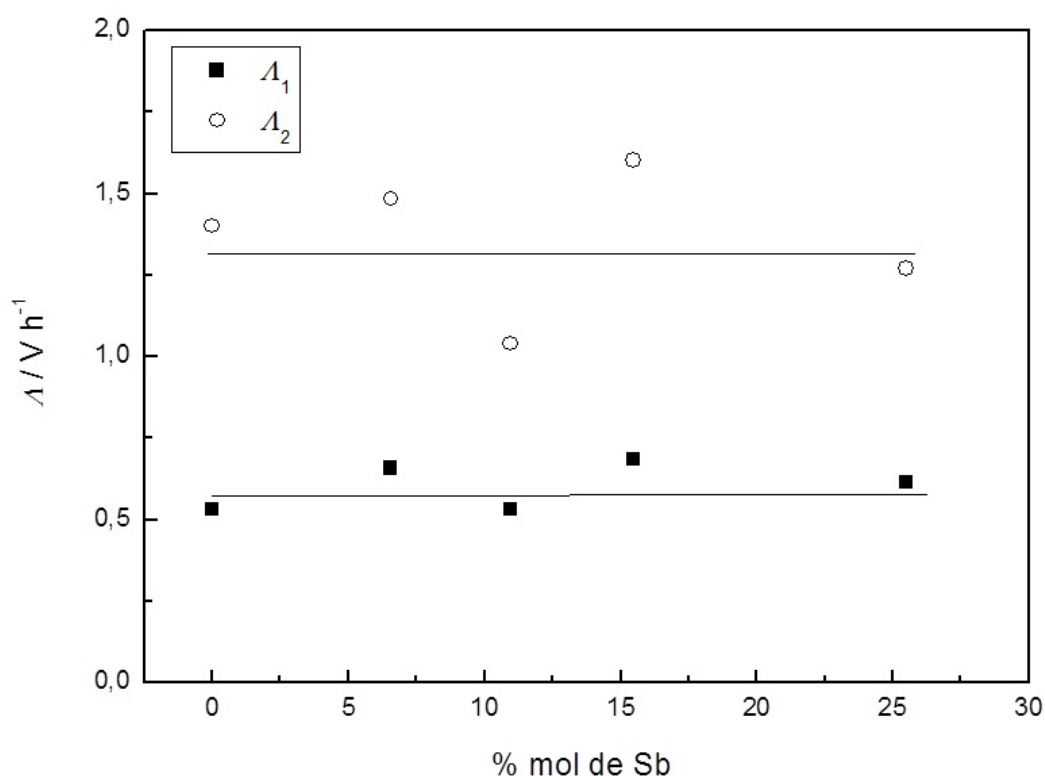
De acordo com a Figura 7 a evolução do potencial do eletrodo com o tempo de eletrólise das soluções de Cibacron® Marinho F-4G é descrito por dois seguimentos lineares que indicam a existência de dois estágios de desativação dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub> caracterizados pela ocorrência de diferentes mecanismos com o decorrer da eletrólise. Verifica-se também que, em média, após 111 min de eletrólise ( $t_{2EP}$ ) é que os anodos de SnO<sub>2</sub>

entram no segundo estágio de desativação onde o grau de aumento do potencial com o tempo de eletrólise é maior.

Verifica-se pela Figura 7 que os anodos de  $\text{SnO}_2$  contendo 0,00%; 6,57% e 10,95% de Sb apresentaram melhor desempenho de estabilidade aqui do que no Capítulo IV, enquanto os anodos de  $\text{SnO}_2$  contendo 15,46% e 25,50% de Sb apresentaram piores resultados.

Para que a variação do potencial com o tempo de eletrólise seja melhor compreendido Da Silva et al. (2004) propôs um método de investigação mediante o conceito de “Grau de Instabilidade do Eletrodo –  $A$ ” que já foi mencionado no capítulo anterior.

A relação entre o grau de instabilidade do eletrodo ( $A$ ) no primeiro e segundo estágio de desativação com a composição real do filme é apresentada na Figura 8.



**Figura 8.** Dependência do grau de instabilidade durante os ensaios de eletrólise das soluções de Cibacron® Marinho F-4G com a composição real dos eletrodos, onde:  $A_1$  e  $A_2$  são os graus de instabilidade do eletrodo no primeiro e segundo estágio, respectivamente.  $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$ ;  $T = 298 \text{ K}$ .

É possível perceber na Figura 8 que o grau de instabilidade apresentado pelos anodos de  $\text{SnO}_2$  é pouco influenciado pela quantidade de Sb na composição do material eletrodico.

Diferentemente dos resultados apresentados no Capítulo IV, a composição do material eletrodico exerceu pouco influência na estabilidade dos anodos de  $\text{SnO}_2$  durante os ensaios de

eletrólise das soluções contendo Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G. Isto se deve ao fato de que aqui uma maior densidade de corrente aparente é aplicada ( $30 \text{ mA cm}^{-2}$ ) indicando que a partir de uma dada corrente aplicada a estabilidade do anodo 316/Sb-SnO<sub>2</sub> torna-se independente da composição do eletrodo.

O fato dos anodos de SnO<sub>2</sub> contendo 0,00%; 6,57% e 10,95% de Sb terem apresentado um melhor desempenho de estabilidade aqui do que no Capítulo IV pode ser explicado pelo fato de que a ocorrência da reação responsável pela desativação dos anodos (variação estequiométrica do filme:  $\text{SnO}_{(2-x)} \rightarrow \text{SnO}_2$ ) são minimizadas pela ocorrência da reação de degradação eletroquímica do composto orgânico que esta presente no meio, ou seja, a cinética da reação do OH<sup>•</sup> com o composto orgânico é mais rápida do que a reação de adição de átomos de oxigênio na estrutura superficial do filme. Portanto, o rápido consumo do OH<sup>•</sup> pelas moléculas do corante têxtil presentes em solução inibe parcialmente a RDO, reduzindo assim a penetração do O<sup>•</sup> na estrutura do óxido.

A baixa estabilidade de anodos de SnO<sub>2</sub> é um fato bem conhecido na literatura (VICENTE et al., 1998; CORREA-LOZANO et al., 1997; CHEN et al., 2005; DEL RIO et al., 2010), sendo que uma discussão mais detalhada sobre este baixo desempenho apresentado pelos eletrodos de SnO<sub>2</sub> dopados com Sb já foi abordado no Capítulo IV deste trabalho.

#### 4 Conclusão

A eletrólise de soluções contendo Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G utilizando anodos de 316/Sb-SnO<sub>2</sub> inseridos em reator do tipo filtro-prensa na condição de “zero-gap” resultou em acentuados processos de descoloração e de degradação.

O processo de descoloração foi caracterizado pelo modelo de pseudo-primeira ordem, ou seja, o processo de remoção da cor é limitado pelo transporte de massa do composto até os sítios eletroquimicamente ativos localizados na superfície porosa do anodo.

Foi verificado através dos dados de absorbância na região do UV (277 nm) que o processo de degradação eletroquímico segue o modelo de ordem zero, ou seja, o processo de oxidação das moléculas do corante têxtil é limitado pela cinética de reação entre os radicais hidroxila e o composto parental.

A análise das curvas de  $E$  vs.  $t$  apontam para o fato de que o processo de desativação dos anodos de SnO<sub>2</sub> durante a eletrólise de soluções contendo o corante têxtil é influenciado

pelas propriedades adsorptivas do radical  $\text{OH}^\bullet$  na superfície anódica sendo que a intensidade dessa adsorção varia com o conteúdo de dopante no filme.

## 5 Referências

ANDRADE, L.; ROCHA-FILHO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.; INIESTA, J.; GARCÍA-GRACIA, V.; MONTIEL, V. Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped  $\text{PbO}_2$  anodes in electrochemical filter-press cells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 252-260, 2008.

BECHTOLD, T.; TURCANU, A.; SCHROTT, W. Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes. **Diamond & Related Materials**, v. 15, p. 1513-1519, 2006.

BEHNAJADY, M.; VAHID, B.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Evaluation of electrical energy per order ( $E_{EO}$ ) with kinetic modeling on the removal of Malachite Green by US/UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process. **Desalination**, v. 249, p. 99-103, 2009.

BILA, D.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v.26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOLTON, J.; BIRCHER, K.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, p. 627-637, 2001.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ARIAS, C.; CABOT, P.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R.; GARRIDO, J. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, p. 399-406, 2005.

CARNEIRO, P.; UMBUZEIRO, G.; OLIVEIRA, D.; ZANONI, M. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal Hazardous Materials**, v. 174, p. 694-699, 2010.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**. v.38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for pollutant oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, p. 185-191, 2005.

CHEN, X.; YAO, P.; WANG, D.; WU, X. Antimony and cerium co-doped tin oxide electrodes for pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, p. 412-415, 2009.

CIRÍACO, L.; SANTOS, D.; PACHECO, M.; LOPES, A. Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, p. 577-587, 2011.

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

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

CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATISTI, A. Service life of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, p. 970-974, 1997.

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

DA SILVA, L.; FERNANDES, K.; FARIA, L.; BOODTS, J. Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru + Ti + Ce)O<sub>2</sub>-system. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 4893-4906, 2004.

DA SILVA, L.; FRANCO, D.; FORTI, J.; JARDIM, W.; BOODTS, J. Characterization of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, p. 523-530, 2006.

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

DANESHVAR, N.; ALEBOYEH, A.; KHATAEE, A. The evaluation of electrical energy per order (E<sub>EO</sub>) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. **Chemosphere**, v. 59, p. 761-767, 2005.



DEL RIO, A.; FERNÁNDEZ, J.; MOLINA, J.; BONASTRE, J. CASES, F. On the behaviour of doped SnO<sub>2</sub> anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7282-7289, 2010.

FLOX, C.; GARRIDO, J.; RODRÍGUEZ, R.; CENTELLAS, F.; CABOT, P.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Degradation of 4.6-dinitro-*o*-cresol from water by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 3685-3692, 2005.

FUKUNAKA, M.; GUIMARÃES, J.; BERTAZZOLI, R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub> anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 236-241, 2008.

GANDINI, D.; MAHÉ, E.; MICHAUD, P.; HAENNI, W.; PERRET, A.; COMNINELLIS, C. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 1345-1350, 2000.

GRIMM, J. M.; BESSARABOV, D.; SIMON, U.; SANDERSON, R. Characterization of doped tin dioxide anodes prepared by a sol-gel technique and their application in an SPE-reactor. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 293-302, 2000.

GUARATINI, C.; ZANONI, V. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p.71-18, 2000.

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

JOHNSON, D.; FENG, J.; HOUK, L. Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 323-330, 2000.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, p. 402-417, 2009.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LIU, Y.; LIU, H.; MA, J.; LI, J. Preparation and electrochemical properties of Ce–Ru–SnO<sub>2</sub> ternary oxide anode and electrochemical oxidation of nitrophenols. **Journal of Hazardous Materials**, v. 213, p.222-229, 2012.

MARSELLI, B.; GARCIA-GOMEZ, J.; MICHAUD, P.; RODRIGO, M.; COMNINELLIS, C. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, p. D79-D83, 2003

MONTAGNER, C.; JARDIM, W. Spatial and Seasonal Variations of pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1452-1462, 2011.

PANIZZA, M.; BARBUCCI, A.; RICOTTI, R.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of methylene blue. **Separation and Purification Technology**, v. 54, p. 382-387, 2007.

PARSA, J.; ABBASI, M. Application of in situ electrochemically generated ozone for degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 42, p. 435-442, 2012.

PLETCHER, D.; WALSH, F. Industrial Electrochemistry, 2<sup>nd</sup> Edition. London: **Chapman and Hall**, 1990.

POLCARO, A.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 389-394, 2000.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

SCOOT, K. Electrochemical Processes for Clean Technology. 1<sup>st</sup> Edition. Cambridge: **The Royal Society of Chemistry**, 1995.

STUCKI, S. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p.99-104, 1991.

STUCKI, S.; THEIS, G.; KOTZ, R.; DEVANTAY, H.; CHRISTEN, H. In Situ Production of Ozone in Water Using a Membrane Electrolyzer. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 132, p. 367-371, 1985.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, H. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. New York: **McGraw-Hill**, 2002.

VICENT, F.; MORALLÓN, E.; QUIJADA, C.; VÁSQUEZ, J.; ALDAZ, A. Characterization and stability of doped SnO<sub>2</sub> anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, p. 607-621, 1998.

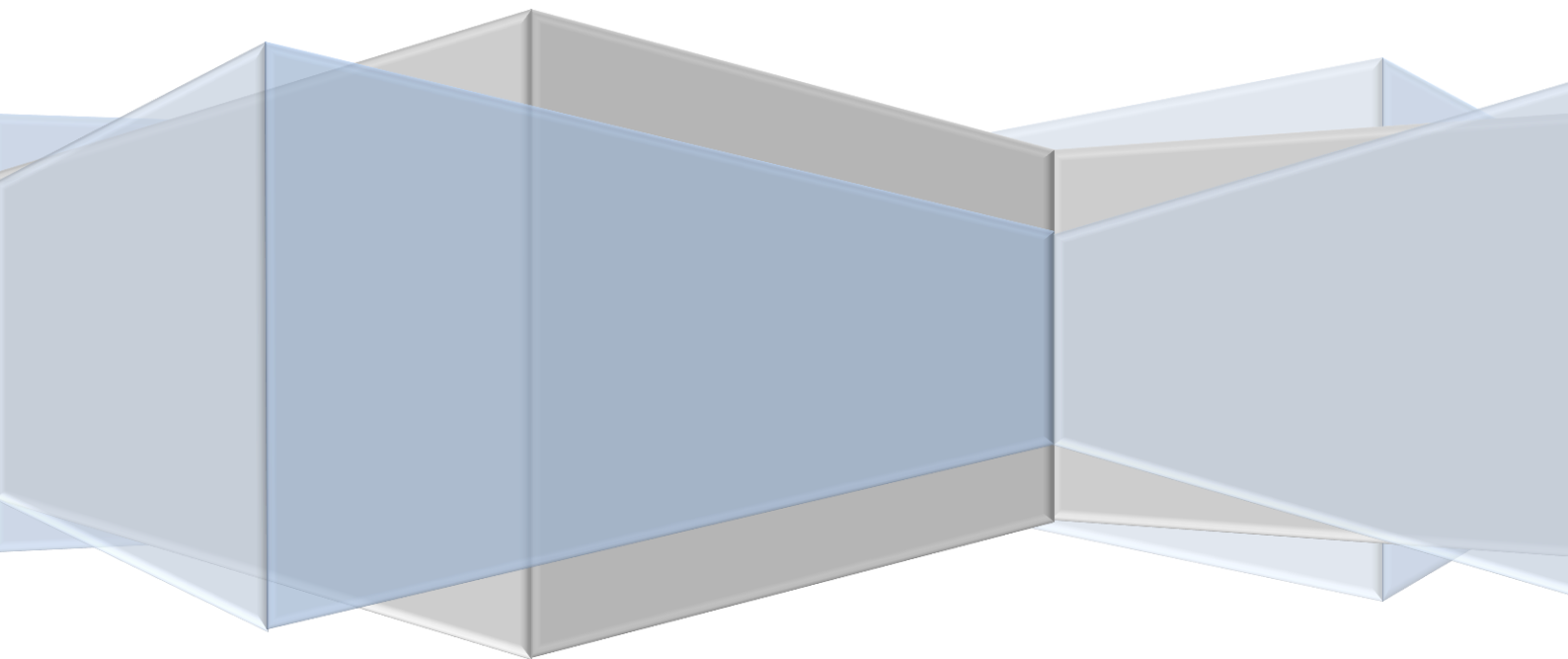
WALSH, F. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1819-1837, 2001.

WATTS, R.; WYETH, M.; FINN, D.; TELL, A. Optimization of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anode preparation for electrochemical oxidation of organic contaminants in water and wastewater. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 31-37, 2008.

WENDT, H.; KREYSA, G. Electrochemical Engineering. 1<sup>nd</sup> Edition. Berlin: **Springer Berlin Heidelberg**, 1999.

ZANTA, C.; MICHAUD, P.; COMNINELLIS, C.; ANDRADE, A.; BOODTS, J. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based anodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1211-1215, 2003.

# **CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES FINAIS**



## CAPÍTULO VI: CONCLUSÕES FINAIS

Foi possível a confecção de anodos permeáveis a fluidos (APF) constituídos de filmes finos de Sb-SnO<sub>2</sub> (3 µm) suportados em micro tela de aço ASTM 316 destinados a aplicação em reator eletroquímico do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS).

Verificou-se que o aumento da concentração de Sb nos filmes de SnO<sub>2</sub> provocou a diminuição do tamanho médio dos cristalitos que por sua vez acarretou no aumento da área eletroquimicamente ativa dos anodos 316/Sb-SnO<sub>2</sub>, ou seja, o aumento da concentração do elemento dopante resultou na obtenção de um maior número de sítios ativos (zonas reacionais) na interface anodo/EPS.

Os estudos cinéticos da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) revelaram que na medida em que se aumenta a concentração de dopante ocorre um aumento no sobrepotencial de decomposição da RDO. Contudo, foi verificado nos ensaios de degradação eletroquímica do corante têxtil Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G que este parâmetro não influenciou nas cinéticas de descoloração e de degradação do composto parental.

Os estudos de durabilidade do eletrodo revelaram que o aumento da concentração de Sb nos filmes de SnO<sub>2</sub> provocou o aumento do tempo de vida útil dos anodos, sendo que o anodo contendo 15,46% de Sb foi o que apresentou o melhor desempenho. Contudo, foi verificado que todos os eletrodos Sb-SnO<sub>2</sub> são instáveis devido ao fenômeno da passivação, revelando que seu uso em célula do tipo EPS não resulta no aumento do tempo de vida útil (durabilidade) quando moderadas densidades de corrente aparente são aplicadas (20 – 30 mA cm<sup>-2</sup>).

Apesar do anodo de SnO<sub>2</sub> contendo 6,57% ter apresentado o melhor desempenho para a remoção da absorbância na região do UV das soluções de Cibacron<sup>®</sup> Marinho F-4G (maior percentual de degradação), o tempo de vida útil significativamente maior apresentado pelo anodo contendo 15,46% de Sb o configura como o eletrodo com melhor desempenho global para a degradação do corante.