UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE ELETRODOS A BASE DE
DIÓXIDO DE ESTANHO E SUA APLICAÇÃO NA OXIDAÇÃO DO
CIANETO.**

CECÍLIO SADAÓ FUGIVARA

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo.

São Paulo

1997

“Comportamento Eletroquímico de Eletrodos a Base de Dióxido de Estanho e Sua Aplicação na Oxidação do Cianeto”.

CECÍLIO SADAÓ FUGIVARA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Físico-Química

Aprovado por:

Prof. Dr. PAULO TENG AN SUMODJO
IQ - USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. IVANO GEBHARD ROLF GUTZ
IQ - USP

Prof. Dr. LUIZ OTAVIO DE SOUZA BULHÕES
UFSCar

Prof. Dr. ARTHUR JESUS MOTHEO
IQSCar - USP

Prof. Dr. JOSE ARANA VARELA
IQ - UNESP - Araraquara

SÃO PAULO
22 DE AGOSTO DE 1997

Aos meus pais Thometaro e Minako
Gostaria de agradecer as palavras de
incentivo e pedir desculpas, pelos
momentos em que não pude estar com
vocês.

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo Teng An Sumodjo pela orientação, discussões e críticas para o desenvolvimento desse trabalho e também pela amizade.

Ao Prof. Assis Vicente Benedetti pela contribuição nas discussões, incentivo e sugestões e pela amizade durante todos esses anos de convívio.

Ao Prof. Carlos O. Paiva-Santos pelo auxílio na interpretação e discussões dos dados de difratometria de raios-X.

Aos Prof. Celso V. Santilli e Sandra H. Pulcinelli pelas sugestões e discussões no tratamento dos dados dos compactos sinterizados..

A Maria H. Bello Dametto e Susana Modiano pelo auxílio prestado na preparação dos eletrodos de óxido de estanho e no auxílio técnico dos experimentos eletroquímicos.

Ao Sebastião S. Dametto e Ione A. P. Mello pelo auxílio técnico prestado na microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X.

A Marcia, Gilmar, Humberto, Maria do Rosário e Zeki pelo convívio e pela troca de experiências no laboratório de Eletroquímica.

Aos funcionários da secretaria do Departamento de Físico-Química e Vidraria, Marisa, Eva e Paulo do Instituto de Química-UNESP.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

RESUMO

Os eletrodos a base de SnO_2 apresentam um elevado sobrepotencial para a reação de geração do oxigênio, boa resistência à corrosão e têm um custo relativamente baixo. Devido a essas características, os mesmos têm uma aplicação potencial como anodos para a destruição eletroquímica de poluentes orgânicos. Entretanto, o tempo de vida útil desses eletrodos é bastante limitada, devido a fenômenos de corrosão da camada que ocorrem durante a polarização anódica. Portanto, o conhecimento das características físico-químicas de tais eletrodos é fundamental para o desenvolvimento de anodos a base de SnO_2 com maior estabilidade eletroquímica. Este trabalho tratou do estudo eletroquímico dos eletrodos a base de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, depositados termicamente sobre titânio, em meio de H_2SO_4 0,5 M. Tratou também, do estudo da eletro-oxidação do íon cianeto empregando esses eletrodos de filmes suportados.

As características eletroquímicas e físicas do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ contendo ou não RuO_2 foram estudadas através de voltametria cíclica (VC), tempo de vida útil e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e análise da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia por raios-X (EDX) e difratometria de raios-X.

Os voltamogramas cíclicos obtidas com os eletrodos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2(x)$, onde $x = 30, 5, 1$ e $0,4\%$ mostraram que o potencial de oxidação da água, diminui bastante com o aumento de RuO_2 no eletrodo. Os ensaios de tempo de vida, aplicando uma corrente de 10 mA cm^{-2} no eletrodo, mostraram que no SnO_2 , o potencial inicial é de 3 V e depois de 1 hora aumenta rapidamente para 5 V. No eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2(1\%)$, o potencial também começa em 3 V, mas a vida útil termina após 20 horas, enquanto que no $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2(30\%)$, mesmo depois deste período, o potencial ainda permanece em 1,3 V.

Nos voltamogramas cíclicos do eletrodo de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2(1\%)$, observa-se na primeira varredura, uma grande corrente anódica que se torna muito pequena na segunda varredura. A corrente da primeira varredura é maior no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e pode estar associada à oxidação do Ti do substrato.

Os diagramas de impedância dos eletrodos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2(1\%)$ obtidos nos potenciais de repouso e na oxidação da água, podem ser ajustados pelo mesmo circuito equivalente, cujos elementos podem ser atribuídos ao efeito da transferência de carga superficial e a um processo de difusão na camada do filme de óxido. Os resultados mostram que no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2(1\%)$ as resistências do filme de óxido e de transferência de carga são menores que no SnO_2 .

As micrografias da superfície do $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, mostraram que é rugosa e consiste de aglomerados de pequenas partículas, enquanto que no $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2(1\%)$ é mais compacta. A análise quantitativa por difratometria de raios-X mostrou que no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, existe um óxido com composição $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ entre a superfície do titânio e o SnO_2 . Com a adição de $\text{RuO}_2(1\%)$, a quantidade deste óxido misto diminui de $12,9\%$ para $5,2\%$.

ABSTRACT

Tin dioxide based electrodes have a high overpotential for the OER and are relatively cheap. Due to these characteristics, they have a potential application in waste water treatment as anodes for electrochemical destruction of organics and inorganics. However, the service life of such electrodes are relatively short due to corrosion of the oxide layer during electrolysis. Thus, the knowledge of the physical and electrochemical characteristics of the material is highly desirable for future development of SnO_2 -based anodes with a better electrochemical performance. This work reports on the electrochemical studies of SnO_2 - SbO_x layers thermally deposited on Ti, in 0.5 M H_2SO_4 . This work also reports on the cyanide ion electrooxidation using those oxide anodes.

The electrochemical behavior and physical characteristics of SnO_2 - SbO_x based electrodes, with and without the addition of RuO_2 , were studied by means of cyclic voltammetry, service life measurements, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, EDX and X-rays diffraction.

The resulting cyclic voltammograms obtained using SnO_2 - SbO_x and SnO_2 - SbO_x - $\text{RuO}_2(x)$, $x = 30, 5, 1$ and 0.4% showed that the OER overpotential decreased with the addition of RuO_2 . Service life studies, evaluated by the application of a constant current of 10 mA cm^{-2} to the electrodes revealed that the potential of a SnO_2 electrode after 1 hour departed from its initial value, 3 V, reaching a value of 5 V elapsed 7 hours. Using a SnO_2 - RuO_2 (1%) electrode, the potential remained constant at 3.0 V for 10 hours and increased slowly afterwards. However, addition of 30% RuO_2 to the oxide film resulted in a decrease in the electrode potential to 1.3 V, which remained constant for at least 8 hours.

Repetitive triangular potential voltammetry applied to the SnO_2 electrode revealed that during the first potential scan appeared an anodic current, which is higher than the corresponding for the SnO_2 - RuO_2 (1%) electrode. This is explained in terms of the oxidation of the Ti substrate and the lesser porosity of the latter.

AC Impedance diagrams obtained for the Ti/SnO_2 - SbO_x and Ti/SnO_2 - SbO_x - RuO_2 electrodes at the rest potential and at a potential in the OER region can be explained by a single equivalent circuit containing two elements in series. These elements being attributed to the effect of the surface charge transfer and an effect of the diffusion process in the tin oxide layer. The results showed that the charge transfer resistance and the resistance of the oxide film are lower in the containing RuO_2 oxide film.

Surface analysis of the electrodes Ti/SnO_2 - SbO_x revealed that they are relatively porous and formed by clusters of small particles, while the Ti/SnO_2 - SbO_x - RuO_2 (1%) film is more compact. X-rays diffraction analysis showed that a $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ oxide is formed on the Ti/SnO_2 - SbO_x electrode. With the addition of 1% RuO_2 the percentage of that oxide decreased from 12.9 to 5.2 %. An explanation to this fact is given.

ÍNDICE

pag.

Resumo	
Abstract	
1. Introdução	01
2. Revisão Bibliográfica	04
2.1. Comportamento eletroquímico dos eletrodos de SnO_2	04
2.2. Eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$	12
2.3. Modelo da superfície de um óxido em solução aquosa	14
2.4. Tempo de vida dos eletrodos	16
2.5. A espectroscopia de impedância eletroquímica	21
2.5.1. Ajuste pelo método dos mínimos quadrados não linear (programa do BouKamp)	23
2.5.2. Elemento de fase constante (EFC)	25
2.6. Medida da área superficial eletroquimicamente ativa e resistência de polarização por meio da varredura triangular de pequena amplitude	27
2.7. Atividade eletroquímica dos eletrodos	30
2.8. O método de Rietveld para análise quantitativa de fases por difratometria de raios-X	31
2.9. A oxidação eletroquímica do cianeto	32
3. Parte Experimental	40
3.1. Preparação dos compactos sinterizados de SnO_2	40
3.2. Preparação dos eletrodos de SnO_2 na forma de filmes finos suportados sobre titânio	40
3.3. Célula Eletrolítica	41
3.4. Soluções eletrolíticas	42
3.5. Instrumentação eletroquímica	43
3.6. Caracterização físico-química da superfície dos eletrodos	44
4. Resultados e Discussão	45
4.1. Comportamento eletroquímico dos compactos sinterizados de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$	45

4.2.	Eletrodos de filmes finos a base de SnO_2 sobre titânio	57
4.3.	Morfologia superficial dos eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1 e 30%) analisados por MEV e EDX	57
4.3.2.	Análise do filme de SnO_2 sobre Ti por difratometria de raios-X	65
4.4.	Potencial de circuito aberto (E_{CA}) dos eletrodos à base de SnO_2 suportados sobre titânio	73
4.5.	Medida da área da superfície eletroquimicamente ativa por meio da varredura triangular de pequena amplitude	78
4.6.	Atividade eletroquímica dos eletrodos de óxidos	83
4.7.	Comportamento eletroquímico dos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$	89
4.8.	Efeito da adição de RuO_2 no comportamento eletroquímico do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$	101
4.9.	Tempo de vida útil dos eletrodos a base de SnO_2	109
4.10.	Impedância eletroquímica	119
4.11.	A oxidação eletroquímica do cianeto	132
5.	Conclusões	149
6.	Referências Bibliográficas	151

1. INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes orgânicos e inorgânicos apresenta um sério problema nas indústrias químicas. Nos últimos anos estão sendo realizados grandes esforços para reduzir a poluição, melhorando os processos, reciclando produtos e controlando o tratamento dos esgotos durante o estágio da produção [1]. Apesar do tratamento dos efluentes industriais permitir recuperar alguns solventes, certos resíduos requerem um processamento, que geralmente é delicado. O processo tradicional de incineração, em alguns casos apresenta problemas de corrosão e pode emitir substâncias tóxicas para o meio ambiente.

Os métodos eletroquímicos podem contribuir para resolver os problemas causados pela poluição ambiental por meio de duas alternativas: a) purificação dos diferentes tipos de resíduos industriais; b) desenvolvimento de uma metodologia integrada de proteção ambiental, através da criação de novos procedimentos ou a modificação dos tratamentos já conhecidos, com a finalidade de reduzir ou eliminar os resíduos produzidos durante os processos industriais.

As técnicas eletroquímicas estão sendo empregadas para eliminar compostos tóxicos, como os solventes clorados ou aromáticos, cianetos, fenóis, resíduos de pesticidas etc, contidos em certos efluentes e águas residuais, por meio da oxidação direta ou indireta. Essa técnica permite também recuperar metais pesados através da sua redução eletrolítica [1].

A seleção dos eletrodos para a oxidação eletroquímica direta dos poluentes orgânicos e inorgânicos depende da composição e natureza da solução a ser tratada, além da estabilidade do eletrodo, custo, seletividade e compatibilidade com o meio ambiente. Muitas espécies eletroativas somente se oxidam em potenciais muito elevados e frequentemente em valores superiores ao da oxidação da água. Nesse caso, o anodo deve permanecer estável durante a eletrólise. Geralmente, as superfícies de metais nobres (Pt, Ir, Ru, etc) são adequadas para a oxidação de substâncias orgânicas, apesar do seu custo elevado e baixo sobrepotencial para a descarga da água, o que limita o seu emprego em diversas aplicações. A descoberta de que os "Anodos Dimensionalmente Estáveis" (ADE), preparados termicamente a partir da deposição de um óxido misto sobre titânio, possui uma boa atividade eletrocatalítica e grande durabilidade, permitiu abrir um

vasto campo de aplicações, principalmente na produção de cloro e álcali como os eletrodos de $\text{Ti/RuO}_2+\text{TiO}_2$ [2]. Esses eletrodos apresentam boa atividade eletrocatalítica, tanto para a reação de geração do cloro como na reação de geração de oxigênio (RGO). No entanto, no caso da RGO esses eletrodos apresentam pequena durabilidade, porque se degradam durante a eletrólise. Mas devido ao bom desempenho dos ADE para a reação de oxidação de cloretos, estão sendo desenvolvidos novos eletrodos a base de IrO_2 e Ta_2O_5 para a reação de geração do oxigênio.

Um anodo bastante interessante é o SnO_2 , já que pode ser o componente majoritário nos eletrodos de Ti/RuO_2 , empregado para estabilizar e aumentar a atividade catalítica na reação de geração do cloro e oxigênio [3]. Também pode ser o componente principal nos eletrodos de filmes de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, de interesse na combustão de compostos orgânicos [4]. Na oxidação eletroquímica da água sobre os grupos hidroxilados presentes na superfície do SnO_2 , podem se formar radicais $\cdot\text{OH}$, agentes oxidantes poderosos que oxidam os compostos orgânicos a CO_2 . Outra vantagem do eletrodo de SnO_2 é o seu elevado sobrepotencial para a reação de geração do oxigênio, que permite oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas com uma eficiência muito maior comparado aos anodos de platina ou titânio-platinizado.

Durante a oxidação do fenol no anodo de SnO_2 , formam-se produtos mais estáveis e difíceis de serem reduzidos no catodo [1]. Entretanto, nos anodos de Pt, Ti/IrO_2 e Ti/RuO_2 , a oxidação eletroquímica do fenol ocorre simultaneamente à geração de oxigênio. Nessa oxidação é produzida como intermediário, a benzoquinona que no catodo pode ser reduzida, formando a hidroquinona [5]. No anodo, a hidroquinona pode ser oxidada novamente, diminuindo a eficiência do processo, tornando necessário uma membrana para separar o catodo do anodo.

Apesar do eletrodo de Ti/SnO_2 apresentar uma alta eficiência de corrente para a oxidação completa do fenol, formando CO_2 e H_2O , sua estabilidade em altas densidades de corrente é muito baixa [6]. A adição de RuO_2 (30% molar) no eletrodo de Ti/SnO_2 , aumenta o tempo de vida, mas também aumenta a atividade eletrocatalítica para a geração do oxigênio [3], diminuindo assim a concentração de radicais $\text{OH}\cdot$ na superfície do eletrodo.

Com a finalidade de obter um anodo de maior estabilidade química e eletroquímica em condições de elevada polarização e melhores propriedades catalíticas para as substâncias que requerem a aplicação de elevados potenciais para a sua oxidação, estudou-se o comportamento eletroquímico dos eletrodos a base de SnO_2 . Para atingir esses objetivos foram feitos estudos com eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3% em mol), com ou sem adição de RuO_2 (30, 5, 1 e 0,4% em mol) na forma de filmes finos depositados sobre titânio e também como compactos sinterizados para os ensaios comparativos sem a influência do metal base.

A superfície desses eletrodos foi caracterizada por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX) e difratometria de raios-X, antes e após aplicação dos programas de perturbação de potenciais e de corrente controlada. As técnicas eletroquímicas como a medida do potencial de circuito aberto, voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica permitiram investigar o comportamento eletroquímico dos eletrodos de SnO_2 em diferentes meios, a influência da adição de diferentes concentrações de RuO_2 na sua estabilidade eletroquímica e também avaliar o tempo de vida dos eletrodos.

Para investigar a potencialidade da aplicação dos eletrodos de SnO_2 na purificação de resíduos industriais, os mesmos foram empregados na oxidação do íon cianeto em soluções alcalinas de K_2SO_4 0,5 M, na presença e ausência de íons cloreto.

2. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica consta dos seguintes itens: (a) comportamento eletroquímico dos eletrodos de SnO_2 , (b) eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$, (c) modelo da superfície de um óxido em solução aquosa, (d) tempo de vida dos eletrodos, (e) a espectroscopia de impedância eletroquímica, (f) medida da área superficial ativa e resistência de polarização por meio da varredura triangular de pequena amplitude, (g) atividade eletroquímica dos eletrodos, (h) o método de Rietveld para análise quantitativa de fases por difratometria de raios-X e (i) oxidação eletroquímica do cianeto.

2.1. Comportamento eletroquímico dos eletrodos de SnO_2 .

Os Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) são constituídos de uma camada eletroquimicamente ativa de óxido metálico, depositada sobre um substrato de titânio. A camada é geralmente formada de uma mistura binária de óxidos, sendo um deles condutor e o outro inerte. A forma geral é $\text{Me/AO}_x\text{-BO}_y$, onde Me é o metal base, AO_x o óxido condutor e BO_y o óxido inerte da camada. O óxido condutor deve possuir uma boa atividade catalítica para a reação desejada e uma grande resistência à corrosão química e eletroquímica. O óxido não condutor deve possibilitar uma alta dispersão do catalisador, proteger o metal base da corrosão e aumentar a coesão da camada, melhorando a resistência mecânica [2].

A composição da camada e a razão entre os óxidos condutores e inertes, apresenta uma grande influência na morfologia, estrutura das soluções sólidas, atividade e período de operação. Além disso, a condutividade elétrica dos filmes finos policristalinos depende das condições de preparação, incorporação de outros átomos agindo como dopantes, criação de novos defeitos estruturais ou pela variação do tamanho dos grãos [2].

Dentre os diversos tipos de eletrodo de óxidos metálicos que estão sendo estudados, encontra-se o óxido de estanho IV (SnO_2) dopado com Sb(V) ou F^- por causa de suas propriedades eletroquímicas em diferentes processos de eletrodos, como a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos em baixas temperaturas, produção de ozônio e sínteses orgânicas. Por isso, o SnO_2 está sendo empregado

em processos eletroquímicos devido às seguintes propriedades: grande resistência ao ataque químico e eletroquímico em diversos meios (inclusive em altas concentrações de ácidos e bases), elevado sobrepotencial para a reação de geração de oxigênio, amplo intervalo de potenciais sem corrente faradaica significativa e na forma de filmes muito finos depositados sobre vidro, são opticamente transparentes na região visível do espectro [7].

O SnO_2 puro é um semicondutor do tipo n , com um intervalo de banda de aproximadamente 3,7 eV [6]. No eletrodo de filme fino de SnO_2 , geralmente existem vacâncias de oxigênio na rede e portanto, pode conter doadores como cloro e antimônio. Sua resistividade elétrica é muito elevada e depende do precursor, modo de preparação, temperatura de medida, mas pode ser bastante reduzida pela introdução de substâncias dopantes apropriadas. Na forma de filmes suportados, o SnO_2 pode ser preparado pela decomposição térmica de soluções de SnCl_4 ou SnCl_2 , causando uma dopagem não intencional de átomos de cloro, que resulta numa resistividade da ordem de $2 \times 10^{-2} \, \Omega \, \text{cm}$. A dopagem intencional pode ser efetuada pela adição de fluor (NH_4F) ou antimônio (SbCl_3) adicionados na solução precursora. Nesse caso, a mínima resistividade do filme medida foi de $7 \times 10^{-4} \, \Omega \, \text{cm}$ (F, 30% molar) e $1 \times 10^{-3} \, \Omega \, \text{cm}$ (Sb, 5% molar) [6]. A adição de até 10% de Sb varia muito pouco a condutividade do filme de SnO_2 e acima dessa concentração o filme torna-se leitoso e a condutividade diminui bastante.

Os eletrodos a base de SnO_2 , geralmente são preparados por decomposição térmica, na qual quantidades apropriadas dos sais metálicos são dissolvidos para formar uma solução que pode ser aplicada sobre uma placa de titânio ou vidro, por pincelamento, pulverização ou imersão [8]. O solvente é evaporado em torno de $100 \, ^\circ\text{C}$ e os óxidos são formados entre 400 a $600 \, ^\circ\text{C}$. O rendimento dos filmes de SnO_2 preparados a partir da solução de SnCl_4 é muito baixo (15 a 20%), devido ao ponto de ebulição do SnCl_4 ($114 \, ^\circ\text{C}$) [9]. Portanto como a $100 \, ^\circ\text{C}$, a pressão de vapor da solução sobre a placa é próxima da pressão ambiente, existe uma grande perda do material causado pela evaporação. Isto foi verificado pelo depósito de um pó branco de SnO_2 nas paredes do forno. Com a solução de SnCl_2 , o rendimento da deposição é muito maior (57 a 66%), por causa do seu ponto de fusão ($246 \, ^\circ\text{C}$) e ebulição ($652 \, ^\circ\text{C}$), que são relativamente altos.

O produto da decomposição do SnCl_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ é o SnO_2 , obtido da reação: $\text{SnCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SnO}_2 + \text{Cl}_2$. Para aumentar a molhabilidade da solução de pintura, o solvente utilizado pode ser o etanol, isopropanol ou n-propanol que forma um complexo organometálico que atua como agente estabilizante e diminui a tensão superficial da solução [9].

O tempo de vida do eletrodo de Ti/SnO_2 , varia com a temperatura de recozimento após a sua preparação, e o melhor eletrodo foi obtido a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora [6]. Entretanto, observou-se que a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico do par ferro-ferricianeto, aumenta com a temperatura e tempo de preparação dos eletrodos. Isto foi atribuído à formação de uma camada de óxido de titânio na interface Ti/SnO_2 . Contudo, para depositar uma camada espessa e com boa condutividade elétrica, a temperatura deve ser de $550\text{ }^\circ\text{C}$. Para minimizar a oxidação do substrato de Ti, foi necessário reduzir o tempo de deposição, aumentando o fluxo da solução precursora [10].

Bruneaux et al. [11] mostraram por meio das observações ao microscópio eletrônico de transmissão (MET), que a dopagem do SnO_2 com fluor ou cloro não influencia no tamanho do grão, mas aumenta a densidade dos defeitos estruturais. As imagens do MET mostram que a dopagem com fluor ou cloro, geram defeitos estruturais planares e neutros no plano (011) dos grãos geminados da cassiterita, pela substituição de íons O^{2-} . A neutralidade existe porque no contorno dos grãos geminados, a orientação da fileira do Sn varia, mas a continuidade dos átomos de estanho é mantida. O modelo do semicondutor controlado pela banda de valência prediz que a densidade dos portadores pode ser identificada pelo conteúdo de cloro, desde que δCl^- , substitua δO^{2-} , formando δ elétrons livres por molécula de SnO_2 .

A incorporação de átomos de fluor é mais fácil que a de cloro, porque o raio iônico do F^- ($1,33\text{ \AA}$) é menor que a do Cl^- ($1,88\text{ \AA}$). Como consequência, a rede do SnO_2 é capaz de incorporar mais íons F^- que Cl^- , aumentando a densidade de portadores de carga, quando a temperatura do substrato é menor que $400\text{ }^\circ\text{C}$. Acima dessa temperatura, o aumento é menor que 1% [11].

Quando a concentração de SbCl_3 na solução precursora é baixa, o antimônio pode substituir átomos de estanho como Sb^{+5} na rede do SnO_2 , fornecendo dois elétrons de condução. Durante o crescimento do filme, o Sb^{+3}

desempenha um papel análogo ao O^{2-} ou F^- , substituindo um átomo de oxigênio na rede cristalina. Com o aumento do conteúdo de antimônio na solução vai existir a coexistência das espécies de Sb^{3+} e Sb^{5+} no filme. Contudo, os íons Sb^{3+} não se encaixam na coordenação octaédrica do Sn^{4+} ou Sb^{5+} e portanto induz a uma nova geometria e defeitos de cargas. Isto foi demonstrado pelas imagens obtidas no MET, onde os filmes de SnO_2 -Sb foram caracterizados como uma grande concentração de defeitos estruturais, ao ser comparados com os filmes não dopados [11].

Bruneaux et al. [11] observaram também que com o aumento da razão Sb/Sn na solução de $SnCl_4$, ocorre um mínimo no valor da resistividade que corresponde ao limite da solubilidade do Sb^{5+} na rede do SnO_2 . Nos filmes de SnO_2 -Sb preparados com $SnCl_4$ 0,2 M, este limite varia de 1 a 2% e de 2 a 4% (0,02 M). Abaixo do limite de solubilidade, o antimônio se encontra dispersado como Sb^{5+} na matriz do SnO_2 e acima desse limite, o antimônio estará incorporado como Sb^{3+} e segregado nas regiões geminadas, formando defeitos planares carregados.

O intervalo de potenciais no eletrodo de SnO_2 , no qual predomina apenas a corrente de carga da dupla camada elétrica, está limitado pela reação de geração do oxigênio na região anódica e pela geração do hidrogênio e redução do SnO_2 , na região catódica. De acordo com Mollers e Memming [12], os potenciais de equilíbrio de geração do H_2 e redução do SnO_2 são próximos, sendo E^0 (SnO_2/SnO) = -0,1 V (EPH), e portanto essas reações ocorrem simultaneamente. A redução do SnO_2 a SnO vai ocorrer em potenciais mais positivos, se na solução existirem ânions que formam complexos com o Sn^{+2} , como os íons Cl^- , $C_2O_4^{2-}$ etc. Na solução de H_2SO_4 4,5M, a solubidade do SnO ($13,6 \pm 2$ g L^{-1}) é muito maior que a do SnO_2 ($1,4 \pm 0,5$ mg L^{-1}), [13]. Portanto, se for aplicada um potencial próxima ao potencial de equilíbrio, o filme de SnO_2 dissolve, devido à redução do SnO_2 para SnO .

Nos eletrodos semicondutores as reações eletroquímicas ocorrem através da transferência de carga pela banda de condução ou banda de valência. O SnO_2 possui uma baixa densidade de buracos, devido ao fato de ser um semicondutor do tipo n. Portanto, como a reação de geração de oxigênio procede pela

transferência de carga através dos buracos na banda de valência, esta reação deve ocorrer em potenciais anódicos bastante elevados.

Ensaio comparativos da reação de geração de oxigênio, em solução de H_2SO_4 0,05 M, realizados galvanostaticamente com $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, mostraram que os potenciais dos anodos de Pt, PbO_2 e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (4% mol) suportados sobre titânio, valem 1,5, 1,65 V e 1,95 V (ECS), respectivamente [6]. Além disso, o coeficiente anódico de Tafel para a reação de geração do oxigênio no anodo de SnO_2 foi de 240 mV/década. Para os eletrodos de Pt e PbO_2 , o valor para essa mesma reação foi de 120 mV/década, que corresponde a $RT/\alpha F$ a 25 °C e considerando $\alpha = 0,5$.

Kotz et al. [6] verificaram também que a produção de oxigênio sobre o eletrodo de SnO_2 , na solução de H_2SO_4 0,5 M em diferentes concentrações de NaCl (0 a 0,4 moles), é cerca de 5 vezes maior que na platina, indicando que a formação do cloro é catalisada pela platina.

Na oxidação do íon cloreto sobre o $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (10%), a partir de uma solução de HCl 1 M saturada com cloro, o valor do potencial obtido no estado estacionário foi de aproximadamente 1,35 V (EPH), isto é próximo ao potencial de equilíbrio do sistema Cl_2/Cl^- . O coeficiente anódico de Tafel obtido foi de 0,04 V/década, isto é, igual a $RT / (1+\alpha) F$, a 25 °C com $\alpha = 0,5$, sendo que este valor é o mesmo encontrado em outros eletrodos metálicos [14]. Contudo com o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-F}$ (10%), apesar da boa condutividade elétrica do filme, a cinética da reação de geração do cloro é similar àquela sobre $\text{SnO}_2\text{-Cl}$ e muito mais lenta que no $\text{SnO}_2\text{-Sb}$. Nesse caso, os filmes de SnO_2 dopados com Sb são mais eficientes para promover as reações de transferência de carga.

Na curva de polarização para o sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, obtida sobre o eletrodo de SnO_2 , os trechos catódicos e anódicos são assimétricos. Nesse caso, a redução eletroquímica do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ocorre a uma velocidade comparável a observada na platina, enquanto a oxidação do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ é muito lenta [15]. Isto indica que no SnO_2 , mesmo com alto grau de dopagem, existe uma barreira de potencial interfacial (transição por tunelamento) dentro do óxido devido à sua característica semicondutora do tipo n. Portanto, a transferência de carga entre a superfície e as espécies redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, não é a etapa determinante do processo global.

Os anodos de SnO_2 empregados no tratamento de águas residuais contaminadas com fenol, são mais eficientes que os eletrodos de PbO_2 e Pt [6]. A oxidação eletroquímica do fenol realizada simultaneamente com a evolução de oxigênio sobre diferentes materiais, mostrou que os anodos de Pt, Ti/IrO_2 e Ti/RuO_2 favorecem a conversão eletroquímica para ácidos carboxílicos como produto final, mas com baixa eficiência de corrente [4]. O eletrodo de Ti/SnO_2 , além de apresentar elevada eficiência de corrente, produz por via eletroquímica, a combustão do fenol para CO_2 e H_2O .

Os espectros de absorção na região do visível mostraram que na superfície do SnO_2 existe um acúmulo de radicais $\cdot\text{OH}$, detectado a partir da reação com N,N-dimetil-p-nitrosoanilina utilizado como *spin trap*. Quando utiliza-se IrO_2 ou Pt a concentração dos mesmos é praticamente zero [4]. Portanto, no anodo de SnO_2 , os radicais $\cdot\text{OH}$ causam uma combustão completa do fenol. Isto possibilita sua aplicação no tratamento de águas residuais com diferentes composições. Além disso, o elevado sobrepotencial de descarga da água faz com que esses eletrodos apresentem uma aceitável eficiência de corrente para a oxidação de substâncias orgânicas e inorgânicas [7]. Esses estudos mostraram que os eletrodos de SnO_2 dopados com Sb, conseguem oxidar um grande número de compostos orgânicos com uma eficiência de aproximadamente cinco vezes maior que os anodos de platina.

Correa-Lozano et al. [10] propuseram que a formação do radical $\cdot\text{OH}$ adsorvido no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, ocorre sobre um filme não estequiométrico com grande concentração de sítios ativos catalíticos. Numa primeira etapa, H_2O em meio neutro ou ácido ou OH^- em meio alcalino, é descarregada no anodo para produzir um radical, da seguinte forma:

Na segunda etapa, os radicais hidroxilas adsorvidos podem se oxidar novamente e aumentar a estequiometria do oxigênio:

Considera-se que na superfície do anodo, estão presentes dois estados diferentes de "oxigênio ativo":

- adsorvidos fisicamente (radicais hidroxilas $\cdot\text{OH}$)
- adsorvidos quimicamente (oxigênio na rede cristalina do óxido, $\text{SnO}_{(2-x+y)}$)

Na ausência de compostos que poderiam se oxidar na superfície do SnO_2 , as duas espécies de "oxigênio ativos", produzem O_2 conforme as eq. (3) e (4):

Quando o eletrodo é submetido a uma polarização anódica e/ou varredura potenciodinâmica entre as reações de geração de oxigênio e hidrogênio, pode haver reconstrução da superfície do filme com perda dos defeitos estruturais. Com isso, durante a polarização anódica pode ocorrer um aumento progressivo no valor de y, tendendo ao do x.

De uma maneira geral, o mecanismo para a geração de oxigênio nos eletrodos de óxidos em meio ácido, com formação de radicais hidroxilas $\cdot\text{OH}$, pode ser proposto da seguinte maneira:

Na segunda etapa, os radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos podem interagir com o oxigênio da rede cristalina do óxido para formar outro óxido:

No caso de óxidos "inertes", onde sítios eletroativos estão ausentes, radicais hidroxilas fracamente adsorvidos são oxidados e formam o oxigênio:

A velocidade da reação dos radicais $\cdot\text{OH}$ é controlada por difusão e aparentemente, o peróxido de hidrogênio pode ser um intermediário dessa reação:

Na presença de espécies orgânicas eletroativas, o radical $\cdot\text{OH}$ poderia causar uma combustão completa da espécie orgânica R, segundo a equação [4]:

O óxido $\text{MO}_{(x+1)}$, formado a partir da oxidação do $\text{MO}_{(x)}(\cdot\text{OH})$, pode participar na formação de produtos de oxidação específicos:

Na oxidação seletiva de compostos orgânicos, a concentração dos radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície do anodo deve ser praticamente zero. Para alcançar essa condição, a velocidade de transição do oxigênio na rede cristalina do óxido, (eq. 6) deve ser muito mais rápida que a formação de radicais $\cdot\text{OH}$

Nos eletrodos de SnO_2 contendo RuO_2 e IrO_2 , que possuem sítios eletroativos para a reação de geração do oxigênio, os radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos podem ser estabilizados pela interação com cátions metálicos da rede do óxido, causando um aumento no seu estado de oxidação [4]:

A decomposição dessas espécies instáveis forma o oxigênio:

2.2. Eletrodos de SnO₂-RuO₂

Os eletrodos de Ti/SnO₂-RuO₂ possuem maior estabilidade eletroquímica e um menor sobrepotencial para a reação de geração de oxigênio que os eletrodos de Ti/RuO₂. [3,16]. O aumento do tempo de vida útil do eletrodo de Ti/SnO₂-RuO₂ pode estar relacionado ao menor valor do sobrepotencial anódico e à formação de um filme mais compacto e liso, que diminui a penetração do eletrólito através dos poros da camada ativa, reduzindo a formação de um filme resistivo de TiO₂ entre o substrato de titânio e a camada ativa de SnO₂-RuO₂. Iwakura e Sakamoto [3], mostraram que o eletrodo de Ti/SnO₂-RuO₂ (30% molar) em H₂SO₄ 0,5 M, apresentou a maior vida útil, de aproximadamente 12 horas, passando uma corrente de 0,5 A cm⁻².

A adição de 2 a 3% de RuO₂ no eletrodo de Ti/SnO₂, não aumenta a sua condutividade elétrica, mas é suficiente para aumentar significativamente a atividade eletrocatalítica na produção de halogênios e oxigênio. A outra vantagem é a adição de menor quantidade de metais preciosos como RuO₂ no Ti/SnO₂, para se obter a máxima atividade, quando comparado aos eletrodos contendo TiO₂ [17]. Onuchukwu e Trasatti [16], verificaram que a substituição do TiO₂ pelo SnO₂ no eletrodo de RuO₂ (30% mol)+TiO₂ (70% mol), além de aumentar a área eletroquimicamente ativa da superfície, pode também ativar a reação de geração de oxigênio em até seis vezes. O aumento da atividade eletrocatalítica pode estar relacionado à maior segregação superficial do Ru no SnO₂, em relação ao TiO₂. Os parâmetros cinéticos como o coeficiente angular de Tafel e a ordem da reação não variam com a composição do SnO₂ e a variação ocorre apenas na densidade de corrente de troca. O mecanismo da geração do oxigênio independe da composição Ti/Sn, sugerindo que os átomos de Ru são os sítios ativos. Os valores dos coeficientes de Tafel e a ordem da reação são típicos do mecanismo de geração do O₂ sobre RuO₂ puro, conforme o seguinte mecanismo [18]:

onde Ru^2OH corresponde a um sítio ativo da superfície hidroxilada.

Iwakura e Sakamoto [3], observaram no difratograma de raios-X, obtida da camada de $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ (30% molar), um novo pico que aparece entre os picos do SnO_2 e RuO_2 puros. Com base nessas medidas, propuseram a formação de uma nova estrutura cristalina distorcida, que provavelmente é o RuSn_2O_6 . Entretanto, Comninellis e Vercesi. [9], contestaram a formação desse óxido misto, porque o pico característico do SnO_2 na forma rutilo, somente existe na camada contendo 100% de SnO_2 . Além disso, o SnO_2 não deve ser solúvel no RuO_2 porque o raio iônico do Sn^{4+} (0,71 Å) é maior que do Ru^{4+} (0,67 Å).

A velocidade de transferência de carga do sistema redox $\text{Fe}^{3+/2+}$ em H_2SO_4 0,1 M, não aumenta apreciavelmente com a concentração de Sb no SnO_2 [19]. O coeficiente catódico de Tafel (b_c) varia de 0,13 a 0,19 V/década e corresponde a $\alpha_c \approx 0,35$, onde α_c é o coeficiente de transferência de carga. Aplicando sobrepotenciais anódicos nesse eletrodo, foi obtido um valor de $b_a > 0,5$ V/década, resultando em $\alpha_a < 0,1$. Foi observado também que a adição de 0,5% de Ru no SnO_2 causa um aumento considerável no valor de b_c ($\approx 0,35$ V/década) e atinge 0,15 V/década quando Ru é igual a 1,5%. Em altas concentrações de Ru tanto o b_c como b_a , praticamente não variam e correspondem a $\alpha_c \approx \alpha_a = 0,38 \pm 0,05$.

Na reação de oxidação de cloretos sobre eletrodos de SnO_2 , os valores do coeficiente anódico de Tafel variam entre 0,30 a 0,40 V/década, por causa das limitações na transferência de carga na interface $\text{SnO}_2/\text{eletrólito}$ [20]. Com a introdução de RuO_2 na superfície do SnO_2 , a velocidade de transferência de carga aumenta e diminui o coeficiente anódico de Tafel para valores próximos ao do RuO_2 puro, isto é 0,12 V/década. Portanto, na reação de geração de cloro, a presença de RuO_2 na superfície do SnO_2 , forma os sítios cataliticamente ativos de Ru necessários para a oxidação de cloretos.

No eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2$, a substituição do TiO_2 pelo SnO_2 na proporção de 35 a 50 % molar, causa uma maior seletividade na produção de cloro. Assim a camada de $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{SnO}_2$, além de apresentar um custo reduzido, devido à menor carga de Ru, também gera de 22 a 25% menos volume de O_2 que na camada de $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$ [21]. A densidade de corrente de troca (j_0) para a geração de O_2 , obtida com a camada de $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2 + \text{SnO}_2$ é menor que ao do $\text{TiO}_2 + \text{RuO}_2$, mas o coeficiente de Tafel anódico não é influenciado pela

adição de SnO_2 . Isto mostra que o menor valor de j_0 , está mais associado com o bloqueio dos sítios ativos para a descarga da água, do que a alteração do mecanismo de geração de O_2 [22].

2.3. Modelo da superfície de um óxido em solução aquosa.

A estrutura da superfície de um óxido em soluções aquosas é diferente do resto da estrutura cristalina, devido à hidratação superficial. Geralmente a hidratação da superfície de um óxido ocorre pela adição dissociativa da água, formando prótons que se distribuem sobre átomos de oxigênio na superfície da partícula e entram em equilíbrio com a solução aquosa em qualquer pH. Nesse caso, a superfície do óxido fica recoberta com uma camada de grupos hidroxilas, que determina a maioria das propriedades dessa superfície [23].

A presença de grupos OH na superfície dos óxidos são responsáveis:

- i) pela ordem de reação fracionária na reação de geração do oxigênio e hidrogênio, devido ao equilíbrio ácido-base na superfície do óxido.
- ii) pela alta atividade eletrocatalítica dos óxidos para a mesma reação.

Acredita-se que a ionização desses grupos superficiais é muito importante para estabelecer a dupla camada elétrica na interfase óxido/água. A carga sobre a superfície do óxido ocorre devido à adsorção ou dessorção de íons H^+ na superfície do óxido [24]. Esta carga é neutralizada pela formação de aquo complexos superficiais entre os íons do eletrólito suporte e os sítios superficiais carregados e também pela distribuição não uniforme dos íons na camada difusa.

O mecanismo de adsorção de íons H^+ e OH^- na superfície de um óxido, foi atribuído à reação anfótera dos grupos hidroxilas superficiais [23]:

e

onde MOH_2^+ e MO^- representam os sítios positivos e negativos.

Existe um pH específico em que a superfície das partículas adquire carga zero (pH_{PCZ}), isto é, quando $\Gamma_{\text{H}^+} = \Gamma_{\text{OH}^-}$, onde Γ_{H^+} e Γ_{OH^-} correspondem à

densidade de íons H^+ e OH^- adsorvidos. Se o $pH < pH_{pcz}$, as partículas aceitam excesso de prótons superficiais para tornar-se positivamente carregadas. Quando $pH > pH_{pcz}$, as partículas doam prótons superficiais para que a solução permaneça negativamente carregada [23].

Goodenough et al. [24], propuseram que a superfície de um óxido na solução aquosa, mostra três características essenciais: a) não há reconstrução da superfície da partícula, (b) os átomos metálicos superficiais estão expostos à solução através dos átomos de oxigênio da superfície, (c) o grau de protonação da superfície varia com o pH da solução onde a partícula está imersa. Isto implica que os átomos de oxigênio da superfície são os sítios ativos da reação, a menos que as espécies oxigenadas superficiais seja deslocado pelos reagentes da solução.

As informações sobre a protonação superficial podem ser obtidas pelos seguintes métodos: (a) determinação da densidade da carga superficial média no pH em que a variação da densidade de carga corresponde ao pcz do material, (b) voltametria cíclica que permite fornecer o potencial em que ocorre um equilíbrio redox quase-reversível superficial num determinado pH da solução [24].

A variação da carga do cátion superficial é compensada por uma variação equivalente na concentração do próton superficial. Esta variação é responsável pela condução de corrente elétrica na interface eletrodo/eletrólito, resultando no pico quase-reversível no voltamograma. A densidade de carga superficial média, quando o campo aplicado é zero, corresponde à protonação superficial no potencial de circuito aberto.

No caso do RuO_2 , a densidade de carga superficial dessas partículas é próxima de zero, quando $4 < pH < 7$. Na superfície do óxido existem dois tipos de oxigênio, ligados em ponte e terminal. O oxigênio em ponte deve estar fortemente ligado e portanto não deve ocorrer uma reação de redução do oxigênio (RRO) em solução ácida, no qual os oxigênios terminais estão totalmente protonados [24]. Ao contrário do RuO_2 , no $RuO_2.H_2O$ espera-se que exista uma alta densidade de oxigênio terminal (O_t), fracamente ligadas na superfície.

No eletrodo de RuO_2 , as reações de geração do oxigênio, cloro e hidrogênio em soluções ácidas ocorrem com grande atividade. O voltamograma desse eletrodo registrado entre a geração do hidrogênio e oxigênio, mostra três

picos quase reversíveis, correspondente aos pares superficiais: Ru (3+/2+), Ru (4+/3+) e Ru (5+/4+). No RuO₂, a formação do par Ru (5+/4+) precede a reação de geração de oxigênio na varredura anódica e portanto é importante o equilíbrio:

Considerando que em meio ácido, a superfície do RuO₂ está protonada e que na varredura catódica o par Ru (3+/2+) da superfície precede a redução do íon H⁺, a reação de geração do hidrogênio ocorre da seguinte forma [24]:

e/ou

No caso de ocorrer dissolução do óxido, a perda desse óxido pode ou não ser compensada pela formação anódica do óxido. Se for estabelecido um estado estacionário, isto é, dissolução e formação anódica do óxido com a mesma velocidade, o eletrodo apresentará um comportamento, segundo a equação de Nernst. Quando as velocidades de dissolução e formação anódica do óxido são diferentes ou se as condições de equilíbrio não são satisfatórias, o eletrodo não se comportará de acordo com a equação de Nernst [25].

2.4. Tempo de vida dos eletrodos

A estabilidade dos eletrodos empregados nas eletrólises e sínteses eletroquímicas é uma das mais importantes propriedades que deve ser avaliada num eletrodo para qualquer aplicação industrial. De acordo com Beck [26], o desgaste do eletrodo causa a contaminação da célula, altera as dimensões do eletrodo e aumenta a sua resistência elétrica, produzindo um custo adicional

devido à reposição do material, mão de obra e necessidade de manutenção periódica.

A deposição de uma camada de óxido metálico sobre um substrato de titânio, com propriedades catalíticas para uma determinada reação anódica, permite a obtenção de anodos dimensionalmente estáveis (ADE). Esses eletrodos operam em diferentes condições brandas como na eletrólise da água em meio ácido, eletrorefino de metais, proteção catódica, síntese eletroquímica de substâncias orgânicas. Porém, podem operar em condições muito severas, passando elevadas densidades de corrente como nas eletrodeposições bastante rápidas [27].

O tempo de vida desses anodos depende das condições de operação e a aplicação de densidades de corrente muito altas é a principal causa da desativação do eletrodo. Considerando-se apenas a atividade electrocatalítica, os melhores sistemas deveriam ser a do $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, que, em soluções ácidas, possuem um coeficiente anódico de Tafel de 40 e 60 mV/década, respectivamente. Em elevadas densidades de corrente, o coeficiente de Tafel aumenta para 120 mV/década. Os eletrodos a base de RuO_2 são instáveis quando operam como anodos para geração de oxigênio em H_2SO_4 1 M. A etapa eletroquímica é [26]:

Uma parte da camada ativa pode ser consumida porque o RuO_4 é volátil. A etapa química é:

Os experimentos realizados no laboratório podem ser muito mais severos, mas o número de parâmetros é limitado e todas as variáveis são controladas. Numa instalação industrial a situação é muito mais complicada. Por exemplo, os aditivos orgânicos adicionadas aos banhos de eletrodeposição, podem formar complexos solúveis com os componentes da camada ou podem precipitar, bloqueando a superfície do eletrodo. No laboratório, os testes são realizados

numa célula de vidro termostatzada e os eletrodos posicionados frontalmente, com separadores para evitar misturas dos gases. A área ativa do eletrodo exposto à solução, geralmente é de 1 cm^2 e o teste termina quando a tensão da célula chega a 2,5 V, porque a partir desse valor o potencial aumenta rapidamente.

Para acelerar a desativação do eletrodo, deve-se aumentar significativamente a concentração do eletrólito, temperatura e a densidade de corrente. Operando nessas condições severas, pode ocorrer um outro mecanismo de desativação e conduzir a uma avaliação errada do eletrodo. Por essa razão, os dados de tempo de vida obtidos em altas densidades de corrente para um determinado óxido que normalmente será eletrolisado com uma densidade de corrente baixa ou média, devem ser cuidadosamente interpretados.

A partir dos testes de laboratório e do comportamento observado em ambiente industrial, concluiu-se que a desativação do eletrodo pode ser causada pelos seguintes processos [26]: (a) passivação do metal base, (b) consumo da camada de óxido, (c) desprendimento da camada do óxido, (d) desgaste mecânico e (e) mecanismo misto.

Por meio desse esquema geral é possível interpretar um grande número de falhas que ocorrem nos diferentes processos dos anodos para a geração de oxigênio. Por exemplo, a passivação do substrato pode explicar a rápida desativação dos anodos a base de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$, empregado no tratamento de águas residuais [6]. Operando a uma densidade de corrente constante, o substrato de titânio pode passivar e causar um aumento considerável no potencial da célula. Provavelmente, a espessura de 2 a 5 μm do filme de SnO_2 não é suficiente para proteger a superfície do titânio. O tempo de vida desse eletrodo pode ser influenciado pelo recozimento em elevada temperatura ao ar, sendo que as melhores condições referem-se ao aquecimento a 600 °C durante 1 hora. Observou-se também que o tempo de vida do Ti/SnO_2 é maior em soluções alcalinas.

As análises por EDX e XPS dos filmes de SnO_2 sobre titânio, antes e após uma prolongada geração de oxigênio, não mostrou variações significativas da espessura do filme (razão Sn/Ti no EDX) ou do conteúdo de antimônio na camada superficial (XPS). [6]. A passivação também foi observada nos substratos de tântalo, níquel, tungstênio e molibdênio.

No eletrodo cerâmico sinterizado de SnO_2 dopado com Sb, a velocidade com que o potencial aumenta está relacionada com a densidade de portadores de carga, isto é, a concentração do dopante diminui com o aumento do potencial aplicado. Isto concorda com o modelo qualitativo para a passivação do eletrodo. A transição de um comportamento não-passivado para um passivado depende da condutividade eletrônica e iônica da camada superficial formada sobre o eletrodo. Nos eletrodos com baixa condutividade eletrônica, a passagem da corrente pode aumentar o campo elétrico na camada, até ocorrer a mobilidade dos íons. Com isso, a interface eletroquímica desloca-se da superfície até o interior do eletrodo, aumentando a espessura da camada superficial e eventualmente chega à passivação [6]. Contudo, a adição de até 10% de Sb no SnO_2 apresenta pouco efeito na condutividade do filme. Nas concentrações superiores, o filme torna-se opaco e a condutividade elétrica diminui bastante, tornando o filme inativo. O espectro XPS, indicou a presença de hidroxilas na superfície, após a eletrólise do SnO_2 , a 2,5 V durante 30 minutos em H_2SO_4 0,5 M. A camada superficial passivante provavelmente é formada pela hidratação do SnO_2 e tanto a superfície como a interface substrato-filme são passivados [26].

A passivação é o mecanismo de desativação mais frequente que ocorre em células operando com altas densidades de corrente. A curva potencial-tempo, obtida aplicando-se densidade de corrente constante, aumenta lentamente devido ao desprendimento das bolhas de gás na superfície do eletrodo. A desativação eletroquímica do eletrodo começa a partir do aumento brusco de potencial até um valor bastante elevado [27]. Essa desativação geralmente é atribuída à formação de uma camada isolante de TiO_2 na interface entre a base metálica e a camada ativa. Mesmo após a completa degradação do eletrodo, ainda permanece uma quantidade de material ativo sobre a superfície.

A solubilidade química do óxido passivante num certo meio deve ser muito baixa para prevenir uma dissolução contínua do filme de óxido passivante, ao mesmo tempo que as camadas compactas oferecem melhor proteção que as porosas [21]. Além disso, o filme de óxido não apresenta uma estequiometria constante e portanto podem ser encontradas na rede cristalina do óxido, regiões ricas em metal, adjacente ao metal e ricas em oxigênio na superfície.

Durante a passagem da corrente elétrica, apenas elétrons devem ser transferidos entre as fases [27]. As densidades de corrente parciais do metal e dos íons oxigênio que constituem a rede do óxido, devem ser praticamente iguais a zero, isto é, $j_e \gg j_{Me^{z+}}, j_{O^{2-}}$. Nessas condições, a estabilidade do anodo será excelente. Caso contrário, ocorre o desgaste do anodo devido à transferência de íons, causando a dissolução da camada da interface óxido/eletrolito, devido à migração de íons metálicos através da camada passiva, cujo campo elétrico é bastante elevado (10^6 a 10^7 V cm⁻¹):

Paralelamente ao processo de corrosão, pode ocorrer a remoção da camada na interface óxido/solução por meio da geração de ânions oxigênio, provavelmente da decomposição da água, que depois podem ser incorporados ao óxido:

O mecanismo da formação do óxido obtido por oxidação térmica ou anódica, tem sido tratado quantitativamente em termos da velocidade de crescimento da camada de passivação e do transporte iônico, dentro e através do filme sobre o eletrodo. Além disso, nos eletrodos ADE pode surgir entre o metal base e a camada ativa do óxido, um filme adicional de composição diferente, formado durante a decomposição térmica do sal precursor.

Foram propostos três possíveis mecanismos para explicar o desgaste do anodo [26]: (a) íons metálicos $Me^{z+}(ox)$ atravessam o filme de óxido e deslocam-se em direção à solução, (b) tanto os íons metálicos $Me^{z+}(ox)$ como as espécies oxigenadas O^{2-} , migram através da camada em direções diferentes, aumentando a espessura da camada de óxido, (c) o filme de óxido, gerado inicialmente a partir da oxidação do metal, se dissolve quimicamente, despассивando a camada.

A nucleação do filme de óxido começa sobre sítios preferenciais e o crescimento continua lateralmente, diminuindo gradualmente a área livre. Com isso, a densidade de corrente aumenta nas regiões condutoras, acelerando a sua

desativação até que a superfície torna-se completamente coberta com um filme passivante.

Admite-se que durante a deposição térmica de óxidos sobre titânio, forma-se um filme superficial de TiO_{2-x} . Este filme é condutor devido aos defeitos estruturais, mas a sua condutividade é muito maior que a da camada externa do óxido. A desativação desse eletrodo ocorre por passivação, quando o filme é transformado em TiO_2 estequiométrico, onde as vacâncias são completamente preenchidas pelos O^{2-} transportados através da camada [27].

2.5. A espectroscopia de impedância eletroquímica

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é uma técnica poderosa para investigar os processos eletroquímicos, porque é essencialmente uma técnica de estado estacionário capaz de acessar os fenômenos de relaxação cujos tempos variam de várias ordens de grandeza [28]. Na condição de estado estacionário é possível utilizar o método de amostragem do sinal em um único experimento para obter a precisão desejada em um amplo intervalo de frequência (10^6 a 10^{-4} Hz), disponíveis nos analisadores de função de transferência. Por isso, a técnica EIE é fundamental e talvez um dos mais importantes métodos para investigar os mecanismos de reações interfaciais.

A impedância é definido como um número complexo e geralmente é escrita na forma:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (26)$$

onde $j = \sqrt{-1}$ e Z' e Z'' são a parte real e imaginária da impedância, respectivamente. A relação entre essas quantidades são:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (27)$$

$$\phi = \text{Arc tan } \frac{Z''}{Z'} \quad (28)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (29)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (30)$$

Os dados de impedância geralmente são representados graficamente na forma de:

- a) $-Z''$ em função de Z' , medidos em diferentes frequências angulares (ω) e são conhecidos como espectros de impedância complexa ou diagrama de Nyquist.
- b) $\log |Z|$ e ϕ em função de $\log f$ (frequência) e são chamados de diagramas de Bode.

O espectro de impedância complexa, frequentemente é mais empregado na análise mecanística, por ser mais aparente o número de relaxações e suas implicações mecanísticas. Os diagramas de Bode empregam a frequência como variável independente, portanto, fornecem uma comparação mais precisa entre os espectros de impedância experimental e calculado. As informações obtidas por essas representações são complementares e ambas devem ser empregadas em conjunto na análise dos dados de impedância.

O comportamento e características de um sistema eletroquímico são controlados pelos processos que ocorrem na interfase eletrodo-solução. Muitos desses processos podem ser descritos por um modelo de circuito equivalente, onde um componente do circuito representa uma etapa de um mecanismo específico. Entretanto, a resposta global desses processos a uma perturbação pequena, depende de como os elementos do circuito estão interconectados. Se as características do tempo de relaxação desses elementos estão bem definidas e separadas, então a contribuição individual para a resposta elétrica global depende da frequência. A técnica de impedância AC varre um grande intervalo de frequência e portanto pode fornecer importantes informações para identificar esses elementos, determinar a extensão de suas contribuições individuais para o processo global e o seu comportamento em função dos parâmetros físicos como a frequência, campo elétrico, concentração, temperatura etc. Contudo, a identificação de um circuito equivalente apropriado e a avaliação de seus componentes individuais não é fácil, e torna-se mais difícil quando não se conhece razoavelmente bem os processos que ocorrem no sistema eletroquímico.

A impedância e as funções de transferência são definidas como sistemas lineares que não variam com o tempo. Os sistemas eletroquímicos são em geral não lineares e variam com o tempo, portanto, para medir corretamente a impedância de um eletrodo é necessário escolher cuidadosamente as condições experimentais para justificar o uso dos conceitos de impedância. Nesse caso utiliza-se um sinal de baixa amplitude e o experimento deve ser realizado em condições quase-estacionárias. Para experimentar se o sistema opera em condições de linearidade, a impedância é medida em várias amplitudes do sinal de excitação, sendo que o limite inferior é determinado pela razão sinal-ruído e o limite superior pelo começo da variação não-linear. O ensaio para observar se a amplitude do sinal ΔE é suficientemente pequeno para estar em condições lineares é feito pela medida da variação de $|Z|$ e ϕ da impedância em função de ΔE [29]. No intervalo onde $|Z|$ e ϕ não variam com o aumento de ΔE , a medida se encontra em condições lineares. Para verificar se o sistema está em condições estacionárias são realizados uma série de medidas, cujos resultados são comparáveis, isto é devem satisfazer as condições das transformadas de Kramers-Kronig [30]:

- (a) Causalidade- a resposta do sistema deve ser determinado somente pela perturbação.
- (b) Linearidade- as características da perturbação/resposta do sistema devem ser descritas por uma série de equações diferenciais lineares. Praticamente, esta condição requer que a impedância seja independente da magnitude da perturbação.
- (c) Estabilidade- o sistema deve ser estável, isto é se a perturbação é removida o sistema deve retornar ao seu estado original.
- (d) Continuidade e limitação- os valores da impedância devem ser finitos e contínuos em todo o intervalo de frequência ($0 < \omega < \infty$).

2.5.1. Ajuste pelo método dos mínimos quadrados não linear, (programa do Boukamp)

A vantagem da espectroscopia de impedância sobre as medidas no domínio do tempo como a cronoamperometria (CA) ou cronopotenciometria (CP), é que os dados da impedância complexa podem ser analisados por meio de um

circuito equivalente como modelo físico [31]. As análises dos dados de CA ou CP necessitam da resolução de funções complexas, isto é da resolução de equações diferenciais, através da transformada de Laplace, com condições de contorno apropriadas, controladas pelo transporte de massa e transferência de carga. Como o parâmetro s de Laplace pode ser substituído por $q + j\omega$, a solução no domínio da frequência é obtida para $q \rightarrow 0$, isto é, em condições estacionárias. Os elementos de um circuito equivalente (resistência, capacitância, impedância de Warburg etc.), que são simplesmente relações de dispersão da impedância ou admitância, representam os vários processos envolvidos no transporte de carga e massa no sistema eletroquímico. A análise torna-se simples se os diagramas de dispersão mostram características distintas, relacionadas com processos físicos específicos e definidos por elementos do modelo de circuito equivalente. Entretanto, se as constantes de tempo associadas com os respectivos sub-circuitos são relativamente próximas ou se os elementos com potência fracionária (impedância de Warburg ou Elemento de Fase Constante -EFC) dependem da frequência, então é necessário um procedimento de análise mais sofisticado, porque, nesse caso, a variação do parâmetro de um circuito pode influenciar bastante os parâmetros dos outros sub-circuitos. No método dos Mínimos Quadrados Não Lineares (MQNL), todos os parâmetros no modelo do circuito equivalente são ajustados simultaneamente, para obter o melhor ajuste dos dados de dispersão.

O programa MQNL trabalha com uma subrotina onde é calculada uma equação específica de um circuito equivalente. Entretanto, para alterar o circuito equivalente deve-se reescrever a subrotina e com isso cresce a possibilidade de introduzir erros de programação. Para superar esse problema foi desenvolvido uma outra subrotina, capaz de calcular a resposta de vários circuitos equivalentes. Esta subrotina é introduzida no início do programa e interpreta um único Código Representativo de Circuito (CRC), que permite descrever o arranjo específico dos elementos no circuito equivalente. O programa contém um conjunto de subrotinas que calcula as dispersões específicas dos elementos reconhecidas pelo programa, na forma de caracteres, onde cada símbolo representa um tipo específico de elemento como: R (resistência), C (capacitância), L (indutância) etc. Uma outra vantagem da análise por MQNL é que além de fornecer o melhor ajuste dos

parâmetros do circuito, calcula as incertezas da medida por meio do valor do "qui-quadrado", que fornece uma boa indicação da qualidade do ajuste. Isto é, quanto menor o seu valor, melhor será o ajuste.

Em vista disso, para obter informações dos dados de impedância, o ajuste pelo circuito equivalente é considerado o método mais simples e seguro. Entretanto, em certos casos, um circuito equivalente incorreto pode ajustar os dados, mas fornece resultados errados [32]. Portanto, no ajuste do circuito equivalente devem ser satisfeitos os seguintes critérios:

- (1) o melhor ajuste é obtido com um número mínimo de parâmetros;
- (2) o circuito proposto deve representar todos os aspectos físicos significativos;
- (3) o intervalo de frequência considerado deve ser o mais amplo possível;
- (4) ajustar vários circuitos equivalentes que resultam em sistemas fisicamente coerentes e valores aceitáveis.

2.5.2. Elemento de fase constante (EFC)

A análise quantitativa dos dados de impedância baseia-se em um modelo físico onde os eletrodos sólidos são heterogêneos, tanto em escala macroscópica como microscópica. A superfície de um eletrodo sólido, geralmente é fisicamente heterogênea, isto é, possui diferentes faces cristalinas, cada uma com características eletroquímicas próprias. Essas superfícies podem estar parcialmente recobertas com óxidos, ou moléculas e íons adsorvidos [33].

A irregularidade da superfície de um eletrodo é causada pela sua rugosidade geométrica (poros, riscos etc.) ou nos eletrodos lisos, pela distribuição heterogênea da capacitância da dupla camada elétrica e velocidade de transferência de carga.

De acordo com a teoria da dupla-camada, a impedância Z de um eletrodo polarizado ideal consiste de uma capacitância (C_d) em série com a resistência da solução (R_s) conforme a equação [34]:

$$Z = R_s + (j\omega C_d)^{-1} \quad (31)$$

onde a frequência angular $\omega = 2\pi f$, f é frequência do sinal, $j = \sqrt{-1}$. Portanto, o correspondente diagrama no plano complexo (Z'' vs Z'), exibe uma reta vertical, cuja interseção no eixo horizontal ocorre em $Z' = R_s$, enquanto a ordenada dessa linha é igual a $Z'' = (\omega C_d)^{-1}$.

Nos eletrodos sólidos, o diagrama de impedância complexa exibe uma reta com interseção no eixo Z' , mas com um ângulo menor que 90° , isto é, a impedância é caracterizada pela seguinte relação empírica [34]:

$$Z = R_s + Q(j\omega)^{-n} \quad (32)$$

onde Q é o elemento de fase constante, cujo parâmetro independe da frequência e n é um termo exponencial. Para os eletrodos perfeitamente lisos, $n = 1$ e pode diminuir com a rugosidade superficial. Acredita-se que o EFC origina-se da distribuição não-homogênea da corrente na superfície do eletrodo, devido à heterogeneidade da superfície. No circuito equivalente, o EFC é o elemento que pode estar relacionado com a difusão e a representação da sua admitância (Y) é [34]:

$$Y = Y_Q (j\omega)^n = \omega^n Y_Q [\cos(n\pi/2) + j\sin(n\pi/2)] \quad (33)$$

onde $Y_Q = C^n \cdot R_s^{-1+n}$ e $R_s \cdot C = \tau$ (tempo de relaxação).

No caso de um eletrodo polarizado ideal, o EFC pode ser interpretado como a capacitância da dupla camada ($Y_Q = C$) quando $n = 1$; um resistor ($R = 1/Y_Q$), para $n = 0$ ou um indutor ($L = 1/Y_Q$) se $n = -1$. Com $n = 0,5$, a equação (3) torna-se:

$$Y = Y_Q(j\omega)^{1/2} \quad (34)$$

que é a resposta em admitância da impedância de Warburg (W), relacionado com a segunda lei de Fick para o processo de difusão semi-infinita [28].

No eletrodo não polarizado ideal, supondo que ocorre uma reação de eletrodo simples ($O + ne \rightleftharpoons R$), a sua velocidade é controlada apenas pela etapa lenta de transferência de carga. Portanto, o circuito equivalente para a interface

metal/solução é uma combinação em paralelo da resistência de transferência de carga (R_{TC}) e a capacitância da dupla camada (C_d), em série com a resistência da solução (R_s). Para um eletrodo com superfície heterogênea, a impedância do sistema eletroquímico pode ser expressa como [34]:

$$Z = R_s + [R_{TC}^{-1} + (j\omega)^n Q]^{-1} \quad (35)$$

A capacitância da dupla camada (C) de uma superfície irregular, pode ser estimada a partir de Q :

$$Y_Q = C_0^n (R_s^{-1} + R_{TC}^{-1})^{1-n} \quad (36)$$

A densidade de corrente de troca pode ser estimada a partir das medidas de impedância, através da relação:

$$j_{o,imp} = \frac{RT}{v_e F} \frac{1}{R_{TC}} \quad (37)$$

onde v_e é o número de elétrons envolvidos na reação.

Os eletrodos porosos constituem um exemplo extremo da influência da geometria no comportamento eletroquímico. A princípio não há uma distinção clara entre eletrodos porosos e rugosos, porque com a redução da profundidade dos poros, os eletrodos porosos se aproximam dos rugosos [33].

2.6. Medida da área superficial eletroquimicamente ativa e resistência de polarização por meio da varredura triangular de pequena amplitude.

Na técnica da voltametria cíclica de baixa amplitude (VCBA), uma pequena perturbação de potencial triangular ($\Delta E = 10$ a 20 mV) é aplicada na interface eletrodo-solução e a resposta de corrente consiste da contribuição das componentes faradaicas e capacitivas [35].

A VCBA tem sido empregada no estudo fundamental da estrutura e capacitância da dupla camada elétrica (DCE) e também para estimar a resistência de polarização do eletrodo, aplicando uma tensão próxima ao potencial de repouso. A componente capacitiva frequentemente domina a impedância interfacial nas altas velocidades de varredura e a resposta da corrente medida, pode ser usada para estimar a capacitância da superfície. Nas baixas velocidades de varredura, a corrente capacitiva é geralmente muito menor que a da contribuição faradaica. Neste caso, a resposta do VCBA é determinada principalmente pela resistência de transferência de carga (polarização) da interface [36].

O circuito elétrico equivalente mais simples para a interface metal/solução é uma combinação em paralelo da resistência de transferência de carga (R_p) e a capacitância interfacial (C_p), em série com um segundo resistor (R_s), correspondente à resistência do eletrólito entre o metal e a ponta do eletrodo de referência. Este circuito permite simular o comportamento da relaxação de uma interface, desde que um processo de relaxação simples domine o comportamento eletroquímico em todo o intervalo de frequência medido [35].

A impedância da interface no estado estacionário, obtida em condições lineares a partir de uma perturbação triangular de potencial, é uma função complexa da resistência e capacitância dos elementos do circuito, amplitude do sinal triangular (E_m) e da velocidade de varredura (v). Como essas relações são muito complexas, a dependência da corrente com a varredura triangular de potencial, é mais facilmente analisada por cálculo numérico [35].

O perfil da corrente registrada em um ou mais ciclos permite estimar a resistência de polarização (R_p). Este gráfico frequentemente é não linear e pode exibir uma considerável histerese, onde a inclinação e a largura do voltamograma variam com a velocidade de varredura (Figura a). A resposta não linear pode ser usada para obter informações sobre a natureza do processo de corrosão.

A variação de $1/R_{ap}$ e $1/R_d$ com a velocidade de varredura mostra que em baixas velocidades, R_{ap} e R_d tendem ao valor total da resistência do circuito, isto é $R_s + R_p$. Com o aumento da velocidade de varredura, ambas as curvas se aproximam ao valor da resistência da solução, R_s (Figura b). A curva $1/R_d$ possui uma maior dependência com a velocidade de varredura, em relação à curva $1/R_{ap}$.

Para determinar a R_p , a técnica VCBA é superior em muitos aspectos a espectroscopia de impedância, porque em muitos casos mesmo em frequência tão baixas quanto 5×10^{-4} Hz, não é suficiente para definir completamente a impedância interfacial. Neste caso é necessária uma considerável extrapolação para calcular o valor de R_p .

(a) Voltamogramas de baixa amplitude (VCBA) em diferentes velocidades de varredura do eletrodo Cu:Ni (90:10), na água do mar em fluxo de $1,62 \text{ m s}^{-1}$. (b) Gráfico de $1/R_d$ e $1/R_{ap}$ medidos na VCBA [35].

Na técnica VCBA, é possível aplicar uma onda triangular de 20 mV de amplitude e velocidades a partir de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, com uma simples instrumentação eletroquímica. Contudo, essa técnica não permite fornecer informações mecanísticas, ao contrário da espectroscopia de impedância. Por isso, os dois métodos devem ser complementares [35].

Considerando que ΔI_c é a largura da corrente medido no potencial de repouso, a sua variação com a velocidade de varredura para $v \rightarrow 0$ é dada por [36]:

$$(d \Delta I / dv)_{v \rightarrow 0} = \frac{2 R_p^2 C}{(R_p + R_s)^2} \quad (38)$$

Assumindo que $R_p \gg R_s$, então essa expressão pode fornecer a capacitância interfacial:

$$C_p = \frac{1}{2} \left(\frac{d \Delta I_c}{dv} \right)_{v \rightarrow 0} \quad (39)$$

2.7. Atividade eletroquímica dos eletrodos.

O comportamento eletroquímico de um eletrodo depende da área da superfície ativa acessíveis ao eletrólito e também da atividade eletrocatalítica da camada condutora. A variação da área da superfície de um óxido pode ser avaliada por meio da voltametria cíclica, em função da sua composição ou método de preparação [17]. A integração de um voltamograma registrado entre as regiões de redução do óxido e reação de geração do oxigênio ou halogênio, permite fornecer a carga elétrica ou voltamétrica, q^* [37]. O valor da carga q^* depende da camada de óxido, número de sítios ativos do par redox, temperatura, morfologia da superfície (tamanho e profundidade dos grãos), grau de dispersão [2], velocidade de varredura e do eletrólito [38]. Quando ocorrem apenas transições redox reversíveis o efeito da velocidade com q^* , normalmente é atribuído à difusão dos prótons nas regiões subsuperficiais através dos poros, contornos de grãos etc [17].

Trasatti e Lodi [2] observaram que a variação da área da superfície dos óxidos mistos, com a sua composição, pode ser convenientemente acompanhado por meio das curvas voltamétricas. Supondo que as espécies condutoras da superfície, camada do óxido, temperatura e eletrólito não variam, então as contribuições para o valor de q^* devem ser da superfície eletroquimicamente ativa

(corrente capacitiva) e qualquer modificação superficial lenta (corrente pseudocapacitiva). Os valores de q^* medidos em altas velocidades de varredura (q_s), são principalmente devido ao processo de carga da dupla camada elétrica, que é proporcional à superfície ativa e portanto pode ser considerado como a medida da área superficial real [38]. Contudo nas velocidades muito elevadas, pode surgir dois fatores espúrios, devido a irreversibilidade das transições redox e a queda ôhmica da resistência não compensada da solução. Esses dois fatores podem causar uma distorção nos voltamogramas, resultando num decréscimo fictício das cargas voltamétricas [39].

O valor de q^* , medido em baixas velocidades de varredura, corresponde a soma das cargas da dupla camada elétrica e das reações de transição redox dos óxidos e portanto com a não estequiometria da mistura destes óxidos. Considerando que q_N representa a contribuição da não estequiometria dos óxidos, então o valor da carga obtida em baixas velocidades (q_N) será:

$$q^* = q_s + q_N \quad (40)$$

Assim, q_N pode ser considerado como a medida da atividade intrínseca, porque a não estequiometria reflete o número de centros ativos numa determinada composição e portanto implica na atividade eletrocatalítica.

2.8. O método de Rietveld para análise quantitativa de fases por difratometria de raios-X.

A difratometria de raios-X pode ser empregado nas análises quantitativas de fases presentes na amostra desde que: (i) cada componente cristalino possua um único conjunto de posições e intensidades de picos de difração (um único difratograma característico), (ii) a superposição dos difratogramas não tenha qualquer interferência e (iii) a intensidade do difratograma de cada componente é proporcional à quantidade na amostra [40]. Os métodos de difração para medir a quantidade da fase, baseiam-se na comparação da intensidade de um pico ou um conjunto de picos de uma fase na amostra com as geradas por um padrão conhecido adicionado na amostra.

No método de Rietveld [41], as intensidades dos picos são calculadas diretamente dos parâmetros da estrutura cristalina, com a vantagem de permitir a determinação da quantidade da fase, sem qualquer tipo de pré-calibração, tanto experimental como calculado. Nesse método os parâmetros estruturais dos materiais são usados para gerar um padrão de difração calculado e a partir de um processo de refinamento por mínimos quadrados é obtido o melhor ajuste entre o padrão calculado e o obtido experimentalmente [40].

O método de Rietveld requer o uso de uma função que represente adequadamente os perfis dos picos de difração. Algumas das funções mais empregadas são as de pseudo-Voigt e Pearson VII.

A fração em massa da fase p (W_p) numa mistura onde todas as fases identificadas são cristalinas é dada por:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_i S_i(ZMV)_i} \quad (41)$$

onde Z , M , V e S são respectivamente número de moléculas da fase p por cela unitária, a massa molecular, volume da cela unitária e fator de escala de Rietveld. A massa da i^{a} cela unitária de volume V_i é dada por ZM .

Com essa equação é possível calcular a fração em massa das fases e se for adicionado um padrão interno na amostra, também é possível determinar a fração da fase amorfa. Assim, quando todas as fases são conhecidas e cristalinas, obtém-se a fração absoluta do peso sem a necessidade de um padrão interno.

Os parâmetros da estrutura dos eletrodos de óxido foram obtidos pelo método de Rietveld, utilizando o programa "Rietveld Analysis Program DBWS - 9411" [42].

2.9. A oxidação eletroquímica do cianeto.

Os métodos eletroquímicos podem contribuir para resolver os problemas causados pela poluição ambiental, por meio de duas alternativas: a) purificação dos diferentes tipos de resíduos industriais; b) desenvolvimento de uma metodologia integrada de proteção ambiental, através da criação de novos

procedimentos ou a modificação dos tratamentos já existentes, com a finalidade de reduzir ou eliminar os resíduos produzidos durante o processo industrial. As técnicas eletroquímicas estão sendo empregadas para eliminar compostos tóxicos como os solventes clorados ou aromáticos, cianetos, fenóis, resíduos de pesticidas, etc, contidos em certos efluentes e águas residuais, por meio da oxidação direta ou indireta [43]. Esta técnica permite também recuperar metais pesados por meio da redução eletrolítica.

Dentre os numerosos componentes existentes nos poluentes, encontra-se o cianeto na forma iônica ou complexada com metais. O cianeto é uma substância altamente tóxica e estável, bastante utilizado no refino eletrolítico e eletrodeposição de metais, tratamento de aços, mineração e produção do ouro. Os problemas do tratamento dos resíduos contaminados com cianetos, aumentam com a quantidade de metais presentes e as operações de processamento do minério. Os resíduos antes do descarte podem conter no máximo 0,2 ppm de cianeto [43,44]

As soluções para esse problema envolvem a oxidação pelo método químico ou eletroquímico do íon cianeto a cianato, que se decompõe formando produtos relativamente inofensivos como os cianatos, carbonatos ou dióxido de carbono.

O tratamento químico, baseia-se na oxidação dos cianetos com cloro ou hipoclorito de sódio em soluções alcalinas, ozônio ou com peróxido de hidrogênio [45]. Entretanto, este método apresenta algumas desvantagens: a) não é efetivo para águas contendo cianetos na forma de complexos metálicos estáveis; b) águas com grande concentração de cianetos desprendem gás venenoso como o cloreto de cianogênio; c) o custo do processo químico é bastante elevado; d) produção de grandes quantidades de precipitados de metais pesados em meio alcalino.

A oxidação eletroquímica de cianetos tem sido descrita em várias revisões e revelam que existe uma enorme literatura técnica, mas poucos artigos sobre o trabalho fundamental. A oxidação eletroquímica dos cianetos é um método alternativo mais interessante, porque dispensa a estocagem e o manuseio de grandes quantidades de oxidantes perigosos, como o cloro ou peróxido de hidrogênio. Além disso, o processo eletroquímico possibilita recuperar no catodo,

os metais dissolvidos, simultaneamente à oxidação do cianeto. Isto torna este processo economicamente bastante vantajoso [46].

O primeiro estudo científico sobre a oxidação dos íons cianeto, foi feito com eletrodos de platina em solução aquosa de cianeto de potássio [45]. Houve a formação de um precipitado vermelho escuro, juntamente com uma substância líquida cuja cor mudava de amarelo para marron com o tempo, mas não se verificou a geração de gás no anodo.

Nos anodos de platina [47] e grafite [48] a oxidação do íon cianeto é muito lenta, indicando que a reação é cineticamente limitada pelas espécies adsorvidas. Verificou-se também que somente a espécie CN^- se oxida [49], fato que não ocorre com a espécie não dissociada (HCN) formada em meio ácido, que é eletroquimicamente inerte. Na platina, a oxidação do íon cianeto envolve um elétron e o processo é controlado por difusão. A inclinação das curvas corrente-potencial, depende da concentração do cianeto e varia desde $170 \text{ mV decada}^{-1}$ ($C_{\text{CN}^-} = 10^{-3} \text{ M}$) a $330 \text{ mV decada}^{-1}$ ($C_{\text{CN}^-} = 0,025 \text{ M}$). Essas observações podem ser explicadas a partir do envenenamento da superfície da platina pelo íon cianeto:

Nas soluções alcalinas, pode ocorrer a seguinte dimerização:

O cianogênio, rapidamente reage com a hidroxila da solução, fornecendo NH_4HCO_3 , Na_2CO_3 e NH_4OH [46].

Em altas concentrações de CN^- , pode ocorrer a seguinte reação:

O Pt(CN)_2 pode inibir a reação de oxidação do cianeto por bloqueio do eletrodo.

O mecanismo detalhado da oxidação eletrolítica do cianeto ainda não foi esclarecido (43,44), mas considera-se que a formação do íon CNO^- , em meio alcalino é termodinamicamente favorecida em baixos valores de potencial:

e o CNO^- pode ser posteriormente oxidado a CO_2 em potenciais mais positivos [46]:

Em uma célula de compartimento único existe a possibilidade do íon cianato se reduzir no catodo, mas essa reação não foi confirmada por voltametria [44]. Sawyer e Day [49] propuseram que o CNO^- é eletroquimicamente inativo em soluções com elevados valores de pH. Utilizando um eletrodo de PbO_2 depositado sobre carbono vítreo e passando uma corrente de 17 Am^{-2} a 1,64 V (EPH), o CNO^- pode se decompor da seguinte forma:

ou então:

No final da eletrólise, verificou-se que cerca de 80 a 90% do CNO^- formado na oxidação do CN^- foi oxidado para HCO_3^- [50].

Um outro aspecto a ser considerado na oxidação do cianeto é a natureza do eletrodo de trabalho. Devido ao seu potencial relativamente elevado de +0,97 V

(EPH) [51], é necessário o emprego de anodos com alto sobrepotencial para a reação de geração do oxigênio, porque esta reação secundária reduz a eficiência da corrente global. A platina [47], grafite [48], aço-inox [52] e o PbO_2 eletrodepositado sobre Ti [50], são usados como eletrodos na oxidação do cianeto, mas apresentam baixa eficiência de corrente, por causa da reação para a geração do oxigênio, que ocorre simultaneamente à oxidação do cianeto. Além disso, o eletrodo de grafite é lentamente degradado durante a eletrólise e os eletrodos de aço-inox e PbO_2 não apresentam grande resistência à corrosão [44].

O íon ferro, proveniente da oxidação do aço-inox, pode formar complexos muito estáveis com o cianeto e o eletrodo de Pb/PbO_2 pode se dissolver na forma de íons PbO_3^{2-} . Entretanto, o anodo de Ti/PbO_2 apresenta uma boa eficiência de corrente para a oxidação de íons CN^- , a 500 A m^{-2} e a velocidade de corrosão é de apenas $0,4 \text{ mg A h}^{-1}$. Mas quando a corrente é maior que 1 KA m^{-2} , verifica-se uma grande degradação desses eletrodos [53]. Além disso, nos eletrodos de Ti/PbO_2 em solução de NaOH 3M , a eficiência de corrente é baixa para os cianetos de Cu(I) , Cd(II) ou Zn(II) e nesse eletrodo, o Fe(CN)_6^{3-} não se oxida [44].

Um dos anodos promissores para a oxidação dos cianetos é o SnO_2 [54], por causa de suas características físicas e químicas como o elevado sobrepotencial para a reação de geração do oxigênio, possibilidade de acumular radicais $^{\bullet}\text{OH}$ na superfície do eletrodo, boa estabilidade mecânica e química, tanto em soluções ácidas e básicas.

A cinética da oxidação do cianeto para cianato em soluções alcalinas pode ser aumentada com a adição de cloretos [55]. Este método baseia-se na oxidação indireta do CN^- pelo cloro-hipoclorito, gerado eletroliticamente na própria solução, de acordo com as seguintes reações:

Numa célula de compartimento único, podem ocorrer as seguinte reações:

Em meios fortemente alcalinos, a hidrólise é suficientemente rápida e pode ocorrer a seguinte reação [56]:

e o hipoclorito pode reagir com o cianeto:

Desse modo, o íon Cl^- é recuperado, ficando disponível para mais uma transferência de carga. Foi proposto também que nas soluções muito alcalinas, o cloro produzido durante a eletrólise do íon cloreto, pode reagir diretamente com o íon cianeto [57]:

e o cloreto de cianogênio se hidrolisa, formando o íon cianato:

Do ponto de vista químico, este processo é análogo ao da cloração convencional usado na decomposição de cianetos. Entretanto, este método apresenta algumas vantagens sobre o processo da oxidação anódica direta de cianetos. Quando a eletrólise de CN^- é conduzida na ausência eletrólito de suporte, a adição de cloreto de sódio, aumenta a condutividade da solução e diminui o potencial da célula, favorecendo a formação de novas espécies ativas que reagem no interior da solução. No entanto, o mais importante é a introdução

de uma nova reação de eletrodo. A descarga de íons cloreto apresenta uma cinética rápida ($10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$) em metais nobres. Ao contrário da descarga de íons CN^- que apresenta uma baixa densidade de corrente, a adição de íons cloreto deverá acelerar a reação.

Uma reação secundária que deve ser minimizada é a formação de cloratos em meio neutro [45]:

Em meio alcalino foi sugerido que a oxidação anódica do ClO^- , ocorre conforme uma reação consecutiva de primeira ordem [58]:

Para reduzir a velocidade de formação de cloratos, Byrne et al. [55] sugere que a temperatura do eletrólito deve ser de 40-50 °C. Khun [45] menciona que Nagendran verificou, após medidas em várias densidades de corrente e concentrações de cloreto de sódio, que a decomposição do cianeto é proporcional à corrente até o valor de 120 mA cm^{-2} . Recomenda-se trabalhar com uma concentração mínima de 70 g L^{-1} , porque nessa concentração não há influência do controle difusional. Khun [45] menciona também que é necessário um consumo de $7\text{-}10 \text{ Whg}^{-1}$ de CN^- , sendo que a maior eficiência de corrente foi obtida a $0,10 \text{ A dm}^{-2}$. Seus resultados indicam que a concentração de cloreto deve ser de 3 a 5 vezes maiores que a concentração de cianeto.

Num dos processos eletrolíticos para tratamento de cianetos [45], foi necessário cerca de 7 gramas de cloro ativo para destruir 1 grama de cianeto em pH 10-11. Este processo foi considerado mais econômico do que aqueles que utilizam cloro engarrafado ou hipoclorito de cálcio. A célula eletrolítica consome $5,5 \text{ kWh}$ por kg de cloro produzido. Este método é ineficiente para a obtenção de cloro, mas possui a vantagem de se evitar o seu manuseio e transporte. A

produção de hipoclorito a partir da oxidação eletroquímica de cloretos em soluções alcalinas contendo cianetos, apresenta um custo de energia elétrica e reagentes alcalinos, de cerca de 50% menor que o da cloração direta.

Apesar das vantagens da geração "in situ" de Cl_2/ClO^- no tratamento de resíduos contendo CN^- , este processo não é efetivo para alguns complexos de cianetos metálicos, com alta estabilidade química [45,55].

3. Parte Experimental

3.1. Preparação dos compactos sinterizados de SnO₂.

Os eletrodos na forma de compactos sinterizados foram obtidos a partir do pó de SnO₂, preparado a partir da oxidação de estanho metálico (Aldrich, granulometria de 325 mesh) com ácido nítrico concentrado. O ácido β estânico formado foi lavado várias vezes com água deionizada de qualidade Milli-Q, seco a 100 °C por 4 horas e calcinado a 600 °C durante 1 hora. A mistura contendo SnO₂, SbCl₃ (3% em mol), LiF (1% em mol) e etanol foi agitado durante 1 hora para homogeneizar. A adição de LiF promove uma densificação da mistura através da formação de uma fase líquida a 900 °C. Os valores da densidade estão em torno de 53% do valor esperado da cassiterita cristalina (6,995 g cm⁻³).

Essa mistura foi seca a 100 °C, triturada e compactada na forma de pastilhas de 5 mm de diâmetro, prensado isostaticamente e sinterizado a 900 °C durante duas horas em atmosfera de argônio. O contato elétrico na pastilha consistia de uma pasta à base de graxa de silicone contendo o pó com a mesma composição da pastilha e de um disco de carbono vítreo, conectado a um fio de cobre com uma mola.

3.2. Preparação dos eletrodos de SnO₂ na forma de filmes finos suportados sobre titânio.

Os eletrodos a base de SnO₂ na forma de filmes finos suportados sobre titânio (Alfa Aesar, 99,7%), foram preparados a partir da decomposição térmica a 450 °C de soluções contendo SnCl₂ 1,4 M (Merck) + SbCl₃ 3% molar (Carlo Erba), com adição ou não de RuCl₃ (Aldrich) nas concentrações de 30, 5, 1 ou 0,4% molar como RuO₂ dissolvidas em HCl concentrado + n-propanol (80 % em volume).

Os ensaios voltamétricos, tempo de vida e medida do potencial em função do tempo foram realizados com eletrodos a base de SnO₂ suportado sobre uma placa de titânio (1,4x90x0,25 mm³). Nos experimentos de microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X e impedância eletroquímica foram

empregados discos de titânio (1 cm^2 de área de área exposta). As eletrólise das soluções de cianetos foram feitas com uma espiral de titânio recoberta com SnO_2 ($4,3 \text{ cm}^2$ de área geométrica)

Antes de depositar a camada de SnO_2 , o titânio foi desengordurado em NaOH 10% durante 10 minutos, lavado em água deionizada, fervido em solução de ácido oxálico 100 g dm^{-3} por 5 minutos (para retirar a película do óxido de titânio) e novamente lavado em água deionizada.

A solução de SnCl_2 com os dopantes foi aplicada, por meio de um pincel sobre o titânio previamente limpo, seco durante 10 minutos a 80°C e aquecida a 450°C durante 5 minutos. Esse procedimento foi repetido mais quatro vezes. Após a última aplicação, o eletrodo foi recozido a 450°C durante 1 hora e resfriado lentamente até chegar à temperatura ambiente.

Uma vez depositada a camada de SnO_2 sobre o titânio, o eletrodo foi introduzido num tubo de vidro de 3 mm de diâmetro e selado com uma cola termoplástica, resistente ao H_2SO_4 1 M, KOH 1 M e acetona. O contato elétrico foi feito com um fio de cobre enrolado no titânio e cola de prata.

3.3. Célula Eletrolítica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula de vidro Pyrex com tampa de Teflon. Esta célula continha os seguintes componentes:

- um borbulhador de gás argônio com ponta de vidro sinterizado para desarejar a solução,
- dois eletrodos auxiliares de platina platinizada (fio em espiral soldado em vidro alcalino) com área geométrica de 2 cm^2 cada, mergulhados em tubos de vidro com placa porosa e posicionados ao redor eletrodo de trabalho.
- Eletrodo de referência de Ag/AgCl , KCl saturado, mergulhado no compartimento do capilar de Luggin contendo solução de H_2SO_4 0,5 M ou KOH 1 M. O referência foi conectado a um fio de platina na solução, por meio de um capacitor não eletrolítico de $10 \mu\text{F}$. Esse duplo eletrodo de referência permite combinar um eletrodo de baixa impedância (fio de platina), capaz de responder a rápidas variações de potencial, com um referência convencional de alta impedância (Ag/AgCl), cujo potencial é estável com o tempo [59]. Nas perturbações cujo

período é relativamente curto, o potenciostato responde ao potencial do fio, enquanto em tempos longos funciona apenas o eletrodo de referência convencional.

O duplo eletrodo também minimiza o deslocamento de fase introduzido pelo potenciostato e o eletrodo de referência nas medidas de impedância eletroquímica em altas frequências. É importante evitar esse deslocamento de fase porque além de distorcer o espectro de impedância, tornando difícil a análise quantitativa, pode também mascarar os fenômenos que ocorrem em alta frequência [60]. Esse deslocamento de fase é causado pela resistência e capacitância da ponta (fibra ou vidro sinterizado) do eletrodo de referência. Nesse caso, um fio de platina conectado por um capacitor ao referência vai reduzir o deslocamento de fase. Além disso, o duplo eletrodo de referência também diminui a resistência não compensada do eletrólito entre o eletrodo de referência e o trabalho e atua como um filtro para o ruído de frequência da rede elétrica [61].

Todos os potenciais de eletrodo foram medidos em relação ao referência de Ag/AgCl, Cl⁻ (sat.) e a temperatura do eletrólito (40 mL) foi mantida em 25 °C.

Nos ensaios de microscopia eletrônica, difratometria de raios-X e impedância eletroquímica foi empregado uma célula modelo K0047 da EG&G/PAR com um acessório para encaixe do disco do eletrodo de trabalho, modelo K0105. Esse acessório isola as bordas do disco em contato com a solução por meio de um anel de Teflon e permite trocar rapidamente os discos de titânio com a camada de SnO₂. Nas medidas de impedância eletroquímica foi usado como eletrodo auxiliar, uma rede de platina de grande área (1,5 x 5 cm).

3.4. Soluções eletrolíticas

As soluções de H₂SO₄ 0,5 M e K₂SO₄ (I = 0,5 M e pH 12), foram preparadas com reagentes grau "p.a" da Merck e água de qualidade Milli-Q. As soluções foram desarejadas com argônio de pureza > 99,99%.

Os experimentos sobre a oxidação eletroquímica do íon cianeto foram realizados, empregando soluções de K₂SO₄ 0,5 M + KCN 10⁻³ M, com ou sem adição de KCl (5 x 10⁻⁴ a 0,5 M). O pH da solução foi mantido entre 10,3 a 13,5. A concentração do cianeto durante a eletrólise foi medida por meio de um eletrodo

íon-seletivo para cianeto (Metrohm, modelo EA306-CN), previamente calibrado com soluções padronizadas de cianeto nas mesmas condições de força iônica. A calibração foi realizada antes de cada experimento e o gráfico de $\log [\text{CN}^-]$ em função do potencial do eletrodo íon-seletivo de CN^- , mostra uma boa linearidade entre 10^{-3} a 10^{-5} M e o coeficiente de correlação foi de 99 %.

3.5. Instrumentação eletroquímica.

Nos experimentos de voltametria cíclica, voltametria de baixa amplitude, curvas de polarização e tempo de serviço dos eletrodos de óxidos foi empregado um potenciostato-galvanostato MQPG-01, controlado pela interface MQI12/8PCC da Microquímica e instalada em um microcomputador IBM/PC-486. O programa MQPG controla a interface e o potenciostato, além de realizar os experimentos de voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria, potencial-tempo. Os dados são gravados no formato ASCII, para serem tratados numa planilha eletrônica.

As curvas de polarização foram realizadas a $0,2 \text{ mV s}^{-1}$, com o potenciostato no modo de escala automática de corrente, para aumentar a sensibilidade das medidas.

A resistência não compensada da solução (R_u), foi determinada pelo método da impedância AC, aplicando uma onda senoidal com amplitude de 10 mV (rms). A correção de queda ôhmica foi feita nos valores de potencial de eletrodo aplicado. As medidas de impedância foram realizadas no modo potenciostático, empregando um sistema PARC, modelo 273A em conjunto com o "Frequency Response Detector", modelo 1025, controlado pelo programa PARC, modelo 398.

A integração dos cronoamperogramas e as áreas dos voltamogramas, na região compreendida entre a redução do óxido e a reação de geração do oxigênio foi executada pelo programa "Origin", versão 4.0 da MicroCal Software, a partir dos dados de potencial-tempo e corrente-potencial, gravados no formato ASCII pelo programa MQPG.

3.6. Caracterização físico-química da superfície dos eletrodos.

A superfície dos eletrodos a base de SnO_2 suportados sobre Ti foram caracterizados, antes e após os tratamentos eletroquímicos por meio da difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDX). Os difratogramas de raios-X foram obtidos no difratômetro de raios-X da Siemens, modelo D5000, utilizando a radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com velocidade de varredura de 0,02 grau/minuto e registrados no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Os difratogramas foram elaborados e analisados pelo programa Diffrac AT, (v. 3.1) da Siemens-Analytical X-Ray System. Os parâmetros da estrutura dos eletrodos de óxido foram obtidos pelo método de Rietveld, utilizando o Software DBWS - 9411 [42].

As micrografias foram obtidas no MEV da JEOL, modelo JSM-T330A e o EDX foi processado pelo sistema da NORAN.

A análise da superfície das amostras submetidas aos ensaios eletroquímicos foi feita após as mesmas terem sido lavadas com benzeno e seco em atmosfera de argônio imediatamente após o experimento eletroquímico. A distribuição e a análise semi-quantitativa dos elementos na superfície do eletrodo foi realizada por EDX.

4. Resultados e Discussão

4.1. Comportamento eletroquímico dos compactos sinterizados de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$.

Os compactos sinterizados de SnO_2 contendo Sb (3% molar) foram empregados nos ensaios comparativos com os eletrodos de filmes finos de SnO_2 suportados sobre titânio, eliminando-se assim a influência do metal base. Com esses eletrodos foram realizados experimentos de voltametria cíclica, medidas da densidade aparente dos compactos e caracterização física da sua superfície pelas técnicas de MEV e difratometria de raios-X, antes e após aplicação dos programas de perturbação com uma variável elétrica (E ou I).

A caracterização física dos eletrodos é importante para correlacionar a estrutura da superfície com o comportamento eletroquímico em função da perturbação elétrica aplicada (potencial ou corrente), condições de preparação e composição da camada. Para obter informações sobre a superfície do eletrodo, foram empregados os métodos de MEV, EDX e difratometria de raios-X.

Nos compactos sinterizados de SnO_2 foi necessário conhecer a densidade aparente, a distribuição dos tamanhos de poros. Para ser empregado como eletrodo, a pastilha de SnO_2 deve possuir uma boa condutividade elétrica e elevada resistência mecânica, obtida através da densificação do compacto em altas temperaturas. A determinação do tamanho dos poros é importante, porque a sua presença nos eletrodos aumenta a área disponível para as reações eletroquímicas, facilitando o transporte de massa na interfase. Mas o aumento da área superficial pode apresentar pouco efeito, se não permite o acesso do eletrólito, como no caso dos poros fechados. Desse modo é necessário que exista interligação entre os canais dos poros, para ocorrer um fluxo da solução.

A densidade aparente dos compactos sinterizados foi determinada por meio da técnica da picnometria de mercúrio. A Tabela 1 mostra os valores das densidades aparentes das pastilhas de SnO_2 obtidas antes e depois da sinterização a 900 °C. Nesta Tabela, verifica-se que a adição de LiF promove uma densificação da mistura, devido à formação de uma fase líquida a 900 °C. Mas as medidas de resistividade elétrica mostraram que o seu valor é bastante elevado,

sendo da ordem de megaohms. Os valores da densidade estão em torno de 53% do valor esperado da cassiterita cristalina ($6,995 \text{ g cm}^{-3}$). Contudo a adição de SbO_x na mistura de $\text{SnO}_2 + \text{LiF}$, apesar de aumentar a condutividade elétrica do compacto, reduz drasticamente a densificação. A partir desses resultados, foram preparados compactos sinterizados de SnO_2 cotendo SbCl_3 (3%) e LiF (1%).

Tabela 1. Valores da densidade aparente dos compactos de SnO_2 obtidas antes (d_A) e depois (d_D) da sinterização a 900°C durante 2 horas.

$\text{SnO}_2 + \text{dopante}$	$d_A (\text{g cm}^{-3})$	$d_D (\text{g cm}^{-3})$	$d_D / d_A (\%)$
1% LiF	3,26	3,75	15,0
3% LiF	3,15	3,64	15,6
5% LiF	3,23	3,79	17,3
1% $\text{SbCl}_3 + 1\% \text{LiF}$	3,23	3,38	4,6
3% $\text{SbCl}_3 + 1\% \text{LiF}$	3,24	3,36	3,7
5% $\text{SbCl}_3 + 1\% \text{LiF}$	3,34	3,37	0,9

A curva de distribuição do tamanho de poros dos compactos sinterizados de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%)- LiF (1%), obtidas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , mostraram que os compactos contém poros tubulares interconectados com secção uniforme. As curvas de distribuição de poros são típicas de materiais contendo macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O volume específico dos poros é da ordem de $0,020 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e as amostras apresentam uma área de superfície específica (S) de $4,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e um diâmetro médio de poro estimado em 140 nm.

A Fig. 1 mostra a curva da variação do potencial de circuito aberto com o tempo para o eletrodo de compacto sinterizado de SnO_2 em H_2SO_4 0,5 M. Verifica-se que o potencial inicial de imersão é de aproximadamente 0,52 V, aumenta para 0,65 V, após 5 minutos e depois oscila entre 0,60 e 0,65 V. Observa-se também a formação de pequenas bolhas, aparentemente de ar, na superfície do eletrodo nos instantes iniciais do experimento. Em seguida, o potencial permanece praticamente constante em 0,65 V durante 40 minutos e depois decresce lentamente até 0,61 V após 16 horas, permanecendo constante até pelo menos 25

horas. Em princípio este aumento inicial do potencial pode relacionar-se à protonação da superfície do eletrodo. Boxal e Kelsall [62], propuseram que na ausência de iluminação, o pH_{pcz} para partículas de SnO_2 do tipo n, ocorre em aproximadamente pH 4. No $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, a protonação da superfície dos grupos $-\text{Sn}-\text{O}-\text{H}$ produz um excesso de carga positiva, enquanto que em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ ocorre uma desprotonação, resultando num excesso de cargas negativas.

Fig. 1. Potencial de circuito aberto em função do tempo para o eletrodo sinterizado de SnO_2 em H_2SO_4 0,5 M.

Em soluções ácidas, cujo $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$, ocorre a seguinte reação [62]:

formando uma superfície positivamente carregada, que resulta no aumento do valor do potencial de circuito aberto.

Em soluções cujo $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$, pode ocorrer a seguinte reação:

O lento decaimento do potencial de 0,65 a 0,61 V, observado na Fig. 1, pode ser causado por uma pequena dissolução da superfície do SnO_2 em H_2SO_4 0,5 M. Este fato será discutido posteriormente.

A Fig. 2a mostra um voltamograma cíclico do eletrodo de compacto sinterizado de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ a 50 mVs^{-1} registrado imediatamente após sua imersão em solução de H_2SO_4 0,5M. Observa-se, na varredura de potenciais crescentes, que a corrente anódica aumenta exponencialmente a partir de 1,50 V (Ag/AgCl), devido principalmente à reação de geração de oxigênio. Quando a direção da varredura de potencial é invertida, a corrente catódica aumenta para $E < 0,70 \text{ V}$, como consequência da reação de redução do SnO_2 a SnO [18].

O perfil potenciodinâmico dos compactos sinterizados de SnO_2 (Fig. 2b), registrado após 48 horas de imersão na solução arejada de H_2SO_4 0,5 M, mostra que a corrente de redução, medida a 0,55 V, aumentou em cerca de 30 vezes. Isto pode estar relacionado ao fato de que inicialmente a superfície do óxido está coberta com grupos OH, e nas soluções ácidas, íons H^+ podem se adsorver nos grupos hidroxila anfóteros, protonando a superfície do óxido. Admitindo que o compacto de SnO_2 é bastante poroso, a formação dos grupos OH superficiais é um processo lento, porque depende da hidrofiliabilidade da superfície do óxido, que determina a capacidade das moléculas de água penetrar nas camadas através de fendas, poros e contornos de grãos [17].

Dhar e Bockris [63], empregando um eletrodo de SnO_2 em solução arejada de NaCl para inativar bactérias marinhas, verificaram a formação de H_2O_2 , conforme a reação:

Desse modo, os íons H^+ adsorvidos nos grupos hidroxilas do SnO_2 podem interagir com o oxigênio dissolvido na solução e se reduzir catodicamente a partir

Fig. 2. Voltamograma cíclico do (a) compacto de SnO_2 em H_2SO_4 0,5 M, (b) após 48 horas imerso nesta solução, (c) e após varredura cíclica de potenciais entre 0,65 V a 2,20 V por 1 hora. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

de 0,7 V, uma vez que o potencial de equilíbrio da reação (65) é de 0,68 V / EPH. O voltamograma do SnO₂ imerso em H₂SO₄ 0,5 M desarejada com argônio, não apresentou uma corrente catódica tão pronunciada.

Após o registro do voltamograma da Fig. 2.b, o eletrodo foi submetido a uma varredura triangular repetitiva de potencial entre 0,65 e 2,20 V a 50 mVs⁻¹ durante 1 hora. O voltamograma obtido após esse tratamento (Fig. 2c) mostra que houve uma diminuição na corrente catódica por um fator de ≈ 10 . Entretanto, a corrente anódica resultante da reação de evolução de oxigênio aumentou consideravelmente. A diminuição da corrente catódica pode estar relacionado à formação de H₂O₂, que consomem H⁺ adsorvido e não há tempo para o acúmulo desses íons como ocorreu na medida do potencial de circuito aberto durante 48 horas. O aumento da corrente de geração de oxigênio será explicado após discutir os dados de difratometria de raios -X.

A análise da superfície do SnO₂ realizada antes e após os diferentes tratamentos eletroquímicos foi feita por MEV e difratometria de raios-X. A Fig. 3a mostra a micrografia da superfície do SnO₂ obtida antes de qualquer tratamento. Observa-se a presença de grãos com tamanho de até 10 μm , sendo que as regiões densas são provavelmente, constituídas por um conjunto de pequenos grãos. Verifica-se também grande rugosidade ou porosidade principalmente entre essas regiões. Após imersão da pastilha de SnO₂ na solução de H₂SO₄ 0,5 M durante 48 horas, verifica-se uma diminuição na quantidade de grãos com dimensões inferiores a 1 μm , e da rugosidade da superfície (Fig. 3b). Esses resultados sugerem que a permanência do óxido durante um longo tempo na solução ácida, causa a dissolução dos grãos menores. A solubilidade do SnO₂ em soluções aquosas é muito baixa $(4 \pm 2) \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, no intervalo de pH 2 a 11 [64], mas a superfície do óxido fica recoberta com uma camada do complexo Sn(OH)₄:

Porém em soluções fortemente ácidas (pH < 2), a superfície do SnO₂ pode se dissolver com a formação do íon Sn(OH)₃⁺ [62]:

Fig. 3.
Micrografia do compacto sinterizado de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, (a) após a preparação, (b) após 48 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 M e (c) após varredura cíclica de potenciais entre 0,65 a 2,20 V por 1 hora a 50 mV s^{-1} .

A Fig. 3c foi obtida após imersão do SnO_2 em H_2SO_4 0,5 M durante 48 horas, seguida da aplicação de varredura repetitiva de potenciais entre 0,65 a 2,20 V por 1 hora. Observa-se que houve um ataque na superfície, revelando os contornos de grão com maior nitidez e que se formaram pequenos poros nas regiões aparentemente densas antes do tratamento eletroquímico. O ataque da superfície pode ser causado pela redução parcial do SnO_2 a SnO em potenciais menores que 0,70 V. A solubilidade do SnO em meio ácido é muito maior que a do SnO_2 [65]:

sendo $K = 10^{11,8} \text{ mol L}^{-1}$. O Sn(II) pode se oxidar novamente a $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, durante a varredura de potenciais crescentes, modificando a distribuição e tamanho dos grãos nas camadas superficiais.

A Fig. 4 apresenta os difratogramas de raios-X obtidos em três condições diferentes: a) eletrodo de SnO_2 sem nenhum tratamento; b) eletrodo imerso na solução de H_2SO_4 0,5 M durante 48 horas; c) eletrodo descrito em b e submetido a varredura potenciodinâmica entre 0,65 a 2,20 V a 50 mVs^{-1} durante 1 hora.

A análise dos difratogramas mostra que a distância interplanar se manteve inalterada e não houve formação de novas fases, como consequência dos tratamentos eletroquímicos. Por outro lado, verifica-se uma grande variação na razão entre as intensidades dos picos de difração, principalmente nos planos (1 1 0), (1 0 1) e (2 0 0). Em cristais com estrutura do tipo rutilo, esses planos constituem mais de 98% da superfície externa. Dessa forma, qualquer modificação estrutural devida ao tratamento eletroquímico deve se manifestar nesses planos.

Na cassiterita é esperado que o plano (2 1 1) corresponda a 65% da intensidade do plano (1 1 0). Contudo, neste trabalho o plano (2 1 1) é sempre o que produz a raia mais intensa. Além disso, os planos (1 1 0), (1 0 1) e (2 0 0) têm suas intensidades significativamente aumentadas com a aplicação da varredura repetitiva de potencial entre 0,65 e 2,20 V a 50 mVs^{-1} durante 1 hora.

Fig. 4. Difratoograma de raios-X do eletrodo de SnO₂, (a) recém preparado, (b) após 48 horas de imersão em H₂SO₄ 0,5 M, (c) após varredura cíclica de potencial entre 0,65 V e 2,20 V a 50 mV s⁻¹ durante 1 hora.

Isso sugere que pode haver um crescimento nessas direções, ou então, ocorrer um aumento da densidade desses planos, que deve levar a um abaixamento da energia interfacial. Uma estimativa do tamanho do cristalito mostrou que o plano (2 0 0) é o único que apresenta um certo crescimento, ou seja, passou de 14 para 17 nm. Isto sugere que há uma dissolução e reprecipitação no plano (2 0 0), provavelmente devido ao menor grau de solvatação da água nesses planos, conforme descrito por Jones e Hockey [66]. Eles verificaram também, por meio da espectroscopia no infravermelho, que na temperatura ambiente, a superfície do rutilo contém grupos hidroxilas e moléculas de água adsorvidas quimicamente. Com isso, o aumento da corrente de geração do oxigênio (Fig. 2c), após o tratamento eletroquímico pode estar relacionado com o aumento da quantidade de planos (1 1 0) e (1 0 1) mais compactos na superfície do SnO₂ (Fig. 4c). Isto causa

um aumento da densidade de sítios de Sn na superfície, favorecendo a interação da água nesses planos.

Os difratogramas de raios - X dos eletrodos de SnO₂ -LiF (1% mol) e SnO₂-LiF(1% mol)-Sb(3% mol), antes da eletrólise são coincidentes. A Fig. 5a, mostra o difratograma do SnO₂-LiF(1% mol)-Sb(3% mol). Após a aplicação de um potencial de E = -0,5 V durante 1 hora, os difratogramas do SnO₂-LiF (Fig. 5b) e SnO₂-LiF-Sb (Fig. 5c) mostraram que todos os picos aumentaram de intensidades.

No difratograma do eletrodo de SnO₂-LiF-Sb (Fig. 5c), verifica-se que o aumento das intensidades dos picos é menor que do SnO₂-LiF (Fig. 5b). Esses difratogramas indicam que a adição de Sb no SnO₂ pode estabilizar a estrutura ou reduzir a cristalinidade da amostra, diminuindo as alterações estruturais durante a redução eletroquímica do óxido.

As Tabelas 2 e 3 mostram os parâmetros cristalográficos dos eletrodos de SnO₂-LiF e SnO₂-LiF-Sb obtidos respectivamente, antes e após a aplicação do potencial de -0,5 V durante 1 hora. Esses valores foram comparados com a tabela da cassiterita (SnO₂), editada pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

O tamanho dos cristalitos (TC) foi calculado da equação de Scherrer [67], admitindo-se que o alargamento dos picos é devido apenas ao tamanho do cristalito e desconsiderando os efeitos das microdeformações:

$$TC = \frac{k\lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta} \quad (69)$$

onde k = constante que depende da forma do cristalito (SnO₂ = 0,9),

λ = comprimento da onda de raio-X (1,5406 Å), θ_B = ângulo de difração de Bragg e

$\beta_{1/2}$ = largura corrigida do pico de difração a meia altura.

Na Tabela 3 verifica-se que ocorreu um crescimento preferencial dos cristalitos nos planos menos compactos (111) e (002). No caso do plano (111) do SnO₂-LiF, o tamanho dos cristalitos (TC) aumentou de 5 para 18 Å, após a eletrólise. Já para o SnO₂-LiF-Sb, TC passou de 5 para 21 Å. Analisando-se os planos (002) dos eletrodos, observa-se que após a eletrólise o tamanho do cristalito cresceu de 7 para 17 Å para o eletrodo SnO₂/LiF e de 7 para 18 Å no

Fig. 5. Difratogramas de raios-X das pastilhas de: (a) $\text{SnO}_2\text{-LiF}$ (1%), (b) após $E = -0,5$ V por 1 hora e (c) $\text{SnO}_2\text{-LiF}$ (1%)- Sb (3%) após $E = -0,5$ V por 1 hora. Solução de H_2SO_4 0,5 M.

SnO₂/LiF/Sb. Provavelmente durante a eletrólise no potencial de -0,50 V, o SnO₂ se reduz para SnO e a dissolução preferencial ocorre nos planos menos compactos, devido ao menor grau de interação com moléculas da água nesses planos

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos dos eletrodos de SnO₂, antes da eletrólise.

SnO ₂ (cassiterita, JPDS 21-1250)			SnO ₂ -LiF e SnO ₂ -LiF-Sb		
hkl	d/Å	I/I _{max}	d/Å	I/I _{max}	TC/nm
110	3,351	1,00	3,30	0,29	12
101	2,644	0,80	2,61	0,63	18
111	2,309	0,06	2,34	0,12	5
210	1,765	0,65	1,75	1,00	18
002	1,593	0,08	1,58	0,14	7

Tabela 3. Parâmetros cristalográficos dos eletrodos de SnO₂, após eletrólise a E = - 0,50 V (Ag/AgCl)

SnO ₂ -LiF				SnO ₂ -LiF-Sb		
hkl	d/Å	I/I _{max}	TC/nm	d/Å	I/I _{max}	TC/nm
110	3,33	0,49	16	3,33	0,44	14
101	2,63	0,47	16	2,63	0,51	19
111	2,36	0,18	18	2,35	0,12	21
210	1,76	1,00	18	1,76	1,00	15
002	1,59	0,11	17	1,59	0,07	18

4.2 Eletrodos de filmes finos a base de SnO_2 sobre titânio.

A partir deste item serão descritos e discutidos os resultados experimentais dos eletrodos de filme a base de SnO_2 sobre titânio e oxidação eletroquímica do cianeto.

4.3. Morfologia superficial dos eletrodos de SnO_2 - SbO_x (3%) e SnO_2 - SbO_x - RuO_2 (1 e 30%) analisados por MEV e EDX.

A Fig. 6a mostra uma micrografia da superfície do SnO_2 - SbO_x , depositada sobre uma placa de titânio previamente polida com lixa 1000 e atacada com HCl 12 M durante 30 minutos. Esta micrografia obtida com um aumento de 200x, mostra uma superfície rugosa composta de regiões altas e baixas com vários poros pequenos. Na Fig. 6b observa-se que com a adição de 1% de RuO_2 ao SnO_2 - SbO_x , a rugosidade da camada aumenta e aparecem aglomerados maiores na superfície.

Examinando a micrografia numa área menor (ampliação de 1000x) (Fig. 7a), observa-se que a camada do SnO_2 - SbO_x sobre o titânio é formada por cadeias de aglomerados de pequenos grãos e de micropartículas recobrimdo toda a superfície, com dimensões entre 1 a 3 μm distribuídas sobre esses grãos. A superfície da camada de SnO_2 - SbO_x - RuO_2 (1%) apresenta uma morfologia semelhante, porém com menor definição dos grãos e menor porosidade, comparada com o eletrodo de SnO_2 - SbO_x (Fig. 7b). Na micrografia ampliada em 3500 vezes, observa-se que a superfície do SnO_2 - SbO_x (Fig. 8a) é heterogênea e bastante porosa, consistindo de grandes aglomerados de partículas unidas aos pequenos grãos e separadas por cavidades profundas. Contudo, analisando a superfície do SnO_2 - SbO_x - RuO_2 (1%) com a mesma ampliação de 3500x, a camada é formada de longas cadeias cilíndricas entrelaçadas e a porosidade pode ser bem menor. Essas cadeias cilíndricas parecem ter sido formadas a partir da sinterização dos pequenos grãos de óxido durante a preparação a 450 °C. A morfologia do eletrodo de SnO_2 - SbO_x - RuO_2 pode estar relacionada com a viscosidade da solução precursora de SnCl_2 e RuCl_3 em propanol, que aumenta com o conteúdo de RuCl_3 [68]. Quando o eletrodo é preparado usando uma

Fig. 6 . Micrografias dos filmes de: (a) $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (3% em mol) e
(b) $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (3%)- RuO_2 (1%) sobre um substrato de Ti.

(a)

(b)

Fig. 7. Micrografia da superfície de : (a) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e
(b) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), depositado sobre Ti a 450 °C.

Fig. 8. Micrografia dos eletrodos de: (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%).

solução que possui uma maior viscosidade, observa-se que a aderência da solução à placa de titânio é melhor e deposita-se uma quantidade maior de óxido. Após a evaporação do solvente, as partículas permanecem coesas, facilitando a sinterização na temperatura de 450 °C.

As medidas da distribuição dos componentes na superfície do $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ por EDX apresentam alguns problemas, devido à superposição parcial dos picos de Sn e Sb, em função da proximidade dos respectivos números atômicos. Nos espectros de EDX da Fig. 9, obtido nas mesmas condições das micrografias da Fig 7, aparece um pequeno pico devido ao cloro, tanto no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ como no $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$, resultante da dopagem não intencional a partir das soluções precursoras de SnCl_2 , SbCl_3 ou com RuCl_3 . Nestes espectros não foram observados picos referentes ao titânio, porque nessa região, a camada de SnO_2 deve estar recobrindo totalmente o substrato e o raio-X não penetra o suficiente para atingir a base do titânio. Na superfície do $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), não foi detectada a presença de rutênio, provavelmente porque a concentração de Ru está abaixo do limite de detecção do EDX.

A Fig. 10a mostra a micrografia focalizada na região mais escura da superfície do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$. Aumentando o brilho nesta região observa-se uma outra camada de óxido, uma vez que durante a preparação foram depositadas cinco camadas. O espectro de EDX da região mais escura (Fig. 11a), mostra a presença de titânio em quantidades superiores ao do próprio estanho. Além disso, observa-se que aumentou a quantidade de cloro e oxigênio. Na solução precursora, além dos cloretos de Sn e Sb foi adicionado HCl concentrado e propanol (1:1), para evitar a hidrólise dessa solução. Como a região mais escura corresponde à parte mais baixa dessa camada, pode ter ocorrido um aumento da concentração de HCl nessa região, causando uma dissolução do titânio metálico durante a secagem da solução precursora a 100 °C.

Os picos do titânio no espectro de EDX devem ser atribuídos apenas ao Ti do suporte, já que não está acompanhado do pico do cloro. Além disso, nas condições experimentais do EDX, a penetração da radiação na amostra deve ser de apenas 0,5 μm , insuficiente para atravessar a camada do óxido de estanho e chegar até a base de Ti. Provavelmente, os compostos de titânio são formados entre a camada do SnO_2 e o substrato do Ti.

Series II Universidade Estadual Paulista THU 26-SEP-96 09:08
Cursor: 0.000keV = 0

(a)

Series II Universidade Estadual Paulista THU 26-SEP-96 10:44
Cursor: 0.000keV = 0

(b)

Fig. 9 . Espectro de EDX do (a) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e (b) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), obtidas nas condições das micrografias da Fig. 7 .

Fig. 10. Micrografia do eletrodo de (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) nas regiões mais escuras.

Series II Universidade Estadual Paulista THU 26-SEP-96 09:24
 Cursor: 0.190keV = 0

(a)

Series II Universidade Estadual Paulista THU 26-SEP-96 11:00
 Cursor: 0.000keV = 0

(b)

Fig. 11. Espectro EDX dos eletrodos de (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e
 (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) dentro dos buracos da Fig. 10.

A análise das micrografias (Fig. 10b) e EDX (Fig. 11b) do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), nas regiões mais escuras, revela que as quantidades de titânio e cloro são desprezíveis. Neste caso, como a camada do óxido é mais compacta, a solução precursora não penetra com tanta facilidade e, portanto, não causa um ataque apreciável no metal base. Além disso, existe a possibilidade do RuO_2 e TiO_2 provenientes da decomposição térmica dos respectivos cloretos, formarem uma solução sólida metaestável, que se forma entre o substrato de Ti e a camada do SnO_2 , diminuindo o contato com a solução [21].

A Fig. 12a mostra uma micrografia com aumento de 200x da superfície do $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (30%) depositado sobre uma placa de titânio. Esta superfície é bastante diferente daquela dos eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) e apresenta uma morfologia granular, cujo diâmetro dos grãos variam entre 20 a 80 μm de diâmetro, aproximadamente. Com um aumento de 1000x (Fig. 12b), observa-se que na superfície existem regiões compactas e porosas, sendo que na parte compacta existem placas com a forma de "barro rachado". O mapeamento do Ru na superfície do eletrodo com 30% de RuO_2 (Fig. 12c), mostra que o Ru (pontos brancos) forma micropartículas distribuídas heterogeneamente sobre o SnO_2 , com excessão de algumas regiões, onde provavelmente se encontram uma placa de SnO_2 .

4.3.2. Análise do filme de SnO_2 sobre Ti por difratometria de raios-X.

Neste trabalho, a difratometria de raios-X foi empregada para analisar a superfície dos eletrodos após: (a) deposição da camada de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) sobre uma placa de titânio aquecida a 450 °C, (b) adição de 1% de RuO_2 e (c) aplicação de perturbações elétricas em solução de H_2SO_4 0,5 M.

A partir do método de Rietveld [42] foi possível determinar as fases presentes na camada do óxido, a proporção em massa das fases cristalinas e os parâmetros da cela unitária (*a*, *b*, *c*, α , β , γ e volume) de cada fase. Todos os difratogramas foram registrados entre 20 e 120°.

Os difratogramas de raios-X dos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), (Fig. 13) mostram que surgiram picos que não correspondem ao SnO_2 puro, como por exemplo em 2θ / grau = 35,1 (A); 37,9 (B);

(a)

(b)

(c)

Fig.12. Micrografia do Ti/SnO₂-SbO_x (3%)-RuO₂ (30%). (a) aumento de 200x, (b) aumento de 1000x e (c) mapeamento do Ru na superfície.

Fig. 13. Difratomogramas de raios-X do SnO_2 , dos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$.

40,2(C), 53,0 (D) e 76,2 (E), indicando a formação de novas fases. Comninellis et al. [69] também observaram no difratograma do filme de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ sobre titânio, um novo pico em $2\theta = 40,1^\circ$, que foi atribuído à reflexão pelo plano (121) do Ti_2O_3 ou pelo plano (101) do Ti_2O , que estão próximos. Os autores consideram que em altas temperaturas e aquecimento prolongado durante a deposição do SnO_2 , a placa de Ti pode se oxidar formando óxidos com estado de oxidação menor que 4, porque o filme de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ cresce na presença de um excesso de Ti [69].

Entretanto, verificou-se que as raiais mais intensas do Ti_2O_3 (JCPDS) não coincidem com o difratograma do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (Fig. 14a), exceto em $2\theta = 40,1^\circ$. Quanto ao Ti_2O (JCPDS), somente as raiais em $2\theta = 35,1$ e $51,8$ correspondem a este óxido e não são as mais intensas. Além disso, não foi possível detectar a presença de TiO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 e RuO_2 nesse eletrodo, devido à baixa concentração, formação de espécies amorfas ou então porque estão incorporados na camada do SnO_2 .

Na Fig. 14b foi registrado o mesmo difratograma, mas com as raiais correspondentes ao SnO_2 e Ti (JCPDS). Nesse caso, os picos que não aparecem no difratograma do SnO_2 puro, praticamente coincidem com as raiais do Ti (JCPDS), inclusive o pico em $2\theta = 40,1^\circ$, que corresponde à raia mais intensa do plano (011) do titânio.

Durante a preparação do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ a 450°C , provavelmente ocorre uma interação do substrato de Ti com a solução precursora de $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ formando outras fases, além do SnO_2 . O difratograma desse eletrodo (Fig. 14), mostra que existe algumas sobreposições de picos, que dificulta a interpretação dos difratogramas de raios-X. Por isso, neste trabalho empregou o método de Rietveld [41] para gerar um difratograma calculado a partir dos parâmetros estruturais dos possíveis compostos, considerando que todas as fases são conhecidas e cristalinas. O processo de refinamento é feito até que a diferença entre os difratograma experimental e calculado seja mínima.

Para determinar quantitativamente as fases presentes no filme de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%), os cálculos iniciais foram com as estruturas do SnO_2 e Ti, uma vez que o difratograma experimental (Fig. 14b) indica a presença dessas substâncias. Uma outra possibilidade seria adicionar a estrutura do TiO_2 , que pode se formar a partir do substrato de Ti, durante a preparação do filme de SnO_2 a

Fig. 14. Difractogramas de raios-X do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) com as respectivas raia do Ti_2O , Ti_2O_3 , TiO_2 , Ti e SnO_2 .

450 °C. Nesse difratograma não foi detectado o TiO_2 , mas poderia existir como um filme muito fino ou amorfo entre o substrato de Ti e a camada de SnO_2 . Por isso, também tentou-se ajustar os dados com as estruturas do SnO_2 , Ti e TiO_2 no cálculo das intensidades dos picos. Entretanto, nesses dois casos o refinamento da fase TiO_2 mostrou que esta não está presente no filme, ou seja, as intensidades das reflexões produzidas pelo TiO_2 são desprezíveis.

Nas micrografias e EDX da superfície do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, discutidas anteriormente, verificou-se que existem regiões mais escuras contendo Ti e Cl. Como a solução precursora de SnCl_2 contém HCl, pode ocorrer corrosão localizada no titânio [73] e formar cloreto de titânio. A 450 °C, os cloretos de titânio e estanho podem reagir e formar um óxido misto do tipo, $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, que possui uma estrutura isomorfa do SnO_2 , isto é, cristaliza no mesmo sistema. A partir desta hipótese foi feito um cálculo pelo método de Rietveld, introduzindo os parâmetros das estruturas do SnO_2 , Ti e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$.

A Fig. 15 mostra os difratogramas experimental e calculado pelo método de Rietveld para os eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), com os respectivos resíduos, a diferença entre os difratogramas experimental e calculado. Na parte superior do gráfico encontram-se os valores dos índices de Miller de cada fase. Neste gráfico observa-se que o resíduo é bastante baixo, indicando que os resultados do cálculo das fases pelo método de Rietveld foram bastante satisfatórios. Pode-se concluir, então, que nos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), está se formando um óxido misto de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$.

A Tabela 4 contém os parâmetros estruturais calculados pelo método de Rietveld. Verifica-se que o SnO_2 e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ apresentam simetria tetragonal e o Ti, simetria hexagonal. Observa-se que no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ (3%) os valores de a da cela unitária do SnO_2 praticamente não variou em relação ao tabelado pela JCPDS, enquanto que o valor de c diminuiu. Contudo, no de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-RuO}_2$ (1%), os parâmetros a e c são maiores que os observados no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$.

Fig. 15. Difratoograma experimental (.....) e calculado pelo método de Rietveld (—) dos eletrodos de (a) Ti/SnO₂-SbO_x (3%) e (b) Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (1%).

Tabela 4. Parâmetro da cela unitária do SnO_2 , Ti e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ nos eletrodo de (A) Ti/ SnO_2 -Sb (3%), (B) Ti/ SnO_2 -Sb- RuO_2 (1%) e (C) SnO_2 (JCPDS) .

Dimensões da cela / Å						
Amostra	SnO_2 (tetragonal)		$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (tetragonal)		Ti (hexagonal)	
	a	c	a	c	a	c
A	4,7388(3)*	3,1820(3)	4,687(2)	3.120(3)	2,9518(1)	4,6848(1)
B	4,7400(2)	3,1844(2)	4,668(4)	3,018(6)	2,9515(1)	4,6844(1)
C	4,7382(4)	3,1871(1)	-----		2,9505(1)	4,6826(3)

* Os números entre parênteses correspondem aos respectivos desvios padrões da última casa decimal.

A Tabela 5 mostra a porcentagem em massa e volume das diferentes fases no filme do eletrodo de Ti/ SnO_2 -Sb- RuO_2 . Verifica-se que a quantidade de SnO_2 aumentou de 63,0 para 76,1% com a introdução de 1% de RuO_2 no eletrodo de Ti/ SnO_2 -SbO_x. Com isso, a quantidade do óxido misto $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ diminuiu de 12,9 para 5,2% e o volume da cela unitária desse óxido também reduziu de 68,54 para 65,80 Å³, provavelmente por causa do menor raio iônico do Ru^{4+} (0,67 Å) comparado ao Sn^{4+} (0,71 Å). Nota-se também que a porcentagem em massa de Ti no filme de Ti/ SnO_2 -Sb- RuO_2 (1%) diminuiu de 24,2 para 18,6%. As micrografias desse eletrodo (Fig. 8b) mostraram que a superfície é muito mais compacta, devido à maior interação do Ru com o Ti, podendo formar uma solução sólida metaestável [21].

Tabela 5 . Valores da porcentagem em massa e volume da cela unitária do SnO_2 , Ti e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ para os eletrodos de (A) $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ (3%) e (B) $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-RuO}_2$ (1%).

Amostra	SnO_2		$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$		Ti	
	% massa	volume/ $\text{\AA}^3$	% massa	volume/ $\text{\AA}^3$	% massa	volume/ $\text{\AA}^3$
A	63(1)*	71,455(9)	12,9(5)	68,54(8)	24,1(5)	35,351(3)
B	76,1(1)	71,547(6)	5,2(2)	65,8(1)	18,6(3)	35,340(3)

* Os números entre parênteses correspondem aos respectivos desvios padrões da última casa decimal.

4.4. Potencial de circuito aberto (E_{CA}) dos eletrodos à base de SnO_2 suportados sobre titânio.

Segundo Pauli e Trasatti [39], o potencial de um eletrodo é uma quantidade intensiva que não deve depender da morfologia, mas apenas da proporção das espécies ativas presentes na superfície. A variação do E_{CA} com a concentração do RuO_2 no SnO_2 , pode fornecer alguma informação sobre os processos superficiais e as modificações que podem ocorrer após um programa de perturbação eletroquímica.

No presente trabalho, a variação do potencial de circuito aberto dos eletrodos a base de SnO_2 foi medido, antes e após os experimentos de voltametria cíclica, polarização linear e determinação do tempo de vida útil do eletrodo.

A Fig. 16 mostra a variação dos potenciais de circuito aberto dos eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (3%) e $\text{SnO}_2\text{-Sb-RuO}_x$ ($x = 30, 5, 1$ e $0,4\%$ em mol) na solução de H_2SO_4 0,5M. Nesta figura observa-se que o potencial de circuito aberto do eletrodo aumenta com a concentração de RuO_2 no SnO_2 . Em soluções ácidas, no SnO_2 podem ocorrer os seguintes equilíbrios na superfície do SnO_2 , dependendo do potencial e pH da solução [71]:

Fig.16. Variação do potencial de circuito aberto em função do tempo para os eletrodos de SnO_2 com diferentes composições de RuO_2 . Solução de H_2SO_4 0,5 M.

As micrografias e EDX do eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x, obtidas antes e após a imersão desse eletrodo em H₂SO₄ 0,5 M durante 48 horas, mostraram que não ocorreu alteração apreciável na superfície do filme ao contrário dos compactos sinterizados de SnO₂, onde ocorreu uma dissolução dos cristalitos menores.

Os filmes de RuO₂ em solução desarejada de H₂SO₄ (pH ≈ 0,5), apresentam um potencial de equilíbrio de 0,95 V (ERH) [2]. O valor desse potencial pode ser interpretado em termos do equilíbrio:

ou por meio do equilíbrio:

A dependência do potencial com o pH é de 0,059 V/pH. A comparação entre os potenciais de equilíbrio dos eletrodos de SnO₂ (eq. 11-12) e do RuO₂ (eqs. 13-14), mostram que o valor do E_{CA} aumenta com a concentração de RuO₂, tendendo para o valor de 0,95 V (ERH), isto é, para o potencial de equilíbrio do RuO₂. Portanto as reações superficiais em circuito aberto ocorrem com o RuO₂ determinando o valor do potencial do eletrodo, enquanto que o SnO₂ parece não produzir qualquer influência nesse potencial [16].

Com a finalidade de investigar a influência do titânio, como metal base no comportamento eletroquímico dos óxidos a base de SnO₂, foram feitas medidas de E_{CA} do Ti, tratado nas mesmas condições da preparação dos óxidos, isto é, por meio de um aquecimento prévio a 450 °C. Nesta temperatura, a placa de titânio adquire uma coloração azul escura, característico da formação de TiO₂ [72].

O titânio metálico possui uma grande resistência à corrosão, por causa da formação espontânea, sobre a sua superfície, de um filme muito fino de óxido semicondutor, heterogêneo, poroso e com composição não-estequiométrica. Kelly

[73], propôs que em condições apropriadas, o titânio pode apresentar: (a) um estado ativo em que o metal se oxida para formar íons $Ti(III)$ na solução, (b) um estado passivo onde o metal é recoberto com um filme de TiO_2 (geralmente não estequiométrico) por meio da oxidação do substrato metálico para formar um filme adicional e/ou a partir dos íons $Ti(IV)$ da solução e (c) uma região de transição ativa-passiva correspondente ao processo de passivação, isto é a transformação de um estado ativo do metal para um estado passivo.

Não há uma evidência definitiva de que existe um filme de óxido estável no estado ativo sobre o titânio e os dados termodinâmicos não excluem a existência de óxidos tais como TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 e TiO_2 [72]. Nas soluções de haletos e de sulfatos, o titânio é suscetível à corrosão localizada, devido à existência de superfícies ativas e passivas em contato com o eletrólito, dentro das frestas e perfurações. Em geral, o ataque aumenta com a temperatura e o decréscimo do pH da solução. A superfície mais interna das frestas se encontra no estado ativo (baixo pH e baixo potencial), enquanto na entrada e fora das frestas, a superfície está no estado passivo [73]. O titânio é suscetível à corrosão por frestas, sendo que a superfície mais interna se encontra no estado ativo, enquanto na entrada e fora das frestas, a superfície está no estado passivo.

O potencial misto do estado passivo é estabelecido pela redução catódica do oxigênio e pela oxidação do substrato metálico. Nas soluções ácidas de cloreto 1 M e pH 2,3 ou sulfato 0,5 M (pH 3,0), o titânio pode se ativar espontaneamente.

Na Fig. 17, o gráfico do E_{CA} do titânio em função do tempo na solução de H_2SO_4 0,5 M, mostra que o potencial medido começa na região passiva, em cerca de 0,28 V (Ag/AgCl) e depois decresce até $\approx 0,03$ V, provavelmente devido à lenta dissolução do filme de TiO_2 hidratado, uma vez que é estável apenas em potenciais superiores a 0,029 V/ EPH, conforme a reação:

A análise da solução mostrou que o produto da dissolução do Ti, no estado ativo em H_2SO_4 1 M é o Ti (III) [73]. Após atingir o valor mínimo em 0,03 V, o potencial aumenta continuamente por causa da passivação do titânio em H_2SO_4

0,5 M, e após 3 horas de imersão do eletrodo na solução ainda não chegou a um valor estacionário.

Fig.17. Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo de titânio previamente aquecido a 450 °C. Solução de H₂SO₄ 0,5 M.

As reações que ocorrem nas superfícies ativas e passivas podem ser representadas pelas seguintes equações [73]:

Nas regiões mais internas das frestas, íons Ti(III) são formados na dissolução ativa do titânio. Na superfície passiva Ti(III) é oxidado a Ti(IV) e nas

regiões mais internas das frestas (superfície ativa), Ti (IV) é reduzido a Ti(III) segundo uma reação de primeira ordem. A redução de Ti(IV) acelera a velocidade de dissolução da superfície no estado ativo no potencial de corrosão. Portanto, íons Ti(IV) podem acelerar a velocidade da corrosão por frestas, desde que a concentração desse íon permaneça abaixo da concentração crítica (8,2 mM em H_2SO_4 0,5 M). Quando a concentração de Ti(IV) excede o valor crítico, a superfície no estado ativado pode se passivar (autopassivação) e no estado passivado, Ti é oxidado para formar um filme passivo de TiO_2 e os íons Ti(III) são oxidados a Ti(IV). Os íons Ti(IV) são eletroquimicamente inertes na superfície passiva do titânio e portanto, não modificam a velocidade de dissolução do metal [73]. Desse modo, o aumento do potencial na Fig. 17, pode estar relacionado com o processo de autopassivação da superfície ativa, pelos íons Ti(IV) gerados na oxidação de íons Ti(III).

4.5. Medida da área da superfície eletroquimicamente ativa por meio da varredura triangular de pequena amplitude.

Os voltamogramas cíclicos de baixa amplitude foram registradas em diferentes velocidades de varredura e num pequeno intervalo de potencial, ($\Delta\eta = 50$ mV) e próxima do potencial de repouso. Essa técnica tem sido empregada para determinar a rugosidade dos eletrodos de óxidos, uma vez que as técnicas eletroquímicas usuais de adsorção do hidrogênio ou oxigênio não se aplicam a estes eletrodos. O fator de rugosidade pode ser calculado, admitindo-se uma capacitância de $60 \mu\text{F cm}^{-2}$ para a superfície do óxido [74], mas a dependência da capacitância com o potencial nos óxidos é desconhecida e portanto o erro deverá ser grande na determinação da área.

Os voltamogramas dos óxidos estão relacionados com os processos redox superficiais e com isso, o valor da capacitância também pode variar conforme a região do potencial [74]. Além disso, os materiais porosos como os eletrodos de óxidos, geralmente mostram uma dependência da corrente com a velocidade de varredura, devido à exclusão de regiões superficiais menos acessíveis em altas velocidades de varredura [17]. A comparação quantitativa das capacitâncias de diferentes óxidos não é permitida, porque a carga pode variar. Entretanto, este

método é válido nos casos de comparação interna de um dado material, com a finalidade de normalizar as condições experimentais apropriadas.

A Fig. 18 mostra os voltamogramas de baixa amplitude dos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) registrado em diferentes velocidades de varredura, a partir do potencial de repouso na solução de H_2SO_4 0,5 M. Nesta figura observa-se que as correntes capacitivas (I_{cap}) anódica e catódica para estes óxidos aumentam com a velocidade de varredura (v) e são praticamente iguais. Nas Fig. 18a e 18b observa-se também que quando v é muito baixo, ΔI_{cap} medido em $\Delta \eta = 25$ mV, varia linearmente com a velocidade de varredura.

Admitindo-se que próximo ao potencial de repouso ocorre uma reação de eletrodo simples e sem controle difusional, o circuito equivalente corresponde a uma combinação em paralelo da resistência de polarização e capacitância da dupla camada, em série com a resistência da solução. Com isso, é possível obter as capacitâncias da dupla camada a partir do coeficiente angular do gráfico de $\Delta I_{\text{cap}} = f(v)$. Os valores estimados para os eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) foram de 2,2 e 2,8 mF, respectivamente (Fig. 19). Considerando que a capacitância da dupla camada é de $60 \mu\text{F cm}^{-2}$ para uma superfície lisa de óxido, o fator de rugosidade estimado para os eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ foram de 36,7 e de 46,7 respectivamente. Isto indica que a adição de 1% de RuO_2 causa um aumento na área da superfície.

A Fig. 20 mostra a variação dos valores de $1/R_d$ e $1/R_{\text{ap}}$ com a velocidade de varredura, obtidos dos voltamogramas de baixa amplitude. Nas baixas velocidades de varredura, as duas curvas tendem ao mesmo valor, isto é $R_p + R_s$ ou seja, a soma das resistências de polarização e da solução. A resistência da solução pode ser obtida nas altas velocidades de varredura, quando as duas curvas tendem ao valor de $1/R_s$. A partir desse gráfico, os valores das resistências de polarização para os eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ foram calculadas em 62 e 91 $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ respectivamente, considerando a área geométrica do eletrodo.

Fig. 18 . Variação da velocidade de varredura no perfil dos voltamogramas de baixa amplitude para os eletrodos de (a) Ti/SnO₂-SbO_x e (b) Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (1%). H₂SO₄ 0,5 M.

Fig.19 . Variação da corrente capacitiva com a velocidade de varredura para os eletrodos: (a) Ti/SnO₂-SbO_x e (b) Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂. H₂SO₄ 0,5 M.

Fig.20. Gráfico de $1/R_d$ e $1/R_{ap}$ obtido do voltamograma de baixa amplitude dos eletrodos: (a) Ti/SnO₂-SbO_x e (b) Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (1%). H₂SO₄ 0,5 M.

4.6. Atividade eletroquímica dos eletrodos de óxidos.

A atividade eletroquímica de um eletrodo de óxido condutor está relacionada com o número de sítios ativos acessíveis ao eletrólito. Uma forma de determinar a atividade é por meio da medida da carga voltamétrica, obtida da integração de um voltamograma cíclico [17].

A Fig. 21a mostra os voltamogramas do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ registrados entre 0,2 a 1,2 V na solução de H_2SO_4 0,5 M, em diferentes velocidades de varredura. Nesses voltamogramas observa-se que existe uma elevada corrente catódica em 0,2 V, provavelmente devido ao estágio inicial da redução do SnO_2 na solução de H_2SO_4 0,5 M [75]. Por isso, a relação carga anódica / catódica é menor que a unidade. Além disso, o perfil E-I registrado entre 0,2 a 1,2 V não apresenta uma característica voltamétrica bem definida como por exemplo, um par de picos de corrente. A integração dos voltamogramas entre 0,2 e 1,2 V fornece a carga voltamétrica (q^*) do óxido. Verifica-se que essa carga decresce com a velocidade de varredura (Fig. 21b) e a partir de $0,5 \text{ V s}^{-1}$ tende a um valor estacionário. A carga q^* está relacionada com a atividade eletroquímica da camada condutora do óxido e depende da velocidade de varredura. Nas baixas velocidades de varredura, o valor de q^* corresponde à soma das cargas da dupla camada e das reações redox dos óxidos, enquanto que nas altas velocidades, a carga q^* é devido apenas ao processo de carga da dupla camada elétrica [38].

A Fig. 22 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (30%) na solução de H_2SO_4 0,5 M. Observa-se que com a adição de RuO_2 , as cargas voltamétricas aumentam bastante e nos eletrodos com 1 e 30 % de RuO_2 , (Fig. 22b e 22c), a corrente resultante da geração de oxigênio aumenta a partir de 1,10 V, fato que não é observado no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$. Nesses voltamogramas não se observa uma corrente catódica apreciável a 0,2 V, enquanto que no $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, já ocorre uma redução do óxido nesse potencial. Além disso, no eletrodo com 30% de RuO_2 , o voltamograma mostra dois picos quase reversíveis, resultantes de reações na superfície, que provavelmente correspondem ao par $\text{Ru} (3+/2+)$, a cerca de 0,37 V e um outro em aproximadamente 1,05 V devido ao par $\text{Ru} (4+/3+)$. No eletrodo de RuO_2 em H_2SO_4 2,5 M, os picos aparecem em 0,1 V e 0,9

Fig. 21. (a) Influência da velocidade de varredura no perfil E-I do Ti/SnO₂-SbO_x, (b) variação da carga voltamétrica em função da velocidade de varredura. Solução de H₂SO₄ 0,5 M.

Fig.22. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$,
(b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) e (c) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (30%).
 H_2SO_4 0,5 M. $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$

V/ECS, para os pares Ru (3+/2+) e Ru(4+/3+), respectivamente [24]. Desde que o SnO₂ não contribui significativamente para o valor da carga da superfície, pode-se esperar que as mudanças ocorridas nos voltamogramas dos eletrodos a base de SnO₂ são devida apenas aos processos redox, envolvendo os óxidos de Ru [18].

Na Tabela 6 encontram-se os valores de cargas dos eletrodos de SnO₂-SbO_x contendo diferentes concentrações de RuO₂ obtidos a partir da integração dos voltamogramas registrados a 20 e 500 mV s⁻¹. A 20 mV s⁻¹, as cargas praticamente não variam com a adição de RuO₂ até a concentração de 1%, mas este valor aumenta consideravelmente de $\approx 7,5$ para 238 mC cm⁻², quando a concentração de RuO₂ passa de 1 para 30 % em mol.. Nas altas velocidades de varredura, os valores das cargas são menores porque correspondem apenas ao processo de carga da dupla camada elétrica, excluindo as reações redox da superfície do óxido.

Tabela. 6. Valores de cargas obtidos da integração dos voltamogramas registrados a 20 e 500 mV s⁻¹. Solução de H₂SO₄ 0,5 M.
 $v = 20 \text{ m V s}^{-1}$.

Eletrodo	$q^* / \text{mC cm}^{-2}$	
	$v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	$v = 500 \text{ mV s}^{-1}$
SnO ₂ -SbO _x (3%)	7,0	3,5
SnO ₂ -SbO _x -RuO ₂ (0,4%)	7,5	3,7
SnO ₂ -SbO _x -RuO ₂ (1%)	7,8	4,2
SnO ₂ -SbO _x -RuO ₂ (30%)	238	195

Foi observado que o valor máximo da carga voltamétrica no eletrodo de Ti/RuO₂-SnO₂, é obtida quando a concentração de RuO₂ está entre 20 a 40% [16]. Eletrodos de Ti/RuO₂(80%)-SnO₂(20%), apesar da grande concentração de RuO₂, apresentam uma carga voltamétrica muito menor. Ito et al. [76], observaram por meio da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, que o RuO₂

permanece segregado das regiões ricas em Ti, formando grandes cristalitos através da aglomeração de espécies de Ru. Esses autores, utilizando EDX para obter os espectros da distribuição do Ru e microscopia de varredura de elétrons Auger, verificaram que na superfície do Ti/SnO₂(80%)-RuO(20%), existem micropartículas de RuO₂ distribuídas de forma heterogênea na superfície. Essas micropartículas contribuem apreciavelmente para aumentar a área ativa da superfície.

As curvas corrente-potencial dos eletrodos de Ti, Ti/SnO₂-SbO_x e Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (0,4 , 1, 5 e 30%) na solução de H₂SO₄ 0,5 M, foram registradas na primeira e segunda varredura, a uma velocidade de 1 mV s⁻¹, condição em que as curvas são mais reprodutíveis (Fig. 23). Nesta figura o eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x apresenta um sobrepotencial bastante elevado para a reação de geração do oxigênio, mas com o aumento da concentração de RuO₂ no eletrodo, ocorre uma diminuição no valor do sobrepotencial. Os coeficientes de Tafel (b) da reação de oxidação da água praticamente não variam nos eletrodos de Ti/SnO₂-SbO_x e Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (0,4 e 1%) (Tabela 7), mas as densidades de corrente obtidas no potencial de 1,95 V, aumentam bastante com a incorporação de RuO₂, principalmente na concentração de 30%. Os coeficientes de Tafel dos eletrodos de Ti/SnO₂-SbO_x e também com adição de RuO₂ 0,4 e 1%, apresentam um valor de 0,23 e 0,31 V década⁻¹, isto é, bastante elevado, porque a transferência de carga entre a interface SnO₂ / eletrólito é limitada pela sua característica semicondutora do tipo n [16]. Entretanto nas concentrações de 5 e 30% em mol de RuO₂, o valor de b decresce muito, tendendo a 40 mV década⁻¹, correspondente ao processo:

Fig. 23. Curvas de Tafel do eletrodo de (a) Ti, (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (y), (c) $y = 0,4\%$, (d) $y = 1\%$, (e) $y = 5\%$ e (f) $y = 30\%$. Solução de H_2SO_4 0,5 M.

onde MOH é um sítio da superfície ativa. Em potenciais anódicos mais elevados, o coeficiente de Tafel do eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (30%) aumenta para 0,132 V decada⁻¹.

A presença do RuO₂ na superfície do SnO₂ aumenta a velocidade de transferência de carga e portanto, reduz os valores dos coeficientes de Tafel [16]. O coeficiente linear da reta de Tafel (a) assume valores mais negativos para os eletrodos que não contém RuO₂, semelhante ao eletrodo de Ti, sugerindo um menor valor de j_0 , o que também concorda com os resultados da Tabela 7.

Tabela 7. Valores dos coeficientes anódicos de Tafel (b), coeficiente linear da reta de Tafel (a) e densidade de corrente anódica obtida a 1,95 V, em função da concentração de RuO₂ no eletrodo de SnO₂-SbO_x.

Eletrodo	b / Vdec ⁻¹	-a / V	j/mA cm ⁻²
Ti	0,31	3,14	—
Ti/SnO ₂ /SbO _x (3%)	0,23	2,85	0,1
Ti/SnO ₂ /SbO _x (3%)/RuO ₂ (0,4%)	0,23	2,71	0,9
Ti/SnO ₂ /SbO _x (3%)/RuO ₂ (1%)	0,22	2,57	6,1
Ti/SnO ₂ /SbO _x (3%)/RuO ₂ (5%)	0,14	1,92	12,3
Ti/SnO ₂ /SbO _x (3%)/RuO ₂ (30%)	0,048 / 0,132*	1,37	36,1

(*) Coeficiente de Tafel para a segunda região linear da reta.

4.7. Comportamento eletroquímico dos eletrodos de Ti/SnO₂-SbO_x.

Antes de registrar os voltamogramas, foi medido o potencial de circuito aberto (E_{CA}) do eletrodo de SnO₂ em H₂SO₄ 0,5 M durante 30 minutos, porque durante este tempo já é possível verificar se o eletrodo apresenta uma camada de óxidos bem formada. Em seguida aplicou-se o valor de E_{CA} durante 30 s, antes de iniciar a varredura de potenciais.

A Fig. 24a mostra um voltamograma do eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x em H₂SO₄ 0,5 M, registrado entre 0,2 a 2,0 V a 20 mV s⁻¹. Na varredura no sentido de potenciais positivos, a corrente anódica aumenta a partir de 0,5 V e observa-se um patamar até aproximadamente 1,80 V e depois a corrente aumenta exponencialmente, devido à reação de geração de oxigênio. Na segunda

Fig. 24. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) registrados na primeira e segunda varredura. H_2SO_4 0,5 M. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

varredura, o valor da corrente diminui bastante com o potencial, e o perfil E-I passa a ser característico do eletrodo de SnO_2 , um semicondutor do tipo n com uma densidade muito baixa de lacunas na banda de valência [12]. Por isso, o voltamograma do SnO_2 apresenta um intervalo de potenciais bastante amplo, com corrente anódica muito pequena. O sobrepotencial da reação de geração de oxigênio no SnO_2 é bastante elevado ($E > 1,8 \text{ V}$), porque este processo ocorre através das lacunas (cargas positivas) na banda de valência. Em potenciais mais negativos pode ocorrer redução parcial da superfície do SnO_2 para SnO ou mesmo até Sn [77].

O voltamograma do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), registrado nas mesmas condições, exibe na primeira varredura um pico anódico em aproximadamente 1,4 V, seguido da corrente de geração de oxigênio ($E > 1,6 \text{ V}$) e um pico catódico a cerca de 0,96 V. Os picos anódicos e catódicos diminuem significativamente na segunda varredura e a corrente medida também é menor (Fig. 24b). Provavelmente na primeira varredura ocorre a oxidação do Ti ou óxidos de Ti e Ru (III), enquanto que na segunda varredura somente deve se oxidar ou reduzir o par redox $\text{Ru}^{4+/3+}$. Observa-se também na segunda varredura, que com a introdução de 1% de RuO_2 , a reação de descarga da água se inicia em potenciais menos positivos, isto é, a partir de 1,6 V.

O estudo do comportamento eletroquímico da camada de óxidos a base de SnO_2 e os que utilizam o titânio como substrato metálico, requer o conhecimento do comportamento eletroquímico do metal base. Por isso foram realizados ensaios voltamétricos com o titânio nas seguintes condições: (a) aquecido a 450°C por 1 hora, isto é, na mesma temperatura e tempo de recozimento, da preparação dos eletrodos a base de SnO_2 , (b) polido com lixa 1000, e submetido a um ataque químico com ácido oxálico a 80°C .

A Fig. 25a mostra um voltamograma cíclico do eletrodo de titânio (coloração azul escuro) em H_2SO_4 0,5 M, previamente aquecido a 450°C . Na varredura de potenciais crescentes existe um pico anódico bem definido em aproximadamente 1,4 V e um ombro a cerca de 1,9 V. Na segunda varredura ocorre a passivação do eletrodo com uma redução bastante acentuada na corrente anódica.

O voltamograma de um eletrodo de Ti recentemente polido, mostra um perfil diferente do eletrodo de Ti aquecido a 450°C (Fig. 25b). Na varredura de

Fig. 25. Voltamograma cíclico dos eletrodos de titânio (a) previamente aquecido a 450°C / 1 h, (b) lixado e decapado em ácido oxálico e (c) registrado na segunda varredura. H_2SO_4 0,5 M. $v=20\text{ mV s}^{-1}$.

varredura, o valor da corrente diminui bastante com o potencial, e o perfil E-I passa a ser característico do eletrodo de SnO_2 , um semiconductor do tipo n com uma densidade muito baixa de lacunas na banda de valência [12]. Por isso, o voltamograma do SnO_2 apresenta um intervalo de potenciais bastante amplo, com corrente anódica muito pequena. O sobrepotencial da reação de geração de oxigênio no SnO_2 é bastante elevado ($E > 1,8 \text{ V}$), porque este processo ocorre através das lacunas (cargas positivas) na banda de valência. Em potenciais mais negativos pode ocorrer redução parcial da superfície do SnO_2 para SnO ou mesmo até Sn [77].

O voltamograma do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), registrado nas mesmas condições, exibe na primeira varredura um pico anódico em aproximadamente 1,4 V, seguido da corrente de geração de oxigênio ($E > 1,6 \text{ V}$) e um pico catódico a cerca de 0,96 V. Os picos anódicos e catódicos diminuem significativamente na segunda varredura e a corrente medida também é menor (Fig. 24b). Provavelmente na primeira varredura ocorre a oxidação do Ti ou óxidos de Ti e Ru (III), enquanto que na segunda varredura somente deve se oxidar ou reduzir o par redox $\text{Ru}^{4+/3+}$. Observa-se também na segunda varredura, que com a introdução de 1% de RuO_2 , a reação de descarga da água se inicia em potenciais menos positivos, isto é, a partir de 1,6 V.

O estudo do comportamento eletroquímico da camada de óxidos a base de SnO_2 e os que utilizam o titânio como substrato metálico, requer o conhecimento do comportamento eletroquímico do metal base. Por isso foram realizados ensaios voltamétricos com o titânio nas seguintes condições: (a) aquecido a 450°C por 1 hora, isto é, na mesma temperatura e tempo de recozimento, da preparação dos eletrodos a base de SnO_2 , (b) polido com lixa 1000, e submetido a um ataque químico com ácido oxálico a 80°C .

A Fig. 25a mostra um voltamograma cíclico do eletrodo de titânio (coloração azul escuro) em H_2SO_4 0,5 M, previamente aquecido a 450°C . Na varredura de potenciais crescentes existe um pico anódico bem definido em aproximadamente 1,4 V e um ombro a cerca de 1,9 V. Na segunda varredura ocorre a passivação do eletrodo com uma redução bastante acentuada na corrente anódica.

O voltamograma de um eletrodo de Ti recentemente polido, mostra um perfil diferente do eletrodo de Ti aquecido a 450°C (Fig. 25b). Na varredura de

Em vista disso, o filme de coloração azul escuro produzido durante o aquecimento da placa de Ti a 450 °C, deve-se ao crescimento da camada de óxido, provavelmente $\text{TiO}_{1,9}$. Com isso, o tamanho dos poros da camada ficou menor, diminuindo a superfície ativa do titânio. Este fato pode explicar a menor carga observada no voltamograma do eletrodo de Ti aquecido a 450 °C (Fig. 25b).

A comparação entre os voltamogramas do eletrodo de Ti aquecido a 450 °C e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), mostra que os picos de oxidação ocorrem no mesmo potencial, isto é, 1,4 V. Foi visto que o RuO_2 e TiO_2 podem formar uma solução sólida e com isso, diminuir a porosidade da camada de SnO_2 e a possibilidade de formar óxidos não passivantes, que poderiam oxidar em potenciais mais elevados.

A Fig. 26 mostra o efeito do envelhecimento potenciodinâmico no perfil voltamétrico do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ em H_2SO_4 0,5 M, obtido após varredura repetitiva de potencial entre 0,65 V a 2,20 V a 20 mV s^{-1} durante 1 hora. Na primeira varredura, observa-se que a corrente anódica é grande em todo o intervalo de potencial aplicado. Contudo, à medida que prossegue o envelhecimento do eletrodo, o voltamograma tende a um perfil estável e após 30 minutos de aplicação desse programa nota-se uma variação muito pequena com o número de ciclos. No primeiro voltamograma, a maior parte da corrente medida corresponde à oxidação da superfície ativa do Ti, que não está recoberto pelo SnO_2 . Com a aplicação da varredura repetitiva de potencial, o filme passivo não condutor de TiO_2 vai crescendo e com isso, a corrente medida deve-se apenas aos processos que ocorrem na superfície condutora do $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$.

O efeito causado pelo envelhecimento potenciodinâmico na superfície dos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), são mostrados nas micrografias das Fig. 27a e 27b, respectivamente. Nestas figuras observa-se que a superfície torna-se mais opaca, devido à deposição de uma película gelatinosa, que provavelmente foi formada pelo ataque eletroquímico do filme de SnO_2 , durante a reação de geração do oxigênio. Este processo será discutido posteriormente. Na Fig. 28a, o espectro EDX do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ mostra que após o envelhecimento, surgiram picos atribuídos ao Ti, indicando que parte da superfície ficou exposta ao eletrólito. Na Fig. 28b verifica-se que o espectro EDX não detectou a presença de Ti na superfície do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%).

Fig.26 . Variação do perfil potenciodinâmico com o tempo de polarização cíclica a 20 mV s^{-1} do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$.

(a)

(b)

Fig. 27. Micrografias dos eletrodos de (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) após varredura repetitiva de potencial entre 0,65 a 2,20 V durante 1 hora.

(a)

Series II Universidade Estadual Paulista MON 04-NOV-96 16:26
Cursor: 0.040KeV = 0 ROI (9) 0.000: 0.000

(b)

Fig. 28. Espectro de EDX dos eletrodos de (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) e (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) após varredura repetitiva de potenciais entre 0,65 a 2,20 V por 1 hora.

Fig. 29. Voltamograma do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ registrado após a segunda varredura, (b) após 48 h imerso na solução e (c) na segunda varredura. Solução de H_2SO_4 0,5 M. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Após obter um voltamograma cíclico com perfil reprodutível na terceira varredura consecutiva (Fig. 29a), o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, permaneceu em circuito aberto na solução desaerada de H_2SO_4 0,5 M durante 48 horas. Em seguida foi obtido um voltamograma mostrando uma corrente anódica a partir de 1,1 V. Essa corrente anódica pode estar relacionada com a dissolução de parte do filme do óxido de Ti, durante o tempo de imersão do eletrodo na solução ácida. Essa dissolução expõe uma superfície ativa do eletrodo que poderá se oxidar a partir de 1,1 V. Na segunda varredura, essa corrente desaparece e o voltamograma volta ao perfil inicial, porém com uma corrente menor para a reação de geração de oxigênio.

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de SnO_2 é drasticamente limitada em potenciais mais negativos como consequência da redução do óxido e geração de hidrogênio [75]. A Fig. 30a mostra a influência do limite do potencial de redução (0,0 a -0,6 V) no perfil voltamétrico do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ em H_2SO_4 0,5 M, com a varredura iniciando a partir de um potencial fixo de 1,0 V. Observa-se que à medida que o potencial torna-se mais negativo, a corrente catódica aumenta, devido à redução do SnO_2 para SnO e até mesmo Sn , se o potencial chegar a -0,75 V / ECS, conforme as seguintes reações:[71]:

ou

Na varredura inversa, verifica-se um pico de corrente anódica que aumenta com o potencial de redução. Esta corrente está relacionada com a oxidação de espécies reduzidas do SnO_2 , como o SnO , Sn e íon Sn^{2+} , uma vez que o SnO pode se dissolver na solução de H_2SO_4 . Mantendo o potencial em -0,6 V durante 30 s, observa-se a desintegração do filme e partículas finas de coloração cinza desprendem do eletrodo. Apesar da dissolução de uma parte da camada de SnO_2 ,

Fig. 30. (a) Influência do limite do potencial de redução no perfil E - I para o $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ na solução de H_2SO_4 0,5 M. (b) Efeito do potencial de redução ($E_{\text{red}} = -0,4 \text{ V}$) na reação de geração de oxigênio. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

no voltamograma registrado em seguida, observa-se que ainda existe uma corrente anódica resultante da descarga da água, embora com menor intensidade.

4.8. Efeito da adição de RuO_2 no comportamento eletroquímico do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$.

Neste trabalho a maior parte dos estudos sobre o comportamento eletroquímico dos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ ficou restrita apenas à concentração de 1% de RuO_2 . Alguns ensaios com eletrodos de SnO_2 contendo outras concentrações de RuO_2 também foram realizados, mas somente para fins comparativos. O eletrodo de SnO_2 com 1% de RuO_2 apresentou resultados mais reprodutíveis que o de 0,4% e nos ensaios de tempo de vida útil aplicando corrente controlada, o potencial inicial é praticamente igual ao do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$. Além disso, no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ (1% molar), verifica-se que o elevado sobrepotencial da reação de geração do oxigênio é mantido.

No voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) em H_2SO_4 0,5 M, previamente polarizado em 0,4 V durante 60s, observa-se um par de picos bem definidos, sendo um pico anódico em 1,25 V e na varredura inversa um catódico ao redor de 0,98 V (Fig. 31a). Aplicando-se um potencial de 0,4 V por 300 s, verifica-se que não há variação no perfil do voltamograma (Fig. 31b). Entretanto, se a varredura começa em valores mais positivos que o potencial de pico de redução (1,15 V), a corrente anódica diminui drasticamente (Fig. 31c), devido à menor quantidade de espécies reduzidas disponíveis na superfície.

O eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) foi submetido a uma varredura sucessiva de potenciais a 20 mV s^{-1} . Na Fig. 32a observa-se que o aumento do limite do potencial de oxidação entre 1,45 e 1,60 V, praticamente não influi no perfil do pico catódico. Portanto, o aumento da corrente após o pico anódico está relacionado apenas com a reação de oxidação da água. Verifica-se também a partir do voltamograma que a reação de geração de oxigênio no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), começa num potencial menor ($\approx 1,4 \text{ V}$), quando comparado ao eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, cuja reação inicia a partir de 1,8 V, conforme observado anteriormente nas curvas de Tafel.

Fig. 31. Voltamograma cíclico do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), polarizado previamente a 0,4 V durante (a) 60 s, (b) 300 s e (c) polarizado a 1,10 V por 15 s. H_2SO_4 0,5 M. $v=20 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig. 32. Influência do potencial de oxidação no perfil E-I do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (x). (a) $x = 1\%$, (b) $x = 5\%$.

Solução de H_2SO_4 0,5 M. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

No voltamograma do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2(5\%)$ da Fig. 32b, nota-se na varredura de potenciais crescentes, que ao invés de um pico em $\approx 1,25$ V, aparece um ombro devido ao menor valor do sobrepotencial da geração de oxigênio, que acaba se superpondo ao pico da corrente de oxidação do rutênio. Na varredura inversa, os picos de redução são bem definidos e maiores que no eletrodo com 1% de RuO_2 . Além disso, os picos se deslocam para potenciais mais negativos à medida que aumenta o limite do potencial de oxidação na região do oxigênio.

A Fig. 33 mostra a influência da velocidade de varredura no perfil voltamétrico do eletrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%). Observa-se na Fig.34, que as corrente de pico anódica e catódica crescem linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, sugerindo que na superfície ocorre uma reação redox controlada por difusão. Além disso, os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e o catódico (E_{pc}) se deslocam em direções opostas, variando linearmente com o logaritmo da velocidade de varredura (Fig. 35). O coeficiente angular do gráfico de $E_{pc} = f(\log v)$ corresponde a 51 mV/década, próximo ao valor de 55 mV/decada encontrado na reação de adsorção do oxigênio na platina, com transferência de 2 elétrons [79]. Para o valor do coeficiente angular do E_{pa} com $\log v$, igual a 23 mV/década ainda não se encontrou uma explicação satisfatória.

Foi visto na Fig. 29a, que o voltamograma do eletrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ em H_2SO_4 0,5 M, não apresenta processos redox entre a região de redução do óxido e a de geração do oxigênio. Assim, o comportamento voltamétrico do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), deve ser dominado pelas espécies de Ru presentes na superfície do SnO_2 . Portanto o aparecimento do par de picos nesse voltamograma pode ser explicado pela oxidação e redução do RuO_2 da superfície do SnO_2 , por um processo de protonação eletroquímica [80,81]:

onde $0 \leq y \leq 2$. Os átomos de hidrogênio são incorporados no óxido hidratado pela injeção de elétrons através da interface metal/óxido e prótons da solução, reduzindo o estado de oxidação do Ru em uma unidade. O processo reverso envolve a ejeção de um elétron e um próton.

Fig. 33. Influência da variação da velocidade de varredura no perfil potenciodinâmico do eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (1%) em H₂SO₄ 0,5 M.

Fig. 34. Variação das correntes de (a) pico anódico (j_{pa}) e (b) catódico (j_{pc}) do eletrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%). H_2SO_4 0,5 M.

Fig. 35. Variação dos potenciais de pico anódico e catódico em função do $\log v$, do eletrodo de $Ti/SnO_2-SbO_x-RuO_2$ (1%). H_2SO_4 0,5 M.

De acordo com a eq. (87), a valência do Ru pode variar desde $\text{Ru}^{+2}(\text{OH})_2$ em cerca de 0 V até Ru^{+4}O_2 em aproximadamente 1,4 V/EPH [81]. Portanto, pode-se relacionar o par de picos a 1,2 e 1,0 V/ Ag/AgCl, do voltamograma do eletrodo $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (Fig. 32a), com os picos quase-reversíveis correspondentes ao par Ru (4+/3+), observados no eletrodo de RuO_2 em H_2SO_4 1 M [24].

Verifica-se que as correntes de pico anódico e catódico variam linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Fig. 34). Isto indica que o processo redox do RuO_2 na superfície é controlado pela difusão dos prótons até a superfície do eletrodo, conforme a reação (87). Além disso, a partir do gráfico de $E_{pc} = f(\log v)$, foi obtido um valor do coeficiente angular igual a 51 mV/década, que corresponde a um processo de dois elétrons. Segundo o mecanismo de protonação eletroquímica, no potencial de 1,4 V/ EPH, são necessários 2 elétrons para reduzir o Ru^{4+} para Ru^{3+} .

Em trabalho recente [81], ficou demonstrado que os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e RuO_2 são similares, não variam com a concentração de H_2SO_4 e não há evolução de hidrogênio abaixo de 0 V (EPH). Observaram que a redução do óxido de Ru hidratado ($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é mais permeável aos prótons do que o RuO_2 anidro. Além disso, a capacitância específica (C_p) decresce a partir da temperatura em que começa se formar a estrutura cristalina. Elevados valores de C_p são encontrados apenas na estrutura amorfa do $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, porque a protonação produz a dilatação da rede cristalina do óxido. No RuO_2 cristalino, a rede é rígida e difícil de se expandir, mas a estrutura amorfa pode ser rearranjada quando se adiciona íons H^+ .

Nos voltamogramas dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2(5\%)$, observamos que o sobrepotencial para a oxidação da água é menor, os valores dos picos de redução são maiores que no RuO_2 1% e se deslocam para valores mais negativos, com o aumento do potencial de oxidação (Fig. 32b). Os eletrodos de RuO_2 possuem sítios eletroativos que catalisam a reação de geração do oxigênio. Com o aumento da concentração de RuO_2 são produzidas uma maior quantidade de sítios ativos na superfície do SnO_2 . Aplicando um potencial na região do oxigênio, os radicais hidroxilas formados na superfície segundo a reação [10]:

podem ser adsorvidos e estabilizados pela interação com cátions metálicos da rede do óxido, causando um aumento no seu estado de oxidação :

A decomposição dessas espécies instáveis forma o MO_x :

Desse modo, ocorre a formação de espécies de Ru^{4+} , que serão reduzidas na varredura inversa.

4.9. Tempo de vida útil dos eletrodos a base de SnO_2

Um dos objetivos desse trabalho foi determinar o tempo de vida útil dos vários eletrodos descritos na parte experimental, e que serão discutidos a seguir.

A Fig. 36 mostra os voltamogramas cíclicos a 20 mV s^{-1} do eletrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, registrados antes e após a eletrólise a corrente controlada de 10 mA cm^{-2} durante 8 horas, quando o potencial chegou a 5 V. Observa-se no voltamograma, que houve uma diminuição acentuada na corrente de oxidação da água e um grande aumento na corrente de redução, a partir de 0,5 V. Essa corrente catódica pode estar relacionada com a redução do oxigênio em meio ácido, uma vez que durante a eletrólise, houve uma geração muito intensa de oxigênio no anodo. Bockris et al.[63], eletrolisando uma solução de NaCl saturada com O_2 sobre um eletrodo de SnO_2 detectaram a formação de H_2O_2 , usada para inativar bactérias marinhas.

Após a eletrólise a 10 mA cm^{-2} por 8 horas, a superfície do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ foi analisada por MEV e EDX. A micrografia da Fig. 37a, mostra que a polarização anódica causou um ataque generalizado e intenso na superfície do óxido, com características de polimento. O espectro geral de EDX do $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (Fig. 37b), obtido após a eletrólise, revela o aparecimento de um pequeno pico de titânio e

Fig. 36. Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ registrado na (a) primeira varredura e (b) após aplicar $j = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 8\text{h}$. Solução de H_2SO_4 0,5 M. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

(a)

Series II Universidade Estadual Paulista NED 06-NOV-96 16:13
 Cursor: 0.000kev = 0 ROI (5) 0.000: 0.000

(b)

Fig. 37. (a) Micrografia e (b) espectro EDX do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_2$ (3%) obtida após tempo de vida a $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 8 horas.

outro de enxofre, provavelmente devidos à formação de sulfato de estanho e titânio, porque antes da análise por MEV, as amostras foram lavadas com benzeno e secas num jato de argônio. Por isso, a quantidade do íon SO_4^{2-} proveniente da solução que ficou na superfície deveria ser muito pequena.

Na micrografia do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), Fig. 38a, observa-se que durante a eletrólise uma parte da camada desprende-se da superfície do óxido. Nas regiões mais elevadas, a análise por EDX detectou uma quantidade muito baixa de Ti, S e Cl (Fig. 38b). Entretanto, nas regiões mais baixas, onde a camada do SnO_2 foi removida, expondo o substrato ao ataque pela solução, o EDX mostra que a quantidade de Ti é maior que o Sn. Contudo, as quantidades de cloro, enxofre e oxigênio na superfície são pequenas, indicando que essa região corresponde basicamente ao titânio metálico.

A variação do potencial em função do tempo dos eletrodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1 e 30%) foi registrada, aplicando uma corrente de 10 mA cm^{-2} até o potencial chegar a $5 \text{ V} / \text{Ag/AgCl}$ (Fig. 39). Observa-se que o potencial inicial do eletrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ é de $\approx 3 \text{ V}$ e depois de uma hora, aumenta até atingir 5 V após 8 horas de eletrólise. No eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ (1%), o potencial também começa em 3 V , permanece praticamente constante por 10 horas e somente depois de 20 horas chega a 5 V . Quanto ao eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (30%), o valor inicial é de $\approx 1,3 \text{ V}$ e não varia durante 8 horas de medida. Porém não foi determinado o tempo de vida desse eletrodo a 10 mA cm^{-2} , ou seja, o tempo necessário para o potencial chegar a 5 V .

A Tabela 8 mostra os valores do tempo de vida dos eletrodos, $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2(x)$, onde $x = 30, 1$ e $0,4\%$, obtidos em diferentes valores de corrente aplicada. Verifica-se que o tempo de vida dos eletrodos diminui bastante quando a corrente varia entre $0,1$ e $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, exceto para o eletrodo com 30% de RuO_2 . O eletrodo com 1% de RuO_2 é interessante, porque em corrente controlada apresenta um potencial de oxidação elevado que permanece constante por um longo período, quando comparado com o eletrodo de SnO_2 (ver Fig. 39).

Após o término dos experimentos de tempo de vida dos eletrodos de SnO_2 e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$, foram medidos os potenciais de circuito aberto. Aplicando diferentes valores de corrente verifica-se que, em todos os eletrodos, o potencial inicial varia entre $1,3$ a $1,5 \text{ V}$ e após 30 minutos chega a $1,1 \pm 0,1 \text{ V}$ (Tabela 9).

(a)

(b)

(c)

Fig. 38. (a) Micrografia do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) após tempo de vida a $j = 10 \text{ mA cm}^{-2} / 8 \text{ h}$. (b) espectro EDX na camada superior, (c) EDX na camada inferior.

Fig.39. Variação do potencial-tempo dos eletrodos anodizados a $i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$ em H_2SO_4 1M. (a) Ti/SnO_2-SbO_x , (b) $Ti/SnO_2-SbO_x-RuO_2$ (1%) e (c) $Ti/SnO_2-SbO_x-RuO_2$ (30%).

Esse valor é superior aos potenciais de circuito aberto medidos antes da eletrólise, dos respectivos eletrodos.

Tabela 8. Tempo de vida dos eletrodos a base de SnO_2 e com adição de RuO_2 , obtidos em diferentes correntes até o potencial chegar a 5 V.

Eletrodo	$j/\text{mA cm}^{-2}$			
	10	50	100	500
Ti/ $\text{SnO}_2/\text{SbO}_x$ (3%)	7,8 h	0,9 h	0,1 h	0,02 h
Ti/ $\text{SnO}_2/\text{SbO}_x$ (3%)/ RuO_2 (0,4%)	20 h	1,7 hs	0,2 h	0,02 h
Ti/ $\text{SnO}_2/\text{SbO}_x$ (3%)/ RuO_2 (1%)	20 h	7,6 hs	0,3 h	0,05 h
Ti/ $\text{SnO}_2/\text{SbO}_x$ (3%)/ RuO_2 (30%)	---	---	---	23,8

Tabela. 9 . Variação do potencial de circuito aberto antes (E_a) e depois (E_d) de aplicar os diferentes valores de corrente nos eletrodos até $E = 5$ V. Solução de H_2SO_4 0,5 M.

Eletrodo	$j / \text{mA cm}^{-2}$							
	10		50		100		500	
	E_a / V	E_d / V	E_a / V	E_d / V	E_a / V	E_d / V	E_a / V	E_d / V
$\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%)	0,18	1,13	0,15	1,02	0,15	0,98	0,16	0,97
$\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (0,4%)	0,27	1,11	0,28	1,10	0,27	1,16	0,26	1,09
$\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%)	0,38	1,18	0,36	1,12	0,37	1,00	0,36	1,09
$\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (30%)	---	---	---	---	---	---	0,66	1,12

A Fig. 40 mostra os difratogramas de raios-X experimental e calculado pelo método de Rietveld do eletrodo de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e foram obtidos nas seguintes condições: (a) após imersão do eletrodo em H_2SO_4 0,5 M por 48 horas e (b) depois do experimento de tempo de vida a 10 mA cm^{-2} . Nesses dois casos, existe uma boa concordância entre os difratogramas experimental e calculado, indicando

Fig. 40. Difratoograma experimental (.....) e calculado pelo método de Rietveld (—) para o eletrodo de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-SbO}_x(3\%)$. (a) após 48 horas em H_2SO_4 0,5 M e (b) após tempo de vida com $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$. (—) resíduo.

que o refinamento para determinar os parâmetros das estruturas das fases do filme de óxido foi satisfatório.

Na Tabela 10 e 11 estão os resultados dos difratogramas de raios-X do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, submetido aos seguintes tratamentos: (a) imersão do eletrodo em H_2SO_4 0,5 M durante 48 horas e (b) eletrólise a 10 mA cm^{-2} durante 8 horas. Após a imersão do eletrodo em H_2SO_4 0,5 M por 48 horas, os parâmetros estruturais a e c , além do volume da cela unitária do SnO_2 , $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ e Ti , praticamente não variaram. Contudo, na Tabela 11 observa-se que a porcentagem em massa do Ti decresceu de $(24,1 \pm 0,5)$ para $(21,8 \pm 0,4)$, provavelmente porque uma parte do substrato do Ti se dissolveu, formando Ti^{3+} . Posteriormente, Ti^{3+} pode se hidrolisar e produzir uma película de óxido de Ti amorfo. Dentro do erro experimental, a quantidade da fase $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ na amostra praticamente não variou, isto é passou de $(12,9 \pm 0,5)$ para $(12,2 \pm 0,4)$.

Tabela 10. Parâmetros da cela unitária do SnO_2 , Ti e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ para o eletrodo de (A) $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ 3% (mol), (B) após imersão em H_2SO_4 0,5 M e (C) após tempo de vida a 10 mA cm^{-2} durante 8 horas em H_2SO_4 0,5 M.

Dimensões da cela unitária / Å						
Amostra	SnO_2		$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$		Ti	
	a	c	a	c	a	c
A	4,7388(3)	3,1820(3)	4,687(2)	3,120(3)	2,9518(1)	4,6848(1)
B	4,7385(3)	3,1813(3)	4,689(2)	3,116(3)	2,9515(1)	4,6853(1)
C	4,7327(3)	3,1742(3)	4,629(7)	3,08(5)	2,9522(1)	4,6853(1)

Tabela 11. Valores das porcentagens em massa e volume da cela unitária do SnO_2 , Ti e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ para o eletrodo de (A) Ti/ SnO_2 -Sb 3% (mol), (B) após imersão em H_2SO_4 0,5 M e (C) após tempo de vida a 10 mA cm^{-2} .

Amostra	SnO_2		$\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$		Ti	
	% massa	volume/ $\text{\AA}^3$	% massa	volume/ $\text{\AA}^3$	% massa	volume/ $\text{\AA}^3$
A	63(1)	71,455(9)	12,9(5)	68,54(8)	24,1(5)	35,351(3)
B	66(1)	71,430(9)	12,2(4)	68,49(8)	21,8(4)	35,348(3)
C	79(1)	71.10(1)	1,7(2)	65,9(9)	19,0(5)	35,364(3)

Os números entre parênteses correspondem aos respectivos desvios padrões da última casa decimal.

Os parâmetros da cela unitária do SnO_2 obtidos após a medida do tempo de vida a 10 mA cm^{-2} diminuíram bastante, como pode ser visto na Tabela 10. O valor de *a* variou de $(4,7388 \pm 0,0003)$ para $(4,7327 \pm 0,0003) \text{ \AA}$, enquanto o valor de *c* passou de $(3,1820 \pm 0,0003)$ a $(3,1742 \pm 0,0003) \text{ \AA}$. Entretanto, valores dos parâmetros *a* e *c* do Ti, não foram alterados apreciavelmente. A porcentagem em massa do óxido $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, depois da eletrólise a 10 mA cm^{-2} ficou muito menor, isto é, variou de $(12,9 \pm 0,5)$ para $(1,7 \pm 0,2)\%$. Provavelmente este óxido, apresenta uma estabilidade eletroquímica / química menor do que o SnO_2 . Após a eletrólise, a porcentagem em massa de Ti exposto ao raios-X, também diminuiu devido à oxidação da superfície ativa do Ti e pode ter formado um óxido de Ti não cristalino, uma vez que no difratograma não foram detectados picos referentes ao óxido de Ti.

4.10. Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2(1\%)$, em H_2SO_4 0,5, foi medida no potencial de circuito aberto e na região de geração do oxigênio.

Shieh e Hwang [68] propuseram um circuito equivalente para eletrodos de óxidos de Ru-Ti-Sn, empregando a seguinte combinação: $R_s (R_{TC}C_{DC}) (R_F C_F)$. Este circuito consiste de uma camada de um filme de óxido em série com a interface filme-solução onde ocorre a transferência de carga. Contudo, os dados de impedância para os eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2(1\%)$, obtidos em todos os potenciais não puderam ser ajustado por esse circuito. A partir desse circuito foi feita uma modificação, onde as capacitâncias foram substituídas pelo elemento de fase constante. Com isso, os dados de impedância foram ajustados com apenas um único circuito equivalente, representado por $R_s(Q_{DC} R_{TC})(Q_F R_F)$:

onde R_s , Q_{DC} , R_{TC} correspondem respectivamente, a resistência da solução, elemento de fase constante (EFC) relacionado com a capacitância da dupla camada de uma superfície irregular e à resistência de transferência de carga. Enquanto que, Q_F e R_F representam o EFC e a resistência da interfase metal/filme.

Cachet et al. [82], analisando os diagramas de impedância de um filme de SnO_2 depositados sobre disco de quartzo, verificaram também que o circuito equivalente não pode ser ajustado apenas com um simples circuito resistor-

capacitor em paralelo. Admitiram que o capacitor deve ser representado por um elemento de fase constante Q , em paralelo com um resistor R_{TC} . Neste circuito, Q representa a resposta da região de carga espacial dentro do material semiconductor, enquanto R_{TC} está relacionado com a resistência de transferência de carga da interfase filme de SnO_2 / solução

Os dados de impedância eletroquímica foram analisados pelo programa "Circuito Equivalente", desenvolvido pelo Boukamp [31]. Entretanto, em alguns casos, os ajustes não foram satisfatórios em frequências inferiores a 10 mHz, provavelmente porque foram obtidos poucos pontos para interpretar os processos que estão ocorrendo no potencial aplicado.

A Figura 41a mostra os gráficos de $\log |Z|$ e ϕ em função de $\log (f)$ (gráficos de Bode), enquanto que na Figura 41 b, encontra-se o diagrama de impedância eletroquímica (gráfico de Nyquist) do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, obtidas no potencial de circuito aberto de 0,20 V. O gráfico de $\log |Z|$ vs. $\log f$ (Fig. 41a), apresenta duas regiões, sendo a primeira, observada em frequências inferiores a 1 KHz, cuja variação é linear e com inclinação de -0,8. Nas frequências mais altas, o valor de $|Z|$ se aproxima de um valor limite, tendendo ao da resistência da solução. O diagrama de impedância (Fig. 41b) mostra que a variação de Z'' com Z' é aproximadamente linear e com uma inclinação de 70° , indicando que apresenta mais características de um eletrodo planar do que um poroso, onde a inclinação seria de 45° [83]. Nas Fig. 42a e 42b observa-se que no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2(1\%)$, os diagramas de impedância apresentam o mesmo comportamento, exceto que no gráfico de $\log |Z|$ vs. $\log (f)$, o valor de $|Z|$, se aproxima da resistência da solução a partir de aproximadamente 100 Hz.

A Fig. 43 mostra os espectros de impedância do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ obtidos: (a) após uma varredura potenciodinâmica repetitiva entre 0,2 a 2,0 V a 20 mV s^{-1} e (b) depois da medida do tempo de vida a 10 mA cm^{-2} . Esses diagramas também apresentam características semelhantes aos observados na Fig. 41, isto é, obtidos antes de submeter o eletrodo a qualquer tratamento eletroquímico. Nas Figuras 41 a 43 observa-se que as simulações dos dados de impedância realizada pelo programa "Circuito Equivalente" foram satisfatórios. Os resultados dessas simulações serão discutidos posteriormente.

Fig. 41. (a) Diagramas de Bode e (b) Espectro de impedância complexa do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) em H_2SO_4 0,5 M. $E = 0,20$ V.

Fig. 42. (a) Diagramas de Bode e (b) Espectro de impedância complexa para o eletrodo de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%)- RuO_2 (1%) em H_2SO_4 0,5 M. $E = 0,40$ V.

Fig. 43. Espectro de impedância complexa do Ti/SnO₂-SbO_x(3%) em H₂SO₄ 0,5 M, obtida a 0,20 V. (a) após varredura potenciodinâmica repetitiva entre 0,2 V a 2,0 V, a 20 mV s⁻¹. (b) após tempo de vida a 10 mA cm⁻².

Os diagramas de impedância do eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x (Fig. 44) e Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂(1%) (Fig. 45) em H₂SO₄ 0,5 M, foram obtidos aplicando potenciais onde ocorre a reação de oxidação da água. Os diagramas de impedância indicam a presença de dois semicírculos que praticamente estão superpostos, parecendo que existe apenas um arco capacitivo achatado. A simulação dos dados vai mostrar que realmente existem dois circuitos em série, sendo um do filme e outro do processo de transferência de carga.

A Fig. 46 mostra o gráfico de Nyquist do Ti/SnO₂-SbO_x obtido após a medida do tempo de vida a 10 mA cm⁻². Com a degradação do eletrodo, observa-se um semi-círculo, sugerindo que existe uma reação faradaica neste potencial,

Fig.44 . Espectro de impedância complexa para o eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x em H₂SO₄ 0,5 M. (a) 1,75 V , (b) 1,90 V e (c) 2,0 V.

Fig. 45. Espectro de impedância complexa para o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%) em H_2SO_4 0,5 M. (a) 1,40 V, (b) 1,65 V e (c) 1,75 V.

com uma impedância de transferência de carga (R_{TC}), provavelmente devida à oxidação da água.

Fig. 46. Espectro de impedância complexa do eletrodo de Ti/SnO_2-SbO_x em H_2SO_4 0,5 M, obtido após passar uma corrente de 10 mA cm^{-2} até o potencial chegar a 5 V. $E = 2,0 \text{ V}$.

Na Tabela 12 encontram-se os parâmetros obtidos por simulação dos dados de impedância do eletrodo de Ti/SnO_2-SbO_x em H_2SO_4 0,5 M, empregando o circuito equivalente $R_s(Q_{DC} R_{TC})(Q_F R_F)$. A resistência da solução medida com os eletrodos de SnO_2 contendo ou não 1% de RuO_2 , praticamente não variou em todos os experimentos e o valor médio foi de $(1,9 \pm 0,3) \Omega$.

Aplicando-se um potencial de 0,20 V, isto é, próximo ao potencial de repouso do eletrodo de Ti/SnO_2-SbO_x , observa-se que o valor de R_{TC} é muito grande ($8,4 \times 10^5 \Omega$), indicando que o contato elétrico na interfase SnO_2 /eletrólito, está praticamente bloqueado.

TABELA 12. Parâmetros obtidos por simulação dos elementos do circuito
equivalente para o eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x (3%) em H₂SO₄ 0,5 M.
Área geométrica do eletrodo = 1 cm².

Condições	R_s / Ω	R_F / Ω	$Y_{Q,F} / m\Omega^{-1}$ (n)	R_{TC} / Ω	$Y_{Q,DC} / m\Omega^{-1}$ (n)	$C_{DC} / \mu F$
após 12 h em H ₂ SO ₄ 0,5 M $E_z = 0,20$ V	1,6	48	10,3 (0,50)	$8,4 \times 10^5$	0,93 (0,84)	1000
Após varredura cíclica entre 0,2 a 2 V. $v = 20$ mVs ⁻¹ . $E_z = 0,20$ V	1,5	27	8,1 (0,52)	$2,0 \times 10^6$	0,82 (0,82)	860
Após tempo de vida, $j=0,1$ Acm ⁻² , $E_z = 0,20$ V	1,4	9	18,0 (0,50)	$1,4 \times 10^5$	1,27 (0,88)	1370
$E_z = 1,75$ V	2,4	16100	0,28 (0,78)	$3,1 \times 10^5$	0,18 (0,93)	170
$E_z = 1,90$ V	1,8	8800	0,27 (0,79)	$7,9 \times 10^4$	0,15 (0,95)	140
$E_z = 2,00$ V	2,3	4900	1,12 (0,67)	$2,2 \times 10^4$	0,11 (0,90)	94
após tempo de vida, $j=10$ mAcm ⁻² $E_z = 2,00$ V	2,1	1	0,20 (0,81)	$4,7 \times 10^4$	0,061 (0,88)	46

Cachet et al. [82] admitiram que nos eletrodos de SnO_2 , mesmo os mais dopados, a velocidade de transferência de carga é limitada, porque os elétrons devem passar por uma barreira de potencial bastante alta. Essa barreira aumenta quando o potencial aumenta na direção positiva e a corrente é bastante baixa.

O valor de R_{TC} medido a 0,20 V, deve estar relacionado com a pequena corrente catódica observada em potenciais decrescentes a partir de 1 V no voltamograma do SnO_2 (Fig. 22a), e portanto não deve haver uma dissolução apreciável na camada do SnO_2 . O elemento de fase constante Q_{DC} é basicamente a capacitância da dupla camada, com um valor de n igual a 0,84. A capacitância da dupla camada C_{DC} , foi obtida a partir da equação [34]:

$$C_{DC} = [Y_Q (R_s^{-1} + R_{TC}^{-1})^{-1+n}]^{1/n} \quad (91)$$

Esta expressão foi proposta para calcular a capacitância da dupla camada elétrica média, de uma superfície heterogênea a partir do valor do elemento de fase constante [34]. A partir da equação (91), foi encontrado um valor da capacitância da dupla camada de $1000 \mu\text{F cm}^{-2}$. O valor de C_{DC} obtido da voltametria de baixa amplitude foi de $2200 \mu\text{F cm}^{-2}$, admitindo que o circuito equivalente corresponde a uma combinação em paralelo da resistência de transferência de carga e um capacitor em série com a resistência da solução. Nesse circuito não se levou em conta, a impedância do filme e a irregularidade da superfície.

O circuito RQ atribuído ao filme de óxido, apresenta um valor de admitância do filme $Y_{Q,F}$ bastante elevado ($10,3 \text{ m}\Omega^{-1}$). Como o valor de Y_Q está relacionado com as propriedades capacitivas, o valor de $Y_{Q,F}$ mostra que a capacitância do filme de óxido é bastante grande. Além disso, o elemento de fase constante Q_F , do filme apresenta um comportamento de Warburg, cujo valor de n é igual a 0,5. Com isso, a transferência de carga pode estar limitada pelo processo de difusão na camada porosa do óxido. O valor da resistência do filme é de $48 \Omega \text{ cm}^2$, ou seja a passagem da corrente pela interfase óxido/solução está limitada pelas propriedades semicondutora do SnO_2 .

Depois de submeter o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ a uma varredura potenciodinâmica repetitiva, entre 0,2 a 2,0 V, observou-se que a R_{TC} aumentou

de $8,4 \times 10^5$ para $2,0 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$, provavelmente devido ao crescimento, no potencial de 2 V, de um filme de óxido de Ti pouco condutor. Os valores de C_{DC} e $Y_{Q,F}$ diminuíram após a varredura de potencial, porque diminuiu a rugosidade do filme, provavelmente devido ao crescimento do filme de óxido de Ti nos poros ou à formação de uma película gelatinosa na superfície, como foi observado na micrografia da Fig. 27. Após a medida do tempo de vida, os valores de C_{DC} e $Y_{Q,F}$ aumentaram devido ao aumento da rugosidade, mas R_{TC} diminuiu de $8,4 \times 10^5$ para $1,4 \times 10^5 \Omega \text{ cm}^2$. Como o valor de R_{TC} é menor, significa que ocorreu um aumento da velocidade de transferência de carga no potencial de 0,20 V. Isto pode ser causado pela lenta dissolução da camada ativa do óxido de Ti formada durante a eletrólise, conforme a reação:

A Tabela 12 mostra também que aumentando o potencial de 0,2 para 1,75 V, o valor de R_{TC} diminuiu de 840 para 140 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$. Observa-se também que em potenciais maiores que 1,75 V, ocorre uma diminuição acentuada nos valores de R_{TC} , chegando a 22 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ a 2,0 V. Armstrong et al. [84] observaram que durante a reação de geração de oxigênio, a razão oxigênio/estanho é maior que 2. Sugeriram que deve ocorrer adsorção de espécies oxigenadas, ou então, diminuir a quantidade de átomos de estanho na superfície. Durante a reação de geração do oxigênio, H_2O ou OH^- [85] podem se adsorver na superfície do SnO_2 e ocorrer a formação de radicais $\cdot\text{OH}$, como intermediários da oxidação. Os radicais $\cdot\text{OH}$ (principalmente em soluções alcalinas) e $\text{Cl}^\cdot$ (soluções ácidas) podem reagir quimicamente com a superfície do SnO_2 , formando novas ligações e capturar elétrons das ligações Sn-O [82]. Observaram também, que a corrosão do SnO_2 é bastante reduzida na presença de espécies como o fenol, porque consomem os radicais $\cdot\text{OH}$. Este mecanismo foi sugerido como responsável pela oxidação completa do fenol para CO_2 e H_2O [4] e também da oxidação de CN^- [70].

A partir dos valores de Q_{DC} , com n igual a $\approx 0,9$ foram calculados os valores da capacitância da dupla camada. Nota-se que os valores de C_{DC} (170 a $94 \mu F cm^{-2}$), obtidos entre $1,75$ e $2,0$ V, são muito menores que os observados a $0,20$ V.

Convém mencionar que a resistência do filme aumentou de 48Ω para $16 k\Omega$, quando o potencial passou de $0,20$ V $1,75$ V, como consequência da oxidação da camada ativa do Ti. O valor da resistência do filme diminuiu em potenciais superiores a $1,75$ V, devido à reação de geração de oxigênio. Observa-se também que a eletrólise do eletrodo de SnO_2 a $10 mA cm^{-2}$ causou uma grande diminuição na resistência do filme de óxido, medida a $2,0$ V, isto é, passou de $5 k\Omega$ para apenas 1Ω , mas a resistência de polarização aumentou de 22 para $47 k\Omega$. É possível que essas mudanças estejam relacionadas com a dissolução do composto misto de $Sn_{1-x}Ti_xO_2$, observada pelo raios-X.

A Tabela 13 mostra os parâmetros da impedância, obtidos para o eletrodo de $Ti/SnO_2-SbO_x-RuO_2(1\%)$ em H_2SO_4 $0,5$ M. Verifica-se que o valor da R_{TC} ($370 k\Omega$), obtido no potencial de repouso do eletrodo ($0,40$ V) é menor que no eletrodo de Ti/SnO_2-SbO_x , provavelmente devido às reações redox do par Ru^{3+}/Ru^{2+} que ocorrem nesse potencial.

Os valores da capacitância C_{DC} ($3,7 mF cm^{-2}$) da dupla camada elétrica e $Y_{Q,F}$ ($28,8 m\Omega^{-1} cm^{-2}$) do filme são muito maiores que os observados no Ti/SnO_2-SbO_x , indicando que a área superficial desse eletrodo é bastante grande. Estes valores estão de acordo com as cargas voltamétricas do eletrodo de SnO_2 contendo RuO_2 , que são bem maiores. Por meio da voltametria de baixa amplitude, foi determinada para o $Ti/SnO_2-SbO_x-RuO_2(1\%)$, uma capacitância de $2,8 mF cm^{-2}$ da mesma ordem de magnitude da determinada por impedância.

Nessa Tabela observa-se também que os valores de R_{TC} para a reação da oxidação da água no eletrodo de $Ti/SnO_2-SbO_x-RuO_2(1\%)$, variam entre 330 a $140 \Omega cm^2$, cujos valores são muito menores que os observados para o eletrodo de SnO_2-SbO_x . Um fato interessante, é que ao contrário do eletrodo de SnO_2-SbO_x , as resistências do filme não aumentam com o potencial aplicado na região de oxidação da água.

Os valores da resistência permanecem bastante baixos, na ordem de 13 a $5 \Omega \text{ cm}^2$, provavelmente porque a superfície ativa do Ti, nesse caso menor, devido à formação de uma solução sólida entre os óxidos de Ti e Ru. Por isso, o tempo de vida desse eletrodo é muito maior, já que não ocorre um crescimento tão pronunciado de um filme de óxido de Ti pouco condutor.

Tabela 13. Parâmetros obtidos por simulação dos elementos do circuito equivalente para o eletrodo de Ti/SnO₂-SbO_x-RuO₂ (1%) em H₂SO₄ 0,5 M. Área geométrica do eletrodo = 1 cm².

Condições	R_s / Ω	R_f / Ω	$Y_{Q,F} / \text{m}\Omega^{-1}$ (n)	R_{TC} / Ω	$Y_{Q,DC} / \text{m}\Omega^{-1}$ (n)	$C_{DC} / \mu F$
Após 12 h em H ₂ SO ₄ 0,5 M. $E_z = 0,40 \text{ V}$	1,9	18	28,8 (0,42)	$3,7 \times 10^5$	2,9 (0,87)	3700
$E_z = 1,40 \text{ V}$	2,0	14	4,8 (0,50)	330	0,62 (0,84)	640
$E_z = 1,65 \text{ V}$	1,8	6	3,2 (0,53)	170	0,5 (0,78)	480
$E_z = 1,75 \text{ V}$	1,9	5	3,1 (0,54)	140	0,5 (0,76)	490

4.11. A oxidação eletroquímica do cianeto.

A Fig. 47 mostra o voltamograma do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ em solução de K_2SO_4 0,5 M, pH 12, registrada a 20 mV s^{-1} . Observa-se na primeira varredura, uma grande corrente anódica, que começa a aumentar a partir de 0,4 V, devido à oxidação da camada ativa do Ti. Na segunda varredura, após o crescimento de um filme de óxido de Ti, a corrente diminui bastante e a partir da sexta varredura não se observa variação apreciável no perfil voltamétrico. Com o aumento do potencial na direção positiva, ocorre um aumento na velocidade de geração do oxigênio (Fig. 48). Nesses voltamogramas não se observa nenhum processo redox entre 0,0 a 2,2 V.

Na Fig. 49 observa-se na curva de polarização, que a corrente anódica resultante da reação de geração do oxigênio diminuiu com o aumento da concentração de cianetos na solução. O mesmo resultado foi obtido através dos transientes potenciostáticos, onde verifica-se que a corrente anódica também diminuiu, após adição de 10 mM de cianeto (Fig. 50).

A diferença entre as correntes obtidas antes e após a adição de cianetos foi integrada, fornecendo a carga de geração do oxigênio na presença do cianeto (Fig. 51). Observa-se que a carga de oxidação da água permanece praticamente constante até o potencial de 1,5 V e depois decresce rapidamente. Uma explicação para este fato é que a reação de geração do oxigênio depende da formação dos radicais hidroxila ($^{\bullet}\text{OH}$), a partir da adsorção de OH^- e H_2O na superfície do SnO_2 conforme descritos pela eq. (1). Os cianetos, assim como os fenóis são oxidados pelos mesmos radicais $^{\bullet}\text{OH}$ e portanto a velocidade de geração de oxigênio será menor [82].

Os testes na solução de K_2SO_4 ($I = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ e pH 12) foram realizados para avaliar o tempo de serviço dos eletrodos, aplicando uma densidade de corrente constante de 16, 100 ou 500 mA cm^{-2} , até o potencial aumentar para um valor de 5 V (Ag/AgCl , KCl_{sat}), causado pela quebra do filme de SnO_2 [3]. Os resultados com o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ mostraram que o potencial do eletrodo chega a 5 V, após 44 horas a 16 mA cm^{-2} , 1 hora a 100 mA cm^{-2} e 2 minutos a 500 mA cm^{-2} . Passando uma corrente de 16 mA cm^{-2} através do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, o potencial permanece constante em 2,3 V, durante aproximadamente 10

Fig.47. Influência do envelhecimento potenciodinâmico no perfil voltamétrico do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ em solução de K_2SO_4 0,5 M, pH 12. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig.48. Voltamogramas cíclicos do $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ na solução de K_2SO_4 0,5 M e pH 12. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig.49. Variação da corrente anódica com o potencial, em função da concentração do cianeto para o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%). Solução de K_2SO_4 , $I = 0,5\text{M}$ e $\text{pH} = 12$. $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Fig. 50. Variação da corrente de oxidação a potencial controlado no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, na ausência e presença de CN^- . Eletrólito suporte de K_2SO_4 0,5 M.

Fig. 51. Variação da carga da reação de geração do oxigênio, obtidos dos cronoamperogramas do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%) na ausência e presença de CN^- 0,010 M. K_2SO_4 0,5 M, pH 12.

horas e para o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$, em 1,7 V por 45 horas a $0,5 \text{ A cm}^{-2}$. O baixo valor do potencial de eletrodo obtido com a adição de RuO_2 , provavelmente está relacionado com sua melhor propriedade eletrocatalítica para a reação de geração do oxigênio [3,16], comparada ao eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$. A superfície do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ é mais compacta e lisa, resultando numa menor penetração através das trincas e poros. Isto causa uma redução no ataque do substrato de titânio, aumentando o seu tempo de serviço. Embora o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ apresente um elevado tempo de vida, a eficiência de corrente para a decomposição do cianeto neste eletrodo é menor que os eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e Pt.

Admitindo que a cinética do processo do eletrodo é uma reação de primeira ordem e que o potencial do eletrodo de referência e o de junção líquida, permanece constante durante o experimento, a variação da concentração de cianeto pode ser diretamente associada com o potencial medido do eletrodo íon-seletivo do cianeto. A partir das equações de Nernst e da cinética de primeira ordem, foi obtida a seguinte relação:

$$\Delta E = E_t - E_0 = \ln \frac{[\text{CN}^-]_0}{[\text{CN}^-]_t} = k_{ap} t \quad (93)$$

onde E_t é o potencial do eletrodo de cianeto no tempo t , E_0 é o potencial do eletrodo íon seletivo de cianeto a $t = 0$, $[\text{CN}^-]_0$ e $[\text{CN}^-]_t$ são as concentrações a $t = 0$ e num certo tempo t , respectivamente, k_{ap} é a velocidade de decaimento aparente, relacionado com a reação (47). O k_{ap} depende da relação: área do eletrodo de trabalho / volume da solução e das condições de agitação. Como as condições experimentais não variaram neste trabalho, k_{ap} é uma constante. A equação (93) é válida, quando a reação catódica da reação (47) é desprezível, isto é a densidade de corrente medida é devido apenas à reação de oxidação do cianeto.

O gráfico de ΔE em função de t (Fig. 52), mostra que o potencial do eletrodo de cianeto varia linearmente com o tempo, portanto a equação (93) pode ser aplicada para estimar o valor de k_{ap} . Comportamento similar foi observado na oxidação eletroquímica do cianeto para os eletrodos de platina [47] e grafite [48].

A partir da Fig. 52, foi determinado um valor de $k_{ap} = 0,019 \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 36 \text{ min}$), quando uma solução de KCN $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ($I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 12$) foi eletrolisada com um eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, aplicando uma densidade de corrente de 16 mA cm^{-2} . A adição de RuO_2 (30% molar) no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, diminui a constante de velocidade para $0,010 \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 69,3 \text{ min}$), isto é uma redução de quase 50%. Este decréscimo na velocidade da oxidação eletroquímica pode estar relacionada com a composição do eletrodo, alterando o potencial de descarga da água de $2,3 \text{ V}$ ($\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$) para $1,7 \text{ V}$ ($\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$). Portanto, o uso desse último eletrodo causa uma redução na eficiência de corrente da reação estudada.

O aumento da oxidação eletroquímica do CN^- , pode estar associado com a maior concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ [4]. Isto sugere também que este tipo de radical, não é formado sobre a superfície de RuO_2 , da mesma forma que nos eletrodos de Pt e IrO_2 [4].

A Fig. 53a mostra a variação da concentração de cianeto com a carga que passou durante a eletrólise, utilizando os eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ na presença ou ausência de cloreto. O logarítmo da concentração de cianeto $[\text{CN}^-]$ em função do tempo (Fig. 53b), varia linearmente para os diferentes eletrodos a base de SnO_2 , na presença ou ausência de íons cloreto no eletrólito. Esse gráfico mostra um comportamento típico de uma reação de primeira ordem e observa-se também que o eletrodo contendo RuO_2 é menos efetivo para a oxidação do CN^- . A adição de Cl^- aumenta a velocidade de oxidação nos dois eletrodos a base de SnO_2 e a partir destes dados, verifica-se que a velocidade da reação de oxidação eletroquímica do cianeto é muito lenta. Durante a eletrólise na presença do cloreto, o potencial da célula foi de aproximadamente $1,7 \text{ V}$ (EPH). Este valor é muito maior que o potencial de $0,90 \text{ V}$ (EPH), necessário para a formação do hipoclorito. Portanto o mecanismo proposto na equação (57), pode ser usado para explicar a influência do íon cloreto na decomposição do cianeto.

Quando a eletrólise é realizada na ausência de cloreto, em diferentes valores de densidade de corrente (j), observa-se que k_{ap} aumenta a medida que j torna-se mais anódico (Fig.54). Este aumento na velocidade da reação com j é significativo para $j < 20 \text{ mA cm}^{-2}$. Para $j > 20 \text{ mA cm}^{-2}$, os valores de k_{ap} praticamente não variam, como observado na Fig. 54.

Fig.52. Potencial do eletrodo ion seletivo do cianeto em função do tempo de eletrólise a $j = 16 \text{ mA cm}^{-2}$. Anodo: (a) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ e (b) $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$. Eletrólito: 10^{-3} M de $\text{KCN} + \text{K}_2\text{SO}_4$ $I = 0,5 \text{ M}$ e $\text{pH} = 12$. Os potenciais foram medidos no tempo $t = 0$ (eq. 93).

Fig.53. (a) Concentração do cianeto em função da carga e (b) $\ln [CN^-]$ versus tempo (ambos a $j = 16 \text{ mAcm}^{-2}$). Anodo: (1) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ e $[Cl^-] = 0$; (2) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $[Cl^-] = 0$; (3) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ e $[Cl^-] = 4 \text{ mmol dm}^{-3}$; e (4) $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $[Cl^-] = 4 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Este fato pode ser explicado, admitindo que a oxidação eletroquímica do CN^- sobre os eletrodos de óxidos é um processo controlado por difusão, o qual foi descrito previamente para os eletrodos de óxido de cobre [51] e de PbO_2 dopado com Fe (III) [86]. Uma consequência prática deste fato é que não há necessidade de se empregar altas densidades de corrente, porque não ocorre alteração significativa no valor de k_{ap} .

Fig. 54. Influência da densidade de corrente com a velocidade de diminuição da concentração de cianeto no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$. K_2SO_4 0,5 M, pH 12 e KCN 2 mM.

A comparação entre o SnO_2 e os eletrodos a base de PbO_2 , mostra que a principal diferença é a baixa eficiência de corrente neste último caso, quando a $[\text{CN}^-] < 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$. Este fato enfatiza a necessidade de empregar eletrodos porosos, com elevada área superficial neste tipo de processo. Contudo, a aplicação de altas densidades de corrente, diminui drasticamente o tempo de serviço do eletrodo.

A Tabela 14 mostra a influência do pH na velocidade de oxidação eletroquímica nos eletrodos a base de SnO_2 . A medida que a solução torna-se mais alcalina, verifica-se um aumento na meia-vida, devido a competição entre os íons OH^- e CN^- na superfície do eletrodo. O aumento da concentração de íons hidroxila na solução, leva a uma nova competição para a oxidação de CN^- e OH^- na superfície do eletrodo, conforme as equações (47) e (94), respectivamente:

Tabela 14. Constante de velocidade aparente e a correspondente meia-vida para a oxidação eletroquímica do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ em função do pH da solução. Eletrólito: K_2SO_4 ($I = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) + KCN 1 mmol dm^{-3} $j = 16 \text{ mA cm}^{-2}$.

pH	$k_{\text{ap}} / \text{min}^{-1}$	τ / min
10,3	0,024	29
11,0	0,018	36
12,0	0,019	36
13,5	0,013	56

Nas soluções com $\text{pH} < 10$ ocorre a reação de hidrólise do CN^- , formando o ácido cianídrico (HCN), espécie volátil, neutra e eletroquimicamente inerte. Portanto, experimentos nessas condições, não foram realizados.

A Fig. 55 mostra a variação de ΔE em função do tempo de eletrólise do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, empregando soluções de pH 12, contendo diferentes concentrações de Cl^- ($0,5 \text{ mmol dm}^{-3} \leq [\text{KCl}] \leq 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$). Foi observado que mesmo na presença de cloreto, a cinética de oxidação eletroquímica pode ser descrito por uma cinética de primeira ordem, eq. (93) e Fig. 53(b).

O gráfico dos valores de k_{ap} em função de $\log [\text{Cl}]$ (Fig. 56), mostra que existem diferentes regiões, conforme aumenta a concentração de cloreto:

(a) os valores de k_{ap} praticamente independem da concentração do íon cloreto;

- (b) os valores de k_{ap} aumentam acentuadamente com a concentração de Cl^- ;
- (c) para $[Cl^-] < 50 \text{ mmol dm}^{-3}$, observa-se um decréscimo no valor de k_{ap} ;
- (d) neste valor da concentração de Cl^- , o valor de k_{ap} tende a um valor máximo.

Para $[Cl^-] \leq 2 \text{ mmol dm}^{-3}$ (Fig. 56, região a), o aumento no valor de k_{ap} é muito pequeno, sendo praticamente igual ao valor correspondente, obtido na ausência de cloreto (ver Tabela 14). Esta observação pode ser explicada considerando que a reação é controlada pela difusão do cloreto ao eletrodo, para produzir eletroliticamente o hipoclorito [58,87]. A partir da estequiometria das reações (56) e (57), observa-se que é necessário uma razão $[Cl^-] / [CN^-]$ igual a 5:2. Esses dois fatos concordam com os resultados de que em baixa concentração de cloreto praticamente não existe influência deste íon na decomposição do CN^- .

Quando a $[Cl^-]$ varia entre 2 mmol dm^{-3} a 50 mmol dm^{-3} (Fig. 56, região b), k_{ap} aumenta linearmente com a $[Cl^-]$ até aproximadamente 50 mmol dm^{-3} . Verificou-se que com a adição de 16 mmol dm^{-3} de íons Cl^- na solução, ocorre um aumento de oito vezes na velocidade de reação. A decomposição eletroquímica do cianeto ocorre diretamente, de acordo com a equação (47), que por sua vez pode ser acelerado pelo ClO^- gerado eletroliticamente nas soluções contendo cloretos, conforme as reações (56) e (57).

O hipoclorito reage quimicamente com o cianeto para formar o cianato [51] ou nitrogênio e dióxido de carbono [46]. O cianato pode também ser hidrolisado para formar os íons amônio e carbonato:

Dependendo do potencial durante a eletrólise, CNO^- pode ser convertido a carbonato e dióxido de carbono [46, 51]. Neste trabalho, foi aplicado um potencial da ordem de 2,3 V e portanto deve ter sido produzido o CO_3^{2-} ou CO_2 .

Na Fig. 56 (região c), verifica-se que em elevadas concentrações de cloreto, a velocidade da reação tende a diminuir. O decréscimo nos valores de k_{ap} para $[Cl^-] > 50 \text{ mmol dm}^{-3}$ pode ser explicado em termos da formação de clorato e consumo de ClO^- . Nas soluções alcalinas, o hipoclorito pode se oxidar eletroquimicamente e formar cloratos [58,87]:

Fig.55. Variação do potencial do eletrodo do cianeto em função do tempo de eletrólise para $j = 16 \text{ mAcm}^{-2}$ em diferentes concentrações (mmol dm^{-3}) de cloreto. Anodo: $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$. Eletrólito: $\text{KCN } 1 \text{ mmol dm}^{-3}$ em K_2SO_4 ($I = 0,5 \text{ M}$, $\text{pH } 12$) + KCl .

Fig.56. Influência da concentração de cloreto na velocidade aparente de decaimento da concentração de cianeto para o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ (3%), $j = 16 \text{ mAcm}^{-2}$. Eletrólito: KCN 1mM em K_2SO_4 ($I = 0,5 \text{ M}$, $\text{pH} = 12$) + KCl.

Esta reação ocorre quando $[\text{Cl}^-] > 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ e $j = 0,28 \text{ mA cm}^{-2}$. O clorato pode também ser formado pela oxidação eletroquímica direta do cloreto com a formação de hipocloritos como uma espécie intermediária [87], quando a concentração de cloreto é de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ e $j > 0,28 \text{ mA cm}^{-2}$ ou para $j = 0,28 \text{ mA cm}^{-2}$ e $[\text{Cl}^-] \leq 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$.

Portanto, nas condições deste trabalho o clorato pode ser produzido, conforme as reações (96) e (97). Nessas condições, a velocidade de oxidação química do cianeto (reação 57), decresce devido ao consumo do ClO^- e Cl^- na superfície do eletrodo. Isto acontece nos casos onde as concentrações do cloreto é superior a 50 mmol dm^{-3} .

O aumento da concentração de cloreto na solução eletrolítica, produz reações secundárias envolvendo íons ClO^- e Cl^- , de acordo com as reações (96) e (97), formando o clorato como produto [87]. Estas duas reações competem com a reação de oxidação do cianeto pelo hipoclorito (reação 57). Como o clorato é um reagente inativo para a oxidação do cianeto [45] e o hipoclorito está sendo consumido, a velocidade de oxidação do cianeto diminui, resultando num máximo no gráfico de $k_{\text{ap}} = f(\log [\text{Cl}^-])$, (Fig. 56, região d).

Neste trabalho deve ser considerado, que na célula foi aplicado um potencial suficiente para produzir simultaneamente diferentes reações anódicas, formando diferentes espécies. A identificação e análise das diferentes espécies em função da corrente aplicada será realizada posteriormente.

A Tabela 15, mostra os dados das constantes de velocidade para a oxidação eletroquímica do cianeto, obtidas sobre eletrodos de platina, $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$, numa solução contendo $\text{KCl } 4 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Experimentos similares realizados em soluções isentas de Cl^- , mostraram que o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ apresenta a melhor eficiência de corrente, enquanto que a platina possui a menor eficiência. A platina favorece a reação de evolução do oxigênio e por isso a concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ é baixa na superfície do

eletrodo. O uso do eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ aumenta a velocidade da reação por um fator de 2,5 quando comparado com a platina.

Tabela 15. Constante de velocidade aparente e meia-vida da decomposição do cianeto, obtida em diferentes eletrodos.

Eletrólito: K_2SO_4 ($I = 1 \text{ M}$, pH 12) + KCN 1 mM + KCl 4 mM.

$j = 16 \text{ mA cm}^{-2}$.

Anodo	$k_{\text{ap}} / \text{min}^{-1}$	τ / min
Pt	0,032	22
Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (3%)- RuO_2 (30%)	0,037	19
Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ (3%)	0,079	8,8

5. Conclusões

Nos ensaios de potencial de circuito aberto para os eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (30%) foram obtidos os valores de 0,37 V e 0,86 V/EPH, respectivamente. A comparação entre estes resultados nos mostra que há uma certa tendência do E_{CA} aumentar com a adição de RuO_2 nos eletrodos de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$, até 0,95 V/EPH, ou seja, o valor do potencial de equilíbrio do RuO_2 . Isto indica que as reações superficiais em circuito aberto são conduzidas pelo comportamento redox do RuO_2 , enquanto o SnO_2 parece não produzir qualquer influência.

A adição de RuO_2 nos eletrodos a base de SnO_2 aumenta a velocidade da reação de evolução de oxigênio, mas não causa alteração significativa na inclinação de Tafel até concentração igual a 1% de RuO_2 .

Para o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (30%), o voltamograma cíclico obtido a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, revela um par de picos bem definido a 1,3 V, que pode ser atribuído ao processo redox acompanhado pelo transporte de próton. Quando a concentração de RuO_2 diminui para 1%, os voltamogramas cíclicos obtidos nas mesmas condições, mostram um pico anódico em 1,45 V e um catódico em 1,2 V. Neste caso, foi observada uma relação linear entre I_{pa} e I_{pc} com $v^{1/2}$.

O tempo de vida para o eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ mostra que aplicando uma densidade de corrente igual a 10 mA cm^{-2} , seu potencial permanece constante em 3 V, por aproximadamente uma hora. No eletrodo com a adição de RuO_2 (1%), o potencial permanece constante em 3 V durante 10 horas e somente após 20 horas o potencial atinge o valor de 5 V. Para o $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ 30%, o potencial do eletrodo também permanece constante, mas em um valor igual a 1,3 V por pelo menos 8 h.

Os difratogramas de raios-X mostraram que no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ formou um composto misto ($\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$). No eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), a porcentagem de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ diminuiu de 12,9 para 5,2%. Após submeter o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$ a uma eletrólise com uma corrente de 10 mA cm^{-2} durante 8 horas, a porcentagem do $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ reduziu para apenas 1,7 %.

Os dados de impedância no eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ (1%), indicam que a resistência do filme ($5 \text{ a } 13 \Omega \text{ cm}^2$) não aumentam tanto, como no eletrodo

de $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x$, quando o potencial aplicado está na região de geração do oxigênio.

O íon cianeto é eletroquimicamente oxidado no eletrodo de $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ e segue uma equação cinética de primeira ordem. O valor do decaimento aparente para a oxidação do cianeto no $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ em soluções alcalinas é de $1,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $7,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, quando cloreto é adicionado na solução numa razão $[\text{Cl}^-] / [\text{CN}^-] = 4$. Neste caso, o valor da velocidade espacial normalizada para remover 90% da concentração de cianeto foi de 0,5 e 2 h^{-1} para a solução contendo ou não íon cloreto, respectivamente. Nas eletrólises de soluções de CN^- e Cl^- , o valor de k_{ap} é maior para o $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$, comparando-se com o $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x\text{-RuO}_2$ ($k_{\text{ap}} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) e platina ($k_{\text{ap}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

O $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ possui um tempo de vida (44 h para $j = 16 \text{ mA cm}^{-2}$), razoável para o estudo proposto neste trabalho e apresenta algumas vantagens sobre o eletrodo de platina, isto é: a) elevada eficiência de corrente para a oxidação eletrolítica do CN^- , b) é mais barato.

6. Referências Bibliográficas.

1. A. Savall, *Chimia*, 49, 23 (1995).
2. S. Trasatti e G. Lodi, in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, part A, cap. 7. Ed. S. Trasatti, Elsevier, Amsterdam, (1980).
3. C. Iwakura e K. Sakamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2420 (1985).
4. Ch. Comninellis, *Electrochimica Acta*, 39, 1857 (1994).
5. Ch. Comninellis e C. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, 23, 108 (1993).
6. R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.* 21, 14 (1991).
7. C. Iwakura, M. Inai, T. Uemura e H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 26, 579 (1981).
8. Z. M. Jarzebski e J. P. Marton, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 199C (1976).
9. Ch. Comninellis e G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 136 (1991).
10. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis e A. de Battisti, *J. Appl. Electrochem.*, 26, 683 (1996).
11. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment e A. Messad, *Electrochim. Acta*, 39, 1251 (1994).
12. F. Möllers e R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76, 469 (1972).
13. T. Laitinen, K. Salmi, G. Sundholm, P. Viinikka e Y. Pentti, *Electrochim. Acta*, 37, 1797 (1992).
14. T. A. Chertykovtseva, D. M. Shub e V. I. Veselovskii, *Sov. Electrochem.*, 14, 1095 (1978).
15. J. Brunet, H. Cachet, M. Froment, J. Amblard e M. Mostafavi, *J. Electroanal. Chem.*, 269, 375 (1989).
16. A. I. Onuchukwu e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.* 21, 858 (1991).
17. S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 36, 225 (1991).
18. J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3784 (1990).
19. W. Badawy, K. Dolbhofer, I. Eiselt, H. Gerischer, S. Krause e J. Melsheimer, *Electrochim. Acta*, 29, 1617 (1984).
20. W. A. Badawy, *J. Electroanal. Chem.*, 281, 85 (1990).
21. D. M. Novak, B. V. Tilak e B. E. Conway, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 14, Cap. 4. Editores J. O' M. Bockris et al., Plenum Press, New York (1982).
22. B. V. Tilak, K. Tari e C. L. Hoover, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 1386 (1988).
23. D. N. Furlong, D. E. Yates e T. W. Healy, in *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, part B, cap. 8. Ed. Sergio Trasatti, Elsevier, Amsterdam. (1981).
24. J. B. Goodenough, R. Manoharan e M. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 2076 (1990).
25. M. J. Avena, O. R. Camara e C. P. de Pauli, *Colloids Surfaces*, 69, 217 (1993).
26. F. Beck, *Electrochim. Acta*, 34, 811 (1989).
27. G. N. Martelli, R. Ornelas e G. Faixa, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 1551.
28. J. R. Macdonald (editor), *Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons (1987).
29. C. Gabrielli- *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analyser*, Schlumberger, Farnborough, UK (1980).
30. D. D. Macdonald e M. U. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2316 (1985).
31. B. A. Boukamp-Equivalent Circuit (Equivcrt.pas) University of Twente, Netherlands, (1989).
32. G. L. Lee e J. R. Selman, *Electrochim. Acta*, 38, 2281, (1993).
33. R. de Levie, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering.*, Ed. P. Delahay e C. W. Tobias, vol. 6, p.329 (1967).
34. G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach e J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 176, 275 (1984).
35. D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 125, 1443 (1978).
36. H. Shih e H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 1943 (1987).
37. L. D. Burke e O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, 96 19 (1979).

38. A.Bandi, A.Mihelis, I.Vartires, E.Ciortan e I.Rosu, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1982) (1987).
39. C. P. De Pauli e S. Trasatti, *J. Electroanal.Chem.*, 396, 161 (1995)
40. R.J.Hill e C.J.Howard, *J. Appl. Cryst.*, 20, 467 (1987).
41. H.M.Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2, 65 (1969).
42. R. A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss e C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.*, 28, 366 (1995).
43. A. T. Khun, in *Electrochemistry of Cleaner Enviroments*, cap. 4,. Ed. J. O' M. Bockris, Plenum Press, New York, 1972.
44. G.H.Kelsall, S.Savage e D.Brandt, 138, 117 (1991):
45. A. T. Kuhn, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 21, 29 (1971).
46. J.P.Randin, in "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. VII, Chap. VII-I, Editor A.J.Bard, Marcel Dekker, New York (1976).
47. T.Arikado, C.Iwakura, H.Yoneyama e Y.Matsuda, *Electrochim. Acta*, 19, 273 (1974).
48. T.Arikado, C.Iwakura, H.Yoneyama e H.Tamura, *Electrochim. Acta*, 21, 1021 (1976).
49. D.T.Sawyer e R.J.Day, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 195 (1963).
50. P.Tissot e M.Fragnière, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 509 (1994).
51. B.Wels e D.C.Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2785 (1990).
52. M.L.Lin, Y.Y.Wang, C.C.Wan, *J. Appl. Electrochem.*, 22, 1197 (1992).
53. F.Hine, M.Yasuda, T.Iida e Y.Ogata, *Electrochim. Acta*, 31, 1389 (1986).
54. C.S.Fugivara, P.T.A.Sumodjo, A.A.Cardoso e A.V.Benedetti, *Analyst*, 121, 541 (1996).
55. J. T. Byrne, W. S. Turnley e A. K. Williams, *J. Electrochem. Soc.*, 105, 607, (1958).
56. E.A.El-Ghaoui, R.E.W.Jansson e C. Moreland, *J. Appl. Electrochem.*, 12, 69 (1982).
57. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, Washington, DC, 1989, 4500-CN.
58. A.Tasaka e T.Tojo, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 1855 (1985).
59. D.Garreau, J.M.Saveant e S.K.Binh, *J. Electroanal. Chem.* 89, 427 (1978).
60. F. Mansfeld, S. Lin, Y. C. Chen e H. Shih, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 906 (1988).
61. C.C. Herrmann, G.G.Perrault e A.A.Pilla, *Anal. Chem.*, 40, 1173 (1968).
62. C.Boxall e G.H.Kelsall, *J. Electroanal. Chem.*, 328, 75 (1992).
- 63.H. P. Dhar e J. O' M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* 128, 229 (1981).
64. F.Taha, A.M.El-Roudi e M.B.Saleh, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 95, 157 (1986).
65. C.I.House e G.H.Kelsall, *Electrochim. Acta*, 29, 1459 (1984).
66. P.Jones e J.A.Hockey, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 2669 (1971).
67. H. P. Klug e L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York (1974).
68. D.T.Shieh e B.J.Hwang, *Electrochim. Acta*, 38, 2239 (1993).
69. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis e A. de Battisti, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 203 (1996).
70. H.A.Laitinen e T.M.Hseu, *Anal. Chem.*, 51, 1550 (1979).
71. Z. Galus, in "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. IV, Chap. IV-5, pag. 223. Editor A.J.Bard, Marcel Dekker, New York (1973).
72. W. J. James e M. E. Straumanis, in "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Chap. V-7, pag. 305. Editor A.J.Bard, Marcel Dekker, New York (1976).
73. E. J. Kelly, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 14, Cap. 5. Editores J. O' M. Bockris et al., Plenum Press, New York (1982).
74. S. Trasatti e O. A. Petrii, *Pure & Appl. Chem.*, 63, 711, (1991).
75. H. A. Laitinen, C. A. Vincent e T. M. Bednarski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1024 (1968).

76. M. Ito, Y. Murakami, H. Kaji, K. Yahikozawa e Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.* 143, 32 (1996).
77. N. R. Armstrong, A. W. C. Lin, M. Fujihira e T. Kuwana, *Anal. Chem.* , 48, 741 (1976)
78. R. M. Torresi, O. R. Camara, C. P. de Pauli, *Electrochim. Acta*, 32, 1291, (1987).
79. S. Srinivasan e E. Gileadi, *Electrochim. Acta*, 11, 321 (1966).
80. J. Rishpon e S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1960 (1984).
81. J.P.Zheng e T.R.Jow, *J. Electrochem. Soc.* 142, L6 (1995).
82. H. Cachet, M. Froment e F. Zenia, *J. Electrochem. Soc.* 143, 442 (1996).
83. I. R. Burrows, D. A. Denton e J. A. Harrison, *Electrochim. Acta*, 23, 493 (1978).
84. N. R. Armstrong, A. W. C. Lin, M. Fujihita e T. Kuwana, *Anal. Chem.*, 48, 741 (1976).
85. H. P. Boehm, *Discuss. Faraday Soc.* 52, 264 (1971).
86. J.Feng e D.C.Johnson, *J. Electrochem. Soc.* , 134, 507 (1987).
87. L.R.Czarnetzki e L.J.J.Janssen, *J. Appl. Electrochem.*, 22, 315 (1992).

Curriculum Vitae

Nome: Cecílio Sadao Fugivara

Local e data de nascimento: Jacareí, SP em 21 de setembro de 1957.

EDUCAÇÃO:

- Técnico em Química na "Escola de 2º Grau Antônio Afonso", Jacareí, SP, 1976.
- Bacharelado em Química no "Instituto de Química da UNESP", Araraquara, SP, 1982.
- Mestrado em Química, área de Físico-Química, no Instituto de Química da USP, São Paulo, SP, 1989.
- Doutor em Química, área de Físico-Química, no Instituto de Química da USP, São Paulo, SP, 1997.

OCUPAÇÃO:

- Professor Assistente no Instituto de Química da UNESP, Araraquara, SP, outubro de 1983 até o presente.

PUBLICAÇÕES

- A. V. Benedetti, C. S. Fugivara, M. Cilense and T. Rabockai, "Reference Electrodes in Dimethylformamide", Anal. Lett., **16**, 1357 (1983).
- C. S. Fugivara, P. T. A. Sumodjo and T. Rabockai, "Adsorption Kinetics of n-Propanol on Platinized Platinum Electrodes in Sulphuric Acid Solutions", Electrochim. Acta, **34**, 363 (1989).

- N. Lopes, C. S. Fugivara, P.T. A. Sumodjo e A. V. Benedetti, "Um Equipamento de Baixo Custo para Medidas Eletroquímicas", *Química Nova*, **10**, 132 (1987).

- N. Lopes, D. Gouvea, C. V. Santilli e C. S. Fugivara, "Construção de um Sistema para Aplicação de Pulsos de Tensão em Varistores Cerâmicos", *Cerâmica*, **35 (236)**, 127 (1989).

- E. C. Lima, D. E. Raseria, M. R. Marcomini, C. S. Fugivara, J. E. Oliveira, P.T. A. Sumodjo e A. V. Benedetti, "Produtos Formados na Oxidação Eletroquímica do Etanol sobre Eletrodo de Platina em Meio de Ácido Sulfúrico. I. Pesquisa de Acetaldeído e Gás Carbônico", *Anais Acad. Bras. Ciências*, **63**, 331 (1991).

- C. S. Fugivara, C. V. Santilli, A. V. Benedetti, S. H. Pulcinelli e P. T. A. Sumodjo, "Alteração dos Parâmetros Cristalográficos do SnO₂ Sinterizado através de Tratamento Eletroquímico", *Anais do IX Congresso Iberoamericano de Electroquímica*, pag. 240-242, (1990).

- C. S. Fugivara, A. V. Benedetti, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli e P.T. A. Sumodjo, "Comportamento Eletroquímico de Eletrodos de SnO₂ dopados com LiF ou LiF + Nb", *Anais do 9º CBECIMAT*, pag. 327-329 (1990).

- C. S. Fugivara, G. E. S. Brito, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, A. V. Benedetti e P. T. A. Sumodjo, "Análise Estrutural de Eletrodos Cerâmicos de SnO₂: Efeito do Tratamento Eletroquímico", *Anais do 37º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, pag. 662-669 (1993).

- G. C. Silva, S. H. Pulcinelli, P. T. A. Sumodjo, M. Cilense, C. S. Fugivara e A. V. Benedetti, "Preparação e Caracterização de Eletrodos de Óxidos de Cobalto Sinterizado", *Anais do IV Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas Associadas à Pesquisa de Materiais*, pag. 331-334 (1994).

- C. S. Fugivara, P. T. A. Sumodjo, A. A. Cardoso and A. V. Benedetti, "Electrochemical Decomposition of Cyanides on Tin Dioxide Electrodes in Alkaline Media", *Analyst*, **121**, 541 (1996).
- C. S. Fugivara, A. V. Benedetti, C. O. Paiva-Santos e P. T. A. Sumodjo, "Aging Effects on Sintered SnO₂ Electrode in 0.5 M H₂SO₄", *Anais do XII Congresso Iberoamericano de Electroquímica*, pag. 172-173, (1996).
- G. C. Silva, C. S. Fugivara, P. T. A. Sumodjo e A. V. Benedetti, "Electrochemical Behavior of Cobalt Oxide Coatings in pH 13 NaOH Solution", *Anais do XII Congresso Iberoamericano de Electroquímica*, pag. 485-486, (1996).
- M. Ferreira, C. S. Fugivara, A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo e G. Tremiliosi Filho, "Estudo da Degradação Eletroquímica do Fenol a CO₂ Sobre Diferentes Materiais Eletródicos", *Anais do X Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, pag. 331-333, (1996).
- C. S. Fugivara, C. O. Paiva-Santos, A. V. Benedetti, S. Modiano and P. T. A. Sumodjo, "Electrochemical Stability of SnO₂-Based Coated Ti Electrodes", *Proceedings of the Symposium on Energy and Electrochemical Processing for a Cleaner Environment*. (aceito para publicação).