Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Produção eletroquímica de ozônio: investigação de aspectos fundamentais e práticos”.

Mário Henrique Palis Santana

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2005

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“Produção eletroquímica de ozônio: investigação de aspectos
fundamentais e práticos”**

Mário Henrique Palis Santana
Orientado

Professor Julien Françoise Coleta Boodts
Orientador

“Avalia-se a inteligência de um indivíduo pela quantidade de incertezas que ele pode suportar.” (Immanuel Kant)

Dedico esta Tese a meus amados pais, Maurício e Virgínia, e irmãos, Melissa e Gustavo, e à minha Frô, que começou namorada e terminou esposa (Doutorado é uma vida!).

Observação às crianças:

Não se esqueçam, só tentem isso em casa acompanhadas por um adulto.

Agradecimentos

Ao Professor Julien Françoise Coleta Boodts, pela orientação e confiança no projeto desta Tese e pelo muito que me ensinou e contribuiu na minha formação acadêmica e pessoal.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Faria, pelas diversas maneiras que colaborou durante todo o Doutorado, tornando possível esta Tese.

Aos amigos de todas as tempestades e dias ensolarados Leonardo Moraes e Juliane Forti, por toda a ajuda, fraternidade, paciência e estímulo científico e pessoal ao longo desta trajetória.

Aos professores, pelos ensinamentos e amizade:

- do DEQUI da FFCLRP/USP: Paulo Olivi, Herenilton, Adalgisa, Maria Elisabete, Serra, Pietro e José Fernando;
- do IQ/UFU: Otávio, Yaico, Sebastião e Silvana.

Aos amigos e colegas de laboratório da USP: Magali, Tânia, Demetrius, Luciene, Fabiana, Josimar, Hélder, André, Roberta, Juvenal, Luiza e Dane e da UFU: Débora, Lucas, Chang, Karla, Delaine, Wagner e Daniel.

À FAPESP pelo imprescindível auxílio financeiro.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – Ozônio: propriedades	2
I.2 – Aplicações de O ₃	3
I.2.1 – Cinética das reações envolvendo O ₃	5
I.2.2 – Ozônio e processos oxidativos avançados	6
I.3 – Métodos de geração de ozônio	7
I.3.1 – Método fotoquímico	7
I.3.2 - Método corona	9
I.3.3 - Método eletroquímico	11
I.3.3.1 - Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos	11
I.4 – Produção eletroquímica de ozônio: duas abordagens	14
I.4.1 – Eletrólitos aquosos	14
I.4.2 – Avanços obtidos com reatores eletroquímicos de ozônio	15
I.5 – Materiais eletródicos utilizados na produção eletroquímica de ozônio	17
I.5.1. – O sistema PbO ₂	17
I.5.2 – Eletrodos tipo ADE [®]	18
I.5.3 – Diamante dopado com boro (DDB)	19
I.6 – Comparação dos métodos de geração de ozônio	21
I.7 – Referências bibliográficas	22
 CAPÍTULO II – OBJETIVOS	 28
 CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	 29
III.1– Investigação dos eletrodos constituídos de IrO ₂ +Nb ₂ O ₅	29
III.1.1 – Preparo dos eletrodos	29
III.1.2 – Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X	32
III.1.3 – Soluções	32
III.1.4 – Caracterização <i>in situ</i>	33
III.1.5 – Registro de curvas de polarização potencioestáticas	33
III.1.6 – Determinação da eficiência de corrente para a RFO	34
III.1.7 – Registro das curvas cronopotenciométricas	34
III.2 – Investigação do eletrodo de DDB	34

III.2.1 – Obtenção do eletrodo de DDB	34
III.2.2 – Caracterização <i>ex situ</i> por MEV, DRX e Raman	35
III.2.3 – Soluções	36
III.2.4 – Caracterização <i>in situ</i>	36
III.2.5 – Registro das curvas de polarização	37
III.2.6 – Determinação da eficiência de corrente para a RFO	38
III.3 – Equipamentos e materiais utilizados nos estudos	38
III.3.1 – Eletrodos e celas eletroquímicas	38
III.3.2 – Equipamentos utilizados nos estudos	40
III.3.3 – Análise quantitativa do ozônio gerado	40
III.4 – Referências bibliográficas	42
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
IV.1 – Eletrodo de IrO ₂ -Nb ₂ O ₅ (45:55% mol)	43
IV.1.1 – Análise morfológica	43
IV.1.2 – Caracterização <i>in situ</i>	46
IV.1.2.1 – Potencial em circuito aberto, E _{ca}	46
IV.1.2.2 – Análise das curvas voltamétricas	47
IV.1.2.3 – Capacidade diferencial e fator de morfologia	49
IV.1.3 – Análise das curvas de polarização	53
IV.1.4 – Atividade eletrocatalítica para a RDO	57
IV.1.5 – Eficiência de corrente para a RFO	59
IV.1.6 – Estabilidade e tempo de vida útil	61
IV.1.7 – Estudo cinético da RDO/RFO	63
IV.1.7.1 – Fundamentos teóricos	63
IV.1.7.2 – Análise dos coeficientes de Tafel e proposição de um mecanismo eletródico	65
IV.1.7.3 – Equação de velocidade do processo eletródico	68
IV.1.7.4 – Influência da temperatura e da natureza do eletrólito sobre o coeficiente de transferência eletrônica	69
IV.1.7.5 – Energia de ativação para a RDO	71
IV.2 – Eletrodo de DDB	74
IV.2.1 – Caracterização morfológica	74
IV.2.2 – Caracterização <i>in situ</i> do eletrodo de DDB	77

IV.2.2.1 – Caracterização voltamétrica	77
IV.2.2.2 – Modificações da superfície de DDB	79
IV.2.2.3 – Avaliação da capacidade diferencial	81
IV.2.2.4 – Fator de morfologia do eletrodo de DDB	83
IV.2.3 – Estudo da RDO	88
IV.2.3.1 – Análise das curvas de polarização	88
IV.2.3.2 – Mecanismo eletródico para a RDO	92
IV.2.3.3 – Energia de ativação para a RDO	95
IV.2.4 – Estudo da RFO	97
IV.2.4.1 – Influência da concentração do eletrólito de suporte sobre a eficiência de corrente para a RFO	97
IV.2.4.2 – Influência de flúor-compostos sobre a RFO	99
IV.2.4.2.1 – Análise das curvas de polarização	99
IV.2.4.2.2 – Influência do flúor-ânion sobre a eficiência de corrente para a RFO	103
IV.2.5 – Influência da concentração do flúor-ânion sobre a RDO/RFO	106
IV.2.5.1 – Flúor-ânion: NaF	106
IV.2.5.1.1 – Análise das curvas voltamétricas	106
IV.2.5.1.2 – Análise das curvas de polarização para a RDO	108
IV.2.5.1.3 – Influência da concentração de NaF sobre a queda ôhmica	109
IV.2.5.1.4 – Análise dos coeficientes de Tafel e de transferência eletrônica em função da concentração de NaF	113
IV.2.5.1.5 – Energia de ativação para a RDO	117
IV.2.5.1.6 – Influência da concentração de NaF sobre a RFO	119
IV.2.5.2 – Flúor-composto: KPF ₆	121
IV.2.5.2.1 – Estudo cinético da RDO	121
IV.2.5.2.2 – Influência da concentração de KPF ₆ sobre a energia de ativação para a RDO	123
IV.2.5.2.3 – Influência da concentração de KPF ₆ sobre a RFO	129
IV.3 – Referências bibliográficas	130
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	137

LEGENDA DAS FIGURAS

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Figura 1: Formas canônicas do híbrido de ressonância representativas da molécula de O_3 .

Figura 2: Pesquisa da tecnologia de O_3 em alguns países: 1- EUA; 2- Japão; 3- Canadá; 4- Reino Unido; 5- França; 6- Alemanha; 7- Suíça; 8- Áustria; 9- África do Sul.

Figura 3: Corte esquemático de reator de *EPS* ($PbO_2/Nafion^{\text{®}}$) (extraído da ref. [7].)

CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Figura 4: Configuração final do eletrodo de trabalho.

Figura 5: Representação esquemática da fabricação de DDB sobre suporte de Nb.

Figura 6: Cella de três compartimentos convencional.

Figura 7: Cella eletroquímica utilizada nos estudos com eletrodo de DDB.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 8: Espectros de DRX registrados sob ângulo rasante de alguns eletrodos, codificados segundo a Tabela 2.

Figura 9: Micrografias de $IrO_2-Nb_2O_5$ (45:55% mol) em função do método de preparo do eletrodo. Ampliação de 1.000X: (A) eletrodo PC; (B) eletrodo PI; (C) eletrodo ML. Ampliação 5.000X: (D) eletrodo MP.

Figura 10: Dependência de E_{ca} com o procedimento de preparo do eletrodo de $IrO_2-Nb_2O_5$ (45:55% mol). (o) e (■) são duplicatas.

Figura 11: Curvas voltamétricas de $IrO_2-Nb_2O_5$ (45:55% mol): (—) eletrodo PC; (— • —) eletrodo PI; (- - -) eletrodo MJ. Eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} ; $\nu = 20$ mV s^{-1} . $T = 25$ °C.

Figura 12: Dependência da carga voltamétrica anódica, q_a , com a preparação dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} ; $T = 25$ °C. (●) e (o) representam duplicatas.

Figura 13: Curvas voltamétricas capacitivas em função da velocidade de varredura: A - baixos valores de v ; B - altos valores de v . Eletrodo: PC; eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 14: Dependência representativa da corrente capacitiva j_c com a velocidade de varredura v . $E_{\text{leitura}} = 1,31 \text{ V/ERH}$.

Figura 15: Dependência de parâmetros superficiais (C_T , C_E e ϕ (inset)) com o método de preparo dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 16: Curva de Tafel representativa do comportamento do eletrodo antes (●) e após (○) correção para IR_Ω . Eletrodo PI. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$. Composição do eletrodo: IrO_2 - Nb_2O_5 (45:55% mol).

Figura 17: Dependência do coeficiente de Tafel em baixos (b_1) e altos sobrepotenciais (b_2) com o método de preparo dos eletrodos e com a composição do eletrólito. $T = 25^\circ\text{C}$. ES = H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 18: Dependência com o método de preparo do eletrodo de: (A) intensidade de corrente, i , e (B) corrente normalizada pela área externa, jC_E^{-1} . Corrente medida em (—) $1,50 \text{ V/ERH}$ e (---) $1,85 \text{ V}$. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$: (○) ausência e (▲) presença de KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 19: Dependência de: (—) eficiência de corrente para a RFO, Φ_{RFO} , e (—■—) Φ_{RFO} normalizada, $\Phi_{\text{RFO}}C_E^{-1}$, com o método de preparo dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$; $j = 0,8 \text{ A cm}^{-2}$; $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 20: Variação da carga anódica ao longo das etapas da investigação. () PC; (■) PI; (○) ML; (▲) MJ; (x) MP. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a 25°C ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Figura 21: Tempo de vida útil em função do método de preparo dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 0^\circ\text{C}$; $j = 0,8 \text{ A cm}^{-2}$.

Figura 22: Dependência do coeficiente de Tafel em baixos (b_1) e altos sobrepotenciais (b_2) com a temperatura e com a composição do eletrólito. ES = H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 23: Dependência do coeficiente de transferência eletrônica determinado em altos sobrepotenciais (α_2) com a temperatura e com o eletrólito. ES = H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 24: Gráfico de Arrhenius para *RDO* em diversos sobrepotenciais; eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} + KPF_6 0,03 mol dm^{-3} .

Figura 25: Espectro de DRX de filme de DDB sobre suporte de Nb.

Figura 26: MEV de filme de DDB ampliados: (A) 5.000 e (B) 10.000 X.

Figura 27: Espectro Raman do eletrodo de DDB.

Figura 28: Voltamogramas de: (- - -) eletrodo de DDB recém-preparado; (—) após estudo do potencial de retorno anódico. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} . $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 29: Investigação da influência da janela anódica sobre o comportamento voltamétrico em H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} ; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$. Inset : Ampliação do pico ao redor de $E = 1,1 \text{ V/ERH}$.

Figura 30. Dependência da capacidade diferencial total com o potencial, obtido por medidas de voltametria (eixo esquerdo). Gráfico de Mott-Schottky (eixo direito). Eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} . $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 31: VCs como função da velocidade de varredura do potencial, ν . (A) $\Delta E = +0,30$ a $+0,42 \text{ V}$; (B) $\Delta E = +0,98$ a $+1,12 \text{ V}$. H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} . $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 32: Dependência da densidade de corrente capacitiva, j_c , com a velocidade de varredura em H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} . $E_{\text{leitura}} = 1,10 \text{ V/ERH}$.

Figura 33: Curvas de Tafel obtidas por dois procedimentos experimentais: (■) polarização galvanostática e (-----) varredura potencioestática (1 mV s^{-1}). (o) após correção para IR_Ω . H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . $T = 30^\circ\text{C}$.

Figura 34: Dependência da resistência ôhmica não-compensada com a concentração de H_2SO_4 .

Figura 35: (A) Variação do coeficiente de Tafel (b) com a concentração de H_2SO_4 em $T = 0^\circ\text{C}$; (B) com a temperatura em H_2SO_4 0,1 e 3,0 mol dm^{-3} .

Figura 36: Variação de α com a temperatura para dois eletrólitos (legendas na figura).

Figura 37: Gráfico de Arrhenius para a *RDO* em eletrodo de DDB em H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} .

Figura 38: Dependência da energia de ativação eletroquímica para a RDO com o sobrepotencial. Eletrólito de suporte: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 39: Variação da eficiência de corrente para RFO, Φ_{RFO} , em função da concentração do eletrólito em $T = 0^\circ\text{C}$. $j = 0,3 \text{ A cm}^{-2}$.

Figura 40: Curvas de Tafel representativas para eletrólito com e sem flúor-ânion. (A) antes da correção para IR_Ω ; (B) após correção para IR. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 41: Coeficientes de Tafel na região dos baixos (b_1) e altos (b_2) sobrepotenciais para diferentes eletrólitos. $ES = \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{flúor-ânion}] = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 42: Dependência da eficiência de corrente para RFO com a composição do eletrólito para diferentes densidades de corrente. $ES: \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 43: Correlação entre a eficiência de corrente para RFO e a “eletronegatividade absoluta” do ânion presente no eletrólito. $j = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 44: Voltamogramas cíclicos de eletrodo de DDB em diversos eletrólitos indicados na figura. $ES = \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 0^\circ\text{C}$. (A) sem correção para queda ôhmica; (B) corrigido para queda ôhmica.

Figura 45: Dependência de R_Ω com a concentração de F^- em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 46: Variação do coeficiente de Tafel em baixos (b_1) e altos sobrepotenciais (b_2) com a temperatura e a $[\text{NaF}]$ no eletrólito; $ES = \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 47: Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, em baixos (α_1) e altos sobrepotenciais (α_2), com a temperatura e com a concentração de NaF presente no ES .

Figura 48: Gráfico de Arrhenius para a RDO em eletrodo de DDB em $ES + \text{NaF}$ $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 49: Energia de ativação eletroquímica aparente em função da concentração de NaF no ES em diferentes sobrepotenciais.

Figura 50: Dependência da eficiência de corrente para RFO, Φ_{RFO} , com a composição do eletrólito para diferentes densidades de corrente. $ES: \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 0^\circ\text{C}$. Obs.: em $[\text{NaF}] = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$, j máxima de $0,8 \text{ A cm}^{-2}$.

Figura 51: Variação do potencial com a densidade de corrente aplicada. $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dados corrigidos para IR_{Ω} .

Figura 52: Coeficientes de Tafel em função da temperatura para os diversos eletrólitos investigados. $ES = \text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 53: Dependência do coeficiente de transferência eletrônica, α , com: (A) a temperatura; (B) a composição eletrolítica. $ES = \text{H}_2\text{SO}_4\ 0,5\text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 54: Dependência da entalpia de ativação eletroquímica aparente com o sobrepotencial, para diversos eletrólitos.

Figura 55: Dependência de $\ln C$ com o sobrepotencial para as diversas composições do eletrólito.

Figura 56: Dependência da eficiência de corrente para a *RFO* com a densidade de corrente aplicada. $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

LEGENDA DE TABELAS

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Tabela 1: Métodos de geração de ozônio.

CAPÍTULO III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Tabela 2: Código dos eletrodos em função do método de preparo utilizado.

Tabela 3: Massas experimentais e teóricas da mistura de óxidos utilizadas na fabricação de eletrodos de $\text{IrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (45:55 %mol) de espessura nominal de 2 μm .

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4 - Dependência da energia livre de ativação eletroquímica aparente para a *RDO* com a composição do eletrólito.

Tabela 5: Caracterização físico-química *in situ* de eletrodos *DDB* em eletrólito de H_2SO_4 , à temperatura ambiente.

Tabela 6: Valores calculados de condutividade do eletrólito e de $[\text{H}^+]$ e valores experimentais de R_Ω .

Tabela 7: Componente “entálpico” (α_H) e “entrópico” ($T\alpha_S$) do coeficiente de transferência eletrônica global α_G (vide eq. 52) e o mesmo obtido do estudo de Tafel (α) para a *RDO* em diversos eletrólitos.

ABREVIACÕES

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
ASEA	Área Superficial Eletroquimicamente Ativa
CV	Curva Voltamétrica
CVD	Chemical Vapor Deposition
DCE	Dupla Camada Elétrica
DDB	Diamante Dopado com Boro
DRX	Difração de Raios-X
EES	Estados Eletrônicos Superficiais
EPS	Eletrólito Polimérico Sólido
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ES	Eletrólito de Suporte
HFCVD	Hot Filament Chemical Vapour Deposition
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PEO	Produção Eletroquímica de Ozônio
POA	Processos Oxidativos Avançados
RDF	Reação de Desprendimento de Flúor
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RFO	Reação de Formação de Ozônio
TRSES	Transição Redox Superficial do Estado Sólido
UV	Ultra Violeta
VC	Voltametria Cíclica
XPS	Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X

SIMBOLOGIA

$\Delta G_{\eta}^{\#}$	Energia livre de ativação eletroquímica aparente	$\Delta S_{\eta}^{\#}$	Entropia de ativação eletroquímica aparente
$\Delta G^{\#}$	Energia livre de ativação química aparente	$\Delta S^{\#}$	Entropia de ativação química aparente
K_{obs}	Constante de velocidade de degradação de compostos orgânicos	$\Delta H_{\eta}^{\#}$	Entalpia de ativação eletroquímica aparente
j_c	Densidade de corrente capacitiva	$\Delta H^{\#}$	Entalpia de ativação química aparente
ϕ	Espessura	ΔE_p	Intervalo de potencial entre picos
φ	Fator de morfologia	$E_{\lambda,a}$	Potencial de inversão anódico
ν	Velocidade de varredura do potencial	E_{bp}	Potencial de banda plana
Φ_{RFO}	Eficiência de corrente para a RFO	l	Caminho ótico da cubeta
ν_{RFO}	Velocidade da RFO	ρ	Resistividade
α_S	Componente entrópico de α	α_H	Componente entálpico de α
A	Absorbância	ε	Constante de absortividade molar
b	Coeficiente de Tafel	ψ	Potencial Volta
C_d	Capacitância da camada difusa	C_T	Capacitância diferencial total
C_E	Capacitância diferencial externa	C_I	Capacitância diferencial interna
C_{ec}	Capacitância da região espaço-carga	C_H	Capacitância da camada de Helmholtz
λ	Comprimento de onda	j_{RFO}	Corrente parcial para a RFO
E	Potencial	Q	Fluxo volumétrico de gás
E_{ca}	Potencial em circuito aberto	α	Coeficiente de transferência eletrônica
IR_{Ω}	Queda ôhmica	a	Atividade
j	Densidade de corrente	η	Sobrepotencial
j_{RDO}	Corrente parcial para a RDO	j_T	Densidade de corrente total
M	Massa	d	Densidade
q_a	Carga voltamétrica anódica	q_c	Carga voltamétrica catódica
R	Constante dos gases ideais	T	Temperatura
R_{Ω}	Resistência ôhmica não-compensada	Δt	Intervalo de tempo
t_V	Tempo de vida útil	$\Delta n(O_3)$	Número de mols de O_3
z	Número de elétrons	F	Constante de Faraday
θ e β	Concentrações superficiais	V	Volume

RESUMO

A caracterização *ex situ* e *in situ* de eletrodos constituídos de $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ revelou que a morfologia, a atividade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de O_2 (*RDO*) e a performance para a reação de formação de O_3 (*RFO*) são fortemente dependentes da composição nominal da camada ativa. Baseados em estudos preliminares, escolheu-se a composição $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (45:55 % mol) para uma extensiva investigação da *RDO/RFO*, avaliando a influência das variáveis de preparo do eletrodo, da temperatura e da composição do eletrólito.

Propôs-se um mecanismo eletródico para *RDO/RFO*, considerando a influência da composição do eletrólito e dos sítios ativos superficiais. Demonstrou-se que a introdução de PF_6^- no eletrólito de suporte aumenta significativamente o rendimento da *RFO* através da inibição da *RDO* no domínio dos elevados sobrepotenciais.

O segundo material eletródico investigado foi o eletrodo de diamante dopado com boro (*DDB*) de origem comercial. Este material apresenta área superficial e rugosidade sensivelmente maiores que os reportados na literatura, sendo que as diversas análises demonstram um filme de boa qualidade. O pré-tratamento da superfície de *DDB* resulta na remoção de impurezas e na oxidação da superfície, alterando o caráter hidrofóbico do eletrodo. Sua condutividade e comportamento eletroquímico são dependentes da concentração superficial de transportadores de carga, relacionado diretamente ao potencial aplicado. Desta forma, este eletrodo de *DDB* altamente dopado apresenta comportamento próximo ao de um metal em potenciais mais anódicos.

Os estudos cinéticos em diversos eletrólitos e temperaturas demonstram que o eletrodo de *DDB* caracteriza-se pela quase ausência de sítios de adsorção – causa dos elevados sobrepotenciais e energias de ativação para a *RDO*. De forma surpreendente, a introdução de flúor-ânions no eletrólito resulta na diminuição da energia de ativação para a *RDO* e da eficiência de corrente para a *RFO*. Este último parâmetro é função direta da “eletronegatividade absoluta” dos flúor-ânions. Altas concentrações de NaF alteram a condutividade do eletrólito e a hidrofobicidade do eletrodo, afetando o comportamento cinético do ânodo. Em eletrólitos contendo KPF_6 , entretanto, a entropia de ativação eletroquímica parece exercer um pronunciado efeito sobre a energia de ativação da *RDO*. No mecanismo proposto para o eletrodo de *DDB*, destaca-se a importância da interação entre o principal intermediário da *RDO/RFO*, $\text{HO}^\bullet$, e a superfície do filme.

ABSTRACT

Ex situ and *in situ* characterisation of IrO₂-Nb₂O₅ electrodes reveal morphology, electrocatalytical activity for the oxygen evolution reaction (OER) and electrochemical ozone production (EOP) performance are strongly dependent on nominal composition of the oxide film. Based on preliminary studies, the electrode IrO₂-Nb₂O₅ (45:55 mol%) composition was chosen to conduct an extensive OER/EOP investigation, analysing the influence of: electrode preparation procedure, temperature and electrolyte composition.

An electrode mechanism for OER/EOP is proposed taking into account the influence of the electrolyte composition and the active surface sites. It is demonstrated that the introduction of PF₆⁻ into the electrolyte increases significantly the EOP performance due to inhibition of the OER in the high overpotential domain.

The second electrode material investigated is a commercial sample of the boron doped diamond electrode (BDD). This material presents surface area and roughness considerably higher than those reported in literature, however several analyses demonstrate the good quality of the film. The pre-treatment of the BDD surface results in the removal of impurities and surface oxidation, which alters the hydrophobic character of the film. Its conductivity and electrochemical behaviour depend on the surface charge carriers concentration that is directly related to the applied potential. Therefore, this heavily doped BDD sample presents a behaviour resembling a metal at more anodic potentials.

Kinetic investigations of several electrolytes and temperatures show BDD electrode is characterised by the almost absence of adsorption sites – the main cause of the high overpotentials and activation energies for OER. Surprisingly, the introduction of fluoro-anions into the electrolyte results in lower activation energies for OER and lower EOP current efficiency. The latter parameter is directly related to the “absolute electronegativity” of the fluoro-anions. High NaF concentrations modify the electrolyte conductivity and electrode hydrophobicity. However, in electrolytes containing PF₆⁻, the electrochemical activation entropy seems to exert a pronounced effect on the activation energy for OER. In the proposed OER/EOP mechanism at BDD electrode, a key parameter is the interaction between the main intermediate, HO•, and the electrode surface.

I – INTRODUÇÃO

Atualmente, processos químicos menos agressivos ao meio ambiente e mais eficientes têm se tornado uma das metas mais perseguidas por diversos segmentos acadêmicos e sociais. Este movimento preconiza a implantação de tecnologias e processos que minimizem os impactos ambientais e, neste contexto, a contribuição da eletroquímica é cada vez maior. Como exemplo, citamos a célula a combustível, a reciclagem de metais, a produção de oxidantes e o tratamento de efluentes líquidos.

O grande diferencial da tecnologia eletroquímica reside na utilização da corrente elétrica como agente controlador da reação, evitando o emprego de reagentes nocivos ao meio ambiente. Logicamente, para tornar tal tecnologia essencialmente “eco-eficiente”, é necessário que a geração elétrica produza mínimos impactos ambientais, o que não ocorre amplamente no cenário mundial. A tecnologia eletroquímica pode ser usada direta ou indiretamente na remoção e degradação de substâncias sólidas e líquidas presentes em efluentes industriais, no solo e na atmosfera [1].

Tratando mais especificamente da produção de oxidantes, é importante considerar os seguintes aspectos de um oxidante ideal [2]: (1º) seletividade – reagir especificamente com o(s) composto(s) alvo(s); (2º) não formar subprodutos com toxicidade igual ou superior ao composto originalmente tratado; (3º) baixo custo. Entre os oxidantes mais comuns usados na desinfecção de água e no tratamento de efluentes, incluem-se: hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e permanganato de potássio. As vantagens da utilização da tecnologia eletroquímica na produção de oxidantes são [3]: (i) controle eficiente dos produtos obtidos através do controle da corrente elétrica; (ii) eliminação/redução de subprodutos gerados; (iii) eliminação do transporte e estocagem de oxidantes muito tóxicos através da síntese *in situ* do agente oxidante na quantidade necessária para a dada carga de poluição presente no efluente sob tratamento. Em geral, os processos eletroquímicos levam vantagem econômica sobre as rotas tradicionais para a geração de oxidantes, especialmente em pequena escala de produção.

O cloro por muito tempo tem sido usado com a finalidade de desinfetar a água. Todavia, há indícios de que hidrocarbonetos clorados produzidos durante o tratamento com o cloro possuam alguma ação cancerígena [3]. Isto tem levado a uma gradativa substituição do cloro por agentes oxidantes alternativos como é o caso do ozônio e do peróxido de hidrogênio. Uma aplicação do ozônio que merece destaque é o caso da indústria papelreira [4],

cujos processos tradicionais de tratamento da polpa da madeira empregando o dióxido de cloro tem resultado em graves agressões ao meio ambiente. A substituição do dióxido de cloro pelo ozônio como agente branqueador permitiu o desenvolvimento da tecnologia conhecida como TCF (totally chlorine free) [5], utilizada por várias unidades fabris em todo o mundo, inclusive no Brasil. Essa substituição se deve, basicamente, a três motivos: (1º) ozônio é um oxidante muito mais poderoso; (2º) sua decomposição não gera espécies nocivas, pois é convertido em oxigênio; (3º) embora com maior custo de produção, o ozônio não demanda custos com transporte ou armazenagem, pois deve ser produzido no local de aplicação [6] e (4º) normalmente, os produtos formados apresentam níveis de toxicidade bem inferiores àqueles obtidos com uso de cloro e/ou seus derivados.

Diante da eficácia e vantagens associadas ao uso de ozônio, não há dúvida de que a implantação de tecnologias de geração do ozônio, aliada às versáteis propriedades oxidantes desta espécie química, certamente farão com que seu emprego ganhe cada vez mais importância em diferentes processos de interesse tecnológico. Este interesse pode ser comprovado pelo número de publicações apresentadas nos últimos anos por diversos grupos de pesquisa [6-27].

I.1 – OZÔNIO: PROPRIEDADES

Em 1785, Van Marun, físico holandês, observou que o ar próximo à sua máquina eletrostática adquiria um odor pungente quando faíscas elétricas eram liberadas [28]. Passaram-se quase 60 anos e, em 1840, Schönbein anunciou oficialmente a descoberta do ozônio na Academia de Munique [29]. A origem do nome provém da palavra grega “ozein”, que significa “cheiro”. Em 1845, de La Rive e Marignas [30] obtiveram o ozônio sujeitando oxigênio puro e seco à passagem de arcos elétricos, enquanto Hunt [31], em experiências posteriores sobre suas propriedades oxidantes, postulou que a molécula de ozônio era constituída por três átomos de oxigênio. A figura 1 mostra as quatro formas canônicas do híbrido de ressonância representativas da molécula de ozônio, O₃, propostas por Bailey [32]:

Figura 1: Formas canônicas do híbrido de ressonância representativas da molécula de O₃.

A molécula de O_3 apresenta geometria triangular e, em condições normais de temperatura e pressão, é um gás instável, de um odor irritante característico e moderadamente solúvel em água (cerca de 13 vezes mais que oxigênio, O_2) [33]. Normalmente, ele se decompõe em O_2 em soluções aquosas, tanto mais rápido quanto mais impurezas houver em solução [33]; em água bidestilada, por exemplo, somente 10% de O_3 se decompõe após 85 minutos [34].

Em temperaturas inferiores a $-112\text{ }^{\circ}\text{C}$, o ozônio condensa-se em um líquido azul escuro que explode facilmente. Observa-se também que misturas entre ozônio e oxigênio, com concentrações de O_3 acima de 20%, também explodem facilmente, tanto na fase líquida, como na fase gasosa. De modo similar ao cloro, o O_3 pode causar severos danos ao ser humano, inclusive a morte, se inalado em quantidades suficientes para tal. De acordo com a Associação Americana de Higiene Industrial (AIHA), os trabalhadores podem ser expostos, por um período de 8 horas, a concentrações de O_3 em torno de 0,1 ppm [35]. Esse valor é muito superior às concentrações nas quais o ozônio pode ser detectado pelo olfato (entre 0,01 e 0,04 ppm [35]).

1.2 – APLICAÇÕES DE O_3

Na escala de oxidação, o potencial de oxidação da molécula de O_3 só é superada pela de flúor, F_2 . Devido às complicações no manuseio desta e às vantagens previamente aferidas ao uso de O_3 , o número de aplicações envolvendo ozônio é bem superior. E não só atualmente. A maior publicação sobre aplicações de O_3 nos mais diversos processos, cerca de 230 páginas, data de 1904 [36]. No tratamento de água na Europa, o emprego de O_3 ocorre há mais de um século na desinfecção, controle de gosto e odor e descoloração [33].

Dentre as diversas fontes de poluição ambiental vale a pena destacar o impacto ambiental causado pelas indústrias papelreira, têxtil, petroquímica, processadora de alimentos, e os esgotos urbanos, onde a princípio em todos estes casos, o ozônio pode ser empregado na redução da carga de poluição lançada ao meio ambiente. Além da indústria papelreira, na indústria têxtil, o ozônio pode ser empregado para reduzir a carga de poluentes emitida [37-39]. Os principais constituintes deste tipo de efluente são corantes não reagidos, agentes dispersantes (surfactantes), sais e compostos orgânicos provenientes do tecido sintético.

Em função de seu elevado poder oxidante, O_3 é usado na degradação de inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos, entre eles: compostos insaturados, aromáticos, fenóis, pesticidas, cianetos, etc. Como desinfetante, ozônio inativa bactérias, vírus, esporos muito mais eficazmente que cloro. Por exemplo, O_3 mata *E. coli* 3.125 vezes mais rápido que cloro

[40], além de alguns microorganismos, como *Giardia* e *Cryptosporidium*, já terem desenvolvido imunidade ao cloro [40]. Diante destas características, o ramo de aplicação de O_3 que mais cresce é o de tratamento de água e efluentes líquidos. Deve-se ponderar, contudo, que no caso de estações de tratamento municipais o uso de ozônio apresenta o inconveniente da ausência de concentrações residuais nos sistema de distribuição. Esse problema é mais importante quanto pior o sistema de abastecimento municipal, a exemplo da maioria das cidades brasileiras. Resumimos a seguir, as principais áreas de uso de ozônio:

- piscicultura	- tratamento de efluentes
- branqueamento de polpa/papel	- lavanderias
- parques aquáticos/aquários	- indústria de água potável
- indústria de bebidas/alimentos	- controle de odor/cor
- controle biológico	- esterilização

Empregado nos segmentos de bebidas, alimentos e água potável, ozônio apresenta várias vantagens sobre os demais oxidantes [41]: melhora das propriedades organolépticas; melhora dos processos de coagulação/filtração; controle microbiológico e esterilização. No ano de 2000, por exemplo, a empresa norte-americana Cyclopss patenteou uma tecnologia de esterilizadores por O_3 , comercializados por uma das maiores empresas mundiais no ramo, num mercado de mais de US\$ 1 bilhão/ano [42]. Os principais aquários e piscinas olímpicas do mundo e cerca de 98% da água engarrafada na América do Norte são ozonizados [42]. O emprego de O_3 na indústria de alimentos experimenta um vertiginoso aumento desde a aprovação de seu uso pelo FDA [43] em 2001. No mercado residencial, empresas como Proctor&Gamble estão desenvolvendo sistemas ozonizados para lavanderias, mais vantajosos pois o O_3 dispensa detergentes poderosos e, com isso, reduz o consumo elétrico e de água, além de operar com água fria (reduzindo o consumo energético).

A figura 2, extraída da ref. [44], mostra a extensão da pesquisa da tecnologia de O_3 conduzida pela indústria e pela academia em alguns países.

Figura 2: Pesquisa da tecnologia de O₃ em alguns países: 1- EUA; 2- Japão; 3- Canadá; 4- Reino Unido; 5- França; 6- Alemanha; 7- Suíça; 8- Áustria; 9- África do Sul.

1.2.1 – CINÉTICA DAS REAÇÕES ENVOLVENDO O₃

Por seu potencial de oxidação ($E^\circ = 1,51 \text{ V/ERH}$), uma ozonização exaustiva dos compostos orgânicos pode resultar na sua completa degradação (mineralização total), em que o composto original é convertido em compostos simples (por ex. CO₂, H₂O, NO₃, etc.). Na prática, por razões operacionais e de custo/benefício, o processo de ozonização não é prolongado até mineralização total; ao contrário, visa-se apenas reduzir o nível de concentração do poluente a um limite aceitável, ou convertê-lo em um outro composto menos nocivo ou transformar a carga de efluentes resistentes em outras espécies degradáveis por tecnologias mais baratas (por ex. biodegradação). As ozonólises de compostos orgânicos processam-se em várias etapas. Se considerarmos a degradação de um composto primário X, a velocidade de degradação pode ser expressa como [45,46]:

$$-\frac{d[X]}{dt} = K_{obs} [O_{3(aq)}][X] \quad (1)$$

onde $K_{obs} (= nK)$, é o produto da constante de velocidade real (K) pelo fator de estequiometria (n), refletindo a oxidação dos produtos secundários. Um esquema simplificado deste processo é mostrado abaixo:

Como visto na equação (1), na maioria das aplicações de O_3 em meio aquoso, a reação obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem. Logo, a velocidade da reação depende da concentração de ozônio dissolvido na fase aquosa. Grande parte das ozonólises são limitadas por essa condição ao se gerar O_3 pelo tradicional método “corona” (mais detalhes no item I.3.2). A oxidação, por ozônio, de compostos alifáticos insaturados, compostos aromáticos, organo-clorados, cianetos, sulfetos e muitas aminas apresentam constantes de reação $\geq 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ [47]. Pesticidas, fenóis, surfactantes, nitrocompostos, corantes, álcoois superiores e compostos organofosforados também sofrem decomposição acelerada em altas concentrações de ozônio [47].

Reações de ozonização de cinética lenta ($K_{obs} < 100 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) estão geralmente relacionadas à reação direta do O_3 com o composto em questão e são fortemente dependentes da concentração do O_3 presente na fase aquosa. Nestes casos, a tecnologia corona não é eficaz, pois opera com baixas concentrações de O_3 na fase gasosa. Não obstante, essas reações podem ser efetuadas ao empregar sistemas ozonizadores capazes de fornecer ozônio em elevadas concentrações, como nos sistemas eletroquímicos [6].

I.2.2 – OZÔNIO E PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Em meados da década de 70, o ozônio recebeu uma atenção muito especial após a descoberta de que radicais hidroxila ($OH^\bullet$), um dos mais poderosos agentes oxidantes conhecidos ($E^\circ = 2,80 \text{ V/ERH}$) [48], são formados em grandes quantidades em ambiente aquoso contendo ozônio na presença tanto de radiação ultra violeta, como de peróxido de hidrogênio [2].

Durante a ozonização e dependendo do meio, parte do O_3 dissolvido reage diretamente com impurezas (ou microorganismos). Tal reação direta pode ser lenta, tornando O_3 bastante seletivo. Por outro lado, parte de O_3 pode se decompor antes mesmo de reagir com algum composto, formando espécies radiculares, sobretudo $HO^\bullet$. A velocidade de decomposição de O_3 na fase aquosa aumenta com a elevação do pH e pode ser representado pelo mecanismo [38,46]:

Mecanismo de decomposição de O₃ na fase aquosa

No mecanismo proposto acima a reação de decomposição do O₃ inicia-se na etapa (I), propagando-se durante as etapas (III)-(VII) e terminando nas etapas (VIII) e (IX).

Dados experimentais indicam que aproximadamente 0,5 mol de HO[•] é formado por mol de O₃ decomposto em água potável [49]. Entre as várias espécies radicalares formadas durante a decomposição do O₃, o radical hidroxila (OH[•]) desempenha o papel mais importante nos processos de oxidação de compostos orgânicos devido ao seu elevadíssimo potencial de oxidação [2] nos chamados *Processos Oxidativos Avançados (POA)*. Mesmo substâncias orgânicas de lenta cinética de decomposição na reação direta com o ozônio ou com outros oxidantes fortes podem ser facilmente oxidadas pelo radical hidroxila a uma velocidade extremamente elevada [38,46]. Face a estas constatações, grandes esforços têm sido feitos para elevar a velocidade de degradação do O₃ em fase aquosa, objetivando assim reduzir a quantidade de ozônio necessária na reação e elevar a eficiência do processo de degradação [50]. Dentre tais esforços, destacam-se o irradiação por luz *UV* e/ou adição de peróxido de hidrogênio como ativadores da geração de radicais HO[•] em fase aquosa [38,46,50].

I.3 – MÉTODOS DE GERAÇÃO DE OZÔNIO

I.3.1 – MÉTODO FOTOQUÍMICO

A formação de ozônio a partir de oxigênio é um processo endotérmico e de alta entropia [51]:

As evidências experimentais apontam para um mecanismo onde uma molécula de oxigênio no seu estado fundamental ($O_2 \ ^3\Sigma_g^-$) dissocia-se com a absorção da radiação eletromagnética em dois átomos de oxigênio [51]. Posteriormente, o átomo de oxigênio reage com uma molécula de oxigênio, produzindo a molécula de ozônio. O mecanismo requerendo a menor quantidade de energia produz átomos de oxigênio no seu estado energético mais baixo [51,52]:

onde $O_2 \ (^3\Sigma_g^-)$ representa o estado fundamental da molécula e $O^\bullet \ (^3P)$, o estado eletrônico chamado triplete. A energia envolvida no processo apresentado acima corresponde a uma comprimento de onda de 242 nm.

Teoricamente, em $\lambda < 242 \text{ nm}$, a eficiência quântica da formação de O_3 por irradiação de luz é de 2, pois cada fóton absorvido produzirá dois radicais de oxigênio, os quais serão utilizados na produção de duas moléculas de ozônio. A reação de formação de ozônio pode ser assim descrita [53]:

Mecanismo para a formação de O_3 pelo processo fotoquímico

onde $h\nu$ é a energia do fóton.

Visto que na prática é muito difícil produzir luz em comprimentos de onda suficientemente curtos, para produzir ozônio a partir do oxigênio sem a simultânea produção de comprimentos de onda que promovam a fotólise do ozônio, a eficiência quântica observada é sempre menor que 2. O rendimento real é o valor de equilíbrio entre os respectivos processos de produção e de dissociação do ozônio. A decomposição de O_3 pode ser assim descrita [53]:

Mecanismo para a decomposição de O_3 pelo processo fotoquímico

onde $O^\bullet \ (^1D)$ representa o estado eletrônico excitado singlete.

A presença de um corpo inerte afeta o processo de produção de ozônio no processo fotoquímico. Esta influência, decorrente de uma colisão de terceira ordem, é representada pela equação abaixo:

onde M é um corpo inerte tal como a parede do reator fotoquímico ou uma molécula de gás inerte. O corpo inerte M atua removendo o excesso de energia adquirido pela molécula de O_3 imediatamente após a colisão. A eficiência da produção de ozônio no processo fotoquímico varia com a natureza do gás inerte empregado (por ex. CO_2 , N_2 , ar) apresentando valores no intervalo de 0,5 a 1,0% [54]. A tecnologia fotoquímica para a geração de ozônio encontra aplicações em pequena escalas laboratoriais com o propósito de eliminar odores e efetuar assepsia. O maior atrativo desta tecnologia é a facilidade de se obter um controle preciso e reprodutível da produção de ozônio através do controle da potência da lâmpada empregada.

1.3.2 MÉTODO CORONA

Em meados do século XIX, Werner Von Siemens desenvolveu um gerador de ozônio, constituído por tubos cilíndricos, chamados a partir de então de "ozonizadores tipo Siemens" [55]. Este tipo de gerador serviria como um protótipo para a maioria dos ozonizadores fabricados comercialmente. Tal processo é baseado na aplicação de uma voltagem alternada entre dois eletrodos separados por um fluxo de oxigênio ou ar secos. Neste processo a descarga elétrica entre os eletrodos resulta na decomposição da molécula de O_2 em radicais $\text{O}^\bullet$, os quais combinam com uma molécula vizinha de O_2 resultando na formação do O_3 . No tubo gerador de ozônio desenvolvido por von Siemens, cerca de 3 a 8% do oxigênio era convertido em ozônio.

Embora haja diversos mecanismos que possam representar a formação de ozônio na descarga corona, um mecanismo particular é atualmente o mais aceito [56]. Neste caso, a reação é iniciada quando elétrons livres de alta energia (e^{-1}), presentes na descarga elétrica, dissociam as moléculas de oxigênio:

Mecanismo para a produção de O_3 pelo método corona	
$e^{-1} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}^\bullet + e^{-1}$	(I)
$\text{O}^\bullet + \text{O}_2 + M \rightarrow \text{O}_3 + M^*$	(II)

onde M representa uma molécula dum gás inerte que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo O₃ após o encontro bimolecular.

Sequencialmente (etapa II), o ozônio é formado por uma colisão de terceira ordem, ou seja: do oxigênio atômico formado, de uma molécula de oxigênio e de outra espécie gasosa qualquer presente no ambiente reacional, representada por M. Estudos mostraram que o nitrogênio presente no ar não é um diluente inerte, mas contribui de algum modo para a formação do ozônio. Popovich *et al.* [57], Cromwell e Manley [58] e Rosen [59] demonstraram que a produção de ozônio aumenta cerca de 2 a 7% adicionando-se cerca de 5 a 8%, em volume, de nitrogênio à mistura gasosa.

Simultaneamente ao processo de produção de ozônio, ocorre no interior da corona uma reação de decomposição do O₃, a qual é representada pelo seguinte mecanismo [56]:

Mecanismo para a decomposição de O₃ pelo método corona		
$O^{\bullet} + O_3 \rightarrow 2 O_2$		(I)
$e^{-1} + O_3 \rightarrow O_2 + O^{\bullet} + e^{-1}$		(II)

O gás na descarga corona está em alta temperatura, o que promove a decomposição do ozônio. Por isso, a produção de ozônio acaba sendo o somatório das rotas de sua formação e de sua decomposição. A eficiência de formação do ozônio depende de muitos fatores, incluindo o conteúdo de oxigênio, a temperatura de entrada do gás, contaminantes (sobretudo umidade) presentes no gás, a concentração de ozônio alcançada, a potência aplicada na descarga corona, a temperatura de resfriamento e o fluxo do gás [60].

Os ozonizadores do tipo corona disponíveis comercialmente produzem uma concentração de O₃ na fase gasosa de 2 a 7% (m/m) [6], tendo como gás de alimentação o ar e o oxigênio, respectivamente. Esta baixa concentração do O₃ na fase gasosa é o principal inconveniente apresentado por este tipo de ozonizador. Para aplicações de pequeno porte e mais econômicas, ar é geralmente empregado, obrigando a uma extensa desumidificação, o que acaba por introduzir custos adicionais e monitoramento mais rigoroso do gás de entrada. Nestes casos, devido às altas concentrações de N₂, as seguintes reações podem ocorrer [41]:

Estas reações naturalmente limitam o emprego de ozonizadores corona alimentados por ar. Não obstante, os ozonizadores corona são os mais empregados comercialmente e são objeto de aprimoramento em duas áreas: 1ª - redução de energia gasta, basicamente na otimização da geometria do ozonizador e 2ª- aumento da transferência de massa de O_3 da fase gasosa para fase líquida. Esse segundo parâmetro é de vital importância nos ozonizadores corona, haja vista a concentração relativamente pequena de O_3 gerada em fase gasosa e a cinética de degradação por ozônio discutida anteriormente. Dessa forma, a otimização destes parâmetros tem sido objeto de pesquisa na última década [45,61,62], avaliando aspectos como: a voltagem adequada, a dispersão ótima de bolhas de O_3 em meio aquoso e os diferentes meios dielétricos dos ozonizadores.

1.3.3 MÉTODO ELETROQUÍMICO

A baixa eficiência apresentada pelos métodos corona e fotoquímico se deve ao fato das fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação *UV* e arco elétrico) também acarretarem a degradação da molécula de O_3 recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea. A produção eletroquímica de ozônio, *PEO*, ao contrário, possibilita a geração de radicais $O^\bullet$ (precursores da molécula de O_3) em uma interface sólido/líquido. Assim, uma vez formada as moléculas de O_3 na interface, estas podem a princípio se deslocar para o seio da fase líquida evitando que a fonte de energia responsável pela sua formação propicie a sua decomposição em moléculas de O_2 .

No processo eletroquímico, a molécula de água é oxidada no ânodo, podendo resultar em elevadas concentrações de radicais oxigenados, os quais são precursores tanto da molécula de O_2 , quanto da de O_3 . Diversos trabalhos sobre a reação de formação de ozônio, *RFO*, em diferentes materiais eletródicos e eletrólitos de suporte, têm sido apresentados na literatura [6-27], com eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , entre 3 e 50%. O fato da tecnologia eletroquímica permitir a obtenção de elevadas concentrações de ozônio na fase gasosa aumenta de forma considerável as possibilidades de aplicação do ozônio em diversos processos oxidativos, o que tem resultado num grande interesse por parte da comunidade científica nos últimos anos no sentido de buscar um aprimoramento desta tecnologia [6,25,26].

1.3.3.1 Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos

A reação de formação do ozônio pode ser representada pelas seguintes semi-reações [8]:

Porém, do ponto de vista experimental, somente a reação (8) tem sido considerada [7,8,26].

A reação de desprendimento de oxigênio, *RDO*, é o processo termodinamicamente mais favorável em meio aquoso e ocorre simultaneamente à *RFO* de acordo com:

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

Estas restrições limitam a seleção do eletrólito a sais e ácidos cujos ânions apresentem um elevado potencial de oxidação (oxiânions, flúorânions, etc). Estudos sobre a influência das espécies presentes no eletrólito de suporte, mostraram que a eficiência para a *RFO* aumenta quando a eletrólise é efetuada a partir de eletrólitos aquosos contendo flúor-ânions [8,16,20,25,26]. Poucos materiais eletródicos são inertes nas condições empregadas na produção de ozônio. Condições de pH interfacial extremamente baixos estão presentes no ânodo durante a eletrólise da água em elevados valores de corrente elétrica. Já os altos valores do potencial anódico levam à corrosão/passivação da maioria dos materiais eletródicos disponíveis [6,8]. Assim, a maioria dos materiais eletródicos investigados resume-se a platina, carbono vítreo, diamante dopado com boro, dióxido de chumbo e alguns tipos de ânodos dimensionalmente estáveis, *ADE*® [2,6-27].

Os aspectos cinéticos da *RFO* e *RDO* têm sido investigados por vários pesquisadores [21,63-65], dando especial atenção à formação e à reatividade dos intermediários formados durante a eletrólise: radical hidroxil ($\text{OH}^\bullet$), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e peroxi espécies ($\text{HOO}^\bullet$ e

H₂O₂). Destacam-se os estudos efetuados por Wabner e Grambow [64], que investigaram a *RFO* sobre eletrodos de platina e de PbO₂. Estes autores, usando captura eletrônica de spin com p-nitrodimetilanilina (*RNO*), verificaram a formação do radical OH• e de oxigênio singlete (¹O₂), no eletrodo de PbO₂, e das espécies OH•, (¹O₂), HOO• e H₂O₂ no eletrodo de platina.

Visto que o oxigênio singlete foi detectado em ambos os eletrodos em concentração significativa, a formação desta espécie não pode ser atribuída à influência da natureza química do material eletródico. Desse modo, não é possível decidir se o oxigênio singlete é formado em uma etapa primária ou somente como um produto secundário na formação da molécula de oxigênio (triplete). Radicais hidroxí foram detectados em concentrações relativamente altas em eletrodos de PbO₂, enquanto que no eletrodo de platina, esta espécie somente é detectada em traços.

Estes resultados experimentais levaram Wabner e Grambow a sugerir a existência de uma conexão entre a presença de hidroxí radicais “livres” e a formação de ozônio, propondo o seguinte mecanismo para a *RFO*, a qual ocorreria em paralelo com a *RDO* [64]:

Mecanismo para a <i>RFO</i> (Wabner e Grambow)	
$(\text{OH}^\bullet)_{\text{ads}} + (\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow (\text{HO}_3^\bullet)_{\text{ads}}$	(I)
$(\text{HO}_3^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow \text{HO}_3^+ + \text{e}^-$	(II)
$\text{HO}_3^+ \rightarrow \text{O}_3 + \text{H}^+$	(III)

Posteriormente, Kötze e Stucki [20] sugeriram a ocorrência de uma série de processos paralelos, simultaneamente à *RFO/RDO*, em ânodos de β-PbO₂. Neste estudo, os autores concluíram que a cobertura superficial do eletrodo, com os ânions do eletrólito de suporte, é função da temperatura e do potencial, sendo que existe uma cobertura superficial crítica que leva à formação de uma barreira resistiva na superfície do eletrodo para a *RDO*. Desse modo, a coadsorção competitiva de íons F⁻ com os intermediários da reação pelos sítios ativos resultaria em uma inibição parcial da *RDO*. Após alguns anos, Babak *et al.* [21], investigando a influência dos ânions do eletrólito de suporte na *RDO/RFO*, propuseram o seguinte mecanismo em elevados sobrepotenciais em eletrodos de β-PbO₂:

Mecanismo para a *RFO* (Babak *et al.*)

onde (II) e (II') são etapas alternativas

De acordo com tal mecanismo, em potenciais elevados ($E > 1,51\text{V/ERH}$), a *RFO* ocorre, via etapa (IV), em paralelo com a *RDO* (etapa III). Tal mecanismo não considera uma possível participação do óxido no processo cinético, visto que o PbO_2 já se encontra no seu estado de oxidação mais elevado [21]. De acordo com os autores [21] a natureza dos ânions presentes no eletrólito (por ex. SO_4^{2-} , ClO_4^-) interferem no processo eletrodico mudando a cobertura parcial dos intermediários da reação.

I.4 – PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO: DUAS ABORDAGENS

Há duas abordagens na produção eletroquímica de ozônio. A primeira inclui: (i) uso de água deionizada; (ii) uma membrana trocadora de prótons e (iii) eletrodos com catalisadores selecionados para o cátodo e o ânodo. Esta abordagem é a empregada nos reatores eletroquímicos de ozônio. A segunda abordagem inclui: (i) uso de um eletrólito aquoso adequado e (ii) eletrodos também adequados às drásticas condições experimentais impostas pela *RFO*.

I.4.1 – ELETRÓLITOS AQUOSOS

Os primeiros estudos sistemáticos envolvendo a *RFO* a partir da eletrólise da água foram conduzidos empregando-se a platina como material eletrodico e soluções de ácido sulfúrico como eletrólito de suporte. O uso de um metal nobre como a platina nos estudos da *RFO* se deve ao fato deste metal apresentar um elevado sobrepotencial para a *RDO*, aliado à sua inércia mesmo em drásticas condições de densidade de corrente e de potencial. O sistema platina/ácido sulfúrico foi explorado segundo duas abordagens [66,67]: (i) empregando-se densidades de corrente no intervalo de 50 a 100 A cm^{-2} , onde valores da eficiência de corrente

para a *RFO*, Φ_{RFO} , de até 27% foram obtidas a uma temperatura de 0 °C; (ii) empregando-se composições eutéticas do eletrólito em temperaturas bastante reduzidas ($\ll 0$ °C) onde valores de Φ_{RFO} de até 32% foram relatados [68]. A literatura [69] também relata estudos da *RFO* empregando-se a combinação platina/ácido perclórico onde foi obtido valores de Φ_{RFO} de 36% em uma temperatura de -40 °C. O maior avanço da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio veio com o emprego de ânodos constituídos de dióxido de chumbo (PbO_2) por diferentes grupos de pesquisa [8,9,70-73].

Inicialmente, Semchenko *et al.* [70-72] estudaram a *RFO* a partir da eletrólise de soluções dos ácidos fosfórico e perclórico, onde foi obtido valores de Φ_{RFO} de 13% (10 a 15 °C) e de 32% (-15 °C), respectivamente. Estes autores também observaram que a adição de pequenas quantidades de flúorcompostos ao eletrólito de suporte provocava um aumento nos valores de Φ_{RFO} . Fritz *et al.* [73], empregando PbO_2 , observaram a diminuição do processo de erosão do material eletródico, em meio neutro de fosfato tamponado à temperatura ambiente e uma eficiência da ordem de 13%.

Foller e Tobias [8,9,23] na década de 80 investigaram sistematicamente a influência de flúorcompostos (por ex. NaF, HBf_4 , KPF_6) adicionados ao eletrólito base sobre a eficiência de corrente para a *RFO*. Estes autores relataram valores de Φ_{RFO} de até 53%, em eletrodos de β - PbO_2 em HPF_6 7,3 mol dm^{-3} a uma temperatura de 0 °C. Seus estudos empregando ânodos de Pt e PbO_2 e diferentes eletrólitos de suporte contendo flúorcompostos revelaram uma conexão entre a adsorção de ânions na superfície do eletrodo e a produção de O_3 . Durante os seus estudos, eles também observaram a ocorrência de um desgaste do ânodo de PbO_2 durante a *RFO*.

Foller e Goodwin [74] investigaram o uso de eletrodos à base de carbono como material eletródico para a *RFO* e encontraram que eletrodos na forma de carbono prensado degradam rapidamente durante a *RFO* em consequência da oxidação do grafite a CO_2 . Estudos mais recentes da *RFO* [22] envolvendo a investigação da influência de dopantes no filme de PbO_2 (por ex. F^-) revelaram que a introdução de ânions na estrutura do eletrodo afeta a produção de O_3 .

1.4.2 – AVANÇOS OBTIDOS COM REATORES ELETROQUÍMICOS DE OZÔNIO

Ozônio pode ser gerado eletroquimicamente, usando um eletrólito polimérico sólido (*EPS*) ao invés de eletrólitos aquosos. Um fluxo de água fica em contato direto com as costas do ânodo poroso, o qual está separado do cátodo, por um polímero sólido: a membrana

trocadora de prótons [7,12,14,19]. Este sistema, patenteado como processo Membrel[®] [7,19] tem a vantagem da dissolução de altas concentrações de O_3 diretamente na água, eliminando os problemas de contato deste gás com o fluxo de água [6]. A figura 3 exemplifica um gerador deste tipo:

Figura 3: Corte esquemático de reator de EPS ($PbO_2/Nafion^{\text{®}}$) (extraído da ref. [7].)

O EPS mais empregado é a membrana Nafion[®] [7,12,14,19]. Alternativas, tais como a BAM[®] e DAIS[®] [75,76] são comercializadas a um custo inferior ao Nafion[®]. Estas membranas são polímeros de ácido sulfônico perfluorado que operam como separador de gases e eletrólito sólido devido à sua alta eficiência de transporte de prótons proporcionado pelos grupamentos sulfônicos.

No tipo de ozonizador mostrado na figura 3, altas concentrações de ozônio dissolvido (20 mg dm^{-3}) podem ser obtidas em um intervalo da densidade de corrente aparente de 1 a $1,3 \text{ A cm}^{-2}$. A eficiência de corrente nestes casos permanece no intervalo de 14 a 20%, enquanto o potencial de operação do reator é de 3,0 a $5,0 \text{ V/ERH}$. O principal inconveniente apresentado por este tipo de ozonizador é a dependência da eficiência de corrente para a RFO com as condições de preparo do eletrodo.

A tecnologia de EPS aumenta sobremaneira a estabilidade do ânodo, com reatores operando por mais de 3 anos a $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ [19]. Isso é possível graças a ausência de convecção do eletrólito, diminuindo o desgaste do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ e o EPS evita o acúmulo de prótons na superfície do eletrodo, impedindo assim sua dissolução [7]. Todavia, este sistema apresenta

um consumo energético relativamente elevado, pois a *RDH* é empregada como processo catódico.

A tecnologia da cela do tipo Membrel[®] pode também ser empregada incorporando-se o uso de cátodos de difusão de oxigênio desenvolvidos pela Permelec Electrodes Corporation do Japão. Neste tipo de tecnologia, o reator opera com uma menor demanda de energia. O ozônio também pode ser produzido a partir de um sistema ozonizador operando à base de eletrólitos aquosos contendo flúorcompostos (por ex. NaF, HBF₄, KPF₆) [6]. O ânodo é estável em densidades de corrente de até 400 mA cm⁻², obtendo-se uma concentração de ozônio na fase gasosa (O₂+O₃) de até 35% quando o HBF₄ (48% m/m) é empregado a uma temperatura de 10 °C. O potencial do reator neste caso é da ordem de 3,2 a 3,4 V/ERH. As principais vantagens do uso deste tipo de ozonizador são a alta eficiência de corrente obtida e o baixo consumo de energia elétrica. Em contrapartida, seu inconveniente é a necessidade de um sistema dispersor de gases que assegure uma alta velocidade da transferência de massa entre a fase gasosa e a fase aquosa.

O emprego de *EPS* reduz a demanda de energia elétrica quando comparado a reatores fazendo uso de eletrólitos aquosos. Isto se deve ao fato da queda ôhmica localizada entre o cátodo e o ânodo ser drasticamente reduzida em consequência da fina espessura da membrana (200 µm) [77] que separa os eletrodos e de sua boa condutividade (equivalente a de uma solução de ácido sulfúrico 10% m/m [78]). Outra vantagem é a possibilidade de se operar em temperaturas maiores do que as empregadas em sistemas eletrolíticos aquosos [7,19]. De fato, os resultados presentes na literatura indicam maiores rendimentos para a *RFO* em $T = 30\text{ °C}$ [7,14,19]. Por essas qualidades, empresas como a Permelec (Japão), Air Liquide (França), OxyTech (Inglaterra) e Lynntech (EUA) utilizam a tecnologia *EPS* nos seus reatores eletroquímicos de geração de ozônio.

I.5 – MATERIAIS ELETRÓDICOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO

I.5.1. – O SISTEMA PbO₂

Apesar do grande número de investigações do processo eletroquímico de produção de ozônio, uma revisão da literatura revela que a grande maioria dos estudos da *RFO* concentram-se sobre o PbO₂ [27]. PbO₂ é provavelmente o primeiro óxido condutor onde a *RDO* foi extensivamente investigada [80]. Este óxido não é um bom eletrocatalisador para o processo da *RDO*, pois comporta-se como uma superfície inerte durante o processo eletródico,

não participando portanto de nenhum ciclo eletrocatalítico relacionado com a geração do O_2 [81,82].

Antes da descoberta da forma α - PbO_2 por Kameyama e Fukumoto [83] em 1946, somente a forma β - PbO_2 era conhecida. As duas diferem-se apenas na sua estrutura cristalográfica, sendo a forma " α " ortorrômbica (do tipo columbita) e a " β ", tetragonal (tipo rutilica) [84]. A preparação de ânodos de β - PbO_2 , dopados ou não, tem sido amplamente discutido na literatura [8-13,25,84]. Para suas aplicações como ânodo, normalmente o dióxido de chumbo é depositado sobre um suporte metálico inerte, como é o caso da platina ou de Ti protegido por uma película de Pt. Como regra geral, a eletrodeposição do dióxido de chumbo efetuada em meio ácido origina preferivelmente a forma " β ", sendo a forma " α " normalmente obtida em meio básico [85].

Nos estudos da *RFO* normalmente faz-se o uso preferencial da forma β - PbO_2 devido esta estrutura apresentar um melhor desempenho para este processo [8]. Devido a sua elevada condutividade, entre $2,5 \cdot 10^3$ a $1,1 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [84] dependendo do grau de não estequiometria do óxido hidratado, o PbO_2 é classificado como sendo um condutor do tipo metálico com elevada densidade eletrônica (10^{20} a 10^{21} cm^{-3}). De acordo com a literatura [84], devido a fatores como: (i) baixo custo; (ii) excelente condutividade elétrica; (iii) elevado sobrepotencial para o processo da *RDO*; e (iv) grande resistência ao processo de corrosão anódica, o PbO_2 tem se mostrado um bom substituto para os metais nobres como a platina em diversos processos de interesse tecnológico, como é o caso da eletrossíntese orgânica, da degradação de poluentes orgânicos, da produção de ozônio e de clorato.

1.5.2 – ELETRODOS TIPO *ADE*[®]

Os ânodos do tipo *ADE*[®] são constituídos de um suporte metálico sobre o qual é depositado, por decomposição térmica de uma mistura apropriada de soluções de sais precursores, uma camada de óxidos de alguns micrômetros normalmente constituída de: (i) um óxido de metal nobre (RuO_2 , IrO_2) o qual desempenha a função catalítica; (ii) um óxido modulador das propriedades eletrocatalíticas (SnO_2 , CeO_2), e (iii) um óxido estabilizador (TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) que possui a finalidade de conferir uma maior estabilidade química e mecânica ao filme de óxido. Os aspectos fundamentais e tecnológicos desta classe de material eletródico tem sido amplamente discutidos na literatura [86,87].

Quando sujeitos a severas condições experimentais (elevadas densidades de corrente e elevada acidez do eletrólito) os óxidos ativos puros (RuO_2 , IrO_2) sofrem desgaste por corrosão

química ou eletroquímica. Por isso, desde a descoberta dos $ADE^{\text{®}}$, os óxidos ativos têm sido misturados com outros óxidos estabilizantes, os quais podem ser condutores (por ex. adição de IrO_2 ao RuO_2) [86], ou não (por ex. adição de TiO_2 ao RuO_2) [86,87]. Este procedimento freqüentemente resulta numa redução da atividade eletrocatalítica do eletrodo misto, mas em contrapartida promove um enorme ganho em termos do tempo de vida útil do eletrodo, tornando assim o emprego destes óxidos mistos economicamente viável [86,87].

Atualmente, o eletrodo que apresenta a melhor performance para RDO é composto por $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (70:30% mol), motivo pelo qual é grande o número de publicações que investigam este sistema [86,88-90]. O sistema $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ é uma possível alternativa para os estudos da RFO , pois ele alia uma boa resistência à corrosão anódica a uma excelente condutividade elétrica [86-88]. Adicionalmente, é possível substituir Ta_2O_5 por Nb_2O_5 devido ambos possuírem propriedades físicas e eletroquímicas bastante similares, com a vantagem do menor custo de Nb_2O_5 [26].

Vercesi *et al.* [91] efetuaram uma investigação sistemática da influência do metal base (Ti, Ta, Zr e Nb) sobre a performance de eletrodos do tipo $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$, tendo empregado como reação modelo a RDO . Uma investigação sistemática da vida útil e da performance de diversos eletrodos do tipo $ADE^{\text{®}}$, inclusive de misturas à base de $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$, foi conduzida por Comninellis e Vercesi [86]. A literatura [89,92] também relata estudos investigando a influência do pré-tratamento do substrato metálico e da composição de eletrodos à base de $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ sobre o tempo de vida útil dos eletrodos.

1.5.3 – DIAMANTE DOPADO COM BORO (DDB)

Um dos primeiros trabalhos sobre as propriedades fotoeletroquímicas de filmes de diamante policristalino foi efetuado por Pleskov *et al.* [93] em 1987. Desde então, a investigação eletroquímica de filmes de diamante sintético tem crescido substancialmente ao longo dos anos [18,93-118]. Diamantes sintéticos não dopados e livres de impurezas são isolantes com resistividade, $\rho > 10^{12}\text{-}10^{14} \text{ } \Omega \text{ cm}$ e energia de *band gap* de 5,45 - 5,7 eV [93,98,101,102]. A dopagem destes filmes com boro - um receptor de elétrons - fornece as propriedades semicondutoras de *tipo p*, características destes filmes. Okano *et al.* [107,108] reportaram que a resistividade de filmes de diamante pode ser reduzida a $0,01 \text{ } \Omega \text{ cm}$ após dopagem com boro na razão B/C de 1.000 ppm.

O desenvolvimento da tecnologia de preparar filmes delgados de diamante de baixa resistividade estimulou a pesquisa na caracterização da atividade eletroquímica deste material. Grande parte dos trabalhos avaliam o emprego de DDB em aplicações eletroanalíticas,

devido, além da ampla janela de potencial de trabalho, à baixa densidade de corrente de fundo (capacitiva) e à relativa insensibilidade ao oxigênio dissolvido [18,101-104]. O fato de *DDB* ser muito estável em vários meios, qualifica-o como um excelente material eletródico, mesmo em eletrólitos como o ácido clorídrico concentrado e ácido fluorídrico [109].

O crescimento de filmes delgados de diamante por deposição de vapor químico, assistido por uma fonte energética (*CVD* em inglês) em uma gama de substratos já é uma tecnologia bem estabelecida [110], disponibilizando comercialmente eletrodos de tamanho industrial. O substrato deve ser condutor e inerte contra corrosão e dissolução anódica. A literatura mostra que o material mais comumente utilizado é o silício [95,97,98]. Outros materiais utilizados são W [96], Mo [111], carbono vítreo [112], grafite [113], Ti [99], além de: β -SiC, BeO, Ni, Cu, Ta, Nb, entre outros [101,114,115].

Filmes de *DDB* são semicondutores, mas comportam-se diferentemente dependendo da concentração de boro, o método de preparo e o suporte empregado [99,101,102]. Além disto, carbono amorfo está presente em quase todos os filmes de *DDB*, de forma que se deve ter cautela na comparação e interpretação de resultados de diferentes laboratórios. De maneira geral, filmes de *DDB*, independentemente da razão B/C, apresentam ampla janela de potencial, com altos sobrepotenciais para as reações de desprendimento de hidrogênio, *RDH* e de oxigênio, *RDO*. Para reações redox do tipo *outer sphere*, como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, a separação dos picos voltamétricos (ΔE_p) situa-se por volta de 100 mV [98]. Porém, em reações redox que envolvem transferência eletrônica e reação de protonação, ΔE_p pode alcançar 1,0 V [116]. Esses resultados são consistentes com o fato de que somente reações envolvendo simples transferência eletrônica são ativas em *DDB* na região de estabilidade da água. Para reações mais complexas, a oxidação ocorre somente quando se atinge o potencial de descarga da água ou do eletrólito de suporte [117].

As mesmas propriedades do *DDB* que o notabilizaram na Eletroanalítica também o qualificam como promissor material eletródico dimensionalmente estável para tratamento eletroquímico de efluentes industriais. Já se demonstrou a viabilidade da geração de H_2 e O_2 em eletrodos de *DDB* [96,18,106], o seu uso no tratamento de efluentes [114] e até seu emprego na geração eletroquímica de ozônio [18]. Uma revisão sobre a preparação, propriedades eletroquímicas, e aplicações dos eletrodos do tipo *DDB* foi publicada por Pleskov [118].

I.6 – COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE GERAÇÃO DE OZÔNIO

Tendo em vista os métodos de geração de O_3 discutidos no item I.3 e os avanços ocorridos na *PEO* descritos no item I.4, o presente tópico visa a uma breve comparação do custo/benefício de cada técnica.

De um modo geral, observa-se que a via fotoquímica não é um meio eficiente de se produzir ozônio em grande escala. Todavia, a radiação *UV* é muito conveniente para se produzir ozônio em pequenas quantidades para a utilização em laboratório como germicida, na eliminação de odores, etc. A título de exemplo, um reator fotoquímico, gerando O_3 a uma concentração de 1% (m/m) apresenta uma potência específica em torno de 1.390 Wh g^{-1} de O_3 [54].

Ozonizadores tipo corona estão comercialmente disponíveis há várias décadas, porém apresentam altos custos de implantação e uma eficiência relativamente baixa. Sem refrigeração mecânica, as máximas eficiências de corrente são de 2,5 e 7,5% (m/m) quando se usa ar e oxigênio, respectivamente [6]. No entanto, estas concentrações são alcançadas longe do mínimo de consumo energético e ainda requerem gastos com secagem do ar ou oxigênio [6,33].

O método eletroquímico pode gerar concentrações de O_3 superiores à tecnologia corona, sendo isto fundamental em reações oxidativas "lentas", com $K_{\text{obs}} < 100 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, as quais necessitam de altas concentrações de O_3 dissolvido que, em geral, ozonizadores corona não podem atender.

Comparando apenas os custos operacionais dos métodos eletroquímico e corona com base em Wh g^{-1} de ozônio, o último ainda é mais vantajoso. Na década de 80, calculou-se que a *PEO* teria vantagem econômica sobre o método corona se a demanda de O_3 fosse inferior a 68 kg dia^{-1} . Foller *et al.* [6] determinaram os custos operacionais de um reator eletroquímico de ácido fluobórico como sendo $33,5 \text{ Wh g}^{-1}$, com eficiência de corrente de 45%. Em reatores empregando *EPS*, custos de 58,3 [19] e 65 Wh g^{-1} foram relatados [29]. Os custos operacionais de corona estão em torno de 20 a 26 Wh g^{-1} , gerando eficiências de até 1,5% [6]. A Tabela 1 resume os métodos de geração de ozônio em termos da concentração de O_3 produzida e o consumo energético específico aproximado, extraídos da ref. [41]. Este consumo somente avalia a unidade geradora de O_3 , desconsiderando equipamentos auxiliares.

Tabela 1: Métodos de geração de ozônio

Método de geração de ozônio	Concentração aproximada de O ₃ (% m/m)	Consumo energético específico (Wh g ⁻¹ de O ₃) [#]
UV	0,01 a 1,0	20 a 1500
Corona alimentado por ar	0,5 a 3,0	15 a 20
Corona alimentado por O ₂	2 a 15	9 a 20
Eletroquímico	15 a 40	50 a 100

O consumo específico depende da concentração de O₃ gerada.

Embora os custos operacionais do processo corona sejam menores, o mesmo não se aplica aos investimentos na implantação do equipamento [6,33]. Os geradores eletroquímicos não necessitam de desumidificadores de ar; além disso, fontes de energia DC de alta amperagem e baixa voltagem são mais baratas que fontes de alta voltagem e altas frequências [6].

Portanto, as vantagens da *PEO* podem ser assim resumidas: (1) uso de corrente DC de baixa voltagem; (2) desnecessário cilindros de O₂; (3) equipamento de tamanho reduzido; (4) geração de altas concentrações de O₃; (5) possibilidade de gerar O₃ diretamente em água, eliminando os sistemas de dispersão O₃/H₂O; (6) maiores concentrações de O₃ residuais e (7) possibilidade de geração simultânea de O₃ e H₂O₂ em um único reator. Possíveis problemas e limitações, a seu turno, resumem-se a: (1) corrosão/erosão de membranas e eletrodos; (2) controle térmico do reator em altas densidades de corrente; (3) necessidade de eletrólitos especiais ou água de alta pureza e (4) maior consumo energético que tecnologia corona.

I.7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Trasatti, S.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 835.
2. Tatapudi, P.; Fenton, J. M. em *Environmental Oriented Electrochemistry*; Sequeira, C. A.C., ed.: Elsevier: Amsterdam, 1994, p. 103.
3. Hileman, B.; *C and EN* **1992**, 13, 7.
4. Lipsztajn, M. em *Electrochemical Engineering in the Chor-Alkali and Chlorate Industries*; Hine, F.; Darlington, W. B.; White, R. E., eds.; The Electrochemical Society: Pennington, 1998, vol. 88, p. 177.
5. Meng, M. X; Hsieh, J. S.; *Tappi J.* **2000**, 83, 67.

6. Foller, P. C.; Kelsall, G. H.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 996.
7. Stucki, S.; Theis, G.; Kötz, R.; Devantay, H.; Christen, H.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 367.
8. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 506.
9. Foller, P. C.; Goodwin, M. L.; *Ozone Science and Engineering*. **1984**, 6, 29.
10. Ota, K.; Kaida, H.; Kamiya, N.; *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1987**, 55, 465.
11. Wen, T. C.; Chang, C. C.; *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **1992**, 23, 397.
12. Tatapudi, P.; Pallav, J. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3527.
13. Feng, J.; Johnson, D. C.; Lowery, S. N.; Carey, J. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2708.
14. Zhou, Y.; Wu, B.; Gao, R.; Zhang, H.; Jiang, W.; *Yingyong Huaxue* **1996**, 13, 95.
15. Perret, A.; Haenni, W.; Niedermann, P.; Skinner, N.; Comminellis, C.; Gandi, D.; *Proc. Electrochem. Soc.* **1997**, p. 97.
16. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 259.
17. Fateev, V. N.; Akel'kina, S. V.; Velichenko, A. B.; Girenko, D. V.; *Russ. J. Electrochem.* **1998**, 34, 815.
18. Katsuki, N.; Takahashi, E.; Toyoda, M.; Kurosu, T.; Lida, M.; Wakita, S.; Nishiki, Y.; Shimamune, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 2358.
19. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H. J.; Kötz, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 773.
20. Kötz, R.; Stucki, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 407.
21. Babak, A. A.; Amadelli, R.; De Battisti, A.; Fateev, V. N.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1597.
22. Amadelli, R.; Armelao, L.; Velichenko, A. B.; Nikolenko, N. V.; Girenko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Danilov, F. I.; *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 713.
23. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Phys Chem.* **1981**, 85, 3238.
24. Amadelli, R.; De Battisti, A.; Girenko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Velichenko, A. B.; *Electrochim. Acta* **2000**, 46, 341.
25. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 699.
26. Santana, M. H. P.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1925.
27. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quím. Nova*, **2003**, 26, 880.
28. Rideal, E. K.; *Ozone*, Constable and Co: London, 1920.
29. Schönbein, C. F.; *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci.* **1840**, 10, 706.
30. de La Rive, A.; Marignac, D.; *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci.* **1845**, 20, 1291.

31. Hunt, T. J.; *J. Am. Sci.* **1848**, 6, 171.
32. Bailey, P. S.; *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic Press: New York, 1978, vol. 1, p. 8.
33. Hill, A. G.; Rice, R. G. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*, Rice, R. G.; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, vol. 1, p. 1.
34. Sease, W. S. em: *Proceedings of the Second International Symposium on Ozone Technology*; Rice, R. G.; Pichet, P.; Vincent, M. A.; eds. International Ozone Association – Vienna. 1976. pg. 1.
35. Mork, D. D.; Nosan, D. L.; Doenzes, W. R.; *Relatório Técnico de “Osmonics, Inc”.*, 2000.
36. de la Coux, H. em: *l’Ozone et ses Applications Industrielles*, Paris. 1904. p. 49.
37. Baban, A.; Yediler, A.; Lienert, D.; Kemerdere, N.; Kettrup, A.; *Dyes and Pigments* **2003**, 58, 93.
38. Szyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S. N.; *Water Res.* **2001**, 35, 2129.
39. Koch, M.; Yediler, A.; Lienerdt, D.; Insel, G.; Kettrup, A.; *Chemosphere* **2002**, 46, 109.
40. Rennecker, J. L.; Marinas, B. J.; Owens, J. H.; Rice, E. W.; *Water Res.* **1999**, 33, 2481.
41. Bessarabov, D. G. em *Electrochemical Generation of High Concentration Ozone in Compact Membrane Systems- Final Report to the Water Resource Commission of South Africa*, DINAX Technologies, CC, PO Box 3419, Matieland 7602, p. 17-19
42. Babyak, R. em: “Ozone Heads for Home” - *Appliance Design Magazine*, **2000**.
43. Rice, R. G.; Graham, D. M.; *Ozone News. The Newsletter of the International Ozone Association* **2001**, 29, 22.
44. Langlais, B.; Reckhow, D. A.; Brink, D. R.; *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering. Cooperative, Research Report*, AWWA Research Foundation and Lewis Publishers, Inc., 1991.
45. Shin, W. T.; Mirmiran, A.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C.; *Separation and Purification Technology* **1999**, 15, 271.
46. Hoigne, J. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G.; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, p. 341.
47. Foller, P. C. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G.; Netzer, A. N., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, vol. 1, p. 85.
48. Glaze, W. H.; Kang, J.; Chapin, D. H.; *Ozone Science and Engineering* **1987**, 9, 335.
49. Hoigné, J.; Bader, H.; *Water Res.* **1976**, 10, 377.
50. Winarno, E. K.; Getoff, N.; *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, 65, 387.

51. Volman, D. H. em: *Advances in Photochemistry*, Interscience Publishers – New York, 1963; vol. 1; p. 43.
52. McNesby, J. R.; Okabe, H. em: *Advances in Photochemistry*, Interscience Publishers – New York, 1964, vol. 3.; p. 157.
53. Groth, W.; *Z. Phys. Chem* **1937**, 37, 307.
54. DuRon, B. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, vol. 1, p. 77.
55. von Siemens, W.; *Poggendorff's Ann.* **1857**, 102, 120.
56. Bensen, S. W. em: *Ozone Chemistry and Technology*, American Chemical Society – Washington, 1959, vol. 21; p. 405.
57. Popovich, M. P.; Zhitnev, Y. N.; Filippov, Y. V.; *Russian J. Phys. Chem.* **1971**, 45, 2.
58. Cromwell, W. E.; Manley, T. C. em *Ozone Chemistry and Technology*, Advances in Chemistry Series, No.21, American Chemical Society: Washington, 1959, p. 304.
59. Rosen, H. M.; *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, Ann Arbor Science: Michigan, 1972, p. 101.
60. Carlin, J. J.; Clark, R. G. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, vol. 1, p. 41.
61. Suarasan, I.; Ghizdavu, L.; Budu, S.; Dascalescu, L.; *J. Electrostat.* **2002**, 54, 207.
62. Goheen, S. C.; Mong, G. M.; Pillay, G.; Camaioni, D. M.; *First International Conference on Advanced Oxidation Technology for Water and Remediation*, London, Ont, 1994, p. 83.
63. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 264.
64. Wabner, D.W.; Grambow, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 195, 95.
65. Thanos, J. C. G.; Fritz, H. P.; Wabner, D.; *J. Appl. Electrochem.* **1984**, 14, 389.
66. McLeod, J. R. *J. Chem. Soc.* **1886**, 49, 591.
67. Fischer, F.; Massenetz, K.; *Z. Anorg. Chem.* **1907**, 52, 202.
68. Seader, J. D.; Tobias, C. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 2207.
69. Putnam, G. L.; Moulton, R. W.; Fillmore, W. W.; Clark, L.; *J. Electrochem. Soc.* **1948**, 93, 211.
70. Semchenko, D. P.; Lyubushkina, E. T.; Lyubushkin, V.; *Élektrokhimiya* **1973**, 9, 1744.
71. Semchenko, D. P.; Lyubushkina, E. T.; Lyubushkin, V.; *Tovarnye Znaki* **1974**, 51, 225.
72. Semchenko, D. P.; Lyubushkina, E. T.; Lyubushkin, V.; *Tekn. Nauk* **1975**, 3, 98.
73. Fritz, H. P.; Thanos, J.; Wabner, D. W.; *Z. Naturforsch* **1979**, 34, 1617.
74. Foller, P. C.; Goodwin, M. L.; *Chem. Eng. Progress* **1985**, 81, 49.

75. Beattie, P. D.; Francesco, P. O.; Basura, V. I.; Zychowska, K.; Ding, J.; Chuy, C.; Schmeisser, J.; Holdcroft, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 503, 45.
76. Basura, V. I.; Chuy, C.; Beattie, P. D.; Holdcroft, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 501, 77.
77. Nouri, S.; Dammak, L.; Bulvestre, G.; Auclair, B.; *European Polymer Journal* **2002**, 38, 1907.
78. Simond, O.; Comninellis, Ch.; *Electrochim. Acta* **1997**, 47, 2013.
79. LYNNTech, Inc. 7610 Eastmark Drive, College Station, Texas 77840, USA.
80. Elbs, K. Forsell, J.; *Z. Electrochem.* **1902**, 8, 760.
81. Izidinov, S. O.; Rakhmatullina, E. Kh.; *Élektrokhimiya* **1968**, 4, 647.
82. Kuhn, T.; *Chem. Ind. London* **1976**, 31, 867.
83. Kameyama, N.; Fukumoto, T.; *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* **1943**, 46, 1022.
84. Pohl, J. P.; Ricket, H.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Cap. 4.
85. Hill, R. J.; *Mat. Res. Bull.* **1982**, 17, 769.
86. Comninellis, Ch.; Vercesi, G. P.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 335.
87. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2377.
88. Rolewicz, J.; Comninellis, Ch.; Plattner, E.; Hinden, J.; *Electrochim. Acta*, **1988**, 33, 573.
89. Krýsa, J.; Kule, L.; Mráz, R.; Rousar, I.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 999.
90. Otagawa, R.; Morimitsu, M.; Matsunaga, M.; *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 1509.
91. Vercesi, G. P.; Rolewicz, J.; Comninellis, Ch.; *Termochim. Acta* **1991**, 176, 31.
92. Roginskaya, Yu. E.; Morozova, O. V.; *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 817.
93. Pleskov, Y.; Sakharova, A.; Krotova, M. D.; Bouilov, L. L.; Sptisyn, B. V.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 19.
94. Tenne, R.; Patel, K.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 347, 409.
95. Swain, G. M.; *Adv. Mater.* **1994**, 6, 388.
96. Martin, H. B.; Argoitia, A. A.; Landau, U.; Anderson, A. B.; Angus, J. C.; *J Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L133.
97. Vinokur, N.; Miller, B.; Avyigal, A.; Kalish, R.; *J Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L238.
98. Yano, T.; Tryk, A. D.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 1870.
99. Beck, F.; Krohn, H.; Kaiser, W.; Fryda, M.; Klages, C. P.; Schafer, L.; *Electrochim. Acta*, **1998**, 44, 525.
100. Goeting, C. H.; Marken, F.; Gutiérrez-Sosa, A.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; *Diamond Rel. Mater.* **2000**, 9, 390.

101. Ferreira, N. G.; Silva, L. L. G.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; *Diamond Rel. Mater.* **2002**, *11*, 1523.
102. Ferro, S.; De Battisti, A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1641.
103. Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 11.
104. Suffredini, H. B.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Rocha-Filho, R. C.; Avaca, L. A.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4021.
105. Modestov, A. D.; Evstefeeva, Y. E.; Pleskov, Y.; Mazin, V. M.; Varnin, V. P.; Teremetskaya, I. G.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *431*, 211.
106. Santana, M. H. P.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2004**, no prelo.
107. Okano, K.; Naruki, H.; Akiba, Y.; Kurosu, T.; Iida, M.; Hirose, Y.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1988**, *27*, L173.
108. Okano, K.; Naruki, H.; Akiba, Y.; Kurosu, T.; Iida, M.; Hirose, Y.; Nakamura, T.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, 1066.
109. Fujishima, A.; Rao, T. N.; *Diamond Rel. Mater.* **2001**, *10*, 1799.
110. Setaka, N.; *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 664.
111. Ramesham, R.; Rose, M. F.; *Diamond Rel. Mater.* **1997**, *6*, 17.
112. De Clements, R.; Swain, G. M.; Dallas, T.; Holtz, M. W.; Herrick, R. D.; Stickney, J. L.; *Langmuir* **1996**, *12*, 6578.
113. Goeting, C. H.; Jones, F.; Foord, J. S.; Eklund, J. C.; Marken, F.; Compton, R. G.; Chalken, P. R.; Johnston, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *442*, 207.
114. Tröster, I.; Fryda, M.; Hermann, D.; Schafer, L.; Haenni, W.; Perret, A.; Blaschke, M.; Kraft, A.; Stadelmann, M.; *Diamond Rel. Mater.* **2002**, *11*, 640.
115. Argoitia, A.; Angus, J. C.; Wang, L.; Ming, X. I.; Pirouz, P.; *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 4305.
116. Alehashan, S.; Chambers, F.; Strojek, J. W.; Swain, G. M.; Ramesham, R.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2812.
117. Gandini, D.; Michaud, P. A.; Duo, I.; Mahe, E.; Haenni, W.; Perret, A.; Comninellis, C.; *New Diamond Front. Carbon Technol.* **1999**, *9*, 303.
118. Pleskov, Y. V.; *Russ. Chem. Reviews* **1999**, *68*, 381.

II – OBJETIVOS

Esta Tese de doutoramento objetiva uma investigação sistemática dos aspectos fundamentais da produção eletroquímica de ozônio e sua otimização. Essas investigações se estendem a diferentes áreas:

- Materiais eletródicos: eletrodos do tipo *ADE*[®], constituídos de $\text{IrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$; eletrodos de *DDB*.
- Eletrólitos: soluções aquosas de H_2SO_4 em diversas concentrações, na presença e ausência de flúorcompostos: NaF , HBF_4 , KPF_6 e HPF_6 em diversas concentrações.
- Parâmetros operacionais: temperatura, método de preparo de eletrodos e sua composição, densidade de corrente aplicada.

III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1– INVESTIGAÇÃO DOS ELETRODOS CONSTITUÍDOS DE $\text{IrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

III.1.1 – PREPARO DOS ELETRODOS

Diante da grande quantidade de variáveis no preparo de eletrodos que influenciam a performance eletroquímica dos mesmos, deve-se escolher alguns parâmetros para um estudo sistematizado. Optamos pelo emprego da decomposição térmica da mistura dos precursores como metodologia padrão. Além de produzir eletrodos com comportamento semelhante aos eletrodos industriais [1], é um método rápido e barato.

Os eletrodos inicialmente estudados foram produzidos com as seguintes composições nominais de $\text{IrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$: (20:80 % mol); (30:70); (40:60); (45:55) e (50:50). Essa extensa investigação sobre as características *ex situ* e *in situ* destes eletrodos, bem como suas performances na *RDO/RFO* foram publicadas na *Electrochimica Acta* em 2004 [2]. Desta forma e no intuito de não tornar a presente tese desnecessariamente extensa, os resultados desse estudo não serão aqui publicados. Relatam-se, doravante, os estudos subsequentes e também submetidos à publicação [3].

Como verificado nos estudos anteriores [2], a composição nominal 45% mol de $\text{IrO}_2 + 55\%$ mol de Nb_2O_5 foi a que apresentou os melhores resultados nos estudos preliminares. No entanto, o tempo de vida útil destes eletrodos em condições de corrosão acelerada foi aquém do necessário. Desta forma, investigou-se a influência do tratamento do suporte e do método de preparo dos eletrodos sobre o tempo de vida útil e sobre as suas propriedades para *RDO/RFO*.

O procedimento de preparo dos eletrodos foi o da decomposição térmica da mistura precursora dos sais metálicos sobre suportes de titânio, Ti. Visando otimizar o procedimento de preparo das diversas misturas precursoras, foram preparadas soluções estoque dos sais precursores: IrCl_3 (Merck) $0,18 \text{ mol dm}^{-3}$ e NbCl_5 (Fluka) $0,18 \text{ mol dm}^{-3}$ usando-se como solvente isopropanol (Vetec) ou ácido clorídrico HCl 1:1 (v/v) (Vetec). As soluções precursoras foram padronizadas em triplicata por termogravimetria à 550°C .

Para o preparo da camada de óxidos de composição desejada, misturam-se os volumes adequados das soluções precursoras, levando-se em conta a estequiometria das reações de decomposição. A massa de óxido aplicada (M , g) é calculada considerando: o volume da camada ativa (V , cm^3) correspondente a uma espessura de $2 \mu\text{m}$, a porcentagem de cada óxido (%mol) e as densidades de cada um (d , g cm^{-3}), como mostra a equação:

$$M = V.[\%mol.d(IrO_2) + \%mol.d(Nb_2O_5)] \quad (11)$$

As densidades dos óxidos foram tomadas como sendo [4]: $d(IrO_2) = 11,665 \text{ g cm}^{-3}$ e $d(Nb_2O_5) = 4,47 \text{ g cm}^{-3}$. Considerando uma espessura nominal de $2 \text{ }\mu\text{m}$ e sendo as dimensões do suporte de Ti metálico de $5 \times 10 \times 0,15 \text{ mm}$, o volume total de óxido a ser depositado (Volume = área x espessura), lembrando-se que ambos os lados do suporte são revestidos, é portanto de $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$.

A preparação dos eletrodos inicia-se com o lixamento dos suportes de titânio metálico e/ou jateamento com microesferas de aço para aumentar sua rugosidade e melhorar a aderência do filme ao suporte. Após essa etapa, faz-se o desgorduramento dos suportes em isopropanol (imersão por 10 min.), eliminando-se o excesso com uma lavagem copiosa com água bidestilada. A fim de remover a fina película de TiO_2 que recobre a superfície do suporte, estes são submetidos a um ataque químico com ácido oxálico 10% (ebulição por 10 min.). Em seguida, são novamente lavados com água de qualidade Milli-Q (Millipor), secos através de uma corrente de ar ($T \cong 80 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$) e pesados.

A aplicação da mistura precursora no suporte de Ti foi feita de duas formas. A primeira é através de pincelamento, seguido da evaporação do solvente por corrente de ar aquecido ($\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$) e calcinação do resíduo por 10 minutos a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Pesa-se novamente o eletrodo, obtendo-se, por diferença, a massa do óxido já depositada. Este procedimento é repetido até a massa teórica ser alcançada (foram necessárias 3 a 4 repetições). Depositada a massa desejada, efetua-se uma calcinação final, em mufla pré-aquecida a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora sob ambiente de ar atmosférico.

A segunda maneira de aplicação da mistura precursora baseia-se no cálculo do volume da mistura precursora necessário para que, após a calcinação, obtenha-se a massa teórica desejada. Por exemplo, para uma camada de óxidos de espessura nominal de $2 \text{ }\mu\text{m}$ e composição nominal $45\% IrO_2 + 55\% Nb_2O_5$, a quantidade de mols de IrO_2 necessária é $4,68 \text{ }\mu\text{mol}$. A mistura precursora das soluções de $IrCl_3$ e $NbCl_5$, nesta composição, apresenta molaridade de IrO_2 igual a $49,1 \text{ mmol dm}^{-3}$. Assim, o volume a ser aplicado é de $V = 95.10^{-6} \text{ dm}^3$, isto é, 48.10^{-6} dm^3 em cada face do eletrodo. Após a aplicação deste volume com uma micropipeta calibrada e evaporação do solvente, calcina-se o eletrodo sob uma taxa de aquecimento de $7 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $450 \text{ }^\circ\text{C}$, deixa-o nesta temperatura por 1 hora e resfria-o sob uma taxa de resfriamento de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até temperatura ambiente. Dessa forma, daqui em diante, os eletrodos serão designados de acordo com a tabela 2:

Tabela 2: Código dos eletrodos em função do método de preparo utilizado.

Código	Tratamento do suporte de Ti°	Solvente da mistura precursora	Aplicação da mistura sobre o suporte de Ti°
PC	Jateamento c/ microesferas de aço	HCl 1:1 (v/v)	Pincelamento e calcinações parciais de 10' + calcinação final de 1 h (choque térmico)
PI	IDEM	isopropanol	IDEM
ML	Lixamento	HCl 1:1 (v/v)	Aplicação única de volume calculado c/ micropipeta: aquecimento: 7 °C min ⁻¹ calcinação: 1 h resfriamento: 2 °C min ⁻¹
MJ	Jateamento c/ microesferas de aço	HCl 1:1 (v/v)	IDEM
MP	Idêntico ao MJ; suporte de Ti° c/ intercama de Pt eletrodepositada ($j = 0,02 \text{ A cm}^{-2}$ por 5' em solução de H_2PtCl_6 0,002 mol dm ⁻³)		

A montagem final do eletrodo ocorre ao se conectar um fio de cobre ($\phi = 0,5 \text{ mm}$) nos furos da haste do suporte metálico e é concluída através da introdução deste conjunto num tubo de vidro cujas extremidades são seladas com cola de silicone. A figura 4 mostra a configuração final dos eletrodos empregados nos estudos.

Figura 4: Configuração final do eletrodo de trabalho.

Todos os eletrodos foram preparados em duplicata com o objetivo de se efetuar uma análise da reprodutibilidade dos resultados obtidos. A Tabela 3 apresenta as massas

experimentais e teóricas da mistura de óxidos utilizadas na preparação dos eletrodos de composição nominal $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5$ (45:55 %mol).

Tabela 3: Massas experimentais e teóricas da mistura de óxidos utilizadas na fabricação de eletrodos de $\text{IrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ (45:55 %mol) de espessura nominal de 2 μm .

Eletrodo	Massa teórica (mg cm^{-2})	Massa experimental (mg cm^{-2})
PC – A	1,54	1,90
PC – B	1,54	1,67
PI – A	1,54	1,58
PI – B	1,54	1,45
ML – A	1,54	1,53
ML – B	1,54	1,80
MJ – A	1,54	2,00
MJ – B	1,54	1,80
MP – A	1,54	1,70
MP – B	1,54	1,55

III.1.2 – CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização morfológica dos filmes foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura, *MEV*, através de um microscópio eletrônico da Carl Zeiss, modelo LEO 940A (20 keV). As amostras empregadas neste estudo foram preparadas em condições idênticas a dos eletrodos de trabalho empregados nos estudos eletroquímicos. A caracterização estrutural foi efetuada pela técnica de difração de raios-X, *DRX*, com auxílio de um difratômetro Siemens, modelo D5005. A aquisição de dados de *DRX* foi feita no intervalo do ângulo 2θ de 20 a 70 ° com incidência da radiação $\text{Cu}(K_\alpha) = 1,5405 \text{ \AA}$ em ângulo rasante. As amostras empregadas neste estudo foram as mesmas usadas na caracterização por *MEV*.

III.1.3 – SOLUÇÕES

A caracterização *in situ* dos eletrodos foram conduzidos nos eletrólitos de H_2SO_4 3,0 e 0,5 mol dm^{-3} em $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

A investigação cinética dos processos da *RDO/RFO* foi efetuada no eletrólito de suporte, *ES*, H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, na ausência e presença de KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, cobrindo o intervalo de temperatura de 0 a 40°C .

III.1.4 – CARACTERIZAÇÃO *in situ*

Após lavagem da superfície com H_2O ultra pura, transfere-se o eletrodo para a célula contendo o eletrólito de suporte (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) previamente desaerado por forte borbulhamento de N_2 . Após 10 minutos da colocação do eletrodo na célula, mede-se o potencial em circuito aberto (E_{ca}). Após a leitura do E_{ca} , inicia-se o registro dos voltamogramas cíclicos.

Curvas voltamétricas foram registradas a uma velocidade de varredura, v , de 20 mV s^{-1} em H_2SO_4 $3,0$ e $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, cobrindo o intervalo de potencial entre $+0,4$ e $+1,4 \text{ V/ERH}$. Os únicos processos presentes neste domínio de potencial são o carregamento da dupla camada elétrica e as transições redox superficiais no estado sólido de Ir(III)/Ir(IV) [5,6]. Os eletrodos foram também caracterizados *in situ* registrando-se curvas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura do potencial seguindo a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [7]. Neste procedimento, um total de vinte curvas voltamétricas consecutivas são registradas cobrindo um intervalo de potencial pseudo-capacitivo de $1,13$ a $1,35 \text{ V/ ERH}$. (ver tópico IV.1.2.3).

As cargas voltamétricas foram obtidas por integração da parte anódica, q_a , ou catódica, q_c , (entre $0,4$ e $1,4 \text{ V/ ERH}$) das curvas voltamétricas com o auxílio do software GPES da ECOCHEMIE. O eletrólito de suporte empregado neste estudo foi uma solução de H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (Merck).

III.1.5 – REGISTRO DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIOSTÁTICAS

Curvas de polarização, E vs. j , foram registradas sob regime de varredura quase-estacionária. Inicialmente, condicionou-se a superfície do eletrodo de trabalho mantendo o potencial durante 15 minutos em $+1,40 \text{ V/ERH}$. Posteriormente, iniciou-se o registro da curva de polarização a uma velocidade de 1 mV s^{-1} , em sentido anódico, até a corrente atingir aproximadamente o valor de $0,2$ ou $0,3 \text{ A cm}^{-2}$. Estudos preliminares comprovaram que esta velocidade de varredura é apropriada para se garantir um regime quase-estacionário. Após a corrente atingir o seu valor máximo, o sentido da varredura do potencial é invertido, registrando-se a curva até a corrente alcançar valores próximos de zero. Repetiu-se o registro no sentido anódico/catódico até que não houvesse histerese entre as curvas registradas.

III.1.6 – DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA A *RFO*

A eficiência de corrente com respeito ao ozônio (ver tópico III.3.3) foi determinada ponto-a-ponto, a partir da polarização galvanostática cobrindo uma ampla faixa de densidade de corrente (entre 0,1 e 0,95 A cm⁻²) em $T = 0$ °C. Adotou-se um tempo de espera de 5 min. para cada valor de densidade de corrente aplicada, com o intuito de se obter um estado estacionário de geração do ozônio. Alcançado o estado de equilíbrio, anotou-se o valor constante da absorbância, o valor da densidade de corrente aplicada e o potencial eletródico correspondente.

III.1.7 – REGISTRO DAS CURVAS CRONOPOTENCIOMÉTRICAS

O tempo de vida útil dos eletrodos foi estimado galvanostaticamente, utilizando-se como reação eletródica a *RDO/RFO* em elevada densidade de corrente (0,80 A cm⁻²) em $T = 0$ °C. Registrou-se a absorbância do ozônio produzido, bem como o potencial do eletrodo em função do tempo de anodização. O tempo de vida útil foi considerado como aquele necessário para o eletrodo alcançar um potencial de +8,0 V/*ERH*.

III.2 – INVESTIGAÇÃO DO ELETRODO DE *DDB*

III.2.1 – OBTENÇÃO DO ELETRODO DE *DDB*

Os eletrodos usados neste trabalho foram doados por Fryda *et al.* [8] e fabricados pela técnica *CVD* assistida por filamento aquecido, isto é, *HFCVD*. O substrato usado como suporte para o crescimento do filme de *DDB* foi nióbio metálico, Nb. À temperatura de deposição do filme de diamante, a superfície de Nb é coberta com uma camada delgada de carbeto de nióbio, Nb₂C e NbC [9] e que são condutores (ρ entre 44 e 158 $\mu\Omega$ cm [10]). A figura 5 mostra uma representação esquemática do processo.

Figura 5: Representação esquemática da fabricação de *DDB* sobre suporte de Nb.

Conforme informações obtidas junto ao fabricante, a fim de promover forte adesão entre o filme de *DDB* e o suporte metálico de Nb, este foi previamente jateado com areia, de modo a aumentar significativamente a sua rugosidade. Após a devida lavagem deste suporte, depositaram o filme de acordo com os parâmetros apresentados na figura 5. Desta forma, produziu-se um filme com cerca de 5 μm de espessura e dopagem por boro na ordem de 3.000 – 4.000 ppm. O eletrodo final possuía 10 mm de largura por 50 mm de comprimento. Após o término de deposição do filme, já à temperatura ambiente, o eletrodo (suporte/*DDB*) foi cortado em cinco pedaços iguais, obtendo-se eletrodos de área geométrica de 1,0 cm^2 cada (10x10 mm).

Na montagem final do eletrodo de 1 cm^2 , lixou-se a face do suporte de Nb oposta à face com o filme de *DDB* visando retirar a camada de óxidos formada durante o *HFCVD*. Para estabelecer um contato elétrico, soldou-se um fio de cobre, Cu, composto de vários fios menores, ao suporte por meio de solda de estanho. Após a soldagem, cobriu-se a região de contato dos fios de Cu com resina epóxi. A utilização da solda de estanho é necessária para dar melhor fixação mecânica ao conjunto. Decorridas 24 horas para total secagem da resina, selou-se toda esta face do suporte com cola de silicone para isolá-la do meio externo e aumentar ainda mais a resistência mecânica do conjunto fio + eletrodo. A seguir, o conjunto foi inserido num tubo de vidro (a exemplo dos eletrodos de $\text{IrO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5$) e estocado em tubo de ensaio contendo água ultra pura ($R > 18,2 \text{ M}\Omega$).

III.2.2 – CARACTERIZAÇÃO *ex situ* POR MEV, DRX E RAMAN

O eletrodo de *DDB* foi caracterizado estruturalmente por *DRX*, utilizando-se um difratômetro da marca Siemens, modelo D5005, com radiação $\text{Cu}(K\alpha) = 1,54056 \text{ nm}$. As

medidas foram feitas em ângulo rasante, cobrindo o intervalo 2θ de 10° a 70° . A morfologia do filme de BDD foi analisada por *MEV*, utilizando-se um microscópio marca CARL ZEISS, modelo DSM 940A. Finalmente, o eletrodo de *DDB* foi caracterizado por espectroscopia Raman, análise gentilmente executada pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos. Foi utilizado equipamento modelo Renishaw RM 3000, com laser de diodo de 785 nm (potência de saída de 17 MW).

III.2.3 – SOLUÇÕES

Na caracterização *in situ*, o eletrólito de suporte utilizado foi H_2SO_4 (Merck) em concentrações iguais a: 3,0 ; 1,0 ; 0,5 e 0,1 mol dm^{-3} preparado volumetricamente com água de qualidade Milli-Q. Todos os experimentos foram efetuados à temperatura ambiente, com o eletrólito de suporte mantido sob fluxo de N_2 ultra puro (99,99%).

A investigação cinética dos processos das *RDO/RFO* foi efetuada no eletrólito de suporte, H_2SO_4 , nas concentrações: 3,0; 2,0; 1,0; 0,5 e 0,1 mol dm^{-3} . Utilizou-se H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} como eletrólito de suporte base na presença e ausência dos flúorcompostos em diversas concentrações: (i) NaF (Aldrich): 0,03; 0,25; 0,55 e 0,80 mol dm^{-3} ; (ii) HBF_4 (Fluka): 0,03 mol dm^{-3} ; (iii) HPF_6 (Aldrich): 0,03 mol dm^{-3} e (iv) KPF_6 (Fluka): 0,03; 0,08; 0,13 e 0,18 mol dm^{-3} . Nos estudos cinéticos, o intervalo de temperatura investigado foi de 0 a 30°C . Adotou-se o limite inferior de concentrações de 0,03 mol dm^{-3} para todos os flúor-ânions por ser esta concentração amplamente investigada em estudos da *RFO*. Os limites superiores de 0,8 mol dm^{-3} para NaF e 0,18 mol dm^{-3} para KPF_6 baseiam-se nas solubilidades desses sais em meio aquoso a 0°C [11,12].

III.2.4 – CARACTERIZAÇÃO *in situ*

Após lavagem da superfície do eletrodo de trabalho com H_2O ultra pura, transfere-se o eletrodo para a célula contendo o eletrólito de suporte (H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3}) previamente desaerado sob forte borbulhamento de N_2 . Após 10 minutos de imersão do eletrodo na célula, mede-se o potencial em circuito aberto (E_{ca}). Após a leitura do E_{ca} , iniciou-se o registro dos voltamogramas cíclicos, sob uma velocidade de varredura, v , igual a 100 mV s^{-1} , limitadas pela densidade de corrente ($j = \pm 0,1 \text{ A cm}^{-2}$) ou pelo potencial. Avaliou-se a extensão da janela de potencial, situado entre a *RDH* e a *RDO*, comparando-se com os dados da literatura a fim de se investigar a natureza das camadas superficiais presentes no filme de *DDB* recém-preparado.

Avaliou-se preliminarmente a capacidade diferencial, C , registrando-se diversos CV s em intervalos de potencial de 50 mV. Assim, os valores de C foram calculados adotando-se a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ em temperatura ambiente, totalizando 20 ciclos em cada intervalo de potencial entre os limites de 0,3 até 1,0 V/ERH. Antes de cada medida, o eletrodo de DDB foi pré-condicionado em $j = 0,05 \text{ A cm}^{-2}$ durante 20 minutos a fim de remover da superfície qualquer impureza ocasionalmente presente.

Avaliou-se a capacidade diferencial e o fator de morfologia pela metodologia proposta por Da Silva *et al.* [7]. Antes das medidas, condicionou-se o eletrodo de DDB, aplicando-se $j = 0,05 \text{ A cm}^{-2}$ por 20 minutos seguido de 50 ciclos voltamétricos a $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ entre 0,2 e 1,9 V/ERH. Este procedimento visa remover qualquer impureza superficial e obter um voltamograma em estado estacionário num intervalo de potencial, *a priori*, puramente capacitivo. Em seguida, registra-se pelo menos 20 ciclos em cada uma das velocidades de varredura estipuladas (entre 5 e 700 mV s^{-1}), cobrindo um pequeno intervalo de potencial ($\Delta E = 120 \text{ mV}$) em que não ocorrem processos faradaicos. Como o eletrodo de DDB apresenta uma grande janela de potencial, com baixas correntes capacitivas e onde aparentemente não há presença de picos devido a processos superficiais, avaliou-se C em diversas regiões de potencial. De forma análoga, o fator de morfologia foi analisado cobrindo diferentes regiões de potencial e em soluções de H_2SO_4 de diferentes concentrações (ver discussão no tópico IV.2.2.4).

III.2.5 – REGISTRO DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Estudos preliminares revelaram que a reprodutibilidade das curvas de polarização registradas sob condições quase-estacionárias só é obtida após uma pré-polarização do eletrodo. Assim, condiciona-se a superfície do eletrodo de trabalho, aplicando uma densidade de corrente de $0,05 \text{ A cm}^{-2}$ por 30 minutos. Em seguida, aplica-se um potencial de +2,0 V/ERH durante 5 minutos. Após este pré-tratamento, as curvas de polarização, E vs. j , no domínio da RDO/RFO foram registradas de duas formas: (i) varredura do potencial a 1 mV s^{-1} , tendo como limite anódico inferior o potencial de +2,0 V/ERH e, como limite anódico superior, o potencial correspondente à densidade de corrente de até $0,3 \text{ A cm}^{-2}$; (ii) polarização galvanostática ponto-a-ponto, medindo-se o potencial eletródico após 5 minutos da aplicação de cada valor discreto da densidade de corrente, num intervalo de $0,5 \cdot 10^{-3}$ a $0,2 \text{ A cm}^{-2}$. Este procedimento fornece os mesmos resultados da polarização potenciostática sob regime quase-estacionário. As curvas de polarização foram registradas para todos os eletrólitos sob forte fluxo de N_2 no intervalo de temperatura de 0 a 30°C .

III.2.6 – DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA A *RFO*

A eficiência de corrente com respeito ao processo da *RFO*, Φ_{RFO} , foi determinada medindo-se a absorbância do O_3 em 254 nm em função da densidade de corrente aplicada ao eletrodo (ver metodologia apresentada no tópico III.3.3). Este procedimento foi efetuado durante o levantamento das curvas de polarização galvanostática ponto-a-ponto. Foram aplicados valores de densidade de corrente no intervalo de 0,1 a 1,0 A cm⁻².

III.3 – EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS NOS ESTUDOS

III.3.1 – ELETRODOS E CELAS ELETROQUÍMICAS

Em todos os estudos, empregou-se como eletrodos auxiliares fios de platina ($\phi = 0,5$ mm; $l = 10$ cm) fortemente platinizados, enrolados em forma de espiral. A platinização foi efetuada galvanostaticamente aplicando-se uma corrente constante de 0,03 A durante 5 minutos, utilizando-se uma solução de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6 , Merck) 0,002 mol dm⁻³, contendo 40 mg dm⁻³ de acetato de chumbo ($PbOAc$). A função do acetato de chumbo é de melhorar a aderência do negro de platina eletrodepositado.

Os potenciais relatados neste trabalho são contra o eletrodo reversível de hidrogênio (*ERH*), contendo o eletrólito de suporte.

Nos estudos com eletrodos constituídos de $IrO_2 + Nb_2O_5$, utilizou-se uma cela convencional de três compartimentos (0,22 dm³ de capacidade), sendo que as duas face do eletrodo ficam, uma de cada lado, expostas a dois eletrodos auxiliares, promovendo uma distribuição uniforme da corrente elétrica. A célula convencional foi modificada provendo-a de uma camisa de vidro para permitir o controle da temperatura do eletrólito. A figura 6 mostra a cela.

Figura 6: Cella de três compartimentos convencional.

Para os estudos envolvendo os eletrodos de *DDB*, construiu-se uma cela eletroquímica de vidro de $0,24 \text{ dm}^3$ de capacidade, com o compartimento anódico separado do compartimento catódico por um disco de vidro poroso. Como o eletrodo de *DDB* tem uma só face ativa, emprega-se apenas um eletrodo auxiliar. No lado anódico, conectado por um capilar de Luggin, encontra-se um tubo de vidro no qual aloja-se o eletrodo de referência. Toda a cela eletroquímica é envolta com uma camisa de vidro para permitir o controle da temperatura de ambos, anólito e católito. A figura 7 mostra a cela eletroquímica usada nos estudos com o eletrodo de *DDB*.

Figura 7: Cella eletroquímica utilizada nos estudos com eletrodo de *DDB*.

III.3.2 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NOS ESTUDOS

Os experimentos eletroquímicos foram efetuados utilizando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB (GPES/FRA) da ECOCHEMIE modelo PGSTAT20, interfaciado a um microcomputador.

Utilizou-se um sistema de refrigeração com controle de temperatura de alta precisão ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) da FTS, modelo FC55A01 acoplado a um sistema de circulação do líquido refrigerante Polystat da Cole-Parmer. Como líquido refrigerante, utilizou-se uma mistura de água/etilenoglicol 3:1 (v/v).

III.3.3 – ANÁLISE QUANTITATIVA DO OZÔNIO GERADO

A determinação em fluxo da concentração do ozônio produzido foi efetuada através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (*UV*), em comprimento de onda (λ) de 254 nm e considerando-se um valor para o coeficiente de absortividade molar (ϵ) de $3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ [13]. A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro HACH modelo 48000, utilizando-se uma cubeta para análise de gases com caminho ótico de 10 cm. O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o gás nitrogênio ultra puro (pureza $> 99,99\%$ - White Martins), em condições estacionárias de vazão, idêntica à da medida da absorbância do O_3 . Assim, a precisão das medidas está diretamente ligada à precisão da medida de vazão do N_2 ultra puro usado como gás de arraste. Desta forma, empregou-se um fluxômetro, marca Brooks, de alta precisão, previamente calibrado para o gás de arraste utilizado.

A eficiência de corrente para a *RFO*, ou seja, a parcela da corrente total utilizada na *RFO* é um parâmetro adimensional indicativo da quantidade de ozônio gerado numa eletrólise. Ela pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa $\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{N}_2$ relacionando-se a absorbância do ozônio em 254 nm com a corrente total aplicada à cela ($j_T = j_{\text{RDO}} + j_{\text{RFO}}$) [2,13-16].

Assumindo que os únicos produtos formados no compartimento anódico sejam O_2 e O_3 , a eficiência de corrente com respeito a reação de formação de ozônio, Φ_{RFO} , pode ser representada pela seguinte relação:

$$\Phi_{\text{RFO}} = \frac{j_{\text{RFO}}}{(j_{\text{RDO}} + j_{\text{RFO}})} = \frac{j_{\text{RFO}}}{j_T} \quad (12)$$

onde o numerador e o denominador da expressão representam a corrente parcial devido à *RFO* e a corrente total (*RDO+RFO*), respectivamente.

De acordo com a Lei de Faraday, a velocidade da *RFO*, v_{RFO} , pode ser relacionada com a corrente parcial da *RFO*, j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$j_{RFO} = zFv_{RFO} \quad (13)$$

onde z é o número de elétrons envolvido no processo da *RFO* ($z = 6$) e F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

A velocidade da reação v_{RFO} pode, alternativamente, ser representada pela seguinte expressão:

$$v_{RFO} = \frac{\Delta n(O_3)}{\Delta t} \quad (14)$$

onde $\Delta n(O_3)$ representa o número de mols de ozônio produzido no intervalo de tempo Δt . Substituindo-se a eq.(14) na eq.(13), e introduzindo-se o conceito de concentração molar do gás ozônio gerado, $[O_3]$, obtém-se:

$$j_{RFO} = zF[O_3] \left(\frac{\Delta V}{\Delta t} \right) \quad (15)$$

Definindo-se o fluxo volumétrico dos gases como sendo $Q = (\Delta V/\Delta t)$, e introduzindo-se a Lei de Lambert-Beer na eq.(15), obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da corrente parcial para o processo da *RFO*:

$$j_{RFO} = \frac{QAzF}{l\varepsilon} \quad (16)$$

onde A é a absorbância do O_3 , ε é a absorvidade molar do O_3 ($3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$) e l é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro (10 cm).

Finalmente, através da substituição da eq.(16) na eq.(12) obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da eficiência da corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} [2,15,16]:

$$\Phi_{RFO} = \frac{QAzF}{l\varepsilon.j_T} \quad (17)$$

A partir da eq.(17), verifica-se que, para cada valor de j_T , o produto QA é uma constante. Isto permite que os valores da absorbância permaneçam dentro de um limite analiticamente aceitável, bastando para isso ajustar o fluxo volumétrico do gás de arraste (N_2).

III.4 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Trasatti, S. em: *The Electrochemistry of Novel Materials*, Lipkowsky, J.; Ross, P. N.; eds.; VCH Publishers Inc. – Weinheim, 1994., p. 248.
2. Santana, M. H. P.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1925.
3. Santana, M. H. P.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *J. Appl. Electrochem.* Submetido.
4. *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Edition (1974-1975), CRC Press, INC, Cleveland- Ohio.
5. da Silva, L. A.; Alves, V. A.; da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 271.
6. Trasatti, S.; *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Partes A e B.
7. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 395.
8. Fryda, M.; Matthee, T.; CONDIAS GmbH, Germany.
9. Guarnieri, C. R.; d’Heurle, F. M.; Cuomo, J. J.; Whitehair, S. J.; *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 53, 115.
10. Samsonov, G. V.; Vinitskii, I. M.; “*Handbook Of Refractory Compounds*”, Plenum, New York, 1980; p. 161,202.
11. “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, Lide, D. R., ed., CRC Press, 1998, 79th Edition, p. 8-107.
12. “Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, John Wiley & Sons, 1980, 3^a Ed., Vol. 10, p. 785.
13. Leitzke, O. em: *Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase*, Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, 1977, p. 164.
14. Stucki, S.; Theis, G.; Kötzt, R.; H. Devantay, Christen, H. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 367.
15. Da Silva, L. M.; de Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure and Appl. Chem.* **2001**, 73, 1871.
16. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 880.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – ELETRODO DE $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (45:55% mol)

Parte deste trabalho foi enviado para publicação no *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004.

IV.1.1 – ANÁLISE ESTRUTURAL

A figura 8 apresenta difratogramas representativos dos eletrodos preparados sob diferentes condições experimentais, analisados por difração de raios-X, *DRX*.

Figura 8: Espectros de *DRX* registrados sob ângulo rasante de alguns eletrodos, codificados segundo a Tabela 2.

Todos os espectros apresentam picos bem definidos relativos ao titânio, devido à penetração do feixe incidente através da camada de óxidos, alcançando o suporte metálico. Os difratogramas mostram uma fase amorfa (banda larga entre 10 e 40°), além de picos muito menores e mal definidos, se comparados aos padrões de Nb_2O_5 (JCPDS 7-61 e JCPDS 30-873) e de IrO_2 (JCPDS 43-1019). Esses resultados sugerem a formação de uma camada com

baixa cristalinidade, baixa sinterização e a não formação de solução sólida. Embora IrO_2 geralmente forme uma fase cristalina rutilica a 450 °C [1-3], o caráter amorfo é causado pelo alto conteúdo de Nb_2O_5 (55% mol), um óxido amorfo nas condições de preparo utilizadas [1,4-6].

Dados na literatura demonstram que devido à acentuada hidrólise de TaCl_5 [4], filmes baseados em $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ são amorfos e apresentam micro-partículas de IrO_2 dispersas na fase amorfa de Ta_2O_5 [2-4,8]. Devido à similaridade das propriedades físicas e eletroquímicas de Ta_2O_5 e Nb_2O_5 [3,7], é possível estender esse raciocínio ao sistema $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Os picos de IrO_2 em $2\theta = 34,5^\circ$ e $53,4^\circ$ são ligeiramente mais intensos e definidos para a amostra ML, o que é consistente com o aquecimento e resfriamento controlados durante a calcinação (sem choque térmico). Este procedimento leva a uma decomposição mais completa do precursor e crescimento de cristalitos maiores (menor rugosidade/porosidade) devido ao maior tempo de preparo destes filmes. O espectro de *DRX* da amostra PC mostra picos menores e pior definidos se comparados aos do ML, indicando a presença de cristalitos menores e mais finamente divididos (o que é indicativo de uma alta área superficial).

A figura 9 mostra micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, *MEV*, nas quais se observa o aspecto de barro rachado, composto de cristalitos mais ou menos largos (dependendo do eletrodo) com áreas planas e separados por fissuras.

Figura 9: Micrografias de $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (45:55 mol%) em função do método de preparo do eletrodo. Ampliação de 1.000X: (A) eletrodo PC; (B) eletrodo PI; (C) eletrodo ML. Ampliação 5.000X: (D) eletrodo MP.

Pequenos grãos, identificados como agregados de IrO_2 em outras investigações [3,8-10], podem ser observados. Além dos aspectos comuns, o eletrodo PC apresenta um conjunto de rachaduras mais heterogêneo, com maior número de defeitos, rachaduras mais profundas e largas se comparado ao eletrodo PI. Ao contrário, a estrutura da amostra PI consiste de rachaduras menores e mais homogeneamente distribuídas. Esta diferença pode ser atribuída à mudança de solvente e corrobora as análises de *DRX* e da literatura [11,12]. Ratificando a análise de *DRX*, a amostra ML apresenta placas maiores e um menor número de fissuras, o que pode ser atribuído ao lento e controlado aquecimento/resfriamento durante a etapa de calcinação. Como este tratamento (o mesmo para amostras MJ e MP) resulta em um aquecimento mais longo, as placas crescem e se separam de tal forma que as fissuras podem quase atingir o suporte (ver fig. 9D). Tal resultado é muito interessante, haja vista o processo de desativação de eletrodos do tipo *ADE*[®] envolver a passivação do suporte metálico. Assim, uma possível forma de minimizar a passivação é eletrodepositar uma intercamada de Pt entre o suporte e a camada ativa de óxidos (amostra MP).

IV.1.2 – CARACTERIZAÇÃO *in situ*

IV.1.2.1 – Potencial em circuito aberto, E_{ca}

O E_{ca} de eletrodos recém-preparados medido em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ a $25^\circ C$ é apresentado na figura 10.

Figura 10: Dependência de E_{ca} com o procedimento de preparo do eletrodo de $IrO_2-Nb_2O_5$ (45:55% mol). (o) e (■) são duplicatas.

A figura 10 mostra dois comportamentos do potencial em circuito aberto: o primeiro tendo um E_{ca} em torno de $+0,96 \text{ V (ERH)}$ ao se usar HCl 1:1 como solvente e o segundo, com $E_{ca} = 1,04 \text{ V}$, quando o solvente é isopropanol. Em ambos os casos, estes valores são representativos do par redox $Ir(III)/Ir(IV)$ presente na superfície do eletrodo. O único parâmetro na preparação dos eletrodos que distingue os dois valores de E_{ca} é o solvente empregado na mistura precursora. Assumindo que os valores de E_{ca} reflitam mudanças na razão $[Ir(III)]/[Ir(IV)]$ e que esta dupla redox controle a eletroquímica superficial [13] é possível calcular usando-se a equação de Nernst, as razões dos estados de oxidação dos sítios ativos superficiais: $a_{Ir(IV)} \cong 3 a_{Ir(III)}$ (HCl 1:1) e $a_{Ir(IV)} \cong 70 a_{Ir(III)}$ (isopropanol).

Estes valores refletem a influência do solvente sobre o estado de oxidação do componente ativo. Roginskaya e Morozova [3] mostraram que a composição de fase de um sistema óxido é determinada pela interações das espécies formadas durante o estágio hidrolítico da preparação do filme. A formação de colóides carregados, devido à hidrólise do precursor $NbCl_5$ e de espécies complexas carregadas ($[IrCl_6]^{-2/3}$ [2]), é vital no controle da composição superficial. A literatura [3,7] mostra que, em soluções aquosas, $TaCl_5$ e $NbCl_5$ hidrolizam facilmente e os aqua-hidroxi-complexos de Ir apresentam a tendência de

condensar e polimerizar. Em tal sistema, a calcinação é particularmente difícil, afetando a oxidação completa dos sítios ativos [4]. Por outro lado, em solventes orgânicos, sais metálicos não se hidrolizam (ou o fazem fracamente) e não formam facilmente espécies como $[\text{IrCl}_6]^{-2/3}$ [2] ou colóides positivamente carregados de Nb. Isso favorece a completa decomposição e oxidação do precursor, explicando a alta concentração superficial de Ir(IV) encontrada na amostra preparada usando isopropanol como solvente.

IV.1.2.2 – Análise das curvas voltamétricas

Curvas voltamétricas representativas foram registradas usando condições padrões ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E = 0,4$ a $1,4 \text{ V/RHE}$; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e são mostradas na figura 11.

Figura 11: Curvas voltamétricas de $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (45:55% mol): (—) eletrodo PC; (— • —) eletrodo PI; (- - -) eletrodo MJ. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$.

Concordantes com o estudo de E_{ca} , o perfil voltamétrico é o espectro eletroquímico típico da transição redox superficial no estado sólido (*TRSES*) Ir(III)/Ir(IV) ($E^\circ = 0,93 \text{ V/RHE}$), normalmente observado em eletrodos baseados em IrO_2 [4,14-17]. As amostras ML, MJ e MP (os dois últimos não mostrados na fig.11) apresentam perfis muito similares, ou seja, o pré-tratamento do suporte de Ti não influencia significativamente na resposta voltamétrica. Estes eletrodos, cujas preparações envolvem o controle do aquecimento/resfriamento, apresentam menores correntes e picos de transição redox mal definidos, contrário aos eletrodos PC e PI. Este comportamento pode ser atribuído à

sinterização mais extensa durante a lenta calcinação destes eletrodos, reduzindo assim a área superficial eletroquimicamente ativa (*ASEA*) [14,18]. As amostras PC e PI, cujas preparações envolvem o choque térmico, apresentam picos definidos e maiores correntes, em acordo com a discussão sobre seu filmes possuírem uma maior área ativa [4,8]. Comparando os eletrodos PC e PI, o uso de isopropanol (eletrodo PI) reduz a corrente voltamétrica aproximadamente pela metade, isto é, uma camada ativa mais compacta é obtida. Este resultado corrobora nossas análises prévias e as de Angelinetta *et al.* [11,12]. Estes autores mostraram que misturas de óxidos preparadas usando isopropanol como solvente resultam em uma melhor homogeneização da camada ativa.

Figura 12 mostra a carga voltamétrica anódica, q_a , de eletrodos recém-preparados, obtida pela integração do ramo anódico das curvas voltamétricas, em função do tipo de preparo dos eletrodos.

Figura 12: Dependência da carga voltamétrica anódica, q_a , com a preparação dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol dm⁻³; $T = 25$ °C. ● e ○ representam duplicatas.

Considerando que a carga voltamétrica é o resultado do carregamento da dupla camada mais as *TRSES*, seu valor é proporcional à área eletroquimicamente ativa do filme, contabilizando os sítios ativos que efetivamente são oxidados ou reduzidos [19]. A análise da figura 12 mostra que o tratamento do suporte de Ti, bem como a deposição duma intercamada de platina têm pouca influência sobre a *ASEA*. Eletrodos preparados por pincelamento usando HCl 1:1 como solvente (eletrodo PC) apresentam q_a duas vezes maior que os eletrodos preparados da mesma forma, alterando apenas o solvente. Aqui, a influência do solvente é

clara e demonstra que a rota da decomposição térmica dos sais dissolvidos em solução ácida afeta significativamente a micro-estrutura do filme, originando uma estrutura mais aberta e possivelmente, com maior número de defeitos. O uso de isopropanol causa mudanças na etapa de hidrólise (anterior à calcinação), resultando em uma estrutura morfológica com maiores cristalitos e mais compacta.

Os eletrodos preparados com taxas controladas de aquecimento/resfriamento apresentam uma camada de óxidos mais compacta. Este procedimento de preparo propicia maior tempo para crescimento dos cristais e acomodação dos cristalitos, reduzindo o número de fissuras provocadas pelo choque térmico [20] e pela liberação de gás formado durante a decomposição do precursor.

A análise dos resultados mostra que dos diversos parâmetros de preparação investigados, o choque térmico e o solvente são as principais variáveis que afetam a *ASEA*.

IV.1.2.3 – Capacidade diferencial e fator de morfologia

A caracterização *ex situ* da porosidade por adsorção de nitrogênio (BET) [21,22] é executada em condições experimentais completamente diferentes da realidade dum experimento eletroquímico. Ao contrário, a caracterização voltamétrica fornece informações importantes sobre o grau de rugosidade do filme e a parte de sua superfície acessível ao eletrólito (superfície interna e externa), permitindo calcular a “porosidade eletroquímica” [16,19,23], descrito aqui pelo fator de morfologia [4,23-25].

Como mostra a figura 11, a região do voltamograma compreendida entre +1,13 e +1,33 V/*ERH* é a que apresenta a menor contribuição de transições redox superficiais. Assim, registraram-se vários voltamogramas neste intervalo de potencial, variando a velocidade de varredura ($5 \leq \nu \leq 350 \text{ mVs}^{-1}$), como mostra a figura 13.

Figura 13: Curvas voltamétricas capacitivas em função da velocidade de varredura: A - baixos valores de ν ; B - altos valores de ν . Eletrodo: PC; eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} ; $T = 25^\circ\text{C}$.

O perfil j_c vs. E (ver fig. 13A,B) está de acordo com o comportamento previsto teoricamente para um processo puramente capacitivo [24]:

$$j_c = C \cdot \nu \left[1 - \exp\left(\frac{-E}{\nu \cdot R \cdot C}\right) \right] \quad (18)$$

onde C é a capacidade diferencial da interface óxido/solução, E é o potencial, ν é a velocidade de varredura e R é a resistência total (solução + filme). A capacidade diferencial pode ser obtida, lançando-se a corrente capacitiva, j_c , medida em potencial próximo de $E_{\lambda,a}$, em função da velocidade de varredura ν , [24]. A figura 14 mostra um gráfico representativo de j_c vs. ν .

Figura 14: Dependência representativa da corrente capacitiva j_c com a velocidade de varredura ν . $E_{\text{leitura}} = 1,31 \text{ V/ERH}$.

Os coeficientes angulares dos segmentos lineares do perfil j_c vs. ν , observados nas regiões dos baixos e altos valores de ν , fornecem os respectivos valores das capacidades diferencial total C_T e externa C_E . Assim, a capacidade diferencial interna C_I pode ser obtida de acordo com a seguinte expressão:

$$C_I = C_T - C_E. \quad (19)$$

Normalmente, a área real de eletrodos constituídos de óxidos condutores é descrita em termos do fator de rugosidade e da porosidade/rugosidade [26]. No caso do fator de rugosidade, a capacidade diferencial experimental é dividida pela capacidade teórica de uma superfície plana bem definida e de capacidade conhecida [5,26,27]. Entretanto, em casos envolvendo óxidos mistos, tal procedimento requer o conhecimento preciso da composição superficial para que a contribuição de cada fase seja levada em consideração [26]. Assim, a “porosidade” dos filmes de $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ foi expressa em termos do “fator de morfologia” φ , um parâmetro que descreve a porosidade eletroquímica, de acordo com a seguinte expressão [24].

$$\varphi = \frac{C_I}{C_T} \quad (20)$$

onde C_I e C_T são os respectivos valores da capacidade diferencial “interna” e “total” do sistema. A figura 15 apresenta a variação de C_I , C_E e φ em função do método de preparo dos eletrodos.

Figura 15: Dependência de parâmetros superficiais (C_T , C_E e φ (inset)) com o método de preparo dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm⁻³; $T = 25^\circ\text{C}$.

A figura 15 mostra que as capacidades diferenciais total (C_T) e externa (C_E) variam da mesma forma que q_a (fig. 12). Todavia, enquanto C_T , em princípio, descreve a área superficial real, q_a é um parâmetro que descreve o número de sítios ativos combinado com uma certa contribuição do carregamento da dupla camada. O procedimento clássico (solvente HCl 1:1, pincelamento, choque térmico) gera uma camada de óxidos mais porosa/rugosa, com área total (C_T), externa (C_E) e fator de morfologia (φ) bem superiores aos demais filmes. Estes elevados valores indicam que a morfologia do eletrodo PC é caracterizada por uma estrutura mais porosa/rugosa (largas rachaduras, poros), permitindo uma elevada contribuição da superfície interna na resposta eletroquímica. Em todos os outros parâmetros investigados, os filmes apresentam uma contribuição quase idêntica das superfícies interna e externa para a total. Os resultados também comprovam que o emprego dum solvente orgânico (eletrodo PI)

contrabalança os efeitos do choque térmico. Todos estes resultados estão em excelente concordância com as análises por *DRX* e *MEV*.

Comparando a amostra PC com ML, MJ e MP, ou seja, amostras preparadas com o mesmo solvente, mas diferentes métodos de aplicação do precursor e procedimento de calcinação, uma redução dramática de C_T e C_E é observada para as amostras não submetidas ao choque térmico (ML, MJ, MP). Corroborando todos os resultados discutidos até agora, o procedimento de preparo dos eletrodos ML, MJ e MP altera a estrutura do filme, aumentando a sinterização e diminuindo a área superficial. Mais uma vez, os resultados apoiam o fato de que o pré-tratamento do suporte de Ti não influencia significativamente a área superficial, como já fora concluído na análise das medidas de q_a (fig. 12).

IV.1.3 – ANÁLISE DAS CURVAS DE POLARIZAÇÃO

A atividade eletrocatalítica global de eletrodos de óxidos é função, dentre outras variáveis, da morfologia do eletrodo. Assim, dependendo de sua estrutura, ânodos de mesma composição nominal podem ter comportamentos cinéticos diferentes. As curvas de Tafel foram registradas sob condições quase-estacionárias ($\nu = 1 \text{ mVs}^{-1}$) em H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ com e sem KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, em 25°C .

A figura 16 mostra uma curva de Tafel antes e após correção para queda ôhmica, IR_Ω . Todas as curvas experimentais mostraram, no domínio dos altos sobrepotenciais, um desvio da linearidade, requerendo correção para IR_Ω .

Figura 16: Curva de Tafel representativa do comportamento do eletrodo antes (●) e após (○) correção para IR_{Ω} . Eletrodo PI. Eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} . $T = 25$ °C. Composição do eletrodo: $IrO_2 - Nb_2O_5$ (45:55% mol).

Conforme discutido por diferentes autores [5,23,28], o perfil E vs. $\log j$, no domínio dos elevados sobrepotenciais, depende do procedimento escolhido para corrigir os dados experimentais para IR_{Ω} (por ex. “positive feedback”, “interrupção de corrente”, etc.). Neste trabalho o procedimento adotado para efetuar a correção para IR_{Ω} foi o proposto por Shub e Reznik [29].

Para ambos os eletrólitos e os diversos eletrodos investigados, valores de R_{Ω} ($=R_{\text{solução}} + R_{\text{filme}}$) no intervalo de 0,1 a 0,6 Ω foram obtidos. Estes valores estão de acordo com os dados da literatura [4,5,23] obtidos para outros sistemas eletródicos do tipo $ADE^{\text{®}}$ imersos em eletrólitos fortes e confirmam que a maior contribuição para o valor de R_{Ω} provém da solução. Após a correção para IR_{Ω} , as curvas de Tafel apresentaram dois segmentos lineares, revelando assim que o desvio da linearidade observado nos dados experimentais é devido a contribuição de IR_{Ω} associada a mudanças na cinética eletródica [2,4,14,23].

A figura 17 apresenta os coeficientes de Tafel, b , em função do método de preparo dos eletrodos e da composição eletrolítica.

Figura 17: Dependência do coeficiente de Tafel em baixos (b_1) e altos sobrepotenciais (b_2) com o método de preparo dos eletrodos e com a composição do eletrólito. $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. $ES = \text{H}_2\text{SO}_4\ 3,0\ \text{mol dm}^{-3}$.

Os coeficientes de Tafel revelam que a cinética eletrodica depende do sobrepotencial, método de preparo do eletrodo e composição do eletrólito para altas sobrevoltagens. Em ambos os eletrólitos, os valores de b_1 estão concordantes com a literatura [4,8,19,30], na qual valores entre 40 e 60 mV são normalmente reportados para eletrodos baseados em IrO_2 . A exceção é o eletrodo PC, que apresenta o menor coeficiente de Tafel, em torno de 30 mV, embora tal valor já tenha sido citado em eletrodos muito rugosos [31], o que de fato é o caso do eletrodo PC (ver valores de q_a , C e ϕ).

A introdução de KPF_6 no eletrólito de suporte, ES , não afeta a cinética em baixos sobrepotenciais (b_1) para todos os eletrodos investigados. Este fato está de acordo com a literatura [4,28], a qual reporta que a adição de flúor-ânions somente afeta o coeficiente de Tafel em altos sobrepotenciais. Tal resultado pode ser atribuído à dependência da adsorção de

PF_6^- com o potencial, que é obviamente mais acentuada em potenciais mais anódicos [23,32], e causa modificações na estrutura da dupla camada [4,23,33].

Contrário a um eletrodo inerte (por ex. $\beta\text{-PbO}_2$) [23], que atua como um coletor de elétrons, no caso de eletrodos constituídos por óxidos ativos (por ex. RuO_2 , IrO_2), o mecanismo eletródico é caracterizado pela participação dos sítios ativos superficiais, $\equiv\text{S}$ [4,5,19]. O estudo cinético sistemático da *RDO/RFO* em eletrodos de $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (45:55% mol) é discutido no tópico IV.1.7, estando abreviada, portanto, a presente discussão. Ainda assim, faz-se mister a análise dos resultados mostrados na figura 17. Com exceção do eletrodo PC, em baixos sobrepotenciais, a corrente anódica é sustentada pelo rearranjo do intermediário:

Sendo esta uma etapa química, em princípio, ela não é afetada por PF_6^- [4,23]. Considerando os valores experimentais de b em baixos sobrepotenciais, 30 mV para o eletrodo PC indica uma provável mudança no mecanismo [31]:

A etapa (22) representa a recombinação do intermediário formado após a descarga primária da água que pode ocorrer em eletrodos com elevada concentração superficial de sítios ativos [34], exatamente o caso do eletrodo PC. De acordo com o tratamento teórico proposto por Filoche e Sapoval [35], para um ato elementar de transferência eletrônica em eletrodos rugosos, a dependência do coeficiente de Tafel com a morfologia baseia-se na distribuição não uniforme do campo elétrico superficial.

Em altos sobrepotenciais, eletrodos preparados com aquecimento/resfriamento controlados apresentam valores de b bem superiores ao apresentado pelo eletrodo PC. Em eletrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ preparados sob condições similares às das amostras ML e MJ, Da Silva *et al.* [14] obtiveram, no domínio dos altos sobrepotenciais, um valor de b_2 de 200 mV, em excelente concordância com nossos valores na ausência de KPF_6 . Diferentemente de outros eletrodos, em PC, PF_6^- não afeta o coeficiente de Tafel em altas densidades de corrente. O menor valor de b_2 em PC indica que sua etapa determinante da velocidade (edv), em altos sobrepotenciais, é uma etapa química (eq. 21), enquanto nos demais eletrodos, PF_6^- afeta o

processo de transferência eletrônica na interface eletrodo/solução, ou seja, numa etapa eletroquímica, como a descarga da água:

Considerando a descarga da água como a edv, o valor ideal do coeficiente de transferência eletrônica, α , como 0,5 e aplicando o tratamento proposto por Bockris [36], chega-se a um valor teórico de $b = 120 \text{ mV}$ em $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Comparando este valor com os experimentalmente obtidos em altos sobrepotenciais (ver fig. 17), uma discrepância da grande maioria dos valores é observada. De acordo com a literatura [35,37], o valor ideal de $\alpha = 0,5$ somente é observado em casos envolvendo transferência eletrônica em eletrodo de superfície plana e na ausência de adsorção específica. Este aspecto é discutido mais detalhadamente no tópico IV.1.7.

IV.1.4 – ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA PARA A *RDO*

A atividade eletrocatalítica global depende de ambos os fatores eletrônico e geométrico [16,19]. Em um determinado potencial eletródico fixo, a intensidade da corrente observada é função dos parâmetros que afetam a cinética da *RDO* (por ex. composição e morfologia do eletrodo, eletrólito, etc.). Logo, uma forma simples de estudar a atividade eletrocatalítica global para a *RDO* é comparar, em potencial fixo, a dependência da intensidade da corrente com o método de preparo do eletrodo e com a composição eletrolítica. A figura 18 mostra a intensidade de corrente, i , em baixos ($E = 1,50 \text{ V/ERH}$) e altos sobrepotenciais ($E = 1,85 \text{ V}$), de diversos eletrodos e eletrólitos. Os valores de i foram extraídos das curvas de Tafel corrigidas para a queda ôhmica. A atividade eletrocatalítica real pode ser analisada normalizando-se a corrente por um parâmetro superficial extensivo, eliminando assim a influência da área sobre a resposta eletroquímica. Haja vista que durante a evolução de gás, bolhas entopem a estrutura mais interna do filme (fissuras profundas, poros, contatos intergranulares, etc.), é prudente considerar a área superficial externa, descrita por C_E , como a área efetivamente ativa do eletrodo (ver fig. 18B). A amostra PC não é mostrada no domínio dos altos sobrepotenciais da fig. 18, pois o potencial máximo alcançado durante o registro das curvas de Tafel para este eletrodo foi de $1,64 \text{ V/ERH}$, inferior ao dos outros eletrodos.

Figura 18: Dependência com o método de preparo do eletrodo de: (A) intensidade de corrente, i , e (B) corrente normalizada pela área externa, $j C_E^{-1}$. Corrente medida em (—) 1,50 V/ERH e (---) 1,85 V. Eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} : (○) ausência e (▲) presença de KPF_6 0,03 mol dm^{-3} . $T = 25^\circ\text{C}$.

Na região de baixos sobrepotenciais, as atividades eletrocatalíticas global e real independem da composição do eletrólito, mais uma evidência experimental que PF_6^- não exerce influência sobre a RDO nesta região de potencial. Em altos sobrepotenciais, um importante aumento da atividade eletrocatalítica aparente (global) com a área eletroquimicamente ativa é observado em ambos os eletrólitos. A fig. 18 também revela que ambas as atividades eletrocatalíticas são significativamente menores em eletrólitos contendo KPF_6 . Esses resultados estão em perfeita concordância com o fato da adsorção aniônica aumentar com o potencial eletródico. Além disso, confirmam o aumento da eficiência de corrente para a RFO (ver próximo tópico) em eletrólitos contendo flúor-ânions devido a uma inibição da RDO , que é deslocada para maiores sobrepotenciais. Resultados idênticos também foram encontrados por Da Silva *et al.* [14] em eletrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

IV.1.5 – EFICIÊNCIA DE CORRENTE PARA A *RFO*

Durante os estudos de cronopotenciometria, a *RFO* foi investigada em $ES + KPF_6$ 0,03 mol dm⁻³ em 0 °C, sob uma densidade de corrente de 0,8 A cm⁻². A figura 19 mostra a variação, com o método de preparo dos eletrodos, da eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , e da eficiência normalizada pela capacitância externa, $\Phi_{RFO}C_E^{-1}$. O eletrodo foi posicionado aproximadamente na mesma distância do capilar de Luggin para evitar mudanças significativas da resistência da solução entre os experimentos.

Figura 19: Dependência de: (—) eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , e (---■---) Φ_{RFO} normalizada, $\Phi_{RFO}C_E^{-1}$, com o método de preparo dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm⁻³ + KPF_6 0,03 mol dm⁻³; $j = 0,8$ A cm⁻²; $T = 0$ °C.

Uma investigação detalhada conduzida por Foller e Tobias [33] mostrou que a produção de O_3 aumenta com o potencial anódico. Isso também foi observado para eletrodos constituídos de $IrO_2-Nb_2O_5$ [4] até um determinado valor de potencial, acima do qual o aumento na produção de O_3 é apenas marginal. A figura 19 reúne os resultados em $E = 7,0$ V/ERH, em que os valores de Φ_{RFO} são máximos, mostrando que a preparação dos eletrodos influencia fortemente a performance para a *RFO*.

Em termos absolutos, sem normalização, as amostras preparadas aplicando a mistura precursora por pincelamento são as mais eficientes para a *RFO*, o que está relacionado à elevada área superficial ativa e ao modo como a densidade de corrente e o potencial são

distribuídos nesta estrutura. O efeito da área é particularmente forte para a amostra PC, a qual apresenta os maiores valores de C_T , C_E e φ e cuja eficiência é quase desprezível para a *RFO* após normalização, confirmando que este eletrodo é o melhor catalisador para a *RDO*. A amostra PI, cuja estrutura do filme é mais homogênea e compacta se comparada ao eletrodo PC, apresenta o maior valor aparente de Φ_{RFO} . Quando normalizada pela área externa, sua performance diminui, embora seja ainda muito superior a do eletrodo PC, cuja única diferença na preparação é o solvente empregado.

Os eletrodos preparados com taxas controladas de aquecimento/resfriamento (ML, MJ, MP) apresentam pequenos valores de Φ_{RFO} , o que pode ser atribuído à baixa área superficial. Quando normalizados, os eletrodos ML e MJ apresentam a melhor performance para a *RFO*, contudo se comparados ao eletrodo β -PbO₂ [23,31,33], os ânodos de IrO₂-Nb₂O₅ (45:55% mol) não apresentam boa eficiência. O eletrodo MP – com uma intercamada de Pt – apresenta o menor valor de Φ_{RFO} entre os eletrodos ML, MJ e MP. Este baixo rendimento para a *RFO* pode ser explicado pela baixa porosidade/rugosidade do filme, mas também pelo baixo potencial durante o experimento cronopotenciométrico, provavelmente efeito da maior proteção do eletrodo contra a passivação do suporte.

Do ponto de vista cinético, a concentração superficial dos sítios ativos que levam à *RFO* é função da cobertura de O[•] e do grau de interação entre a superfície do eletrodo e O₂ [23]. Comparado aos eletrodos inertes [23,28,33], os baixos valores de Φ_{RFO} obtidos com esses materiais do tipo ADE[®] suportam a proposta de que a natureza da interface ADE[®]/solução resulta em uma baixa cobertura por O[•]. Isso combinado com a baixa aderência das micro-bolhas de O₂ devido à alta molhabilidade [19] dos eletrodos de ADE[®], reduz o número de encontros bem sucedidos entre O₂ e O[•] levando à formação de O₃.

Racionalizando os resultados, observa-se que a área ativa superficial é um parâmetro chave na *RFO*. Embora a eficiência para a *RFO* seja função da área ativa do óxido, a morfologia do filme deve apresentar algumas características específicas. Por exemplo, um filme muito rugoso/poroso, como o do eletrodo PC, possui uma densidade de corrente real muito menor do que a nominal aplicada. Como a *RFO* é função direta da densidade de corrente [4,23,33], esta condição leva a uma baixa eficiência para a *RFO*. Por outro lado, eletrodos com filmes muito compactos apresentam elevados valores de eficiência específica (normalizados), mas seu rendimento global é significativamente baixo.

IV.1.6 – ESTABILIDADE E TEMPO DE VIDA ÚTIL

A estimativa do tempo de vida útil de eletrodos em condições operacionais é difícil, já que seriam necessários experimentos de longa duração, enquanto, no laboratório, o tempo de serviço pode ser estimado de forma relativa [20,38]. Dessa forma, acompanhou-se a evolução das curvas voltamétricas e da carga voltamétrica anódica (20 mV s^{-1} entre +0,4 e +1,4 V/ERH) dos eletrodos antes e após os diversos experimentos. A figura 20 mostra a variação da carga voltamétrica anódica para todos os eletrodos ao longo das diversas etapas da investigação.

Figura 20: Variação da carga anódica ao longo das etapas da investigação. (□) PC; (■) PI; (○) ML; (▲) MJ; (x) MP. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a 25°C ; $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

A injeção/ejeção de prótons promove a hidratação da área mais interna, tornando as regiões hidrofóbicas nos eletrodos recém-preparados em regiões hidrofílicas [39]. Isso pode ser verificado na fig. 20 em todos os eletrodos preparados por aquecimento/resfriamento controlado. Quanto mais "aberta" a estrutura da camada de óxidos, maior a sua possível hidratação, como de fato ocorre com o eletrodo PC. A área ativa do filme também pode aumentar como consequência do aumento da rugosidade da superfície pelo desprendimento de gases durante registro das curvas de Tafel. Os eletrodos mais compactos (ML, MJ, MP) são

beneficiados pelo aumento de sua área eletroquimicamente ativa após o desprendimento de gases, apresentando os maiores incrementos de q_a observados na fig. 20. Entretanto, se este desprendimento for forte o suficiente para desgastar a superfície eletródica, a *ASEA* diminui e assim q_a . Este fato pode ser visto na figura 20, onde, após o levantamento das curvas de Tafel, a carga anódica do eletrodo PI diminui em relação ao mesmo recém-preparado. Finalmente, a região entre C e D na fig. 20 evidencia a desativação dos eletrodos.

O tempo de vida útil dos eletrodos foi determinado pelo registro de curvas cronopotenciométricas em $j = 0,8 \text{ A cm}^{-2}$ (0°C). Figura 21 mostra os valores de t_v para todas as amostras.

Figura 21: Tempo de vida útil em função do método de preparo dos eletrodos. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$; $T = 0^\circ\text{C}$; $j = 0,8 \text{ A cm}^{-2}$.

A desativação de um eletrodo ocorre devido a três fatores que podem estar associados ou não: erosão, corrosão e passivação do suporte [20,38]. Erosão, causada pelo intenso desprendimento de bolhas de gás, normalmente opera nos estágios iniciais do experimento de anodização quando os cristalitos mais fracamente ligados se desprendem do filme. Corrosão associada com a dissolução anódica de elementos da camada ativa constitui-se no principal processo de desativação quando o potencial atinge valores bastante elevados. Nesta situação, estados de oxidação solúveis de Ir (tais como IrO_4^{2-} [20]) são formados. A passivação do suporte de Ti – especialmente deletéria para filmes de óxidos porosos/rugosos – manifesta-se pelo aumento repentino do potencial anódico, causando a rápida e total desativação do ânodo. Este comportamento é causado pelo crescimento de uma camada não estequiométrica de TiO_2

entre a camada ativa e o suporte metálico devido à oxidação deste. Esta oxidação de Ti é altamente dependente do grau de proteção fornecido pela cobertura do filme de óxidos. Assim, filmes excessivamente porosos/rugosos apresentam normalmente um menor tempo de vida útil. É interessante observar que a variação de C_T e C_E em função do método de preparo dos eletrodos (fig. 15) apresenta o perfil oposto da variação de t_v (fig. 21), demonstrando a íntima relação da estrutura do filme com seu tempo de vida útil.

A amostra PC (a mais porosa/rugosa) sofreu erosão durante os momentos iniciais do experimento (verificou-se a presença de pó no fundo da cela). Como resultado, além de erosão, a passivação do suporte iniciou-se precocemente devido à penetração do eletrólito através do filme de óxidos, atingindo o substrato de Ti [40]. Eletrodos preparados com idênticas condições, mas usando isopropanol como solvente (eletrodo PI) apresentam um tempo de vida útil duas vezes maior que PC. Este resultado é facilmente entendido se consideramos a estrutura mais homogênea, compacta e com menos defeitos da camada ativa do eletrodo PI. Consequentemente, devido à melhor proteção ao suporte fornecida pelo filme, a passivação do substrato de Ti é retardada, aumentando seu t_v . O emprego de taxas controladas de aquecimento/resfriamento durante a calcinação afeta fortemente a vida útil do eletrodo também pela maior proteção fornecida pela camada ativa mais compacta. A durabilidade deste tipo de eletrodo é função do tipo de pré-tratamento do suporte de Ti, sendo que o jateamento aumenta em 50% o tempo de vida útil se comparado ao suporte somente lixado. Da mesma forma, a eletrodeposição duma intercamada de Pt quase duplica o valor de t_v se comparado ao mesmo eletrodo sem esta proteção (eletrodo MJ). Observa-se por todos esses resultados a importância de se retardar a passivação do suporte de Ti a fim de se obter eletrodos de maior durabilidade.

IV.1.7 – ESTUDO CINÉTICO DA *RDO/RFO*

IV.1.7.1 – Fundamentos teóricos

Um processo eletródico elementar pode ser representado pela seguinte semi-reação:

onde S^{red} é a espécie eletroativa na sua forma reduzida, S^{ox} é a espécie eletroativa na sua forma oxidada e k é a constante de velocidade. Considerando-se a dependência exponencial

de k com o sobrepotencial [37,41,42], a velocidade de reação do processo eletródico, j , é dada pela seguinte expressão:

$$j = k_f [S^{red}]^v \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - k_b [S^{ox}]^v \exp\left[\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right] \quad (25)$$

Sob a condição de alto campo ($\eta > 0,1$ V), o componente catódico da eq. 25 torna-se desprezível, resultando na seguinte expressão:

$$j \cong k_f [S^{red}]^v \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad (26)$$

onde k_f é a constante de velocidade no sentido anódico, α é o coeficiente de transferência (ou *fator de simetria* para este caso particular [41]), $[S^{red}]$ é a concentração superficial da espécie eletroativa, e v é a ordem de reação correspondente à espécie S^{red} . Os demais símbolos possuem o seu significado usual. Linearizando-se a eq.26 tem-se que:

$$\ln j = \ln k_f + v \ln [S^{red}] + \frac{\alpha n F \eta}{RT} \quad (27)$$

Considerando-se que a curva de Tafel possui a forma E vs. $\log j$, e que o coeficiente de Tafel, b , é definido como sendo coeficiente angular da reta, tem-se que a eq. 27 deve ser rearranjada a fim de se obter a dependência E vs. $\log j$, a qual é dada pela seguinte expressão:

$$E = E^\circ + \frac{2,303 RT (\log j - \log k_f - v \log [S^{red}])}{\alpha n F} \quad (28)$$

A eq. 28 mostra que os valores de b devem ser calculados a partir do perfil E vs. $\log j$ de acordo com a seguinte derivada parcial:

$$b \equiv (\partial E / \partial \log j)_{T,[S]} \quad (29)$$

Caso a curva E vs. $\log j$ apresente dois segmentos lineares, a eq. 29 deve ser aplicada separadamente para cada domínio de corrente onde o comportamento linear é observado. Um aspecto relevante relacionado à cinética eletródica envolvendo eletrodos sólidos está associado com o comportamento não ideal exibido pelo coeficiente de transferência eletrônica, α , devido à influência de fatores de natureza química e morfológica [35,37,41]. Isto se deve ao fato de que a adsorção específica de íons resulta em valores de α dependentes do potencial Volta (ψ) [37], o qual depende por sua vez do sobrepotencial [43]. Já a influência da morfologia do eletrodo sobre o comportamento do α relaciona-se com a dependência do processo de transferência eletrônica com a dispersão não uniforme do campo elétrico superficial [35].

IV.1.7.2 – Análise dos coeficientes de Tafel e proposição de um mecanismo eletródico

Normalmente, de acordo com os mecanismos propostos na literatura [28,44-46], a *RFO* ocorre em paralelo com a *RDO*, a qual é o processo eletródico termodinamicamente mais favorável. A etapa de formação do ozônio é sempre considerada rápida, dependente apenas do encontro bem sucedido do oxigênio atômico ($O^{\bullet}$)_{ads} com a molécula de oxigênio (O_2), sempre presente na superfície do eletrodo fortemente polarizado.

A figura 22 apresenta a dependência do coeficiente de Tafel, em baixos (b_1) e altos sobrepotenciais (b_2) com a temperatura e com a composição do eletrólito. Nestes estudos cinéticos, empregaram-se eletrodos produzidos de acordo com a sigla MJ, isto é, $IrO_2-Nb_2O_5$ (45:55% mol) com aquecimento/resfriamento controlado e suporte jateado.

Figura 22: Dependência do coeficiente de Tafel em baixos (b_1) e altos sobrepotenciais (b_2) com a temperatura e com a composição do eletrólito. $ES = H_2SO_4$ 3,0 mol dm⁻³.

Os valores de b_1 obtidos em temperaturas moderadas (~ 24 °C), no ES , estão de acordo com a literatura [18,19,30] para eletrodos do tipo $ADE^{\text{®}}$ contendo o IrO_2 . A comparação de b_2 com a literatura somente é possível em trabalhos nos quais se registra curvas de Tafel com $j > 100$ mA cm⁻² e, sob essa condição, Da Silva *et al.* [14] obtiveram valores de b_2 bem similares aos nossos. Em baixos sobrepotenciais, os valores de b_1 são pouco influenciados pelo eletrólito e pela temperatura. O segundo coeficiente de Tafel (obtido em elevados sobrepotenciais) praticamente independe da temperatura no intervalo entre 10 e 40 °C para eletrólito de H_2SO_4 3,0 mol dm⁻³, porém, em meio contendo KPF_6 , é fortemente afetado sobretudo em menores temperaturas. Estes resultados mostram que a presença do KPF_6 no ES afeta diretamente a natureza da interface eletrodo/eletrólito, mudando assim a cinética eletrodica. Conforme discutido na literatura [4,23,33], a adsorção de flúor-ânions e o efeito de

bolhas de gás mudam a estrutura da dupla camada elétrica (*DCE*) afetando o processo de transferência eletrônica.

De acordo com Conway *et al.* [41], fatores como a adsorção de ânions na superfície do eletrodo, variações do potencial dipolar superficial " χ_d " e da estrutura da *DCE* podem ocasionar uma dependência anômala do coeficiente de Tafel com a temperatura. Estudos da *RDO* em eletrodos de β -PbO₂ revelam que a aderência de bolhas de O₂ na superfície eletródica interfere na cinética, por resultar em um bloqueio parcial dos sítios ativos [47]. O tempo de residência das bolhas depende do grau de hidrofilicidade da superfície, isto é, da intensidade da atração existente entre os centros hidrofóbicos superficiais e as bolhas de O₂.

Baseados na dependência experimental do coeficiente de Tafel com o eletrólito e com a temperatura, propomos uma pequena modificação do mecanismo recentemente publicado por Da Silva *et al.* [14]:

Mecanismo eletródico para a <i>RDO/RFO</i>	<i>b</i> / mV (<i>α</i> = 0,5; <i>T</i> = 25 °C)	
<i>Etapas de controle cinético</i>		
≡S + H ₂ O → ≡S-OH* + H ⁺ + e ⁻	120	I
≡S-OH* → ≡S-OH	60	II
≡S-OH → ≡S-O + H ⁺ + e ⁻	40	III
<i>Etapas de controle da eficiência</i>		
≡S-O → [1-θ]≡S-O + θ≡S-O	0 < θ < 1	IV
[1-θ]2≡S-O → [1-θ]≡S-O ₂	15	V
[1-θ]≡S-O ₂ → [1-β]·[1-θ]≡S-O ₂ + β[1-θ]≡S-O ₂	0 < β < 1	VI
<i>Evolução de oxigênio</i>		
[1-β]·[1-θ]≡S-O ₂ → O ₂ ↑		VII
<i>Formação de ozônio</i>		
θ≡S-O + β[1-θ]≡S-O ₂ → [θ+β(1-θ)]≡S-O ₃	10	VIII
[θ+β(1-θ)]≡S-O ₃ → O ₃ ↑		IX

θ é a fração da concentração superficial da espécie ($O^{\bullet}_{ads}$) que dará origem à molécula de O₃.

β é a fração da concentração superficial da espécie ($(O_2)_{ads}$) que dará origem à molécula de O₃.

O grifo em negrito é para facilitar a visualização da rota de formação de O₃.

No mecanismo proposto acima, o processo da *RFO* ocorre no domínio dos elevados sobrepotenciais simultaneamente com a *RDO* via etapa (IX). Contrário ao caso do eletrodos inertes (por ex. $\beta\text{-PbO}_2$), onde o material eletródico atua simplesmente como um coletor de elétrons, no caso dos eletrodos ativos (por ex. RuO_2 , IrO_2) o mecanismo eletródico é caracterizado pela participação do sítio ativo superficial, $\equiv\text{S}$, o qual representa o complexo superficial formado entre o metal presente no óxido e o intermediário de reação [4,14,19].

De acordo com este mecanismo e com os valores experimentais dos coeficientes de Tafel, em baixos sobrepotenciais, a etapa determinante da velocidade (edv) é a etapa (II). Em altos sobrepotenciais, a descarga primária da água (etapa I) torna-se a mais lenta. A formação do O_3 via etapa (VIII) ocorre paralelamente à formação de O_2 via etapa (V). A proposição de que a etapa (VIII) do mecanismo acima seja rápida e controlada por difusão [28,45] elimina esta etapa como sendo a edv.

Conforme destacado no mecanismo, o controle das eficiências de corrente referentes aos processos da *RDO* e *RFO* ocorre via etapas (IV)-(VI), as quais representam a influência da natureza da interface eletrodo/eletrólito sobre o processo eletródico. A eficiência de corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} , depende da concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela formação do O_3 , a qual é representada pela cobertura superficial parcial $[\theta + \beta(1-\theta)]$.

IV.1.7.3 – Equação de velocidade do processo eletródico

Em baixas densidades de corrente, considerando-se a etapa (II) como a edv, o correspondente coeficiente de Tafel é dado por [36]:

$$b = \frac{2,303RT}{F} \quad (30)$$

o qual fornece valores de b entre 56 e 62 mV no intervalo de temperatura investigado. Todavia, a análise mais importante refere-se à região das altas densidades de corrente, pois a *RFO* só ocorre nestas condições [4] e a influência de PF_6^- também é verificada somente em altos sobrepotenciais. Assim, considerando-se a etapa de *descarga primária da água* como sendo a edv do processo eletródico, e aplicando-se o tratamento cinético proposto por Böckris [36], a velocidade do processo eletródico, j , em meio ácido, pode ser representado pela seguinte relação:

$$j = k_f [H_2O](1 - \theta_{OH^\bullet}) \exp\left[\frac{\alpha F(E - E^\circ)}{RT}\right] - k_b \theta_{OH^\bullet} \exp\left[\frac{-(1 - \alpha)F(E - E^\circ)}{RT}\right] \quad (31)$$

Considerando-se desprezível a concentração superficial do intermediário $OH^\bullet$ ($\theta_{OH^\bullet} \rightarrow 0$) [36], em condições de alto campo ($\eta > 0,1$ V) a eq. 31 reduz-se a:

$$j \cong k_f [H_2O] \exp\left[\frac{\alpha F(E - E^\circ)}{RT}\right] \quad (32)$$

Aplicando-se a definição $b \equiv (\partial E / \partial \log j)_{T,[S]}$, o coeficiente de Tafel teórico é dado por:

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha F} \quad (33)$$

Esta equação fornece o valor de 120 mV se considerar $\alpha = 0,5$; entretanto, como já discutido, a influência da adsorção de espécies presentes no eletrólito e o bloqueio parcial por bolhas de gás resultam em valores aparentes do coeficiente de transferência eletrônica α .

IV.1.7.4 – Influência da temperatura e da natureza do eletrólito sobre o coeficiente de transferência eletrônica

De acordo com a teoria clássica da transferência eletrônica [48,49], α é um parâmetro intrínseco à natureza do processo de transferência eletrônica em uma interface eletrodo/solução particular. Assim, considerando-se que variações no α reflitam modificações ocorridas na barreira de ativação para o processo de transferência eletrônica, os valores de α podem ser usados para correlacionar a influência da natureza da interface eletrodo/eletrólito com a barreira energética referente ao processo eletroquímico.

A figura 23 mostra a dependência de α , calculado a partir da eq.(33) e do valor experimental de b_2 , com a temperatura e com a composição do eletrólito em altos sobrepotenciais.

Figura 23: Dependência do coeficiente de transferência eletrônica determinado em altos sobrepotenciais (α_2) com a temperatura e com o eletrólito. $ES = H_2SO_4$ 3,0 mol dm⁻³.

Em meio de H_2SO_4 , à medida que a temperatura decresce, há um aumento da barreira de ativação no componente elétrico da energia de ativação eletroquímica, o qual é caracterizado por menores valores de α . Este efeito é maior quanto menor a temperatura. Em meio contendo KPF_6 , da mesma forma, os valores menores de α são mais evidentes nas temperaturas mais baixas. Estudos da *RDO* sobre PbO_2 [47] revelam valores de α no intervalo de 0,2 a 0,3 em $T = 24$ °C, atribuindo-os ao alto bloqueio dos sítios superficiais por parte das bolhas de O_2 , cuja aderência ao eletrodo é controlado pela tensão superficial, pelas forças gravitacional, de “buoyancy” e pela solubilidade de O_2 . Todos estes parâmetros são afetados pela temperatura. O relativo aumento dos valores de α com a temperatura indica que a transferência eletrônica é facilitada com o aumento de T para os dois eletrólitos analisados.

A presença do ânion PF_6^- na *DCE* reduz significativamente os valores de α , apoiando assim a proposta de que um ambiente eletrônico particular é criado como resultado da dispersão da permissividade elétrica interfacial. Em consequência disso, o processo de tunelamento eletrônico é dificultado devido à elevação ocorrida na barreira de ativação para o processo de transferência eletrônica [4,23,50]. Rüetschi [37] propôs que variações do α podem ser realmente atribuídas a modificações ocorridas na estrutura da *DCE* em decorrência da adsorção de ânions presentes no eletrólito. Assim, tem-se como consequência que os

valores do α desviam-se do seu “valor clássico” de 0,5, o qual é característico de uma capacitância da *DCE* independente do potencial Volta (ψ). Além disso, as variações nos valores de ψ são dependentes do grau de competitividade de adsorção entre as diferentes espécies presentes no eletrólito [37].

IV.1.7.5 – Energia de ativação para *RDO*

A energia de ativação com respeito a *RDO*, em elevados sobrepotenciais, foi determinada a partir da dependência da velocidade do processo eletródico (j_{RDO}) com a temperatura, para os diferentes eletrólitos investigados. Isso é possível, haja vista que, para $E < 2,01$ V/*ERH*, a reação de formação do persulfato e a *RFO* não ocorrem [28]. A figura 24 mostra gráficos de Arrhenius, em diferentes sobrepotenciais, determinados em H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} + KPF_6 0,03 mol dm^{-3} . Essa figura foi construída com densidades de corrente extraídas das curvas de Tafel.

Figura 24: Gráfico de Arrhenius para *RDO* em diversos sobrepotenciais; eletrólito: H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3} + de KPF_6 0,03 mol dm^{-3} .

Assumindo-se que a distribuição de energia das espécies reagentes siga a distribuição de Maxwell, a velocidade do processo eletródico é dada pela seguinte expressão [51]:

$$j = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\eta}^{\#}}{RT}\right) \quad (34)$$

onde A é uma constante, $\Delta G_{\eta}^{\#}$ é a energia livre de ativação eletroquímica aparente e os outros símbolos têm seu significado usual. O termo é dito aparente pois o gradiente térmico entre o ânodo e o eletrodo de referência gera uma ddp (embora desprezível). $\Delta G_{\eta}^{\#}$ pode ser determinada a partir da dependência de j com a temperatura de acordo com a relação:

$$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T^{-1}} \right)_{\eta} = \frac{-\Delta G_{\eta}^{\#}}{R} \quad (35)$$

A derivada acima deve ser determinada em sobrepotencial constante pois num processo eletroquímico, a energia livre de ativação eletroquímica é função do sobrepotencial:

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = \Delta G^{\#} - \alpha F \eta \quad (36)$$

A tabela 4 reúne os valores de energia livre de ativação eletroquímica aparente referente a *RDO* nos diferentes eletrólitos investigados, determinados em alto e baixo sobrepotenciais.

Tabela 4 - Dependência da energia livre de ativação eletroquímica aparente para a *RDO* com a composição do eletrólito.

Eletrólito / mol dm ⁻³	$\Delta G_{\eta}^{\#}$, baixos η / kJ mol ⁻¹	$\Delta G_{\eta}^{\#}$, altos η / kJ mol ⁻¹
<i>ES</i>	28	23
<i>ES</i> + KPF ₆ 0,03 M	34	27

**ES*: H₂SO₄ 3,0 mol dm⁻³.

Os resultados apresentados na tabela 4 estão de acordo com a literatura relacionada a materiais eletródicos inertes [23]. Os valores de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ para o *ES* também concordam com os reportados em eletrodos do tipo *ADE*[®] [52]. Uma comparação entre os valores das energias de ativação permite concluir que a presença de PF₆⁻ resulta em valores de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ ligeiramente superiores àquele obtido no *ES*.

Os dados da literatura referentes à energia de ativação da *RFO* revelam valores inferiores à *RDO* e praticamente independentes da composição eletrolítica [23,28]. Assim, em

eletrólito contendo F^- , Kotz e Stucki [28] encontraram $\Delta G_{\eta}^{\#}$ para a $RFO = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto Da Silva e Boodts [23] relataram um valor de 10 kJ mol^{-1} . Os mesmos pesquisadores relatam 18 kJ mol^{-1} e 13 kJ mol^{-1} em eletrólito de ES com e sem PF_6^- , respectivamente. A grande diferença existente entre a energia de ativação da RDO e RFO apoia proposta da literatura [28,45], onde discuti-se que a RFO é uma reação rápida e controlada somente por difusão. Coligindo os resultados de $\Delta G_{\eta}^{\#}$, de α e o fato que eletrólitos contendo flúor-ânions aumentam a eficiência para a RFO [4,28,33,44], conclui-se que a presença de tais íons provocam um aumento na barreira de ativação para o processo da RDO . Tal aumento acaba resultando numa maior competitividade da RFO frente à RDO no domínio dos elevados sobrepotenciais.

IV.2 – ELETRODO DE *DDB*

Parte deste trabalho foi publicado na *Electrochimica Acta* [25].

IV.2.1 – CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Um difratograma do filme de *DDB*, registrado com o procedimento de ângulo rasante, é mostrado na figura 25.

Figura 25: Espectro de *DRX* de filme de *DDB* sobre suporte de Nb.

A figura 25 sugere que o filme de *DDB* seja amorfo devido à ausência de picos característicos de carbono diamante. Todavia, em $2\theta = 43,9^\circ$, há um pequeno pico com $d = 2,063 \text{ \AA}$, relacionado ao plano $\{111\}$, de maior intensidade do diamante (JCPDS 6-675). O suposto caráter amorfo do espectro está provavelmente ligado à alta rugosidade do filme de *DDB* policristalino obtido por *HFCVD*. A técnica de *DRX* em ângulo rasante, quando aplicada a óxidos condutores suportados em chapas de Ti, geralmente apresenta picos de Ti, devido à penetração do feixe através das rachaduras do filme de óxidos [4,5,18]. No caso do *DDB* suportado em Nb, o difratograma não apresenta picos característicos deste metal, sugerindo que o suporte de Nb é totalmente coberto pelo filme, sem cracks ou rachaduras. Essa morfologia pode ser melhor visualizada por microscopia eletrônica de varredura, apresentada na figura 26.

Figura 26: *MEV* de filme de *DDB*. Ampliação: (A) 5.000 e (B) 10.000 X.

As micrografias mostradas na figura 26 são típicas de filmes de *DDB* policristalino [53-55]. A superfície é composta de cristalitos orientados aleatoriamente, com faces planas e tamanho nominal do cristalito entre 1-3 μm . A superfície policristalina exposta é formada principalmente de cristais de face triangulares (referente ao plano $\{111\}$ [55,56]), em concordância com a análise de *DRX* e com a literatura [55,56].

A figura mostra ainda que pequenos grãos podem ser observados entre os cristalitos facetados de diamante ao longo do filme. Estes grãos podem estar associados a microdomínios de carbono sp^2 , uma impureza comum em filmes de diamante obtidos por *CVD* [53,57]. Por outro lado, a dopagem por boro está relacionada ao tamanho do cristalito e ao aumento na desordem da estrutura do diamante. Diferentes pesquisadores demonstraram que o tamanho médio do cristalito decai com o aumento da razão B/C [58-60]. Este efeito é atribuído ao boro, responsável pelo incremento no número de núcleos formados durante a etapa inicial de crescimento do *DDB* [58]. Uma consequência de elevada dopagem de filmes é que, com cristalitos menores, a rugosidade superficial destes filmes aumenta significativamente.

Nos eletrodos preparados por Fryda [61], o suporte de Nb foi intensamente jateado, o que se reflete na camada de diamante depositada posteriormente [62]. Detalhes fornecidos pelos fabricantes informam que o suporte de Nb foi jateado até que a distância média entre o topo e o vale da rugosidade formada durante o jateamento fosse de 5 μm . Esse suporte extremamente rugoso induz um crescimento mais desordenado do filme de *DDB*, resultando em uma camada bastante rugosa [62]. Os resultados da investigação sistemática da rugosidade deste eletrodo de *DDB* são discutidos mais adiante, no tópico IV.2.2.4.

Segundo os fabricantes do eletrodo de *DDB* usado neste estudo [61], seu espectro Raman é típico de diamante de alta qualidade e exibe um pico em 1334 cm^{-1} , além de um pico largo centrado em 1200 cm^{-1} [62]. Para nos certificarmos quanto à qualidade deste filme, caracterizamos nosso material eletródico por meio do espectro Raman (ver figura 27).

Figura 27: Espectro Raman do eletrodo de *DDB*.

O espectro exibe um pico em 1315 cm^{-1} e um pico largo e mal definido em torno de 1220 cm^{-1} . O pico em 1315 cm^{-1} é o característico de diamante (1332 cm^{-1} [62,63]), que se desloca para valores menores de energia à medida que a dopagem do filme por boro aumenta [58]. O pico em 1220 cm^{-1} , que também aumenta com o grau de dopagem por boro [58,63], é comumente citado na literatura [62-64]. Embora esse pico seja normalmente observado em filmes altamente dopados, não é devido a uma ligação do tipo B-C, já que também foi observado em filmes sem boro [64]. O pico em 1220 cm^{-1} é relacionado, de acordo com Yano *et al.* [64], a cristallitos muito pequenos e/ou a diamante amorfo. A alta dopagem do filme torna o pico em 1220 cm^{-1} mais intenso e diminui a intensidade do pico em 1315 cm^{-1} . Este comportamento é devido ao fato de boro introduzir desordem na estrutura do diamante, tornando os cristallitos muito pequenos [58,62,63].

Outro resultado muito importante extraído do espectro Raman é que, na região de carbono sp^2 (em torno de 1540 cm^{-1} [62-64]), não há presença de picos que revelem um conteúdo significativo de carbono amorfo/grafite nesta amostra. Os resultados da análise por

Raman confirmam os fornecidos pelos fabricantes do eletrodo e ratificam as investigações por *DRX* e *MEV*, ou seja, este eletrodo apresenta elevada área superficial.

IV.2.2 – CARACTERIZAÇÃO *in situ* DO ELETRODO DE *DDB*

IV.2.2.1 – Caracterização voltamétrica

Como a superfície do filme de *DDB* recém-preparado é hidrofóbica, é de se esperar que a ciclagem do potencial promova algumas alterações no espectro voltamétrico. Martin *et al.* [65] argumentam que, uma vez que se faça uma varredura anódica, a superfície do *DDB* torna-se hidrofílica e que isso é um processo irreversível. Nossos resultados, bem como os de Suffredini *et al.* [66] indicam que isto é parcialmente verdade. A figura 28 apresenta a primeira curva voltamétrica *CV* do eletrodo recém-preparado e um *CV* registrado após o estudo da influência do potencial de retorno anódico, $E_{\lambda,a}$, discutido em detalhes na figura 29.

Figura 28: Voltamogramas de: (- - -) eletrodo de *DDB* recém-preparado; (—) após estudo do potencial de retorno anódico. $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; eletrólito: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O primeiro ciclo voltamétrico aplicado ao *DDB* é típico deste eletrodos, sendo caracterizado por: (i) baixas densidades de corrente capacitivas; (ii) ampla janela de potencial de trabalho e (iii) *RDO* (limite anódico) e *RDH* (limite catódico) praticamente sem histerese. Nos dois limites, a densidade de corrente aumenta rapidamente, alcançando o valor estipulado de $\pm 0,1 \text{ A cm}^{-2}$. As sobrevoltagens (medidas em $0,1 \text{ A cm}^{-2}$) deste primeiro ciclo são $+1,0 \text{ V}$

para a *RDO* (medido a partir de $E^\circ = 1,23 \text{ V/ERH}$) e $-0,45 \text{ V}$ para *RDH* ($E^\circ = 0,0 \text{ V/ERH}$), valores baixos se comparados aos dados da literatura para eletrodos já “ativados” [65,67-69].

Os sobrepotenciais reportados correspondem, em princípio, à soma do sobrepotencial do processo faradaico no plano de Helmholtz (η_H) e da polarização na camada espaço-carga dentro do diamante (η_{ec}). Em *DDB* altamente dopado como o presente material ($B/C = 10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [57]), os dopantes formam um nível energético (nível de Fermi) localizado cerca de $0,012 \text{ eV}$ acima da banda de valência (BV) preenchida [70]. A temperatura ambiente já promove elétrons para o nível de Fermi, deixando vacâncias na BV. Estas vacâncias são a grande maioria dos transportadores de carga do eletrodo, já que os elétrons na BC são estaticamente muito poucos ($E_{\text{gap}} = 5,5 \text{ eV}$). Assim, oxidações em interfaces de eletrodo *tipo-p* são geralmente facilitadas e reduções, dificultadas, dependendo do potencial redox da espécie reagente [70,71]. Acresce-se a isso o fato de que o comportamento de um eletrodo de *DDB* altamente dopado como o nosso, em potenciais anódicos, aproxima-se mais ao de um metal do que ao de um semicondutor [71]. Desta forma, conclui-se que, em potenciais superiores à *RDO*, o sobrepotencial aplicado ao eletrodo contribui plenamente com a reação eletroquímica, isto é, $\eta = \eta_H$ [68,70,71].

Em potenciais catódicos, abaixo do potencial de banda plana (E_{bp}), esperar-se-ia uma resposta corrente-potencial retificada, isto é, sem iluminação (“*dark current*”), próxima de zero em um semicondutor *tipo-p* ideal. As altas densidades de corrente sem iluminação observadas em potenciais menores que E_{bp} em filmes de *DDB* são provavelmente causadas pela alta dopagem. Os elevados níveis de dopagem aumentam a concentração de transportadores de carga na superfície e reduzem a magnitude da queda de potencial através da região espaço-carga do eletrodo [70,72]. Contudo, não nos prenderemos à *RDH*, pois o enfoque deste trabalho é o emprego de *DDB* na *RDO/RFO*, em potenciais bastante anódicos, atuando como um semicondutor degenerado.

A diferença na janela de potencial entre os dois *CV* na fig. 28 reflete as modificações ocorridas na superfície do eletrodo. Como a superfície eletródica não sofre desgaste mecânico nos estudos voltamétricos [65,67,70], a mudança dos *CVs* deve estar ligada a um efeito “removedor” da superfície promovido pela investigação de $E_{\lambda,a}$. A remoção de impurezas como carbono sp^2 (amorfo, não-diamante) pode explicar o aumento da janela de potencial caso estas impurezas catalisem as reações de decomposição do eletrólito. Isto foi confirmado por diversos trabalhos que demonstraram que carbono sp^2 atua como um mediador na transferência de carga e que a remoção destas impurezas da superfície diminui a atividade de

filmes de *DDB* [57,65,73-75]. De fato, Duo *et al.* [57] observaram uma diminuição de 1,0 V no potencial de evolução de O_2 ao depositarem grafite na superfície de *DDB*. Os autores também demonstraram que, sob polarização anódica em meio ácido, grafite é fortemente corroído. Apesar da análise por Raman não ter detectado quantidades superficiais significativas de $C\ sp^2$, não é possível excluir totalmente a presença de tal impureza.

IV.2.2.2 – Modificações da superfície de *DDB*

Mudanças na hidrofobicidade da superfície de *DDB* podem ser promovidas sob condições suaves, aplicando $10\ mA\ cm^{-2}$ por 30 min em meio de $H_2SO_4\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ [57]. Todavia, o aumento gradativo do potencial de retorno anódico, $E_{\lambda,a}$, também pode promover tal mudança. Desta forma, *CV*s consecutivos foram registrados partindo-se de $E = 0,0\ V/ERH$ e limitando-se as densidades de corrente anódica/catódica em $j = 0,1\ A\ cm^{-2}$. A velocidade de varredura foi mantida constante em $100\ mV\ s^{-1}$.

A investigação da influência da janela catódica não apresentou nenhum pré-pico, relaxação, apenas a evolução de H_2 , de modo que apenas a investigação da influência da janela anódica é apresentada (ver figura 29).

Figura 29: Investigação da influência da janela anódica sobre o comportamento voltamétrico em $H_2SO_4\ 3,0\ mol\ dm^{-3}$; $\nu = 100\ mV\ s^{-1}$; $T = 25\ ^\circ C$. Inset : Ampliação do pico ao redor de 1,1 V/ERH.

O comportamento voltamétrico anódico do eletrodo de *DDB* pode ser dividido em duas etapas: (i) a primeira vai do 1º ciclo voltamétrico (com potencial de retorno anódico, $E_{\lambda,a}$

= +0,1 V/ERH) até o CV com $E_{\lambda,a} = 2,3$ V/ERH; (ii) a segunda etapa vai do ciclo voltamétrico com $E_{\lambda,a} = 2,3$ V até o ciclo com $E_{\lambda,a} = 3,3$ V/ERH, quando a densidade de corrente atinge o limite de +0,1 A cm⁻².

Durante a primeira etapa, desenvolveu-se uma larga banda em torno de 1,1 V/ERH (inset da fig. 29), apresentando corrente anódica crescente à medida que o limite anódico era expandido. Em contrapartida, não foi observada uma corrente catódica, sugerindo uma oxidação irreversível na superfície do DDB. Sabe-se que a superfície de DDB somente interage fracamente com espécies iônicas, neutras ou dissolvidas no eletrólito, devido à quase inexistência de sítios de adsorção no diamante [56,63-65,76]. Assim, a banda observada no inset da figura 29 está provavelmente relacionada à modificação da superfície do eletrodo de DDB. Uma possível causa para este incremento inicial da carga voltamétrica anódica e seu subsequente declínio é a oxidação de impurezas superficiais e C sp² [64,65,74] durante a ciclagem anódica do potencial, formando CO e CO₂ [57,77,78].

A remoção de impurezas resulta na limpeza da superfície, já que átomos de carbono não-diamante são removidos por gaseificação. Isso explica a irreversibilidade deste fenômeno superficial que ocorre durante curto intervalo e quando finalizado, não mais acontece. Swain [70] e Beck *et al.* [74] também relatam o mesmo fenômeno. Deste modo, o DDB é ativado de forma similar a Pt e carbono grafite, os quais são “ativados” mediante ciclagem do potencial cobrindo um intervalo adequado [79,80].

O inset mostra ainda que, numa segunda etapa, à medida que o $E_{\lambda,a}$ se torna mais anódico e que a RDO se inicia, há o aparecimento de um pico de redução em torno de 1,3 V/ERH. A oxidação de filmes de DDB é plenamente possível, tanto por anodização quanto por via física (por ex. tratamento com plasma de oxigênio) [66,73,81-83]. A via eletroquímica forma, em geral, grupos carbonila e carboxila [81,84], que são novamente reduzidos em potenciais mais catódicos. Os resultados mostrados na fig. 29 sugerem que, paralelamente à RDO, ocorre uma oxidação da superfície e que estes sítios se reduzem reversivelmente durante a varredura catódica. Outros pesquisadores [65,69,74] também observaram um pico concomitante ou imediatamente anterior à RDO e o relacionaram à oxidação de grupos CH₂ superficiais, formando compostos oxigenados, como quinonas e funções similares [64,69,79]. Estes grupos funcionais de carbono alcançariam uma cobertura superficial de até 15% dos átomos [64,81].

IV.2.2.3 – Avaliação da capacidade diferencial

A capacidade diferencial total da dupla camada elétrica (*DCE*) numa superfície de um semicondutor, C_T , é a soma da capacidade da região espaço-carga, C_{ec} , da capacidade da camada de Helmholtz, C_H e da capacidade da camada difusa, C_d , em série de acordo com a seguinte equação [56]:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_{ec}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (37)$$

A menor capacidade será o termo dominante e, em casos onde um relativo excesso de eletrólito é usado, o termo da capacidade da camada difusa pode ser desprezado e a capacidade da interface será dominada pela região espaço-carga. Os valores de C_T de eletrodos de *DDB* são de uma a duas ordens de grandeza menores que em carbono vítreo [56,65]. A capacidade extremamente baixa é geralmente atribuída à existência de uma região espaço-carga dentro do *DDB*, próximo à superfície do eletrodo [65,67,70,77].

O método mais comum na determinação de C_T de um semicondutor é pela espectroscopia de impedância eletroquímica, através do diagrama de Mott-Schottky. A caracterização por voltametria cíclica também é bastante comum [25,56,64], sendo que, segundo Swain e Ramesham [56], as duas técnicas fornecem valores similares.

A fim de se avaliar preliminarmente a dependência da capacidade com o potencial, registrou-se diversos *CVs* (H_2SO_4 0,5 mol dm⁻³; $\nu = 50$ mV s⁻¹), cobrindo diferentes intervalos de potencial. Antes deste estudo, o eletrodo de *DDB* foi pré-condicionado durante 20 min. em $j = 50$ mA cm⁻² para eliminar possíveis impurezas superficiais.

Figura 30. Dependência da capacidade diferencial total com o potencial, obtido por medidas de voltametria (eixo esquerdo). Gráfico de Mott-Schottky (eixo direito). Eletrólito: H₂SO₄ 0,5 mol dm⁻³. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A figura 30 apresenta um perfil típico de C_T vs. E e C_T^{-2} vs. E (gráfico de Mott-Schottky) [85]. Teoricamente, o gráfico de Mott-Schottky deveria ser linear, com intercepto na abscissa correspondendo ao potencial de banda plana, E_{bp} [85]. Um valor nominal de $E_{bp} = 0,83\text{ V}$ foi obtido para este eletrodo de DDB, o que está em excelente concordância com os valores na literatura (0,78 V) e confirmam que E_{bp} independe do pH e da composição do eletrólito [53,56,72].

A capacidade medida em potenciais menores que E_{bp} é menor quanto mais catódico o potencial. Este comportamento tem sido atribuído à combinação da região espaço-carga dentro do semicondutor e da ausência de quantidades significativas de óxidos de carbono na superfície [53,85]. Quanto mais catódico o potencial, ou seja, quanto mais negativo o termo $\Delta E = E - E_{bp}$, mais o semicondutor estará operando no estado conhecido como “*depletion layer*”, isto é, com a superfície escassa em transportadores de carga. Nessa condição, a diferença de potencial (ddp) aplicada ao eletrodo cai sobretudo na região espaço-carga e quanto maior esta ddp , menor o valor da capacidade diferencial. Embora os valores de C_T obtidos neste estudo sejam maiores do que os normalmente reportados na literatura [53,56,65], eles não podem ser atribuídos à contribuição da pseudocapacitância de pares redox associados com impurezas sp^2 , já que tais impurezas foram removidas durante o pré-

tratamento do eletrodo de *DDB*. Para melhor entender os elevados valores de C_T , avaliou-se também a capacidade diferencial por meio da investigação do fator de morfologia [24].

IV.2.2.4 – Fator de morfologia do eletrodo de *DDB*

É importante mencionar neste momento que a morfologia de eletrodos de *DDB* afeta diretamente sua resposta eletroquímica. Apesar de pouco discutido, eletrodos de *DDB* podem apresentar uma rugosidade significativa, com fatores de rugosidade maiores que 10 [53,67]. O conhecimento da área real do filme é indispensável para uma quantificação precisa da concentração de transportadores, N_R , da capacidade diferencial (muitas vezes normalizada pela área geométrica) e da atividade eletrocatalítica do eletrodo. Esta última propriedade é função da morfologia do filme, demonstrado recentemente por Hian *et al.* [86]. Segundo os autores, uma superfície com alta rugosidade apresenta menores sobrepotenciais e maior atividade eletroquímica em meio aquoso. Portanto, as altas correntes de fundo apresentadas pelo filme de *DDB* altamente dopado usado neste estudo podem estar relacionadas a uma superfície de rugosidade apreciável, como sugerem os resultados das análises de *DRX* e *MEV*.

Antes das investigações de C_T e do fator de morfologia, ϕ [24], condicionou-se o eletrodo, aplicando-se $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 20 minutos e em seguida, 50 ciclos voltamétricos a $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ cobrindo o intervalo de potencial de +0,2 a +1,9 V/*ERH*. Esse condicionamento visa remover qualquer impureza superficial e alcançar uma resposta voltamétrica em estado estacionário entre a *RDH* e a *RDO*. Após o condicionamento, polarizou-se o eletrodo por cerca de 2 minutos no potencial de leitura da corrente capacitiva e, então, iniciou-se o registro dos voltamogramas. A investigação foi feita em diferentes intervalos de potencial (em regiões do *CV* aparentemente capacitivas), inicialmente em: $\Delta E = 0,25$ a $+0,37 \text{ V/ERH}$ ($E_{\text{leitura}} = 0,35 \text{ V}$); $\Delta E = 0,30$ a $+0,42 \text{ V}$ ($E_{\text{leitura}} = 0,40 \text{ V}$). Registrou-se 20 ciclos para cada velocidade de varredura, cobrindo o intervalo entre 5 e 600 mV s^{-1} . Curvas representativas de densidade de corrente capacitiva versus potencial, j_c vs. E , são mostradas na figura 31.

Figura 31: *VCs* como função da velocidade de varredura do potencial, v . (A) $\Delta E = +0,30$ a $+0,42$ V; (B) $\Delta E = +0,98$ a $+1,12$ V. H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Os *CVs* mostrados na figura 31A sugerem uma resistência elevada na interface *DDB*/eletrólito, embora este mesmo sistema, nos estudos das curvas de Tafel, tenha revelado uma resistência não compensada de $0,7 \Omega$, perfeitamente usual para filmes e eletrólitos com boa condutividade. Esta aparente contradição é devido à região do potencial na qual o experimento capacitivo foi efetuado: em potenciais menores que E_{bp} . Nesta região de potencial, o semiconductor apresenta deficiência de transportadores de carga (vacâncias), diminuindo a condutividade dentro e na superfície do semiconductor. Por outro lado, o levantamento da curva de Tafel é efetuado em potenciais muito superiores ao E_{bp} , isto é, com o semiconductor em estado degenerado, repleto de vacâncias e comportando-se como um condutor eletrônico à medida que as vacâncias progressivamente se acumulam na interface. Logo, nas condições de registro da curva de Tafel, o valor da resistência é condizente com o apresentado por eletrodos de condutividade metálica [4,5,18,23].

A fim de comprovar e validar este argumento, investigou-se o fator de morfologia nas mesmas condições experimentais da figura 31A, mas cobrindo intervalos de potencial mais

anódicos que E_{bp} , como: $\Delta E = +0,68$ a $+0,82$ V ($E_{leitura} = 0,80$ V) e $\Delta E = 0,98$ a $+1,12$ V ($E_{leitura} = 1,10$ V). A figura 31B apresenta CV s representativos da região de potencial capacitivo mais anódico. Os perfis são bem distintos, típico de um sistema puramente capacitivo e de boa condutividade [24]. Este resultado demonstra que a densidade de transportadores de carga na superfície e a condutividade estão intimamente relacionados e são função da região de potencial onde se registra a corrente capacitiva.

Como pode ser verificado, perto de $E_{\lambda,a}$, j_c tende a alcançar um valor estacionário mesmo nas velocidades de varredura mais elevadas (ver figura 31B). A capacidade diferencial pode ser obtida, lançando-se a dependência da corrente capacitiva, j_c , medida em valores de potencial próximos ao potencial de retorno anódico, com a velocidade de varredura ν , [24]. A figura 32 mostra a dependência de j_c com a velocidade de varredura ν .

Figura 32: Dependência da densidade de corrente capacitiva, j_c , com a velocidade de varredura em H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} . $E_{leitura} = 1,10$ V/ERH.

A área real de filmes de *DDB* em geral se determina a partir da análise aproximada de microscopia de força atômica, MFA [55,56,65]. Recentemente, determinou-se a rugosidade de filmes de *DDB* altamente dopados, por análise de dimensão fractal [87]. As análises por MFA fornecem uma área real 20% superior à geométrica, mas não indicam o grau de rugosidade e que porção desta área é acessível ao eletrólito. Assim, a rugosidade do filme de *DDB* foi

descrita neste trabalho em termos do fator de morfologia, de acordo com a equação (20) (ver tópico IV.1.2.3).

A tabela 5 reúne os valores das capacidades diferenciais total, C_T , externa, C_E e do fator de morfologia, ϕ .

Tabela 5: Caracterização físico-química *in situ* de eletrodos DDB em eletrólito de H_2SO_4 , à temperatura ambiente.

$[H_2SO_4] /$ $mol\ dm^{-3}$	$C_T /$ $\mu F\ cm^{-2}$	$C_E /$ $\mu F\ cm^{-2}$	ϕ	$C_T /$ $\mu F\ cm^{-2}$	$C_E /$ $\mu F\ cm^{-2}$	ϕ
0,1	210	65	0,70	200	80	0,60
0,5	215	65	0,70	180	60	0,67
1,0	225	70	0,69	185	59	0,68
3,0	205	65	0,68	185	55	0,70
	$\Delta E = 0,68\ a\ 0,82\ V/ERH$ $E_{leitura} = 0,80\ V$			$\Delta E = 0,98\ a\ 1,12\ V/ERH$ $E_{leitura} = 1,10\ V$		

O fator de morfologia é um parâmetro intensivo que permite uma avaliação da contribuição das regiões interna e externa para a área superficial total. Este parâmetro descreve a contribuição da área superficial de mais difícil acesso ao eletrólito, numa medida *in situ*. Outras técnicas, como dimensão fractal, rugosidade baseada em medidas de MFA e MEV, são obtidas em vácuo ou sem eletrólito e não correspondem quantitativamente à realidade de um experimento eletroquímico.

A tabela 5 reúne os valores de C_T , C_E e ϕ obtidos nos intervalos de potencial igual e acima de E_{bp} , já que a teoria do fator de morfologia [24] invalida medidas de corrente capacitiva contaminadas por resistência ôhmica. Segundo Da Silva *et al.* [24], o perfil voltamétrico teoricamente esperado para um eletrodo, num intervalo de potencial onde somente ocorra carregamento da dupla camada, é o apresentado na figura 31B.

Os dados da Tabela 5 mostram que os valores de C_T e C_E praticamente independem da concentração de H_2SO_4 e do potencial. A independência da capacidade diferencial com o potencial (em potenciais maiores que E_{bp}) foi apresentada e discutida no item IV.2.2.3. Os valores de C_T são maiores que os reportados na literatura [56,58,67,68], mesmo se

considerarmos que os dados da literatura apresentam relativa incerteza devido ao desconhecimento da área superficial real [53,67,88]. É bem documentada a dependência de C_T com a frequência, sendo suas causas mais prováveis: a capacitância da região espaço-carga, os estados eletrônicos superficiais, a lenta ionização dos receptores e a rugosidade da superfície [88]. Segundo Pleskov *et al.* [88], para as capacidades diferenciais obtidas por voltametria como neste trabalho, as últimas três causas são as mais prováveis.

Os altos valores de C_T apoiam a hipótese duma superfície de elevada rugosidade. Os maiores valores da capacidade concordam plenamente com a análise de *DRX* e *MEV* que apresentam a superfície de *DDB* relativamente rugosa, repleta de cristalitos triangulares aleatoriamente orientados. O valor médio de $\varphi = 0,68$ corrobora a descrição da morfologia do filme como uma “cadeia de montanhas” [55], isto é, a superfície de mais fácil acesso ao eletrólito equivale à menor parte da área total do filme. Muito embora a boa qualidade do filme de *DDB* demonstrada pelo Raman e a precaução na anodização para oxidar impurezas superficiais, os altos valores de C_T para este eletrodo comercial de *DDB* podem estar parcialmente associados à contribuição de C_{sp^2} ainda presentes no filme. Duo *et al.* [57] mostraram que filmes de *DDB* com altos conteúdos de C_{sp^2} apresentam elevada capacitância. Assim, como discutido por Pleskov *et al.* [88], seria questionável concluir que apenas a rugosidade seria a responsável pelos altos valores de C_T mostrados na tabela 5.

Os baixos valores de C_T de filmes de *DDB* reportados na literatura são atribuídos à presença da região espaço-carga no semiconductor em potenciais abaixo de E_{bp} (a chamada “depletion layer”), quando a superfície teria poucos transportadores de carga [53,54,56]. Neste caso, assume-se um comportamento ideal para o eletrodo de *DDB*, ou seja, a diferença de potencial estaria inteiramente localizada na região espaço-carga. Como a capacitância desta região em eletrodos moderadamente dopados é da ordem de $0,1$ a $1,0 \mu F cm^{-2}$ [54], esta capacitância dominaria a capacitância total do filme. Porém, eletrodos de *DDB* altamente dopados apresentam, ao contrário, um comportamento quase-metálico em potenciais mais anódicos que E_{bp} . Além disso, elevados níveis de dopagem e a formação de grupos oxigenados na superfície resultam numa maior densidade de estados eletrônicos superficiais (EES), o que desvia ainda mais o comportamento do *DDB* de um semiconductor *tipo-p* ideal [54,89]. Portanto, os valores de capacidade observados em nosso filme de *DDB* altamente dopado e rugoso não são representados pela região espaço-carga, pois seu comportamento difere bastante dum semiconductor ideal.

IV.2.3 – ESTUDO DA RDO

IV.2.3.1 – Análise das curvas de polarização

Curvas de polarização sob condições quase estacionárias foram registradas em soluções de H_2SO_4 nas concentrações de : 3,0; 1,0; 2,0; 0,5 e 0,1 mol dm^{-3} , em temperaturas entre 0 e 30 °C. Antes de cada estudo, condicionou-se a superfície do eletrodo, aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} por 20 minutos, seguido da aplicação de potencial de +2,0 V/ERH durante 5 minutos. As curvas foram registradas de duas formas: (i) varredura do potencial com velocidade de varredura, v , de 1 mV s^{-1} , até a densidade de corrente de 300 mA cm^{-2} (varreduras de ida e volta); (ii) polarização galvanostática do eletrodo, medindo-se o potencial eletródico após 5 minutos da aplicação da densidade de corrente. O intuito deste estudo foi comparar as metodologias de registro das curvas de Tafel, já que ambos procedimentos são empregados na literatura [67,68,90,91]. A figura 33 compara os resultados dos dois procedimentos usando H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} como eletrólito.

Figura 33: Curvas de Tafel obtidas por dois procedimentos experimentais: (■) polarização galvanostática e (----) varredura potenciostática (1 mV s^{-1}). (o) após correção para IR_Ω . H_2SO_4 0,1 mol dm^{-3} . $T = 30\text{ °C}$.

Como pode ser observado na figura 33, ambos os métodos resultam na mesma curva de Tafel. Assim, para padronizar o procedimento, a metodologia empregada neste estudo foi a polarização galvanostática. A mesma figura também apresenta a curva de Tafel após correção da queda ôhmica, IR_{Ω} , efetuada pelo procedimento proposto por Shub e Reznik [29]. Observa-se que após correção para IR_{Ω} , as curvas de E vs. $\log j$ apresentam um único segmento linear, o que significa que o desvio da linearidade dos dados experimentais (antes da correção para IR_{Ω}) é somente devido à queda ôhmica, cujos valores são apresentados na figura 34.

Figura 34: Dependência da resistência ôhmica não-compensada com a concentração de H_2SO_4 .

A figura 34 apresenta os valores médios e a dispersão de R_{Ω} nas várias temperaturas em função da concentração do eletrólito. Observa-se uma forte dependência de R_{Ω} com a concentração de H_2SO_4 . Num mesmo eletrólito, por exemplo, H_2SO_4 $3,0\ mol\ dm^{-3}$, R_{Ω} varia entre 0,6 e 0,8 Ω (aumentando com a diminuição da temperatura). Esses baixos valores estão de acordo com os encontrados para eletrodos com condutância metálica submersos em eletrólitos também condutores [4,16,23]. A análise da figura 34 leva à conclusão que o termo dominante da resistência não compensada reside na solução, entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho. Isto confirma que eletrodos de *DDB* altamente dopados apresentam condutividade satisfatória e, aliado à pequena espessura do filme (5 μm), resultam num eletrodo com resistência bastante aceitável para aplicações tecnológicas no campo da eletroquímica.

Retornando à figura 33, observa-se que o sobrepotencial para a *RDO* em *DDB* é bastante elevado ($E^{\circ}_{RDO} = 1,23 \text{ V/ERH}$), superior ao apresentado por eletrodos de PbO_2 [23] e Pt [92]. Quando um semicondutor é colocado em contato com uma solução, as bandas de valência e de condução (BV e BC, respectivamente) se curvam próximo à superfície do eletrodo à medida que o nível de Fermi do semicondutor se desloca em função do potencial redox da solução. O grau de curvatura das bandas é inversamente proporcional à concentração de transportadores de carga (N_R), de tal forma que se $N_R > 10^{20} \text{ átomos cm}^{-3}$ (cerca de $\text{B/C} > 2.000 \text{ ppm}$), a curvatura é desprezível. Assim, filmes altamente dopados (como o deste estudo) possuem propriedades eletrônicas degeneradas, mais semelhantes a um metal em potenciais mais anódicos.

A reação de oxidação da água se dá pela transferência eletrônica de H_2O para o *DDB* ou, equivalentemente, pela transferência duma vacância do *DDB* para uma molécula de H_2O [93]. Como o número de vacâncias (transportadores) é proporcional ao número de átomos de boro no *DDB*, eletrodos com alta dopagem devem apresentar uma maior densidade de corrente de troca para a *RDO*. Katsuki *et al.* [68,93] observaram que o sobrepotencial para a *RDO* diminui com o aumento da dopagem por boro. Esse comportamento indica que o eletrodo, ao ser anodicamente polarizado além de E°_{RDO} , apresenta um estado degenerado, quando a maior parte do sobrepotencial aplicado contribui para o processo faradaico. Em outras palavras, não há deslocamento do nível de Fermi e não há significativa contribuição da região espaço-carga [68].

O comportamento eletrônico do eletrodo de *DDB* também encontra explicação nos estudos de Modestov *et al.* [54]. Esses pesquisadores observaram a proporcionalidade entre a resistência de polarização do eletrodo (R_F) e a resistividade do mesmo (ρ). O primeiro é a recíproca da densidade de corrente de troca que, por sua vez, depende da concentração de vacâncias na superfície (p_s). A resistividade é função da concentração de vacâncias no interior do filme (p_o) [54]. E ambos, p_s e p_o , relacionam-se pela equação de Boltzmann:

$$p_s = p_o \exp\left(\frac{-e\Delta\phi_{ec}}{kT}\right) \quad (38)$$

onde e é a carga do elétron; $\Delta\phi_{ec}$ é a diferença de potencial Galvani da região espaço-carga; k é a constante de Boltzmann e T , a temperatura. Logo, filmes de *DDB* com altas dopagens por

boro, ou seja, altas concentrações de vacâncias no filme (p_0) apresentam maior atividade eletroquímica (dependente de p_s), sobretudo em potenciais bastante anódicos ($\Delta\phi_{ec} \rightarrow 0$).

Os resultados de nossos estudos cinéticos coincidem com os reportados por Katsuki *et al.* [68,93], porém discordam da explicação do alto sobrepotencial dada por Beck *et al.* [67]. Segundo esses autores, o alto η para a RDO não é consequência de um efeito cinético, da velocidade de transferência eletrônica/vacância na interface DDB/eletrólito. Ao contrário, η é consequência da grande parte do potencial Galvani que está no interior do semiconductor (região espaço-carga) e, portanto, cineticamente inativa. Vale lembrar que os eletrodos de DDB usados por esses pesquisadores eram de baixa dopagem ($B/C < 250$ ppm).

A figura 35 apresenta os coeficientes de Tafel, b , em função da concentração do eletrólito e da temperatura.

Figura 35: (A) Variação do coeficiente de Tafel (b) com a concentração de H_2SO_4 em $T = 0^\circ\text{C}$; (B) com a temperatura em H_2SO_4 0,1 e $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

A figura 35 mostra que os valores de b variam com a concentração de H_2SO_4 . O aumento de b com a diluição do eletrólito deve estar ligado à alteração da estrutura da *DCE* por conta da diferença de força iônica e da constante dielétrica das soluções. Em termos globais, os valores de b situam-se entre 220 e 415 mV, bem superiores ao valor teórico de 120 mV para descarga primária da água. Beck *et al.* [67] relataram coeficientes de Tafel para a *RDO* entre 200 e 500 mV, Katsuki *et al.* [68] relataram valores de b entre 150 e 250 mV e Janssen e Blijlevens, 430 mV [94]. É importante lembrar que o nível de dopagem do filme de *DDB* influi na densidade de corrente de troca, ou seja, a sobrevoltagem diminui com o aumento da dopagem por boro, mas o coeficiente de Tafel independe deste parâmetro [68]. Em recente estudo, Michaud *et al.* [95] investigaram a *RDO* em eletrodo de *DDB* em meio de HClO_4 e H_2SO_4 . Em ambos os eletrólitos, observaram um coeficiente de Tafel de 230 mV e o relacionaram à natureza semimetálica/semicondutora do filme de diamante, sem contudo, discutirem como essa natureza influencia a cinética.

IV.2.3.2 – Mecanismo eletródico para a *RDO*

Em recentes trabalhos, Comninellis *et al.* e outros grupos de pesquisa [90,96-98] investigaram o uso de *DDB* na oxidação de compostos orgânicos. Nestes estudos, demonstraram que o *DDB* pode ser classificado como um eletrodo “inativo”, isto é, não participa da reação eletródica e não provém nenhum tipo de sítio ativo para adsorção [90,96,97]. Neste tipo de eletrodo, reações “*outer-sphere*” (reagentes e produtos não interagem fortemente com o eletrodo) e a descarga da água (há pelo menos uma camada de água adsorvida no eletrodo) seriam, em princípio, as únicas possíveis reações [96]. Comprovou-se, então, que o principal intermediário ativo, o radical hidroxila $\text{HO}^\bullet$, está envolvido na oxidação dos compostos orgânicos e na *RDO* [90,96,97]. A formação de persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, embora possível em eletrólitos de H_2SO_4 [99], é desprezível frente à eficiência de corrente para a *RDO* [23,28,100] em eletrodos de PbO_2 . Serrano *et al.* [99] obtiveram bons rendimentos para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ em *DDB* e observaram um pico de redução característico em eletrodos de *DDB* de baixa dopagem. Em nossos estudos, com *DDB* altamente dopado, não se verificou tais fenômenos, da mesma forma que outros trabalhos utilizando condições experimentais idênticas às nossas [65,67-69,93]. Assim, baseado nos coeficientes de Tafel experimentais e nas discussões acima, propomos o seguinte mecanismo para a *RDO* [25]:

Mecanismo eletródico para a *RDO* em eletrodo de *DDB*

O mecanismo eletródico leva em consideração duas vias alternativas para a *RDO*: (i) via etapas (a)–(b)–(c); (ii) via etapas (a)–(d)–(e), sendo que esta última considera a possível formação de H_2O_2 pela recombinação do intermediário $\text{HO}^\bullet$.

O mecanismo eletródico composto das etapas (a)–(c) é o mais provável, já que é bem documentado a intensa geração de $\text{HO}^\bullet$ e esses intermediários estão “livres”, não adsorvidos no eletrodo de *DDB* [90,96,97]. A fraca energia de adsorção de $\text{HO}^\bullet$ ao *DDB* é a principal causa do valor do coeficiente de Tafel e de sua independência com o sobrepotencial (figura 33), ao contrário do que ocorre em outros materiais “ativos” [4] ou “inativos” [23]. As etapas (a)–(d)–(e) representam uma via alternativa para a *RDO*, onde a grande concentração de $\text{HO}^\bullet$ pode recombinar em peróxido de hidrogênio que, por sua vez, é eletroquimicamente oxidado em O_2 . Marselli *et al.* [96] obtiveram uma concentração constante de $\text{H}_2\text{O}_2 = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ em eletrólise de HClO_4 com $j = 160 \text{ mA cm}^{-2}$. A $[\text{H}_2\text{O}_2]$ é constante pois seria o valor de equilíbrio entre sua formação (etapa d) e sua oxidação (etapa e). Apoiado pela baixa concentração de H_2O_2 encontrada por Marselli *et al.* [96], esta via alternativa para a *RDO* não é favorecida, permanecendo as etapas (a) - (c) o mecanismo principal. Isto está de acordo com a proposição de Trasatti [31] de que a recombinação de intermediários $\text{HO}^\bullet$ é possível em superfícies com alta concentração de sítios ativos, o que efetivamente não é o caso no eletrodo de *DDB*.

Os coeficientes de Tafel obtidos sugerem que a etapa (a) seja a edv [23,101]. Assim, aplicando o tratamento cinético originalmente proposto por Bockris [36], o coeficiente de Tafel é fornecido pela equação (33) já apresentada. A equação (33) fornece um coeficiente de Tafel de 120 mV ao se assumir o valor clássico de $\alpha = 0,5$, mas a figura 35B não apoia esta previsão teórica. Assim, a figura 36 apresenta os valores de α , calculados a partir da eq. 33 e do valor experimental de b , em função da temperatura e da concentração de H_2SO_4 .

Figura 36: Variação de α com a temperatura para dois eletrólitos (legendas na figura).

Como mostra a figura 36, o valor médio de α é 0,15 e 0,24 para H_2SO_4 0,1 mol dm⁻³ e H_2SO_4 3,0 mol dm⁻³, respectivamente. O valor de $\alpha = 0,24$ é praticamente idêntico ao valor 0,25 encontrado na literatura para a *RDO* em eletrodos de *DDB* em eletrólito de H_2SO_4 10% (v/v) [65,68,93]. Além disso, baixos valores de α para a *RDO* (entre 0,2 e 0,3) também são encontrados em outros materiais eletródicos, como PbO_2 [23], $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [4] e também em outros processos eletródicos, como a formação de flúor, apresentando $\alpha = 0,15$ [102].

De acordo com a literatura [37,41,43], os baixos valores de α e a não dependência do coeficiente de Tafel com a temperatura têm origem na influência da adsorção sobre a estrutura da *DCE*. Outro fator importante é a aderência de bolhas, responsável pelo bloqueio parcial da superfície do eletrodo, afetando o processo eletródico [47]. Em eletrodos metálicos e de óxidos metálicos, esse comportamento é bem discutido na literatura [23,37,41], onde se relaciona a modificação da *DCE* pela adsorção de dipolos, ânions e aderência de bolhas de gás. Estes fenômenos modificariam a distribuição da carga superficial e a dispersão da permissividade elétrica na dupla camada [23], o que causa o desvio de α do valor clássico de 0,5. Em eletrodos de *DDB*, Katsuki *et al.* [68,93] apontaram a cobertura superficial de espécies oxigenadas, bem como o bloqueio parcial por bolhas de gás, como as causas deste comportamento.

O efeito das bolhas de gás em eletrodos de *DDB* certamente influencia a *RDO* pois a aderência/desprendimento de bolhas está relacionado com a hidrofobicidade/hidrofilicidade

da superfície de *DDB*, respectivamente. A superfície de *DDB* experimenta alterações ao longo de seu emprego e, embora não haja danos estruturais, duas modificações ocorrem: (i) formação, na superfície, de grupos funcionais carbono-oxigênio e (ii) remoção de impurezas superficiais e intersticiais ($C\ sp^2$, grafite, amorfo) [56,64,67,70]. Mesmo não se conhecendo o papel exato de cada uma destas alterações, sabe-se que elas interferem no caráter hidrofóbico/hidrofílico, tornando a aderência de bolhas um parâmetro importante no processo eletrolítico.

A influência da adsorção no valor de α em eletrodos de *DDB* necessita de maiores estudos, pois este material é conhecido pela quase ausência de sítios de adsorção [20,70,76]. Contudo, há provavelmente uma relação entre a influência da adsorção sobre o potencial superficial de eletrodos óxidos [23,37] e a presença de estados eletrônicos superficiais (*EES*) no *DDB* [25]. Estes *EES* afetam a região espaço-carga de um semicondutor da mesma maneira que íons adsorvidos alteram a estrutura da dupla camada do lado da solução da interface metal/eletrólito [103]. Quando há uma alta densidade de *EES*, o semicondutor se comporta como um metal, ou seja, a maioria de sua carga reside na superfície [103]. Esta situação é alcançada num eletrodo de *DDB* exatamente nas condições deste estudo: alta dopagem ($N_R > 10^{20}\ cm^{-3}$), superfície rugosa, grupos oxigenados superficiais e potenciais bastante anódicos. Neste sentido, a transferência eletrônica é afetada pelo estado energético da superfície e o valor de α deve ser alterado pela influência da densidade de *EES* no eletrodo. De fato, Filoche e Sapoval [35] concluem que a distribuição não uniforme do campo elétrico superficial em eletrodos sólidos afeta diretamente o processo de tunelamento eletrônico, já que este evento é sensível à interação existente entre a densidade de estados eletrônicos superficiais e as propriedades do solvente [104].

IV.2.3.3 – Energia de ativação para a *RDO*

As equações referentes ao estudo da energia de ativação para a *RDO* foram apresentadas no tópico IV.1.7.5. Em função de sua importância na discussão posterior, reapresentamos a equação (36):

$$\Delta G_{\eta}^{\#} = \Delta G^{\#} - \alpha F \eta \quad (36)$$

No eletrodo de *DDB*, os gráficos de Arrhenius, determinados em diversos sobrepotenciais, são apresentados na figura 37, enquanto a figura 38 reúne os valores de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ calculados em função de η . O gráfico de Arrhenius foi construído com densidades de corrente

extraídas das curvas de Tafel e, no caso de $\eta = 0$, da extrapolação da curva para $E^{\circ}_{RDO} = 1,23$ V/ERH.

Figura 37: Gráfico de Arrhenius para a *RDO* em eletrodo de *DDB* em H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Figura 38: Dependência da energia de ativação eletroquímica para a *RDO* com o sobrepotencial. Eletrólito de suporte: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

A teoria eletroquímica de semicondutores indica que em casos ideais, isto é, não havendo *EES* e todo o potencial interfacial residindo na região espaço-carga, a barreira energética para a transferência eletrônica não é afetada pelo sobrepotencial e somente o termo da entropia é que controla a velocidade de reação [105]. As figuras 37 e 38 mostram que o

DDB altamente dopado, nas condições experimentais aqui empregadas, desvia do comportamento ideal. Como já discutido, a presença de alta densidade de *EES* e de mudanças na composição química superficial reduzem o valor de α . Como mostra a equação 36, isso afeta a energia de ativação eletroquímica. Assim, há uma dependência de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ com o sobrepotencial, o que sugere uma dependência desprezível de α com o sobrepotencial, como já reportado em eletrodos de PbO_2 e RuO_2 [44,52].

A previsão teórica da relação matemática da eq. (36) é evidenciada experimentalmente na figura 38, que mostra uma relação linear entre $\Delta G_{\eta}^{\#}$ e η , e de acordo com a eq. (36), isto somente ocorre quando α independe do sobrepotencial. O coeficiente angular da figura 38 fornece um valor de α igual a 0,28, bastante próximo do valor de 0,24 obtido na investigação das curvas de Tafel. Logo, estes resultados corroboram a discussão sobre a independência do coeficiente de Tafel com o sobrepotencial devido à baixa energia livre de adsorção do intermediário com a superfície do *DDB*. Os elevados valores de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ da figura 38 indicam que a barreira energética para a *RDO* em eletrodo de *DDB* é bastante elevada. Como $\Delta G_{\eta}^{\#}$ depende do sobrepotencial (a eq. (36) e a figura 38 mostram que $\Delta G_{\eta}^{\#}$ decresce com o aumento de η), diferentes materiais eletródicos devem ser comparados em um mesmo sobrepotencial. Eletrodo de Pt, em sobrepotencial zero, apresenta $\Delta G_{\eta}^{\#}$ de 47 kJ mol^{-1} [92], valor bem inferior ao mostrado na figura 38. Em eletrodos de PbO_2 , em $\eta = 1,3 \text{ V}$, a $\Delta G_{\eta}^{\#}$ é de 20 kJ mol^{-1} [23], valor 50% menor que o observado na figura 38, em sobrepotencial ainda maior (1,57 V). As altas energias de ativação para a *RDO* em *DDB* estão de acordo com os elevados sobrepotenciais e baixas densidades de corrente de troca deste material para esta reação.

IV.2.4 – ESTUDO DA *RFO*

IV.2.4.1 – Influência da concentração do eletrólito de suporte sobre a eficiência de corrente para a *RFO*

Durante os experimentos cinéticos da *RDO* (sob condições de polarização galvanostática ponto-a-ponto), investigou-se a reação de formação de ozônio, *RFO*. Assim, quando o valor da densidade de corrente atingiu $0,3 \text{ A cm}^{-2}$, esta corrente foi aplicada durante 6 minutos, ao final do qual, a concentração de O_3 foi determinada baseado no valor da absorbância medida em 254 nm. O tempo de resposta, ou seja, do O_3 produzido na cela eletroquímica chegar ao espectrofotômetro, é de aproximadamente 1 minuto, dependendo do valor do fluxo do gás de arraste (N_2 ultra puro). É oportuno lembrar que os valores de

absorvância permaneceram numa faixa onde a lei de Lambert-Beer apresenta o menor erro, através do emprego de uma vazão do gás de arraste adequada.

A investigação da *RFO* foi efetuada em $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em eletrólito de H_2SO_4 de diferentes concentrações. Os resultados das eficiências de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , são mostrados na figura 39.

Figura 39: Variação da eficiência de corrente para *RFO*, Φ_{RFO} , em função da concentração do eletrólito em $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$. $j = 0,3\text{ A cm}^{-2}$.

A figura 39 mostra que os valores de Φ_{RFO} são baixos, bem inferiores aos obtidos em eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ [23,33] e $\text{Ti/IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [4] em condições experimentais semelhantes. Além disso, a figura 39 indica claramente que o meio eletrolítico mais adequado à *RFO* em eletrodo de *DDB* é a solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol dm}^{-3}$. Este estudo é importante no intuito de se escolher o eletrólito de suporte (*ES*) mais adequado para investigar a influência dos flúorânions.

Este é o primeiro trabalho que relata uma investigação da eficiência de corrente para a *RFO* em função da concentração do *ES* em eletrodos de *DDB*. Estudos semelhantes foram anteriormente realizados em eletrodos de PbO_2 , onde se observou que a eficiência aumenta com o aumento da concentração de H_2SO_4 devido à adsorção de íons como HSO_4^- e SO_4^{2-} [106,107]. A influência da adsorção aniônica não pode ser estendida ao eletrodo de *DDB* já que este praticamente não apresenta sítios de adsorção. Desta forma, os menores valores de

Φ_{RFO} em $\text{H}_2\text{SO}_4 > 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (ver figura 39) podem estar ligados a uma maior competição de reações secundárias, como a de formação de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ que não pode ser excluída, embora não detectada. Uma explicação mais plausível é que os intermediários necessários à formação de O_3 não são estabilizados com a mesma eficiência em todos os eletrólitos. Ainda que a diferença entre os valores de Φ_{RFO} seja baixa, escolheu-se a solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ como eletrólito de suporte para os estudos subsequentes.

IV.2.4.2 – Influência de flúor-compostos sobre a *RFO*

A avaliação da influência da composição eletrolítica foi efetuada adicionando-se ao ES puro ($\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) os seguintes flúor-compostos: NaF , HBF_4 , KPF_6 e HPF_6 , todos na concentração de $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. Este valor de concentração foi escolhido por ser o valor adotado pela literatura referente à *RFO* [4,23,28]. O estudo de HPF_6 e KPF_6 visa analisar se estes compostos apresentam diferenças na cinética e na eficiência de corrente para *RFO* em eletrodos de *DDB*, já que são reportados resultados discrepantes de Φ_{RFO} em meios contendo estes dois aditivos em outros materiais eletródicos [33,45].

IV.2.4.2.1 – Análise das curvas de polarização

As curvas de polarização foram registradas sob condições galvanostáticas ponto-a-ponto, na qual cada valor de corrente é aplicado e o potencial registrado após 5 minutos. A figura 40 apresenta curvas de Tafel representativas do ES puro com e sem flúor-ânion, antes e após a correção para a queda ôhmica, IR_Ω . Os dados experimentais foram corrigidos para IR_Ω usando o tratamento originalmente proposto por Shub e Reznik [29].

Figura 40: Curvas de Tafel representativas para eletrólito com e sem flúor-ânion. (A) antes da correção para IR; (B) após correção para IR_{Ω} . $T = 0^\circ\text{C}$.

A figura 40B mostra que após correção para IR_{Ω} , comportamentos distintos são observados. No ES puro, um único segmento linear é observado, mostrando que não há alteração da cinética eletrodica. Já no eletrólito contendo flúor-ânions, há dois segmentos lineares, indicativo duma mudança na etapa determinante da velocidade (edv) e/ou no coeficiente de transferência eletrônica aparente, α [4,23]. Uma exceção é PF_6^- o qual apresenta um único coeficiente de tafel. O valor médio da resistência não compensada é de aproximadamente $2,0 \Omega$ para os diferentes eletrólitos investigados. Este valor mostra que a introdução de uma pequena concentração de flúor-ânions no eletrólito não afeta a resistência

da solução, que é a contribuição principal da resistência não compensada (ver discussão no item IV.2.3.1).

Interessante notar que, para os flúor-ânions que apresentam dois coeficientes de Tafel, o coeficiente na região dos altos sobrepotenciais (b_2) é menor que o coeficiente na região dos baixos sobrepotenciais (b_1). Este comportamento é o oposto ao normalmente observado em eletrodos de $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [4] e em PbO_2 [23,28].

A figura 41 apresenta os coeficientes de Tafel, na região dos baixos (b_1) e altos (b_2) sobrepotenciais, para os diferentes eletrólitos investigados, em $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 41: Coeficientes de Tafel na região dos baixos (b_1) e altos (b_2) sobrepotenciais para diferentes eletrólitos. $\text{ES} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; [flúor-ânion] = $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

A presente discussão é apenas parcial, pois a investigação sistemática da influência da concentração de NaF e KPF_6 sobre a RDO/RFO encontra-se discutida no tópico IV.2.5. Contudo, os resultados apresentados na figura 41 contribuem para o entendimento dos processos eletródicos em questão.

Os coeficientes de Tafel na região dos baixos sobrepotenciais são maiores que os na região dos altos sobrepotenciais em todos os eletrólitos contendo flúor-ânion. Uma exceção é PF_6^- cuja presença no eletrólito não afeta a cinética da RDO , que é retardada se comparada ao eletrólito contendo os demais flúor-ânions. Considerando o coeficiente de Tafel um parâmetro intensivo (independente da área superficial do eletrodo), o comportamento apresentado na figura 41 sugere alterações na natureza da interface eletrodo/eletrólito, atribuídas à adsorção

de ânions e/ou efeito de bolhas. Os resultados sobre a geração de O_2 a partir de reações secundárias envolvendo a oxidação de ânions do eletrólito de suporte e de flúor-ânions em meio aquoso não são conclusivas [44,108,109].

O processo eletródico da *RFO* pode ser representado pelo mecanismo eletródico proposto para a *RDO*, acrescido das etapas de formação de O_3 , como apresentado abaixo.

Mecanismo eletródico para a <i>RDO/RFO</i> em eletrodo de <i>DDB</i>		
$H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+ + e$		(a)
$HO^\bullet \rightarrow O^\bullet + H^+ + e$		(b)
$2 O^\bullet \rightarrow O_2$		(c)
$2 HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$		(d)
$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2 H^+ + 2 e$		(e)
$O_2 + O^\bullet \rightarrow O_3$		(f)
$2 H_2O_2 + O^\bullet \rightarrow 2 H_2O + O_3$		(g)

No mecanismo acima, inicialmente a reação procede via etapas eletroquímicas (‘a’ e ‘b’), onde a corrente anódica é sustentada pela oxidação da molécula de água adsorvida, gerando o radical hidroxila. Esta radical é “livre”, pois sua energia livre de adsorção é bastante reduzida em eletrodos de *DDB* [25,95-97]. Considerando todas as possibilidades, este intermediário $HO^\bullet$ pode estar envolvido em diferentes reações paralelas:

- (i) pode ser oxidado eletroquimicamente até gerar O_2 , via etapas (a) – (c);
- (ii) pode se recombinar, formando H_2O_2 e este posteriormente oxidado a O_2 , etapas (d) – (e) – tal rota é mais improvável;
- (iii) pode oxidar o eletrólito de suporte, formando ácido peroxodissulfúrico:

embora tal reação apresente alta eficiência apenas em soluções bastante concentradas, como no processo comercial com eletrólito de H_2SO_4 1,5 mol dm^{-3} + Na_2SO_4 2,3 mol dm^{-3} usando eletrodo de β - PbO_2 [109];

- (iv) finalmente, o radical hidroxila pode reagir com a superfície do *DDB*, ocasionando sua oxidação [68]:

A formação de ozônio se dá paralelamente à formação de O_2 , através das etapas (f) e (g), sendo esta última uma via mecanística proposta por Chernik *et al.* [44] em eletrodos de PbO_2 .

No caso de $\beta\text{-PbO}_2$, Foller e Tobias [33] propuseram que a cobertura aniônica atua enfraquecendo a energia livre de adsorção de intermediários oxigenados, afetando a eficiência de corrente para *RFO*. Baseado nestas considerações, os autores concluíram que há uma combinação ideal da composição do eletrólito e do eletrodo que produz uma energia livre de adsorção ideal e diferente para cada íon e dependente de seu tamanho, eletronegatividade e polarizabilidade [33]. Adicionalmente, Da Silva *et al.* [23] estenderam esse raciocínio, demonstrando a influência da morfologia do eletrodo sobre a Φ_{RFO} .

Como discutido no item IV.2.3.2, os valores experimentais de b (ver figura 41) suportam a etapa (a), descarga primária da água, como sendo a edv. Assumindo o valor ideal de α como 0,5, em $T = 0^\circ\text{C}$, obtém-se $b = 110 \text{ mV}$, valor bem discrepante dos observados experimentalmente. Baseado nos valores de b e nos valores extremamente baixos de Φ_{RFO} (ver figura 39), ainda não é possível afirmar qual mecanismo eletródico da *RDO/RFO* é o mais provável. A fim de se aprofundar os estudos nesta área, avaliou-se a Φ_{RFO} em função dos diferentes flúor-ânions presentes no eletrólito de suporte.

IV.2.4.2.2 – Influência do flúor-ânion sobre a eficiência de corrente para a RFO

A concentração de O_3 foi determinada sob polarização galvanostática ponto-a-ponto, cobrindo uma ampla faixa de densidade de corrente (entre $0,1$ e $1,0 \text{ A cm}^{-2}$), em $T = 0^\circ\text{C}$. Após aplicação da corrente, esperou-se 5 min para a leitura da absorbância a partir da qual o valor de Φ_{RFO} é calculado.

A figura 42 apresenta Φ_{RFO} em função da densidade de corrente nominal aplicada para todos os eletrólitos investigados. A figura 42 mostra que a Φ_{RFO} em eletrodo de *DDB* é função da densidade de corrente, como já relatado para outros materiais eletródicos [4,23] e também para filmes de *DDB* [95]. A concentração de O_3 obtida por Michaud *et al.* [95] em *DDB* foi inferior a $0,1 \%$ em $j = 0,15 \text{ A cm}^{-2}$, em HClO_4 a 25°C . Katsuki *et al.* [68] obtiveram concentrações superiores em eletrólitos de H_2SO_4 em maiores densidades de corrente, como por exemplo $[\text{O}_3] = 0,4 \%$ sob $j = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$ em H_2SO_4 2 mol dm^{-3} a 5°C . Os valores encontrados por Katsuki *et al.* estão mais próximos aos valores por nós observados em

condições experimentais semelhantes (mesmo eletrólito, baixa temperatura, eletrodo de *DDB* altamente dopado). Entretanto, os valores de Φ_{RFO} obtidos são baixos, bem menores do que os observados em eletrodos de PbO_2 nas mesmas condições, embora o *DDB* apresente um maior sobrepotencial para a *RDO*. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores que usaram uma membrana de Nafion® como eletrólito sólido [110].

O fato de *DDB* apresentar uma eficiência de corrente para a *RFO* muito menor que PbO_2 pode ser explicado pelas diferentes propriedades de adsorção das superfícies destes materiais. De fato, a *RFO* é favorecida quando ocorre adsorção de radicais oxigenados, sobretudo $HO^\bullet$, na superfície do ânodo, como ocorre em larga escala na superfície hidratada de dióxido de chumbo. Por outro lado, o eletrodo de *DDB* é conhecido por sua natureza inerte, de forma que os radicais estão muito fracamente adsorvidos na sua superfície.

Figura 42: Dependência da eficiência de corrente para *RFO* com a composição do eletrólito para diferentes densidades de corrente. *ES*: H_2SO_4 0,5 mol dm⁻³. $T = 0^\circ C$.

Interessante observar que, no eletrólito contendo PF_6^- 0,03 mol dm⁻³, Φ_{RFO} é inferior ao do *ES* puro, embora ambos apresentem o mesmo comportamento cinético para a *RDO*. Esse complexo comportamento é melhor avaliado a seguir, no tópico IV.2.5.2

A figura 42 confirma que a performance para a *RFO* na presença de HPF_6 ou KPF_6 é bastante similar, embora a literatura disponível indique que estes compostos, em meio aquoso, estejam provavelmente presentes em formas distintas. KPF_6 forma soluções neutras e é bastante estável, sobretudo em baixas temperaturas e em meio ácido até pH 3,0 [111]. Em

meio mais ácido, PF_6^- é fracamente hidratado e pode hidrolizar parcialmente em outros ácidos fluorofosfóricos. Por exemplo, em meio de HF $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, PF_6^- encontra-se nas seguintes formas: $[\text{PF}_6^-] = 70\%$, $[\text{PO}_2\text{F}_2^-] = 24\%$ e [outras formas] = 6% [112]. HPF_6 , é um ácido relativamente forte e, em meio aquoso, não se dissocia em outros ácidos fluorofosfóricos, mas se estiver diluído, pode hidrolizar muito lentamente da mesma maneira que KPF_6 , sendo a velocidade de hidrólise menor quanto menor a temperatura [111]. Portanto, as soluções de KPF_6 e HPF_6 comportam-se similarmente.

Surpreendentemente, a adição de flúor-ânions ao *ES* diminui a Φ_{RFO} em relação ao *ES* puro, justamente o comportamento oposto observado em outros materiais eletródicos [4,23,28,33]. O forte aumento de Φ_{RFO} observado em tais materiais eletródicos na presença de flúor-ânions [47,48,54,81] foi atribuída à presença de ânions com alta eletronegatividade na interface eletrodo/eletrólito, criando um ambiente elétrico peculiar na dupla camada que favorece a *RFO*. Esta consideração foi discutida por Foller e Tobias [33], que encontraram uma relação linear entre Φ_{RFO} e a “eletronegatividade absoluta” dos ânions. A figura 43 apresenta a relação entre Φ_{RFO} e a eletronegatividade dos ânions investigados neste estudo. A “eletronegatividade absoluta” é a soma das eletronegatividades individuais tabeladas de cada átomo do ânion, conforme utilizado por Foller e Tobias [33].

Figura 43: Correlação entre a eficiência de corrente para *RFO* e a “eletronegatividade absoluta” do ânion presente no eletrólito. $j = 1,0 \text{ A cm}^{-2}$, $T = 0^\circ\text{C}$.

A figura 43 mostra uma relação aparentemente linear para os flúor-ânions ($r = 0,99$), sugerindo que a *RFO* em eletrodo de *DDB* está intimamente relacionada à facilidade do ânion em doar elétrons ao ânodo.

A diminuição de Φ_{RFO} em eletrólito com flúor-ânion e o decaimento linear de Φ_{RFO} com a eletronegatividade desses ânions em eletrodos de *DDB* podem estar interrelacionados. Como qualquer oxidante, o ânodo retira elétrons, atraindo a densidade eletrônica de uma espécie quanto mais “livres” forem seus elétrons. Quanto mais eletronegativa é uma espécie, mais fortemente ela retém seus elétrons. Assim, um ânodo polarizado anodicamente e um ânion altamente eletronegativo estariam em competição. Em ânodos de PbO_2 , onde $HO^\bullet/O^\bullet$ e HSO_4^-/SO_4^{2-} estão fortemente adsorvidos, o mecanismo pelo qual os flúor-ânions favorecem a *RFO* é através do enfraquecimento da ligação dos intermediários oxigenados até um valor ideal [33]. Em ânodos de *DDB*, onde tais intermediários ($HO^\bullet/O^\bullet$) já estão fracamente adsorvidos, a presença de espécies muito eletronegativas na dupla camada compete com o *DDB* e torna a energia livre de adsorção ainda mais fraca - diminuindo significativamente a energia de ativação para a *RDO* - e inibindo a *RFO*. Assim, quanto mais eletronegativo o flúor-ânion, maior o enfraquecimento da interação do intermediário e menor a eficiência de corrente para a *RFO*. A fim de se validar esta hipótese, investigou-se a influência da concentração de flúor-ânions sobre os processos da *RDO/RFO*.

IV.2.5 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO FLÚOR-ÂNION SOBRE A *RDO/RFO*

IV.2.5.1 – Flúor-ânion: NaF

IV.2.5.1.1 – Análise das curvas voltamétricas

Sabe-se que a presença de íons F^- em eletrólito de H_2SO_4 pode afetar fortemente os processos eletródicos em eletrodos como $\beta-PbO_2$ [23,33], Pt [113,114] e *ADE*[®] [115,116]. Assim, consideramos prudente investigar a possível influência das altas concentrações de F^- na *ES* (H_2SO_4 0,5 mol dm⁻³) em eletrodo de *DDB*. Esses estudos foram realizados em $T = 0$ °C e os resultados são apresentados na figura 44.

Figura 44: Voltamogramas cíclicos de eletrodo de *DDB* em diversos eletrólitos indicados na figura. $ES = H_2SO_4 \text{ } 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$. (A) sem correção para queda ôhmica; (B) corrigido para queda ôhmica.

A fig. 44 mostra o espectro eletroquímico não corrigido (44A) e corrigido para queda ôhmica (44B), na ausência e presença de diferentes concentrações de NaF. Na fig. 44, em que o registro das curvas voltamétricas foi limitado a $0,1 \text{ A cm}^{-2}$, a crescente concentração de NaF

causa um deslocamento anódico de $E_{\lambda,a}$ (potencial de retorno anódico). As curvas da figura 44A não foram corrigidas para queda ôhmica, de forma que o deslocamento anódico observado pode ser causado, ao menos parcialmente, pela resistência não compensada superior nos eletrólitos com maiores concentrações de NaF. De fato, após correção das curvas pela queda ôhmica (ver fig. 44B), observa-se uma aproximação das curvas j vs. E dos eletrólitos contendo NaF. A fig 44B indica que a introdução de NaF no *ES* aumenta o sobrepotencial para a *RDO* se comparado ao *ES* puro, mas que a concentração de NaF não altera significativamente o “espectro eletroquímico” do eletrodo de *DDB*.

Um aspecto importante é a ausência de processos superficiais em potenciais menos anódicos que o da oxidação de H_2O . A corrente residual entre 0,3 e 2,5 V/*ERH* não ultrapassa $150 \mu A cm^{-2}$ (ver encarte da figura 44A) e não denuncia processos faradaicos como consequência das altas concentrações de F^- . A preocupação desta análise é válida, pois a presença de F^- em meio de H_2SO_4 pode aumentar consideravelmente a complexidade dos processos eletródicos. Uma das possibilidades é a reação de desprendimento de flúor, *RDF*, envolvendo o íon F^- adsorvido na superfície do ânodo [117]. Considerando, entretanto, a energia de ligação de C-F ($441 kJ mol^{-1}$) e F-F ($153 kJ mol^{-1}$) [118], seria necessário a quebra de 2 ligações C-F e a formação de uma F-F, tornando-o um processo altamente endotérmico [119]. Além disso, na superfície inerte de *DDB* (quase ausência de sítios de adsorção), é de se esperar que a energia de adsorção do átomo seja tão baixa que a reação seria deslocada para potenciais ainda mais anódicos que em outros materiais eletródicos. Desta maneira, a fig. 44 comprova que, no intervalo de potencial investigado, a *RDF* não ocorre.

Os demais processos eletródicos porventura afetados pela presença de F^- em eletrólito de H_2SO_4 serão discutidos adiante.

IV.2.5.1.2 – Análise das curvas de polarização para a RDO

Curvas de polarização sob condições quase estacionárias foram registradas em solução de *ES* na ausência e presença das seguintes concentrações de NaF: 0,03; 0,25; 0,55 e 0,8 mol dm^{-3} , entre 0 e 30 °C. Antes de cada estudo, condicionou-se a superfície do eletrodo, aplicando-se uma densidade de corrente de $50 mA cm^{-2}$ por 20 minutos, seguido da aplicação de potencial de +2,0 V (*ERH*) durante 5 minutos.

As curvas de Tafel foram registradas até densidade de corrente máxima de $0,2 A cm^{-2}$ e a queda ôhmica, IR_{Ω} , foi corrigida pela metodologia originalmente proposta por Shub e Reznik [29]. As curvas obtidas em todos os eletrólitos contendo NaF e no *ES* puro são

similares à curva mostrada na fig 40, logo não serão novamente apresentadas. Os valores da resistência não compensada, R_{Ω} , são apresentados na figura 45.

Figura 45: Dependência de R_{Ω} com a concentração de F^- em eletrólito de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Os valores de R_{Ω} são a média dos valores obtidos nas diversas temperaturas, já que houve pequena dispersão dos resultados em função de T . Para o *ES* puro, o valor médio de R_{Ω} é de $2,0 \Omega$. Esse valor está de acordo com o encontrado em eletrodos de *DDB* altamente dopados, sendo atribuído à resistência da solução [25,58]. Entretanto, a figura 45 apresenta valores de R_{Ω} significativamente maiores e diretamente relacionados à concentração de NaF no *ES*, alcançando o valor de $7,2 \Omega$ em *ES* + NaF $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$. Tal queda ôhmica é a razão do deslocamento de $E_{\lambda,a}$ (visto na fig. 44A) à medida que a concentração de NaF aumenta. Semelhante resultado não foi encontrado na literatura para ânodos de $\beta\text{-PbO}_2$, o que sugere ser um fenômeno intrinsecamente relacionado ao sistema *DDB/F*.

IV.2.5.1.3 – Influência da concentração de NaF sobre a queda ôhmica

Uma hipótese é a formação de HF, devido ao deslocamento para a esquerda do equilíbrio $\text{HF} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$ com o aumento da concentração de NaF. Isto diminuiria a concentração livre de prótons e, conseqüentemente, a condutividade do eletrólito. Calculou-

se, então, as concentrações de equilíbrio de cada espécie presente no eletrólito, de acordo com as equações [120]:

Avaliando todas as equações de equilíbrio, balanço de massa e balanço de carga e considerando $[\text{H}_2\text{SO}_4] \cong 0$, chega-se à seguinte relação [120]:

$$S = \left(1 + \frac{k_a}{[\text{H}^+]} \right) \left(\frac{k_w}{[\text{H}^+]} + E - [\text{H}^+] \right) \quad (44)$$

onde $S = [\text{NaF}]$ em solução e $E =$ concentração do eletrólito de suporte ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$).

Calculados os valores de concentração de todas as espécies, é necessário relacioná-los a algum parâmetro descritivo da condutividade do eletrólito. Assim, por exemplo, a condutividade, K , de um eletrólito é dada por [121]:

$$K = \Lambda_m \cdot C \quad (45)$$

onde C é a molaridade da solução e Λ_m é a condutância molar, que, por sua vez, é função também de C :

$$\Lambda_m = \Lambda_m^o - A\sqrt{C} \quad (46)$$

A é uma constante dependente do tipo de eletrólito e Λ_m^o é a condutância molar limite ($C \rightarrow 0$), que pode ser calculada por:

$$\Lambda_m^o = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (47)$$

ν_+ e ν_- são, respectivamente, o número de cátions e ânions por molécula e λ_+ e λ_- , as condutâncias molares limites tabeladas para cada cátio/ânion.

Desta forma, com os valores de λ_+ e λ_- tabelados e as concentrações da cada íon (H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , F^- e Na^+) é possível calcular Λ_m^o . Embora seja muito complexo o cálculo de Λ_m , pois a constante A só pode ser calculada com exatidão para soluções bastante diluídas, consideramos $\Lambda_m \cong \Lambda_m^o$, pois o termo $A\sqrt{C}$ varia aproximadamente da mesma forma em todos os meios, haja vista todos apresentarem a mesma concentração do ácido e o mesmo sal (NaF). Com esta aproximação, calcula-se finalmente a condutividade do eletrólito através da equação (45).

A tabela 6 reúne, para os diversos eletrólitos, a concentração calculada de H^+ , o valor calculado de K e o valor experimental da resistência ôhmica, R_Ω , obtido das curvas de Tafel.

Tabela 6: Valores calculados de condutividade do eletrólito e de $[H^+]$ e valores experimentais de R_Ω .

Eletrólito	$[H^+] / \text{mol dm}^{-3}$	$K / (\text{mS m}^{-1})$	R_Ω / Ω
H_2SO_4 0,1 mol dm ⁻³	0,1	4,5	8,0
H_2SO_4 0,5 mol dm ⁻³ (ES)	0,5	20,0	2,0
ES + NaF 0,03 mol dm ⁻³	0,48	19,6	2,1
ES + NaF 0,25 mol dm ⁻³	0,27	13,4	3,0
ES + NaF 0,55 mol dm ⁻³	0,07	8,4	5,0
ES + NaF 0,80 mol dm ⁻³	0,06	9,5	7,1

Os meios de ES puro com e sem NaF 0,03 mol dm⁻³ são quase idênticos quanto aos valores de condutividade e aos valores experimentais da resistência ôhmica. Isso indica a validade das aproximações e dos cálculos para se obter a condutividade. Além disso, observa-se, como era esperado, que à medida que se aumenta a concentração de NaF, a condutividade diminui e a resistência ôhmica aumenta. Contudo, a magnitude do aumento de R_Ω não obedece a uma relação direta entre R_Ω e K . Ainda mais intrigante é a comparação das soluções

com $[\text{NaF}] = 0,55$ e $0,80 \text{ mol dm}^{-3}$: esta última tem condutividade maior, mas também maior resistência ôhmica. E não somente isto. Seu valor de R_{Ω} é comparável ao do eletrólito de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, embora apresente o dobro da condutividade deste último. Esses resultados sugerem a existência de alguma outra barreira resistiva em eletrólitos com altas concentrações de NaF, cuja causa não reside no eletrólito. Conclui-se, então, que o comportamento mostrado na fig. 45 é efeito da diminuição da condutividade do eletrólito, acrescido de algum outro fenômeno resistivo em meio contendo concentração elevada de NaF. Como a condutividade do eletrólito não explica esse outro fenômeno, ele deve residir no outro lado da interface eletroquímica, isto é, no filme de *DDB*.

Convém, neste momento, analisar a eletroquímica da produção de F_2 . Seu típico processo industrial opera com uma solução fundida de $\text{KF}\cdot 2\text{HF}$ com ânodos de carbono grafite [122]. Este processo é caracterizado por uma alta sobretensão atribuída a dois fatores: (i) formação, em potenciais anódicos, duma camada delgada (entre 1 e 10 nm [119]) de fluoretos de carbono, CF_x , e (ii) forte aderência e formato lenticular de bolhas de F_2 , diminuindo drasticamente a área superficial eletroativa [102,119,122]. A camada de CF_x é composta principalmente por espécies condutoras (F^- intercalados na estrutura laminar de C sp^2) e pequenas quantidades de CF_x isolantes. Esse filme passiva a superfície do ânodo por diminuir a hidroflicidade e aumentar a aderência das bolhas à superfície [122].

A formação do filme passivante de CF_x é verificável por voltametria cíclica [119,122], caracterizada por um pico anódico (reversível na varredura catódica) em $E \cong 2,0 \text{ V/ERH}$. Esse comportamento não foi observado em nosso sistema, como mostra a fig. 44. Entretanto, de acordo com a literatura [122,123], grupos oxigenados de carbono superficiais, como C=O e C-OH , são muito facilmente fluoretados, gerando elevada concentração de compostos isolantes de CF_x . É possível então que, em eletrólito aquoso com alta concentração de F^- , uma fração desses grupos oxigenados superficiais se convertam em espécies isolantes de CF_x . Essa cobertura seria insignificante se comparada aos eletrodos de grafite usados na geração de F_2 e, portanto, não detectável pelos estudos voltamétricos. Sendo o eletrodo de *DDB* um material já bastante hidrofóbico, a presença de grupos CF_x (e sua habilidade em aumentar fortemente a hidrofobicidade do eletrodo) seria deletéria à atividade do filme de *DDB*. Isso porque a aderência de bolhas de O_2 aumentaria demasiadamente e o filme de gás constitui uma barreira restritiva à transferência eletrônica [124].

Naturalmente, a prudência recomenda analisar a superfície de *DDB* por técnicas como Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X (XPS) para se entender melhor os fenômenos observados neste estudo. Entretanto, os estudos de fluoretação de eletrodos de grafite

efetuados por Bessarabov [125] indicam claramente o aumento da hidrofobicidade causado pela formação de grupos $(CF)_x$ e $(C_2F)_x$. Além disso, uma evidência experimental do envolvimento de F^- em altas concentrações é o fato de que, nestas condições experimentais, o eletrodo de *DDB* foi destruído.

IV.2.5.1.4 – Análise dos coeficientes de Tafel e de transferência eletrônica em função da concentração de NaF

Os coeficientes de Tafel, b , em função da concentração de F^- e da temperatura, são mostrados na figura 46.

Figura 46: Variação do coeficiente de Tafel em baixos (b_1) e altos sobrepotenciais (b_2) com a temperatura e a $[NaF]$ no eletrólito; $ES = H_2SO_4$ $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Os valores de b para a *RDO* se localizam entre 150 e 400 mV, concordantes com a literatura [67,68,95] para eletrodos de *DDB*. A exemplo do estudo em H_2SO_4 $0,1$ e $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ [25], o coeficiente de Tafel em *ES* independe da temperatura e do potencial, com $b \cong 300 \text{ mV}$. Nota-se ainda que, na presença de NaF, os coeficientes de Tafel na região dos baixos sobrepotenciais são maiores que os na região dos altos sobrepotenciais. O complexo

comportamento da fig. 46 é o resultado da influência da competição entre os diversos processos de adsorção, complicados pelo bloqueio temporário da superfície eletródica por bolhas de gás.

Em baixas sobrevoltagens, há uma tendência, em todas as temperaturas investigadas, da diminuição da velocidade da *RDO* com o aumento da concentração de NaF no eletrólito. Uma exceção a este comportamento é $[\text{NaF}] = 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ em 20 e 30 °C. Em altas sobrevoltagens, no entanto, há dois efeitos: (i) no intervalo de $0,03 \leq [\text{NaF}] \leq 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$, o coeficiente de Tafel diminui acentuadamente; (ii) ao se aumentar ainda mais a concentração de NaF, b_2 aumenta, retornando ao valor do eletrólito contendo $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaF. Uma exceção a este comportamento é em $T = 0 \text{ °C}$, onde b_2 praticamente independe da $[\text{NaF}]$.

A geração do intermediário $\text{HO}^\bullet$, através da descarga primária da água, é a edv dos processos em *DDB* (mecanismo no tópico IV.2.4.2.1). A baixa energia de adsorção de $\text{HO}^\bullet$ é a principal causa dos elevados coeficientes de Tafel e de sua independência com o sobrepotencial em meio de H_2SO_4 [25]. Como discutido até aqui, altas concentrações de NaF no *ES* aumentam a aderência de bolhas à superfície do *DDB*, mas não há indícios de nenhum processo faradaico envolvendo íons F^- na região de potencial e densidade de corrente cobertas pelas curvas de Tafel ($j < 0,2 \text{ A cm}^{-2}$).

De acordo com a literatura, o ânion F^- pode, em tese, aumentar o rendimento da formação de persulfato [33,109,126] por co-adsorção com os ânions do eletrólito em detrimento da *RDO*. Embora o mecanismo ainda não esteja totalmente esclarecido, especula-se que altas concentrações de $\text{HO}^\bullet$ na *DCE* promova uma reação radicalar do tipo [127,128]:

Mecanismo radicalar para geração de persulfato		
$\text{HSO}_4^- + \text{HO}^\bullet \rightarrow$	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$	(a)
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HO}^\bullet \rightarrow$	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}_3\text{O}^+$	(b)
$2 \text{SO}_4^{\bullet-} \rightarrow$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	(c)

Ainda segundo a literatura, a formação de persulfato em eletrólitos diluídos de H_2SO_4 ($< 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ [109]) é possível, embora seja desprezível em relação à *RDO* em eletrodos de PbO_2 [23,100]. Além disso, embora a quantificação da eficiência de corrente para $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ seja relativamente complexa, sua formação é facilmente verificada através de um pico de redução observado em voltamograma cíclico [99]. A exemplo de outros trabalhos [67,68], não se

verificou tal fenômeno em nossas investigações. A influência de F^- , portanto, deve residir em outro fato.

Sendo a descarga da água a edv, os valores de b indicam, novamente, que os valores de α são menores que 0,5. A figura 47 mostra os valores de α em baixos (α_1) e altos sobrepotenciais (α_2) em função da temperatura e da concentração de NaF. Os valores de α foram calculados a partir da equação (33), usando os valores experimentais de b .

Figura 47: Dependência do coeficiente de transferência eletrônica, em baixos (α_1) e altos sobrepotenciais (α_2), com a temperatura e com a concentração de NaF presente no ES.

Os valores de α para o *ES* puro foram incluídos na figura 47 para comparação. Nesse eletrólito, α independe do sobrepotencial e da temperatura, sendo esse comportamento uma forte evidência da energia de adsorção dos intermediários extremamente baixa nesse meio [23,25].

Dentro do intervalo de temperatura investigado, α_1 praticamente independe de T , com valores ligeiramente diferentes de acordo com a concentração de NaF no *ES*. Na região de baixas densidades de corrente, a [NaF] exerce pouca influência sobre α_1 , sendo que o *ES* contendo $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaF apresenta os menores valores de α_1 . Já em altas densidades de corrente, a variação de α_2 com a temperatura divide-se em dois comportamentos: (i) em meio de NaF $0,03$ e $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$, α_2 decresce com a temperatura, com um mínimo em $T = 20^\circ\text{C}$; (ii) nas concentrações intermediárias de NaF, os valores de α_2 oscilam com o aumento de T , apresentando os maiores valores observados. Em altos sobrepotenciais, os valores de α_2 de todos os eletrólitos contendo NaF são maiores que no *ES*, ou seja, a presença de ânions com alta eletronegatividade na *DCE* reduz a barreira energética da *RDO* [23,129]. O mecanismo de tal influência é o foco desta discussão.

De acordo com a literatura [37,41,43], os baixos valores de α e a variação anômala do coeficiente de Tafel com a temperatura têm origem na influência da adsorção e/ou aderência de bolhas sobre a estrutura da *DCE*. Em eletrodo de *DDB*, as alterações da *DCE* têm causa em: bloqueio superficial por bolhas, estados eletrônicos superficiais (*EES*) e adsorção iônica, nessa ordem [25,68].

A adsorção já foi extensivamente discutida e é pouco provável em eletrodo de *DDB*, que apresenta poucos sítios de adsorção. A presença de *EES* é comprovada em eletrodo altamente dopado, rugoso e em potenciais anódicos [25,103], cujo efeito é aumentar o excesso de carga superficial do eletrodo, facilitando a transferência eletrônica.

Os resultados mostrados na fig. 47, sobretudo em altas sobrevoltagens (α_2), indicam que, ao se aumentar a concentração de NaF, dois fenômenos competem entre si: o enfraquecimento da interação do intermediário $\text{HO}^\bullet$ com o eletrodo e a aderência de bolhas. À medida que a concentração de NaF aumenta, a presença de ânions eletronegativos na *DCE* “competem” com o ânodo pelo intermediário oxigenado, enfraquecendo a energia livre de adsorção e diminuindo a energia de ativação eletroquímica para a *RDO* (ver tópico IV.2.5.1.5). Isso é apoiado pelo maior valor de α_2 e menor valor de b_2 (figuras 47 e 46, respectivamente) para $0,03 < [\text{F}] \leq 0,55 \text{ mol dm}^{-3}$. Por outro lado, simultaneamente a esse fenômeno, à medida que a concentração de NaF aumenta, a formação de grupos CF_x isolantes

com conseqüente aderência mais forte das bolhas de gás retarda a dessorção de $(O_2)_{ads}$, diminuindo a velocidade da *RDO*. No *ES* contendo $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaF, essa inibição é preponderante e α_2 volta a assumir valores menores, muito similares ao eletrólito contendo $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ de NaF.

IV.2.5.1.5 – Energia de ativação para a RDO

A figura 48 apresenta gráficos de Arrhenius para a *RDO* em diferentes sobrepotenciais, representativos de todos os eletrólitos. O gráfico de Arrhenius foi construído com densidades de corrente extraídas das curvas de Tafel (corrigidas para queda ôhmica) e, no caso de $\eta = 0$, da extrapolação da curva para E_{RDO}^0 .

Figura 48: Gráfico de Arrhenius para a *RDO* em eletrodo de *DDB* em *ES* + NaF $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$.

Como demonstrado anteriormente [25], o eletrodo de *DDB* altamente dopado desvia do comportamento de um semicondutor *tipo-p*, para o qual a barreira energética para a transferência eletrônica não é afetada pelo potencial. A fig. 48 indica que isso não ocorre neste eletrodo altamente dopado de *DDB*.

Os valores de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ para todos os eletrólitos e todos os sobrepotenciais investigados são apresentados na figura 49.

Figura 49: Energia de ativação eletroquímica aparente em função da concentração de NaF no *ES* em diferentes sobrepotenciais.

Os valores de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ para o *ES* puro ($[\text{NaF}] = 0,0$) estão incluídos na figura 49. Comparando-se esses valores com os dos eletrólitos contendo NaF, observa-se que em todos os sobrepotenciais, a entalpia de ativação eletroquímica para a *RDO* é menor em meio contendo NaF. Esse é o comportamento oposto ao observado em ânodos de PbO_2 [23] e, nesse material eletródico, a presença de flúor-ânions aumenta a barreira energética de ativação para a *RDO*. Tal efeito em PbO_2 seria consequência do enfraquecimento da ligação dos intermediários oxigenados pela presença de íons F^- na dupla camada, favorecendo a *RFO*.

A fig. 49 mostra que a variação de $\Delta G_{\eta}^{\#}$ em função da concentração de NaF presente no *ES* obedece aos mesmos fenômenos discutidos no estudo cinético da *RDO*. Com o aumento da concentração de NaF até $0,55 \text{ mol dm}^{-3}$, a energia de ativação da *RDO* diminui devido ao enfraquecimento da interação de $\text{HO}^\bullet$ com o eletrodo. Aumentando-se ainda mais a concentração de NaF, o efeito de bolhas passa a preponderar e a inibição da *RDO* aumenta novamente. Observa-se também que o sobrepotencial diminui fortemente a entalpia de ativação eletroquímica para *RDO*.

IV.2.5.1.6 – Influência da concentração de NaF sobre a RFO

A concentração de O_3 foi determinada sob polarização galvanostática ponto-a-ponto, cobrindo um amplo intervalo de densidade de corrente (entre $0,1$ e $1,0 \text{ A cm}^{-2}$), em $T = 0 \text{ °C}$. A figura 50 apresenta Φ_{RFO} para alguns valores da densidade de corrente nominal aplicada, em função de $[NaF]$.

Figura 50: Dependência da eficiência de corrente para *RFO*, Φ_{RFO} , com a composição do eletrólito para diferentes densidades de corrente. *ES*: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 0 \text{ °C}$. Obs.: em $[NaF] = 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$, j máxima de $0,8 \text{ A cm}^{-2}$.

A fig. 50 confirma a influência da concentração de F^- na interface eletrodo/solução, modificando a energia de adsorção do intermediário oxigenado e a área ativa superficial não bloqueada por bolhas. O mecanismo eletródico da *RDO/RFO* proposto e apresentado no tópico IV.2.4.2.1 continua válido, negligenciando a geração de O_2 via recombinação de $HO^\bullet$, formando H_2O_2 [25,31,96], bem como a produção de persulfato, por considerar estes processos pouco prováveis.

Foller e Tobias [33] propuseram em eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ que Φ_{RFO} depende de uma composição ideal do eletrólito, da qual resulta uma energia livre de adsorção ideal para a *RFO*. Acreditamos que nossa extensa discussão sobre a influência da concentração de NaF sobre a *RDO* explica adequadamente os baixos valores de Φ_{RFO} , já que a *RDO* e a *RFO* são reações competitivas. Altas concentrações de NaF e elevados potenciais favorecem a

formação de grupos superficiais de CF_x isolantes e a maior aderência de bolhas de O_2 inibem a *RDO*. O maior tempo de residência de $(\text{O}_2)_{\text{ads}}$ favorece a reação com $\text{O}^\bullet$, formando O_3 . A reação só não é mais eficiente pois a concentração superficial de $\text{O}^\bullet$ é muito pequena, devido à alta concentração de F^- na *DCE*. Uma última evidência experimental, mostrado na figura 51, indica a importância do efeito de CF_x .

Figura 51: Variação do potencial com a densidade de corrente aplicada. $T = 0^\circ\text{C}$. Dados corrigidos para IR_Ω .

A figura 51 reúne curvas de polarização galvanostática ponto-a-ponto corrigidas para queda ôhmica. Em todo o intervalo de corrente aplicada, o potencial medido independe da concentração de NaF no ES, exceto para NaF $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$. Nesse eletrólito, há um aumento significativo do potencial a partir da densidade de corrente de $0,5 \text{ A cm}^{-2}$, como efeito da elevada resistência elétrica na interface eletródica. A partir deste ponto, o potencial medido atinge o valor máximo de 10 V e oscila bastante devido à grande quantidade de bolhas aderidas ao eletrodo de *DDB*, dificultando a leitura do potencial. Ambos os fenômenos corroboram a influência de grupos isolantes superficiais de CF_x e seus efeitos sobre a hidrofobicidade da superfície de *DDB*.

IV.2.5.2 – Flúor-composto: KPF_6

Os estudos voltamétricos dos eletrólitos contendo diferentes concentrações de KPF_6 não revelaram nenhum processo superficial no intervalo de potencial localizado entre a *RDO* e a *RDH*. O espectro das curvas voltamétricas se sobrepõem ao do *CV* em meio de H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} .

IV.2.5.2.1 – Estudo cinético da *RDO*

Os experimentos foram efetuados seguindo a mesma metodologia descrita anteriormente. A influência da queda ôhmica foi corrigida conforme metodologia descrita por Shub e Reznik [29]. Ao contrário dos eletrólitos contendo NaF , a concentração de KPF_6 não afeta a resistência elétrica do sistema, sendo $R_\Omega \cong 3,0 \, \Omega$ em todos os experimentos. Este resultado é razoável, considerando que a mudança na concentração do íon livre PF_6^- é desprezível, visto que KPF_6 é um eletrólito forte, o qual não hidrolisa nas condições experimentais utilizadas [111]. Após correção para IR_Ω , há somente um único coeficiente de Tafel, independente do sobrepotencial.

A figura 52 apresenta os coeficientes de Tafel em função da temperatura para todas as composições eletrolíticas investigadas.

Figura 52: Coeficientes de Tafel em função da temperatura para os diversos eletrólitos investigados. *ES* = H_2SO_4 0,5 mol dm^{-3} .

Os coeficientes de Tafel indicados (ver fig. 52) são fracamente dependentes da concentração de PF_6^- presente no *ES*, apresentando valores entre 270 e 350 mV. Com exceção do meio contendo $0,08 \text{ mol dm}^{-3}$ de PF_6^- , os valores dos coeficientes nos eletrólitos contendo PF_6^- aumentam quase linearmente com a temperatura. A discussão anterior acerca do mecanismo eletródico para a *RDO/RFO* continua válida: a descarga da água é a etapa lenta do processo, com o coeficiente de Tafel igual a $2,303RT/\alpha F$. Considerando-se o coeficiente de Tafel como parâmetro intensivo, seu valor teórico cresce linearmente com a temperatura se o coeficiente de transferência eletrônica for constante. Os valores de α calculados a partir dos coeficientes de Tafel experimentais e das respectivas temperaturas, são independentes da concentração de KPF_6 e da temperatura, como mostra a figura 53.

Figura 53: Dependência do coeficiente de transferência eletrônica, α , com: (A) a temperatura; (B) a composição eletrolítica. *ES* = H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

A figura 53 mostra que α independe do sobrepotencial, da temperatura e da composição eletrolítica investigada. Esse resultado sugere que PF_6^- não se adsorve ao eletrodo, pois não há variação de α com o sobrepotencial nesses eletrólitos, nem variação de α em função da composição eletrolítica. Este comportamento está de acordo com a baixa atividade superficial de ânions como PF_6^- e BF_4^- em eletrodos metálicos [33,111,130]. Esta fraca atividade é decorrente da alta eletronegatividade destes flúor-ânions, ou seja, estes compostos apresentam mínima densidade eletrônica para compartilhar com um ânodo polarizado [33]. Tal comportamento parece ocorrer também em ânodos de *DDB* altamente dopado.

Ao contrário de F^- , aparentemente PF_6^- não afeta significativamente o tempo de residência médio das bolhas, pois tal parâmetro é uma das causas da variação de α . Com base nos valores de α e dos coeficientes de Tafel, não é possível concluir se há efetivamente influência da concentração de PF_6^- sobre a *RDO*. O estudo da energia de ativação tem o intuito de colaborar com esta análise.

IV.2.5.2.2 – Influência da concentração de KPF_6 sobre a energia de ativação para a *RDO*

Em função da discussão mais elaborada sobre a energia de ativação para o eletrólito contendo KPF_6 , rescrevemos a equação (34):

$$j = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\eta}^{\#}}{RT}\right) \quad (34)$$

A relação termodinâmica mostrada abaixo pode ser também deduzida:

$$j = A \exp\left(\frac{-\Delta H_{\eta}^{\#}}{RT} + \frac{\Delta S_{\eta}^{\#}}{R}\right) \quad (48)$$

onde $\Delta H_{\eta}^{\#}$ e $\Delta S_{\eta}^{\#}$ são, respectivamente, entalpia e entropia de ativação eletroquímica aparente. Os termos são ditos aparentes pois o gradiente térmico entre o ânodo e o eletrodo de referência gera uma ddp . Todavia, esta perturbação é desprezível no intervalo de temperatura investigado ($50 \mu\text{V K}^{-1}$ [131]) e não afeta nossas conclusões.

Da equação (48), deduz-se:

$$\ln j = \ln A - \frac{\Delta H_{\eta}^{\#}}{RT} + \frac{\Delta S_{\eta}^{\#}}{R} \quad (49)$$

Como o termo envolvendo $\Delta S_{\eta}^{\#}$ é adimensional, somos livres para incluí-lo ou não na constante A [51]. Os parâmetros acima podem ser determinados por:

$$\left(\frac{\partial \ln j}{\partial T^{-1}} \right)_{\eta} = \frac{-\Delta H_{\eta}^{\#}}{R} \quad (50)$$

mas devem ser determinados em sobrepotencial constante, pois para um processo eletroquímico, $\Delta H_{\eta}^{\#}$ é função do sobrepotencial:

$$\Delta H_{\eta}^{\#} = \Delta H^{\#} - \alpha_H \cdot F \cdot \eta \quad (51)$$

sendo $\Delta H^{\#}$ o componente químico (independente do potencial) da entalpia de ativação eletroquímica aparente. O termo α_H é definido logo a seguir.

Os gráficos de Arrhenius foram construídos com densidades de corrente extraídas das curvas de Tafel (corrigidas para IR_{Ω}) e, em $\eta = 0$ V, da extrapolação das curvas para E°_{RDO} . A figura 54 apresenta a dependência da entalpia de ativação eletroquímica aparente com o sobrepotencial para todos os eletrólitos investigados.

Figura 54: Dependência da entalpia de ativação eletroquímica aparente com o sobrepotencial, para diversos eletrólitos.

A figura 54 mostra que $\Delta H^\#_\eta$ decresce linearmente com o potencial e isso só é possível quando a eq. (51) é obedecida, isto é, quando α_H é constante e independente do potencial [25]. O comportamento mostrado na figura concorda, portanto, com o estudo cinético da *RDO*, quando se demonstrou a independência de α com o sobrepotencial, com a temperatura e com a composição eletrolítica. A inclinação das retas da fig. 54 fornece os valores de α_H , contudo observa-se que a inclinação das retas é função da concentração de PF_6^- no eletrólito. Ora, esse resultado, *a priori*, discorda da figura 53, onde demonstra-se a independência de α com o eletrólito.

Vračar e Conway [132], investigando a evolução de H_2 em várias ligas metálicas, observaram uma dependência anômala de b com a temperatura. De acordo com estes autores, o fator de simetria β (em casos gerais, o coeficiente de transferência α) pode ser decomposto em dois outros termos:

$$\alpha_G = \alpha_H + T\alpha_S \quad (52)$$

onde α_H e $T\alpha_S$ são formalmente o componente “entálpico” e “entrópico” do coeficiente de transferência global α_G . [131].

Aqui reside o âmago da questão: α (obtido do estudo das curvas de Tafel) equivale ao valor global de α_G (eq. 52), enquanto α_H (obtido da figura 54 e da eq. 51) é apenas uma fração de α_G . Estes dois coeficientes normalmente se igualam pois a contribuição do termo entrópico é desprezível, mas não é este o caso dos eletrólitos contendo PF_6^- .

Aplicamos este tratamento ao estudo em eletrodo de *DDB*, baseado na suposição já comprovada [132,133] de que a dependência de α com a temperatura equivale à dependência de $\Delta S^\#_\eta$ (ou o correspondente $\ln[\text{fator de frequência}]$) com o sobrepotencial. Assim, em termos da equação de velocidade eletroquímica, não somente $\Delta H^\#_\eta$ varia linearmente com η (demonstrado na figura 54 e eq. 51), mas também $\Delta S^\#_\eta$ depende aproximadamente de forma linear com η .

$$\ln C = \ln A + \frac{\Delta S^\#_\eta}{R} \quad (53)$$

$$\ln C = \ln A + \frac{\Delta S^\#}{R} + \frac{\alpha_S F \eta}{R} \quad (54)$$

onde $\ln C$ é o logaritmo do fator de frequência, $\ln A$ engloba o logaritmo de todas as constantes universais conhecidas e de T , α_S tem unidade de K^{-1} e $\Delta S^\#$ é a entropia de ativação química (em $\eta = 0 \text{ V}$) [131].

A avaliação de α_H é feita pela inclinação das retas do gráfico de $\Delta H^\#_\eta$ vs. η (fig. 54) para cada composição do eletrólito. O intercepto das retas do gráfico de Arrhenius em $T^{-1} \rightarrow 0$ fornece os valores de $\ln C$ (ver eq. 49 e 53) que contêm, em cada sobrepotencial, a entropia de ativação eletroquímica (equações 53 e 54). Assim, os gráficos de $\ln C$ vs. η também são retas cujas inclinações fornecem os valores de α_S . Na figura 54, a dependência linear de $\Delta H^\#_\eta$ com o sobrepotencial obedece à equação (51), fornecendo os valores de α_H e não o valor global de α . Novamente, o estudo cinético da *RDO* fornece o valor do coeficiente de transferência eletrônica α (equivalente ao global α_G , da eq. 52), enquanto o estudo da energia de ativação fornece o valor de α_H . Esta discrepância reside na magnitude da influência de $\Delta S^\#_\eta$. Na figura 55, são vistos os valores determinados experimentalmente de $\ln C$ vs. η , o que corresponde formalmente à dependência de $\Delta S^\#_\eta$ com o potencial (eq. 54).

Figura 55: Dependência de $\ln C$ com o sobrepotencial para as diversas composições do eletrólito.

Os valores de α_H (extraídos dos gráficos de $\Delta H^\#_\eta$ vs. η), de α_S (extraídos dos gráficos de $\ln C$ vs. η), do valor global de α_G (calculado pela eq. 52) e do valor de α (extraído do estudo cinético da *RDO*) são reunidos na tabela 7.

Tabela 7: Componente “entálpico” (α_H) e “entrópico” ($T\alpha_S$) do coeficiente de transferência eletrônica global α_G (vide eq. 52) e o mesmo obtido do estudo de Tafel (α) para a *RDO* em diversos eletrólitos.

Eletrólito	α_H	α_S / K^{-1}	$T\alpha_S$ (273 K)	α_G (273 K)	α (estudo cinético)
<i>ES</i>	1,00	$-3,05 \cdot 10^{-3}$	-0,83	0,17	0,17
+ KPF_6 0,03M	0,062	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,11	0,17	0,20
+ KPF_6 0,08M	0,23	$-4,7 \cdot 10^{-5}$	-0,013	0,22	0,18
+ KPF_6 0,13M	0,24	$-1,5 \cdot 10^{-4}$	-0,041	0,20	0,20
+ KPF_6 0,18M	0,45	$-9,9 \cdot 10^{-4}$	-0,27	0,18	0,19

O valor de α obtido a partir do estudo cinético, foi incluído na última coluna da tabela 7 para comparação com os valores calculados de α_G . Pode-se verificar que ambos valores são praticamente idênticos. Portanto, esse tratamento matemático está em excelente concordância com os dados experimentais. Neste momento, entende-se por que a dependência de $\Delta H^\#_\eta$ com o sobrepotencial é tão díspar nos diferentes eletrólitos (fig. 54): α_H varia significativamente com o eletrólito. No *ES*, por exemplo, a entalpia de ativação eletroquímica é fortemente afetada pelo potencial ($\alpha_H = 1,00$), enquanto em meio de *ES* + KPF₆ 0,03 mol dm⁻³, esta influência é quase nula ($\alpha_H = 0,062$). Além disso, o componente entrópico de α ($T\alpha_S$) contribui no sentido de diminuir a “eficácia de ativação” do potencial aplicado para a *RDO* em todos os eletrólitos, exceto em meio contendo 0,03 mol dm⁻³ de KPF₆ (o único com $T\alpha_S > 0$). “Eficácia de ativação” do potencial pode ser entendida como a magnitude da influência do potencial sobre a energia livre de ativação da *RDO*.

É um tanto obscura a causa da diferença quantitativa do componente entrópico dos diversos eletrólitos, mas está provavelmente relacionada à diferença na estrutura da *DCE*. Fatores como força iônica, espessura da camada difusa, constante dielétrica, energia de reorganização, entre outros, variam com a concentração de KPF₆. Uma estrutura diversa da *DCE* deve estar associada aos estados diferentes do complexo ativado da *edv* [132]. Em todos os eletrólitos, a mudança do potencial tem um efeito de magnitudes diferentes sobre o estado molecular do complexo ativado em relação ao estado inicial dos reagentes na *DCE*. Isso é evidente pelo componente entrópico do efeito do potencial sobre a energia livre de ativação eletroquímica:

$$\Delta G^\#_\eta = \Delta G^\# - (\alpha_H + T\alpha_S)F\eta = \Delta G^\# - \alpha_G F\eta \quad (55)$$

Quanto menor o termo entrópico, menor a eficácia de ativação do potencial, isto é, menor a influência do potencial sobre a energia livre de ativação eletroquímica. Não obstante, a entalpia de ativação eletroquímica pode ser fortemente afetada pelo potencial se α_H for elevado. Deve-se notar, contudo, que a dependência de $\Delta G^\#_\eta$ com o potencial não varia significativamente com o eletrólito, pois os diferentes valores de α_H são exatamente compensados por valores diferentes de $T\alpha_S$, fornecendo um valor global de α_G aproximadamente igual a 0,19 para todos os eletrólitos.

IV.2.5.2.3 – Influência da concentração de KPF_6 sobre a RFO

A figura 56 apresenta a eficiência de corrente para a RFO em função da densidade de corrente para as diversas composições eletrolíticas.

Figura 56: Dependência da eficiência de corrente para a RFO com a densidade de corrente aplicada. $T = 0^\circ\text{C}$.

A figura 56 mostra que Φ_{RFO} aumenta com a concentração de PF_6^- presente no ES , sendo maior que em meio de ES puro (salvo em meio contendo $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ de PF_6^-). O aumento da densidade de corrente não causa mudanças significativas da eficiência de corrente para a RFO no ES puro e com $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ de PF_6^- . Na presença de maiores concentrações deste flúor-ânion, há inicialmente ($j < 0,4 \text{ A cm}^{-2}$) um aumento considerável de Φ_{RFO} , que se torna menos intenso em maiores densidades de corrente, alcançando valores estacionários de Φ_{RFO} . Este perfil é comumente encontrado em eletrodos inertes [23,33], sendo a causa mais provável a limitação da geração de O_3 pelo desprendimento de bolhas da superfície, isto é, a RDO/RFO passa a ser governada pelo tempo de residência de bolhas [23].

Como visto no item anterior, em altos sobrepotenciais, a $\Delta H^\#_\eta$ para a RDO praticamente não aumenta entre $0,08 \leq [PF_6^-] \leq 0,18 \text{ mol dm}^{-3}$, mas $\Delta H^\#$ (entalpia de ativação química, $\eta = 0 \text{ V}$), sim. Logo, o efeito de PF_6^- provavelmente não reside na etapa eletroquímica da descarga da água, a qual é dependente do potencial. Ao contrário, seu efeito

inibidor da *RDO* deve provir da possível estabilização de intermediários formados durante a *RDO/RFO* [33].

O mecanismo da *RDO/RFO*, etapas (a) – (d) (tópico IV.2.4.2.1), mostra que qualquer fator que aumente a estabilidade dos intermediários $\text{HO}^\bullet$ e $\text{O}^\bullet$, seu encontro com $(\text{O}_2)_{\text{ads}}$ e/ou concentração superficial dos sítios ativos favorece a *RFO*. O ânion PF_6^- , na concentração de $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, diminui Φ_{RFO} se comparado ao meio de *ES*, por enfraquecer ainda mais a já fraca interação existente entre os intermediários e o eletrodo de *DDB*. A *RDO* seria facilitada neste meio, e os menores valores de $\Delta H^\ddagger_\eta$ indicam isso. No estudo cinético, que investiga a etapa mais lenta do processo eletródico, demonstrou-se que PF_6^- não aumenta a energia de ativação para a *RDO* em altos sobrepotenciais (onde também ocorre a *RFO*). Portanto, não é este o motivo do incremento em Φ_{RFO} observado nos meios contendo altas concentrações deste flúor-ânion.

Segundo Foller e Tobias [33], a alta eletronegatividade de PF_6^- permite-lhe atrair a densidade eletrônica de muitas espécies (incluindo vários cátions), estabilizando-os. É possível então que a estabilização de espécies protonadas (H_3O^+ e hidratados, H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , etc) e radicalares, formadas durante as etapas de transferência de 6 elétrons da água para O_3 , aumente a eficiência para a *RFO*. Essas hipóteses sugerem que o favorecimento da *RFO* pela adição de PF_6^- não atue especificamente apenas na etapa mais lenta da *RDO*. Os resultados mostrados na fig. 56 encontram, então, uma possível explicação pela hipótese levantada por Foller e Tobias [33].

O mecanismo da influência de PF_6^- sobre a *RDO* e *RFO* ainda não é unânime e, em eletrodos de *DDB*, requer certamente mais estudos além desta primeira investigação.

IV.3 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Terezo, A. J.; Pereira, E. C.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4351.
- 2 Lassali, T. A.; Boodts, J. F. C.; Bulhões, L. O. S.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4203.
- 3 Roginskaya, Yu. E.; Morozova, O. V.; *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 817.
- 4 Santana, M. H. P.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1925.
- 5 Santana, M. H. P.; Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1885.
- 6 Terezo, A. J.; Pereira, E. C.; *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4507.
- 7 Mraz, R.; Krysa, J.; *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 1262.
- 8 Otagawa, R.; Morimitsu, M.; Matsunaga, M.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1509.

- 9 Krysa, J.; Kule, L.; Mraz, R.; Rousar, I.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 999.
- 10 Nijjer, S.; Thonstad, J.; Haarberg, G. M.; *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 3503.
- 11 Angelinetta, C.; Trasatti, S.; Atanasoska, Lj. D.; Atanasoski, R. T.; *J. Electroanal. Chem* **1986**, 214, 535.
- 12 Angelinetta, C.; Trasatti, S.; Atanasoska, Lj. D.; Minevski, Z. S.; Atanasoski, R. T.; *Mat. Chem. Phys.* **1989**, 22, 231.
- 13 Van Muylder, J.; Pourbaix, M.; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., ed.; NACE International, Texas, 1974, p. 373.
- 14 Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3977.
- 15 Ardizzone, S.; Carugati, A.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 126, 287.
- 16 De Pauli, C. P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 538, 145.
- 17 Comninellis, Ch.; Vercesi, G. P.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 335.
- 18 Da Silva, L. A.; Alves, V. A.; da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1997**, 42, 271.
- 19 Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 225.
- 20 Martelli, G. N.; Ornellas, R.; Faita, G.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1551.
- 21 Furlong, D. N.; Yates, D. E.; Healy, T. W.; *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Trasatti, S. ed; Elsevier, Amsterdam, Part B, 1981, cap. 8.
- 22 Trasatti, S.; *Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis*, in *The Electrochemistry of Novel Materials*; Lipkowski, J.; Ross, P. N., eds; VCH-Publishers Inc., Weinheim, 1994, p. 211.
- 23 Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 699.
- 24 Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 395.
- 25 Santana, M. H. P.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 2017.
- 26 Trasatti, S.; Petrii, O.A.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 327, 353.
- 27 Baydi, M. E.; Tiwari, S. K.; Singh, R. N.; Rehspringer, J. L.; Chartier, P.; Koenig, J. F.; Poillierat, G.; *J. Solid State Chem.* **1995**, 116, 157.
- 28 Kötze, E. R.; Stucki, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 407.
- 29 Shub, D. M.; Reznik, M. F.; *Elektrokhimiya* **1985**, 21, 855.
- 30 de Oliveira-Sousa, A.; da Silva, M. A. S.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; de Lima-Neto, P.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 4467.

- 31 Trasatti, S.; *Transition metal oxides: versatile materials for electrocatalysis*, in *The Electrochemistry of Novel Materials*; Lipkowski, J.; Ross, P. N., eds; VCH-Publishers Inc., Weinheim, 1994, p. 248.
- 32 Smolinski, S.; Zelenay, P.; Sobkowski, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 442, 41.
- 33 Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 506.
- 34 Lodi, G.; Sivieri, E.; De Battisti, A.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1978**, 8, 135.
- 35 Filoche, M.; Sapoval, B.; *Electrochim. Acta* **2000**, 46, 213.
- 36 Böckris, J. O'M.; *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 817.
- 37 Rüetschi, P.; *J. Electrochem. Soc.* **1959**, 106, 819.
- 38 Alves, V. A.; Da Silva, L. A.; Boodts, J. F. C.; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 28, 899.
- 39 Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 137, 3784.
- 40 Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; *Corrosion Science* **2002**, 44, 1655.
- 41 Conway, B.E.; Mackinnon, D. J.; Tilak, B. V.; *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 1203.
- 42 Brenet, J. P.; Traore, K.; *Transfer coefficients in Electrochemical Kinetic*; Academic Press: London, 1971.
- 43 Tsionskii, V. M.; Krishtalik, L. I.; Kriksunov, L. B.; *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 623.
- 44 Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 264.
- 45 Babak, A. A.; Amadelli, R.; De Battisti, A.; Fateev, V. N.; *Electrochim. Acta.* **1994**, 39, 1597.
- 46 Wabner, D.; Grambow, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 195, 95.
- 47 Ho, C. N.; Hwang, B. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 377, 177.
- 48 Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley and Sons: New York, 1980.
- 49 Böckris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1977.
- 50 Dzhavakhidze, P. G.; Kornyshev, A. A.; Krishtalik, L. I.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 329.
- 51 Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley and Sons: New York, 1980, p. 87.
- 52 Tamura, H.; Iwakura, C.; *Int. Hydrogen Energy* **1982**, 7, 857.
- 53 Swain, G. M.; *Adv. Mater.* **1994**, 6, 388.
- 54 Modestov, A. D.; Evstefeeva, Y. E.; Pleskov, Y.; Mazin, V. M.; Varnin, V. P.; Teremetskaya, I. G.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 431, 211.

- 55 Goeting, C. H.; Jones, F.; Foord, J. S.; Eklund, J. C.; Marken, F.; Compton, R. G.; Chalken, P. R.; Johnston, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *442*, 207.
- 56 Swain, G. M.; Ramesham, R.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 345.
- 57 Duo, I.; Fujishima, A.; Comninellis, Ch.; *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 695.
- 58 Ferreira, N. G.; Silva, L. L. G.; Corat, E. J.; Trava-Airoldi, V. J.; *Diamond Rel. Mater.*, **2002**, *11*, 1523.
- 59 Ferreira N. G., E. Abramof, E. J. Corat, N. F. Leite, V. J. Trava-Airoldi, *Diamond Rel. Mater.* **2001**, *10*, 750.
- 60 Cifre, J.; Puigdollers, J.; Polo, M. C.; Esteve, J.; *Diamond Rel. Mater.* **1994**, *3*, 628.
- 61 Fryda, M.; Matthee, T.; CONDIAS GmbH, Germany.
- 62 Tröster, I.; Fryda, M.; Hermann, D.; Schafer, L.; Haenni, W.; Perret, A.; Blaschke, M.; Kraft, A.; Stadelmann, M.; *Diamond Rel. Mater.* **2002**, *11*, 640.
- 63 Gonçalves, J. A. N.; Sandonato, G. M.; *Diamond Rel. Mater.* **2002**, *11*, 1578.
- 64 Yano, T.; Tryk, A. D.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1870.
- 65 Martin, H. B.; Argoitia, A. A.; Landau, U.; Anderson, A. B.; Angus, J. C.; *J Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L133.
- 66 Suffredini, H.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Rocha-Filho, R. C.; Avaca, L. A.; *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4021.
- 67 Beck, F.; Krohn, H.; Kaiser, W.; Fryda, M.; Klages, C. P.; Schafer, L.; *Electrochim. Acta*, **1998**, *44*, 525.
- 68 Katsuki, N.; Takahashi, E.; Toyoda, M.; Kurosu, T.; Iida, M.; Wakita, S.; Nishiki, Y.; Shimamune, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2358.
- 69 Beck, F.; Kaiser, W.; Krohn, H.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4691.
- 70 Swain, G. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 3382.
- 71 Gerischer, H. em “*The CRC Handbook of Solid Electrochemistry*”; Gellins, P. J.; Bouwmeester, H. J. M. Eds; CRC Press Inc.; 1997, cap. 2; p. 131.
- 72 Pleskov, Y.; Sakharova, A.; Krotova, M. D.; Bouilov, L. L.; Sptisyn, B. V.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 19.
- 73 Ferro, S.; De Battisti, A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1641.
- 74 Pleskov, Y.; Evstefeeva, Y. E Krotov,a.; M. D.; Ralchenko, V. G.; Vlasov, I. I.; Loubnin, E. N.; Khomich, A. V.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 909.
- 75 Becker, D.; Juttner, K.; *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 959.
- 76 Vinokur, N.; Miller, B.; Avyigal, A.; Kalish, R.; *J Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, L238.

- 77 Randin, J. P.; Yeager, E.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *36*, 257.
- 78 Randin, J. P.; Yeager, E.; *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1975**, *58*, 313.
- 79 Engstrom, R. C.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2310.
- 80 Lawson, D. R.; Whiteley, L. D.; Martin, C. R.; Szentirmay, M. N.; Song, J. I.; *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2247.
- 81 Notsu, H.; Yagi, I.; Tatsuma, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *492*, 31.
- 82 Yagi, I.; Notsu, H.; Kondo, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *473*, 173.
- 83 Goeting, C. H.; Marken, F.; Gutierrez-Soza, A.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; *New Diamond Frontier Carbon Technol.* **1999**, *9*, 207.
- 84 Notsu, H.; Fukazawa, T.; Tatsuma, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, H1.
- 85 Pleskov, Y.; em: “*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*”, J. O.’ M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager (Eds), Plenum Press, New York, 1980, Vol. 1, Cap. 6.
- 86 Hian, Lau Chi; Grehan, K. J.; Compton, R. G.; Foord, J. S.; Marken, F.; *Diamond Rel. Mater.* **2003**, *12*, 590.
- 87 Silva, L. L. G.; Ferreira, N. G.; Dotto, M. E. R.; Kleinke, M. U.; *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *181*, 327.
- 88 Pleskov, Y.; Evstefeeva, Y. E.; Krotova, M. D.; Ekkin, V. V.; Mazin, V. M.; Mishuk, V. Y.; Varnin, V. P.; Teremetskaya, I. G.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *455*, 139.
- 89 Tryk, D.; Robertson, J.; *Carbon* **1999**, *37*, 759.
- 90 Sopchak, D.; Miller, B.; Avyigal, Y.; Kalish, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *538*, 39.
- 91 Suffredini, H. B.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 16.
- 92 Damjanovic, A.; Dey, A.; Bockris, J. O.’ M.; *Electrochim. Acta* **1966**, *11*, 791.
- 93 Katsuki, N.; Wakita, S.; Nishiki, Y.; Shimamune, T.; Akiba, Y.; Iida, M.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L260.
- 94 Janssen, L. J. J.; M. H. A. Blijlevens, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3959.
- 95 Michaud, P. A.; Panizza, M.; Ouattara, L.; Diaco, T.; Foti, G.; Comninellis, C.; *J. Appl. Electrochemistry* **2003**, *33*, 151.
- 96 Marselli, B.; Garcia-Gomez, J.; Michaud, P. A.; Rodrigo, M. A.; Comninellis, Ch.; *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, D79.

- 97 Iniesta, J.; Michaud, P. A.; Panizza, M.; Cerisola, G.; Aldaz, A.; Comninellis, C.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3573.
- 98 Van Hege, K.; Verhaege, M.; Verstraete, W.; *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 296.
- 99 Serrano, K.; Michaud, P. A.; Comninellis, C.; Savall, A.; *Electrochim. Acta* **2002**, *48*, 431.
- 100 Thanos, J. C. G.; Fritz, H. P.; Wabner, D.; *J. Appl. Electrochem.* **1984**, *14*, 389.
- 101 Ho, J. C. K.; Tremiliosi Filho, G.; Simpraga, R.; Conway, B. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *366*, 147.
- 102 Nicolas, F.; Groult, H.; Devilliers, D.; Chemla, M.; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 911.
- 103 Bockris, J. O.' M.; em: "Modern Electrochemistry", Bockris, J. O.' M.; Reddy, A. K. N.; Eds.; Vol. 2, Plenum Press, New York, 1977, p. 822.
- 104 Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2339.
- 105 Gerischer, H.; *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1677.
- 106 Foller, P.C.; Tobias, W.; *J. Phys Chem.* **1981**, *85*, 3238.
- 107 Foller, P.C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 567.
- 108 Chernik, A.; Drosdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, *33*, 259.
- 109 Amadelli, R.; Armelao, L.; Velichenko, A. B.; Nikolenko, N. V.; Girenko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Danilov, F. I.; *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 713.
- 110 Tanaka, M.; Nishiki, Y.; Nakamatsu, S.; Suga, K.; *Denki Kagaku* **1998**, *66*, 856.
- 111 *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª ed., Vol. 10, John Wiley & Sons, 1980, p. 693, 783, 785.
- 112 Kopytin, A. V.; Gábor-Klatsmányi, P.; Izvekov, V. P.; Pungor, E.; *Analytica Chim. Acta* **1984**, *162*, 133.
- 113 Smit, W.; Hoogland, J. G.; *Electrochim. Acta* **1971**, *16*, 981.
- 114 Smit, W.; Hoogland, J. G.; *Electrochim. Acta* **1971**, *16*, 821.
- 115 Fukuda, K.; Iwakura, C.; Tamura, H.; *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 613.
- 116 Fukuda, K.; Iwakura, C.; Tamura, H.; *Electrochim. Acta* **1979**, *23*, 363.
- 117 Watanabe, N.; Inoue, M.; Yoshizawa, S.; *J. Electrochem. Soc. Japan* **1961**, *31*, 168.
- 118 Brown, O. R.; Wilmott, M. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *206*, 313.
- 119 Brown, O. R.; Ikeda, B. M.; Wilmott, M. J.; *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1163.
- 120 Butler, J. N. em *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1964.
- 121 Atkins, P. W. em *Físico-Química*, 6ª ed.; LTC Ed.; Rio de Janeiro, 1999, Vol. 3, p. 14.
- 122 Groult, H.; *J. Fluorine Chem.* **2003**, *119*, 173.

- 123 Nakajima, T.; Touma, M.; *J. Fluorine Chem.* **1992**, 57, 83.
- 124 Bai, L.; Conway, B. E.; *J. Appl. Electrochem.* **1990**, 20, 925.
- 125 Bessarabov, D. G. em “*Electrochemical Generation of High Concentration Ozone in Compact Membrane Systems- Final Report to the Water Resource Commission of South Africa*”, DINAX Technologies, CC, PO Box 3419, Matieland 7602, p. 101.
- 126 Amadelli, R.; Maldotti, A.; Molinari, A.; Danilov, F. I.; Velichenko, A. B.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 534, 1.
- 127 Caro, H.; *Z. Angew. Chem.*, **1898**, 845
- 128 Kolthoff, I. M.; Miller, I. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 3055.
- 129 Stout, H. P.; *Trans. Faraday, Soc.* **1945**, 41, 64.
- 130 Hamelin, A.; Stoicoviciu, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 234, 93.
- 131 Kirowa-Esiner, E.; Schwarz, M.; Rosenblum, M.; Gileadi, E.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 381, 29.
- 132 Vracar, Lj.; Conway, B. E.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1990**, 15, 701.
- 133 Conway, B. E.; em “*Modern Aspects of Electrochemistry*”, Bockris, J. O’. M.; Conway, B. E.; White, R.; Eds, Plenum Press, New York, Vol. 16, 1986, Cap. 2.

V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

(a) Sistema $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Os resultados da investigação preliminar [*Electrochim. Acta*, **49**(2004)1925] revelam que a produção de ozônio via eletroquímica é possível em eletrodos distintos do PbO_2 – o material normalmente empregado. Os resultados mostram que a composição dos eletrodos de $\text{IrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ influencia no rendimento da *RFO*, sendo a composição nominal 45% mol IrO_2 + 55% mol Nb_2O_5 a que apresentou os melhores resultados. Demonstrou-se que a porosidade/rugosidade, condutividade e atividade eletrocatalítica global para a *RDO* também são dependentes da composição.

Os diferentes métodos de preparo dos eletrodos e do tratamento do suporte metálico exercem forte influência nas propriedades físicas e químicas do eletrodo. A estabilidade, o tempo de vida útil, a eficiência de corrente para a *RFO* são função dos parâmetros usados no preparo do eletrodo. Destacam-se, dentre os parâmetros investigados, a importância do choque térmico – o que resulta em elevada rugosidade/porosidade do filme – e o solvente empregado. O uso de isopropanol como solvente da mistura precursora favorece uma calcinação mais homogênea e completa, contrabalançando os efeitos do choque térmico. O controle do aquecimento/resfriamento da mistura precursora resulta em camadas ativas bem mais compactas.

O estudo da *RDO/RFO* em diferentes eletrólitos e diferentes temperaturas permitiu a proposição de um mecanismo cinético para essas reações, que considera a composição eletrolítica e a participação dos sítios ativos superficiais. A investigação cinética, associada ao estudo da energia de ativação eletroquímica em diferentes eletrólitos, propiciou uma melhor compreensão do comportamento eletródico do sistema. A introdução de PF_6^- no eletrólito de suporte aumenta significativamente a eficiência de corrente da *RFO* devido à inibição da *RDO* em elevados sobrepotenciais.

Os estudos fundamentais demonstraram que os eletrodos do tipo $\text{Ti/IrO}_2\text{+Nb}_2\text{O}_5$ não são bons catalisadores para a *RFO*, fato este caracterizado pelos reduzidos valores da eficiência de corrente quando comparados a $\beta\text{-PbO}_2$. Além disso, constatou-se que estes eletrodos não se comportam como ânodos dimensionalmente estáveis para o caso particular da *RFO*. Desta forma, embora mais investigações possam ser feitas no sentido de aumentar a estabilidade destes materiais, não se vislumbra sua aplicação tecnológica na *PEO*.

(b) Sistema diamante dopado com boro

Estudos do eletrodo de *DDB* altamente dopado mostram que este material apresenta ampla janela de potencial e boa condutividade elétrica. A caracterização físico-química *ex situ* e *in situ* do filme de *DDB* altamente dopado indica que o filme por nós investigado apresenta boa qualidade, com morfologia bastante rugosa e passível de oxidação/redução parcial da superfície.

A estrutura superficial do filme é caracterizada por uma “cadeia de colinas”, o que resulta numa rugosidade e num fator de morfologia significativamente elevados. Esta estrutura é devido à alta dopagem do filme por boro e da elevada rugosidade do suporte de Nb. A investigação eletroquímica indica ainda que o eletrodo de *DDB* altamente dopado apresenta comportamento próximo ao de um metal, principalmente em potenciais mais anódicos que o potencial de banda plana, isto é, nestas condições, desvia-se do comportamento ideal dum semicondutor *tipo-p*.

Concordante com a literatura, este material eletródico apresenta resistência desprezível, comportando-se como um metal devido à alta densidade de estados eletrônicos superficiais e à alta concentração de vacâncias. Foi proposto um mecanismo para a *RDO* levando em consideração a geração do intermediário $\text{HO}^\bullet$. No eletrólito de suporte, independente do sobrepotencial e da temperatura, o coeficiente de Tafel é superior ao valor teórico de 120 mV para a descarga primária da água. Isto significa que o coeficiente de transferência eletrônica, α , assume valores menores que 0,5, explicando os altos sobrepotenciais, as baixas densidades de corrente de troca e a alta energia livre de ativação eletroquímica para a *RDO*.

O coeficiente de Tafel para *RDO* em altos sobrepotenciais diminui em eletrólito contendo fluoro-ânion (salvo PF_6^-), mesmo comportamento observado na eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} . Demonstrou-se que Φ_{RFO} é menor quanto mais eletronegativo o fluoro-ânion presente no eletrólito. Isto é relacionado à habilidade destes ânions em diminuir a energia de adsorção dos intermediários oxigenados à superfície do *DDB*, inibindo a *RFO*.

O estudo da *RDO/RFO* em eletrólito de H_2SO_4 com e sem NaF e KPF_6 mostrou que a presença de concentrações crescentes de NaF aumenta a resistividade do eletrólito e a hidrofobicidade do eletrodo. Este último efeito é provavelmente causado pela formação de grupos isolantes de CF_x superficiais que alteram dramaticamente a hidrofobicidade do eletrodo. Tais alterações causam o desvio de α do valor teórico de 0,5, resultando em elevados coeficientes de Tafel e altas energias livres de ativação eletroquímica para a *RDO*.

Em geral, Φ_{RFO} é muito baixo nesses eletrólitos e é função do efeito do íon F^- nas propriedades superficiais do eletrodo.

Os eletrólitos contendo PF_6^- também apresentam altos valores do coeficiente de Tafel. No entanto, o coeficiente de transferência eletrônica aparente independe da temperatura, do eletrólito e do sobrepotencial. Como os valores da entalpia de ativação eletroquímica aparente variam significativamente com a concentração de PF_6^- , demonstrou-se a forte influência da entropia de ativação sobre a energia livre de ativação para a RDO. O rendimento da *RFO* aumenta com a concentração de PF_6^- e esse comportamento é explicado com base na alta capacidade desses ânions em estabilizar os intermediários da *RFO*.

A recente disponibilidade comercial de eletrodos de *DDB* com elevadíssima dopagem ($\text{B/C} \geq 20.000$ ppm) é um campo promissor na *PEO*, bem como em várias aplicações eletroanalíticas e de interesse tecnológico. Este material alia as propriedades únicas do *DDB* com a atividade eletroquímica e resistividade melhoradas. No aspecto fundamental, há um grande campo de pesquisa nas propriedades superficiais do eletrodo de *DDB* em diversos eletrólitos, já que é um material relativamente novo e, portanto, carente de compreensão de suas propriedades e de suas potenciais aplicações.