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

“Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos
fundamentais e aplicados”.

Leonardo Moraes da Silva

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

2004

ÍNDICE

<u>CAPÍTULO I - Revisão bibliográfica</u>	1
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Ozônio	3
I.2. A produção de ozônio à partir da passagem de descarga elétrica e de radiação ultra violeta em fase gasosa contendo oxigênio	4
<i>I.2.1. A produção de ozônio pelo processo corona</i>	4
<i>I.2.2. A produção de ozônio pelo processo fotoquímico</i>	7
I.3. A produção de ozônio à partir da eletrólise de soluções aquosas	9
<i>I.3.1. Fundamentos da produção eletroquímica de ozônio</i>	10
I.4. Avanços alcançados na produção eletroquímica de ozônio nas últimas décadas	13
I.5. O desenvolvimento de ozonizadores baseados na tecnologia eletroquímica	15
I.6. Aplicações do ozônio no tratamento de efluentes	20
<i>I.6.1. A cinética de decomposição de compostos orgânicos na presença do ozônio</i>	21
<i>I.6.2. A química do ozônio em fase aquosa e os processos oxidativos avançados (POAs)</i>	22
I.7. Materiais eletródicos de interesse para a produção eletroquímica de ozônio	24
<i>I.7.1. O eletrodo de PbO₂</i>	24
<i>I.7.2. Os eletrodos do tipo DSA[®]</i>	26
I.8. Referências bibliográficas	27
 <u>CAPÍTULO II - Objetivos</u>	 33
 <u>CAPÍTULO III - Estudos fundamentais da RFO</u>	 34
III.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	34
<i>III.1.1. Equipamentos e materiais utilizados nos estudos eletroquímicos</i>	34
<i>III.1.2. Equipamento utilizado na medida do fluxo volumétrico dos gases</i>	36
<i>III.1.3. Equipamentos utilizados na determinação da concentração do ozônio na fase gasosa</i>	37
III.1.4. Referências bibliográficas	37

III.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA

III.2.1. <i>Obtenção da expressão para o cálculo da eficiência da corrente para a RFO, Φ_{RFO}</i>	38
III.2.1.1. Referências bibliográficas	39
III.2.2. Proposta de uma metodologia para a caracterização <i>in situ</i> de eletrodos rugosos empregando-se a técnica de voltametria cíclica	40
III.2.2.1. Parte experimental	41
III.2.2.1.1. <i>Preparação dos eletrodos</i>	41
III.2.2.1.2. <i>Metodologia experimental</i>	42
III.2.2.1.3. <i>Soluções</i>	42
III.2.2.2. Resultados e discussão	42
III.2.2.2.1. <i>Influência da velocidade de varredura do potencial sobre o perfil voltamétrico capacitivo</i>	42
III.2.2.2.2. <i>Determinação das capacidades diferencial “interna” e “externa” da interface eletrodo/solução</i>	47
III.2.2.2.3. <i>O fator de morfologia, ϕ</i>	51
III.2.2.2.4. <i>Aplicação da metodologia proposta na caracterização superficial in situ de eletrodos constituídos de óxidos condutores</i>	51
III.2.2.2.5. <i>Influência das condições de preparo do $\beta\text{-PbO}_2$ sobre os parâmetros superficiais</i>	52
III.2.2.2.6. <i>Influência do pré-tratamento do suporte de titânio sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de Ti/RuO_2</i>	53
III.2.2.2.7. <i>Influência da natureza química e do pH do eletrólito sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de Ti/RuO_2</i>	53
III.2.2.2.8. <i>Investigação do comportamento eletroquímico do eletrodo de $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$</i>	55
III.2.2.3. Conclusões	56
III.2.2.4. Referências bibliográficas	56

III.3. ESTUDOS FUNDAMENTAIS DA RFO ENVOLVENDO O SISTEMA $\beta\text{-PbO}_2$

III.3.1. Parte experimental	58
III.3.1.1. <i>Preparação dos eletrodos de trabalho</i>	58

III.3.1.2. Caracterização <i>ex situ</i> estrutural e superficial dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ pelas técnicas de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura	59
III.3.1.3. Soluções	60
III.3.1.4. Caracterização <i>in situ</i> dos eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$	60
III.3.1.5. Registro das curvas de polarização potenciostáticas em condição quase-estacionária e galvanostáticas por polarização ponto-a-ponto	61
III.3.1.6. Determinação da eficiência de corrente para a RFO	61
III.3.1.7. Registro das curvas cronopotenciométricas em elevada densidade de corrente	62
III.3.2. Resultados e discussão	62
III.3.2.1. Caracterização <i>ex situ</i> superficial e estrutural dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ através do uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração de raios-X (DRX)	62
III.3.2.2. Caracterização <i>in situ</i> dos eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$	66
III.3.2.2.1. O potencial em circuito aberto, E_{ca}	66
III.3.2.2.2. Determinação da capacitância interfacial e o cálculo do fator de morfologia	66
III.3.2.3. Estudo cinético	71
III.3.2.3.1. Fundamentos da cinética eletrodica elementar	71
III.3.2.3.2. A cinética eletrodica dos processos da RDO/RFO sobre o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$	73
III.3.2.3.3. Análise das curvas de polarização obtidas sob condição quase-estacionária	74
III.3.2.3.4. Proposta de um mecanismo eletrodico representativo da ocorrência simultânea dos processos da RDO/RFO sobre eletrodos inertes	80
III.3.2.3.5. Análise teórica da eficiência de corrente para o processo da RFO sobre eletrodos inertes de acordo com o mecanismo eletrodico proposto por Da silva et al.	83
III.3.2.3.6. Obtenção da equação para a velocidade do processo eletrodico responsável pela RDO/RFO	86
III.3.2.3.7. Análise da influência da temperatura e da natureza do eletrólito sobre o coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap}	87

III.3.2.4. <i>Influência da natureza do eletrólito sobre a eficiência de corrente para a RFO</i>	92
III.3.2.5. <i>Influência da temperatura sobre o potencial do eletrodo e a eficiência de corrente para a RFO</i>	94
III.3.2.6. <i>Análise da influência da morfologia do eletrodo e da natureza do eletrólito de suporte sobre a eficiência de corrente para o processo da RFO</i>	96
III.3.2.7. <i>Análise do comportamento das curvas de polarização obtida por polarização galvanostática ponto a ponto</i>	99
III.3.2.8. <i>Análise da influência da natureza do eletrólito de suporte sobre a energia de ativação para os processos da RDO e RFO</i>	101
III.3.2.9. <i>Análise das curvas cronopotenciométricas obtidas em elevada densidade de corrente em função da natureza do eletrólito de suporte</i>	104
III.3.2.10. <i>Influência da natureza do eletrólito sobre a potência específica aparente para o processo da RFO</i>	106
III.3.2.11. <i>Caracterização in situ dos eletrodos após os estudos da RDO e RFO</i>	107
III.3.3. <i>Conclusões parciais</i>	108
III.3.4. <i>Referências bibliográficas</i>	109
III.4. ESTUDOS FUNDAMENTAIS DA RFO ENVOLVENDO ELETRODOS DO TIPO DSA[®] CONSTITUÍDOS DE Ti/(IrO₂+Ta₂O₅)	113
III.4.1. Parte experimental	113
III.4.1.1. <i>Preparação dos eletrodos de composição nominal Ti/IrO₂(x)+Ta₂O₅(1-x), com $0,40 \leq x \leq 0,55$</i>	113
III.4.1.2. <i>Caracterização ex situ superficial e estrutural dos filmes de Ti/IrO₂+Ta₂O₅ pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X</i>	115
III.4.1.3. <i>Soluções</i>	116
III.4.1.4. <i>Caracterização in situ dos eletrodos de Ti/IrO₂+Ta₂O₅</i>	116
III.4.1.5. <i>Registro das curvas de polarização potencioestáticas em condição quase-estacionária</i>	117
III.4.1.6. <i>Determinação da eficiência de corrente para a RFO</i>	117
III.4.2. Resultados e discussão	118
III.4.2.1. <i>Caracterização ex situ superficial e estrutural dos filmes de Ti/IrO₂+Ta₂O₅ pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X</i>	118
III.4.2.2. <i>Caracterização in situ dos eletrodos de Ti/IrO₂+Ta₂O₅</i>	121

III.4.2.2.1. <i>O potencial em circuito aberto, E_{cas} e o comportamento voltamétrico dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$</i>	121
III.4.2.2.2. <i>Determinação da capacitância interfacial e o cálculo do fator de morfologia</i>	122
III.4.2.3. <i>Estudo cinético</i>	127
III.4.2.3.1. <i>Análise das curvas de polarização obtidas sob condição quase-estacionária</i>	127
III.4.2.3.2. <i>Proposta de um mecanismo eletródico representativo da ocorrência simultânea dos processos da RDO/RFO sobre eletrodos ativos</i>	132
III.4.2.3.3. <i>Obtenção da equação para a velocidade do processo eletródico responsável pela RDO/RFO</i>	134
III.4.2.3.4. <i>Análise da influência da temperatura e da natureza do eletrólito sobre o coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap}</i>	135
III.4.2.3.5. <i>Análise da energia de ativação eletroquímica para o processo da RDO</i>	139
III.4.2.3.6. <i>Análise da atividade eletrocatalítica aparente para o processo da RDO</i>	142
III.4.2.3.7. <i>Análise da eficiência de corrente para o processo da RFO, Φ_{RFO}</i>	144
III.4.2.3.8. <i>Caracterização in situ dos eletrodos após os estudos da RDO e RFO</i>	146
III.4.3. <i>Conclusões parciais</i>	147
III.4.4. <i>Referências bibliográficas</i>	148
<u>CAPÍTULO IV - Desenvolvimento de um reator eletroquímico gerador de ozônio</u>	151
IV.1. PARTE EXPERIMENTAL	151
IV.1.1. <i>Desenvolvimento do reator gerador de ozônio protótipo #1</i>	151
IV.1.2. <i>Dimensionamento dos suportes de titânio planares perfurados empregados no ânodo e no cátodo</i>	151
IV.1.3. <i>Preparação do eletrodo de $\text{Ti}/\text{Pt}/\beta\text{-PbO}_2$</i>	152
IV.1.4. <i>Preparação do eletrodo de Ti/Pt</i>	153
IV.1.5. <i>Equipamentos empregados no protótipo #1</i>	155
IV.1.5.1. <i>Fonte de corrente contínua</i>	155
IV.1.5.2. <i>Fluxômetro</i>	156

IV.1.5.3. <i>Bomba peristáltica</i>	156
IV.1.5.4. <i>Sistema de refrigeração</i>	157
IV.1.6. <i>Metodologia empregada na determinação da concentração do ozônio na fase gasosa</i>	159
IV.1.7. <i>Metodologia empregada na caracterização eletroquímica do protótipo #1</i>	160
IV.2. Resultados e discussão	163
IV.2.1. Caracterização eletroquímica do reator sem o controle da temperatura	163
IV.2.1.1. <i>Investigação da influência do fluxo volumétrico do eletrólito sobre a troca de calor do frasco reservatório com o meio ambiente</i>	163
IV.2.1.2. <i>Investigação da influência da corrente sobre o desempenho do reator para a RFO em condição de temperatura controlada</i>	164
IV.2.1.3. <i>Investigação da influência da adição do flúor-composto KPF_6 sobre o desempenho do reator para a RFO em condição de temperatura controlada</i>	170
IV.3. Conclusões parciais	173
IV.4. Referências bibliográficas	174

<u>CAPÍTULO V - Conclusões finais e perspectivas</u>	175
--	-----

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

“Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados”.

Leonardo Morais da Silva
Orientado

Professor Julien Françoise Coleta Boodts
Orientador

“Dedico esta Tese à meus pais Francisco Fernandes da Silva e Noêmia Morais da Silva, e a meus irmãos Cláudio Morais da Silva e Eduardo Morais da Silva”.

Meus agradecimentos

Ao Professor Julien Françoise Coleta Boodts pela orientação, companheirismo, e pela experiência de vida trocada durante este período que tanto contribuiu para a minha formação científica e pessoal.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio de Faria pelas diversas formas de apoio dadas para que esta Tese tornasse uma realidade.

Aos amigos do nosso grupo de pesquisa Mário Henrique Pális Santana e Débora Vilela Franco pelo companheirismo sempre presente, e pelo apoio científico e humano dado no decorrer deste projeto.

Aos professores do DEQUI da FFCLRP/USP: Paulo Olivi, Glaico, José Fernando, Herenilton e Adalgisa.

Aos professores do IQ/UFU: Otávio, Yaico e Sebastião.

Aos amigos e companheiros de luta da UFU: Karla, Renato, Lucas, João, Delaine, Wagner e Daniel, e da USP: Juliane, Fernando, Magali, Tânia, Demetrius, Luciene, Fabiana, Josimar, Hélder, André, Roberta, Juvenal, Luiza e Dane.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

LEGENDA DAS FIGURAS

CAPÍTULO I - Revisão bibliográfica

Figura 1. Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio.

Figura 2. Esquema de um sistema ozonizador onde o carbono vítreo é empregado como ânodo e o HBF_4 concentrado é o eletrólito base. Figura extraída da ref. [92].

Figura 3. Reator eletroquímico usado na produção de ozônio baseado na combinação eletrodo/EPS ($\beta\text{-PbO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$). Figura extraída da ref. [16].

Figura 4. Gerador de ozônio modelo 124 desenvolvido pela LYNNTech, Inc.

Figura 5. Perfis das celas unitárias das estruturas do $\alpha\text{-PbO}_2$ (Fig.5A) e do $\beta\text{-PbO}_2$ (Fig.5B). Figura extraída da ref. [115].

CAPÍTULO II - Objetivos

CAPÍTULO III - Estudos fundamentais da RFO

III.1. Equipamentos utilizados

Figura 1. Cella de três compartimentos empregada nos estudos eletroquímicos fundamentais.

Figura 2. Configuração final dos eletrodos empregados nos estudos fundamentais.

Figura 3. Dependência do fluxo volumétrico dos gases, V , com a escala arbitrária do fluxômetro, h .

Figura 4. Conjunto experimental utilizado nos estudos fundamentais da RFO.

III.2.2. Proposta de uma metodologia para a caracterização *in situ* de eletrodos rugosos empregando-se a técnica de voltametria cíclica

Figura 1. Voltamogramas cíclicos: (A) Ti/RuO_2 em H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$; (B) $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ em NaOH $1,0\text{mol dm}^{-3}$; (C) $\text{I-Ti}/\text{Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ em H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$. $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 2. Voltamogramas cíclicos registrados em função da velocidade de varredura do potencial: (A) baixo domínio de ν ; (B) alto domínio de ν . Eletrodo: $\text{I-Ti}/\text{Pt}/\beta\text{-PbO}_2$. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 3. Dependência da corrente voltamétrica, j , com a velocidade de varredura do potencial do eletrodo, ν . (A) $\text{II-Ti}/\text{RuO}_2$ em H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$. j foi medido em E/V (vs. ERH): (1) 0,85; (2) 0,96. Inset: comportamento linear de j vs. ν no domínio dos baixos ν . (B) $\text{I-Ti}/\text{Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ em H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$; (C) $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ em NaOH $1,0\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 4. Dependência do fator de morfologia, φ , com a razão r_i/z . Eletrodo: I-Ti/RuO₂.

III.3. Estudos fundamentais da *RFO* envolvendo o sistema β -PbO₂

Figura 1. Micrografias obtidas para os filmes de β -PbO₂ preparados por eletrodeposição. (A) I- β -PbO₂; (B) II- β -PbO₂; (C) III- β -PbO₂.

Figura 2. Difrátogramas de raios-X. (A) I- β -PbO₂; (B) II- β -PbO₂; (C) III- β -PbO₂.

Figura 3. Voltamograma cíclico do β -PbO₂ em H₂SO₄ 3,0mol dm⁻³. $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$. As flechas indicam os potenciais padrão (E^0) e o potencial experimental onde ocorre o início da *RDO*. Eletrodo-I.

Figura 4. Curvas voltamétricas pseudo-capacitivas em função da velocidade de varredura, ν . (A) baixos domínios de ν ; (B) elevados domínios de ν . Eletrodo-I.

Figura 5. Dependência da corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, j , com a velocidade de varredura do potencial, ν . $E = 1,82\text{V(vs. ERH)}$. Eletrólito: H₂SO₄ 3,0mol dm⁻³. Eletrodo-I.

Figura 6. Curvas de Tafel corrigidas para IR_{Ω} . Eletrólito: (A) ESB; (B) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (C) ESB + KPF₆ 0,03 mol dm⁻³. $T = 10^\circ\text{C}$. Eletrodo-III.

Figura 7. Dependência do coeficiente de Tafel com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) baixos domínios do sobrepotencial; (B) elevados domínios do sobrepotencial. (■) ESB; (▲) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³. Eletrodo: I- β -PbO₂.

Figura 8. Dependência do coeficiente de Tafel com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) baixos domínios do sobrepotencial; (B) elevados domínios do sobrepotencial. (■) ESB; (▲) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³. Eletrodo: II- β -PbO₂.

Figura 9. Dependência do coeficiente de Tafel com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) baixos domínios do sobrepotencial; (B) elevados domínios do sobrepotencial. (■) ESB; (▲) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³. Eletrodo: III- β -PbO₂.

Figura 10. Eficiência de corrente teórica para o processo da *RFO* em função das coberturas superficiais θ e β .

Figura 11. Eficiência de corrente teórica para o processo da *RDO* em função das coberturas superficiais θ e β .

Figura 12. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) domínios dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. (■) ESB; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-I.

Figura 13. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) domínios dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. (■) ESB; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-II.

Figura 14. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) domínios dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. (■) ESB; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-III.

Figura 15. Influência da natureza do eletrólito sobre a eficiência de corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} , em função da densidade de corrente, j : Eletrólito: (■) ESB; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. $T = 0^\circ\text{C}$. Eletrodo-III.

Figura 16. Dependência do potencial do eletrodo, E , corrigido para IR_Ω , com a densidade de corrente, j , em diferentes temperaturas. Eletrólito: ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-III.

Figura 17. Influência da temperatura sobre a eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} . Eletrólito: ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-III.

Figura 18. Influência da densidade de corrente, j , e da morfologia do eletrodo (C_T e ϕ) sobre a eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , em diferentes eletrólitos. Eletrodo: (A) I- β -PbO₂; (B) II- β -PbO₂; (C) III- β -PbO₂. Eletrólito: (■) ESB; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 19. Dependência do perfil das curvas de polarização galvanostática, j vs. E , com a natureza do eletrólito e a morfologia do eletrodo. Eletrodo: (A) I- β -PbO₂; (B) II- β -PbO₂; (C) III- β -PbO₂. Eletrólito: (■) ESB; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 20. Gráficos de Arrhenius em função do sobrepotencial. (A) processo da *RDO*; (B) processo da *RFO*. Eletrólito: ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo: III- β -PbO₂.

Figura 21. Curvas cronopotenciométricas, E vs. t , corrigidas para IR_Ω , registradas em uma densidade de corrente de 0,95A cm⁻² à 0°C. Eletrodo-I.

III.4. Estudos fundamentais da *RFO* envolvendo eletrodos do tipo DSA[®] constituídos de Ti/(IrO₂+Ta₂O₅)

Figura 1. Micrografias obtidas para os filmes de Ti/IrO₂+Ta₂O₅ preparados a 550°C (2h) empregando-se uma velocidade de resfriamento de 2°C min⁻¹. [IrO₂]_N: (A) 40%mol; (B) 55%mol.

Figura 2. Difratomogramas obtidos sob condições de ângulo rasante para os filmes de Ti/IrO₂+Ta₂O₅. [IrO₂]_N: (A) 45%mol; (B) 55%mol.

Figura 3. Dependência do potencial em circuito aberto, E_{ca} , com a concentração nominal de IrO_2 , $[\text{IrO}_2]_N$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 4. Curvas voltamétricas, CVs, em função da $[\text{IrO}_2]_N$. $[\text{IrO}_2]_N$: (A) 50%mol; (B) 45%mol; (C) 40%mol. $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 5. Dependência da carga voltamétrica anódica, q_a^* , com a $[\text{IrO}_2]_N$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 6. Dependência da corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, j , com a velocidade de varredura do potencial, ν . $E = 1,29\text{V}$ (vs. ERH). Eletrólito: H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$. Eletrodo: $[\text{IrO}_2]_N = 55\%\text{mol}$.

Figura 7. Curvas de Tafel antes (o) e após (●) correção para IR_Ω . $[\text{IrO}_2]_N$: (A) 45%mol ($T = 30^\circ\text{C}$); (B) 55%mol ($T = 10^\circ\text{C}$). Eletrólito: ESB.

Figura 8. Dependência do coeficiente de Tafel, b , com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura, T . (A) domínio dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. Eletrólito: ESB.

Figura 9. Dependência do coeficiente de Tafel, b , com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura, T . (A) domínio dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. Eletrólito: ESB + KPF_6 $0,03\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 10. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente calculado nos baixos, $\alpha_{1,ap}$, e elevados, $\alpha_{1,ap}$, domínios dos sobrepotencial, com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura. Eletrólito: ESB.

Figura 11. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente calculado nos baixos, $\alpha_{1,ap}$, e elevados, $\alpha_{1,ap}$, domínios dos sobrepotencial, com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura. Eletrólito: ESB + KPF_6 $0,03\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 12. Gráficos de Arrhenius para a RDO em função do potencial anódico, E . Eletrólito: ESB. $[\text{IrO}_2]_N = 40\%\text{mol}$.

Figura 13. Dependência da energia de ativação eletroquímica para a RDO , $E_a^r(RDO)$, com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a natureza do eletrólito.

Figura 14. Dependência do potencial anódico, E , com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a natureza do eletrólito. (A) $j = 1\text{mA cm}^{-2}$; (B) $j = 200\text{mA cm}^{-2}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 15. Dependência do potencial anódico normalizado pela capacitância diferencial externa, E/C_E , com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a natureza do eletrólito. (A) $j = 1\text{mA cm}^{-2}$; (B) $j = 200\text{mA cm}^{-2}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 16. Dependência do potencial anódico, E , (A) e da eficiência de corrente para a RFO , Φ_{RFO} , (B) com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a natureza do eletrólito. $j = 0,6\text{A cm}^{-2}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

Figura 17. Dependência de q^*_{a} , obtida antes (A) e após (B) os estudos da *RDO/RFO*, com a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$.

CAPÍTULO IV - Desenvolvimento de um reator eletroquímico gerador de ozônio.

Figura 1. Suporte de titânio perfurado empregado no protótipo #1.

Figura 2. Cuba eletrolítica usada na preparação dos eletrodos.

Figura 3. Configuração final do reator eletroquímico gerador de ozônio protótipo #1.

Figura 4. Reator eletroquímico gerador de ozônio (protótipo #1).

Figura 5. Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator protótipo #1.

Figura 6. Bomba peristáltica empregada na circulação do eletrólito de suporte.

Figura 7. Dependência do fluxo volumétrico do eletrólito de suporte, V_{e} , com a escala arbitrária, X , da bomba peristáltica.

Figura 8. Conjunto experimental empregado na geração de ozônio via tecnologia eletroquímica.

Figura 9. Configuração final da cubeta de fluxo projetada para a determinação da concentração do ozônio na fase gasosa.

Figura 10. Esquema do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica do ozônio e na análise quantitativa em fluxo do ozônio na fase gasosa.

Figura 11. Dependência da temperatura do eletrólito na superfície do eletrodo, T_{s} , e no frasco reservatório, T_{f} , com o fluxo volumétrico de eletrólito, V_{E} . $T(\text{ambiente}) = 28^\circ\text{C}$. $j = 80\text{A}$.

Figura 12. Dependência do potencial do reator, U , e da eficiência de corrente da *RFO*, Φ_{RFO} , com a corrente total aplicada ao reator, j_{T} , e com a temperatura do eletrólito, T_{E} . $V_{\text{E}} = 60\text{dm}^3\text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 13. Dependência da potência específica consumida pela *RFO*, P°_{RFO} , e da velocidade de geração de ozônio, υ_{RFO} , em função da corrente total aplicada ao reator, j_{T} , com a temperatura do eletrólito, T_{E} . $V_{\text{E}} = 60\text{dm}^3\text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 14. Dependência do desempenho do reator para a *RFO*, $\mathfrak{g}_{\text{RFO}}$, com a corrente nominal aplicada ao reator, j_{T} , para diferentes temperaturas do eletrólito. $V_{\text{E}} = 60\text{dm}^3\text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 15. Dependência do potencial do reator, U , e da eficiência de corrente da *RFO*, Φ_{RFO} , com a corrente total aplicada ao reator, j_{T} , e com a temperatura do eletrólito, T_{E} . $V_{\text{E}} = 60\text{dm}^3\text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3} + \text{KPF}_6$ $0,03\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 16. Dependência da potência específica consumida pela *RFO*, P_{RFO}^0 , e da velocidade de geração de ozônio, υ_{RFO} , em função da corrente total aplicada ao reator, j_{T} , com a temperatura do eletrólito, T_{E} . $V_{\text{E}} = 60\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3}$ + KPF_6 $0,03\text{mol dm}^{-3}$.

Figura 17. Dependência do desempenho do reator para a *RFO*, $\mathfrak{g}_{\text{RFO}}$, com a corrente nominal aplicada ao reator, j_{T} , para diferentes temperaturas do eletrólito, T_{E} . $V_{\text{E}} = 60\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3}$ + KPF_6 $0,03\text{mol dm}^{-3}$.

LEGENDA DAS TABELAS

CAPÍTULO I - Revisão bibliográfica

CAPÍTULO II - Objetivos

CAPÍTULO III - Estudos fundamentais da *RFO*

III.2.2. Proposta de uma metodologia para a caracterização in situ de eletrodos rugosos empregando-se a técnica de voltametria cíclica

Tabela 1 Dependência dos parâmetros superficiais com a composição e condições de preparo do eletrodo, e com a natureza do eletrólito.

III.3. Estudos fundamentais da *RFO* envolvendo o sistema β -PbO₂

Tabela 1 Parâmetros superficiais em função das condições de preparo do β -PbO₂.

Tabela 2 Dependência da energia de ativação referente aos processos da *RDO* e *RFO* com a natureza do eletrólito e com o domínio do sobrepotencial. Eletrodo: III- β -PbO₂.

Tabela 3 Dependência da *potência específica aparente* para a *RFO*, $P_{ap}(O_3)^0$, com a natureza do eletrólito e a morfologia do eletrodo. $j = 0,95 A\ cm^{-2}$. $T = 0^{\circ}C$.

Tabela 4 Parâmetros superficiais obtidos antes e após os estudos da *RDO/RFO*.

III.4. Estudos fundamentais da *RFO* envolvendo eletrodos do tipo DSA[®] constituídos de Ti/(IrO₂+Ta₂O₅)

Tabela 1 Massas experimentais e teóricas referentes a mistura de óxidos utilizadas na preparação dos eletrodos de composição nominal Ti/(IrO₂+Ta₂O₅). A espessura nominal da camada ativa é de 3 μ m.

ABREVIACÕES

POA	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultra Violeta
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RFO	Reação de Formação de Ozônio
EPS	Eletrólito Polimérico Sólido
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
DSA[®]	Dimensionally Stable Anodes
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ECSS	Eletrodo de Calomelano Saturado de Sódio
VC	Voltametria Cíclica
CV	Curva Voltamétrica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DRX	Difração de Raios-X
DCE	Dupla Camada Elétrica
ESB	Eletrólito de Suporte Base

SIMBOLOGIA

Φ	Eficiência de corrente	α	Coeficiente de transferência eletrônica
l	Caminho ótico da cubeta	α_{ap}	Coef. de transf. eletrônica aparente
$\overset{o}{V}$	Fluxo volumétrico de gás	η	Sobrepotencial
λ	Comprimento de onda	R	Constante dos gases ideais
j_{RFO}	Corrente parcial para a RFO	T	Temperatura
j_{RDO}	Corrente parcial para a RDO	b	Coeficiente de Tafel
j_T	Densidade de corrente total	ψ	Potencial Volta
z	Número de elétrons	θ e β	Coberturas superficiais
F	Constante de Faraday	E_a^η	Energia de ativação eletroquímica
q_a^*	Carga voltamétrica anódica	$P(O_3)^\circ$	Potência específica para a RFO
q_c^*	Carga voltamétrica catódica	$P_{ap}(O_3)^\circ$	Pot. esp. aparente para a RFO
A_b	Absorbância	v_{RFO}	Velocidade da RFO
ε	Constante de absortividade molar	$\mathfrak{g}_{RFO}$	Parâmetro ganho de massa-potência elétrica total
ν	Velocidade de varredura do potencial	$\overset{o}{V}_E$	Fluxo volumétrico de eletrólito
C	Capacitância	T_f	Temperatura no frasco reservatório
C_d	Capacitância diferencial	T_s	Temperatura na superfície do eletrodo
C_T	Capacitância diferencial total	A_G	Área geométrica do eletrodo
C_E	Capacitância diferencial externa	ε^*	Permissividade elétrica interfacial média
C_I	Capacitância diferencial interna	R_Ω	Resistência ôhmica
φ	Fator de morfologia	f_r	Fator de rugosidade do eletrodo
$E_{\lambda,a}$	Potencial de inversão anódico		
E_{ca}	Potencial em circuito aberto		

RESUMO

Após uma introdução enfatizando a importância da eletroquímica para os chamados “Processos Químicos Verdes”, esta Tese apresenta as potencialidades do ozônio como agente oxidante em diferentes processos de interesse tecnológico e ambiental. Posteriormente, é discutido as vantagens e desvantagens das diferentes tecnologias usadas na produção de ozônio, onde é dado uma ênfase sobre os diferentes aspectos relacionados ao uso da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio.

Os estudos eletroquímicos fundamentais foram conduzidos investigando-se diferentes materiais eletródicos, para que um destes materiais pudesse ser usado na construção de um reator eletroquímico gerador de ozônio. A primeira etapa do estudo eletroquímico fundamental consistiu na investigação das reações de desprendimento de oxigênio (*RDO*) e formação de ozônio (*RFO*) sobre eletrodos inertes constituídos de β - PbO_2 , os quais foram preparados em diferentes condições de eletrodeposição. Neste estudo constatou-se que a natureza do eletrólito e a morfologia do eletrodo influenciam diretamente sobre o comportamento cinético do eletrodo para os processos da *RDO/RFO*, modificando o grau de cobertura dos intermediários para ambos processos. O comportamento anômalo do coeficiente de Tafel, b , em função da temperatura foi atribuído a adsorção de espécies do eletrólito, e da competitividade de adsorção entre estas espécies, e da aderência de bolhas de gás na superfície do eletrodo.

Uma comparação entre os valores da eficiência de corrente referente ao processo da *RFO*, Φ_{RFO} , determinada em diferentes condições de temperatura e da composição do eletrólito, mostrou que a presença de flúor-compostos (NaF , KPF_6 e HBF_4) no eletrólito de suporte base, ESB, (H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$) promove um aumento nos valores de Φ_{RFO} . Os resultados obtidos com o estudo que investiga a influência da natureza do ânion do eletrólito sobre os valores de Φ_{RFO} , quando analisadas de acordo com o mecanismo eletródico proposto neste estudo, indicam que a presença de ânions possuidores de uma elevada eletronegatividade provoca alterações na estrutura da dupla camada elétrica, DCE, resultando assim num aumento da concentração superficial dos centros ativos responsáveis pelo processo da *RFO*. A ocorrência de um aumento na barreira de ativação para o processo da *RDO*, no domínio dos elevados sobrepotenciais durante a *RFO*, ocasionada pela presença de flúor-ânions na estrutura da DCE, é apoiada pelos valores da energia de ativação eletroquímica, E_a^η , calculados para os processos da *RDO* e *RFO*, em diferentes domínios do sobrepotencial.

O estudo envolvendo a análise dos valores da potência específica aparente consumida pelo processo da *RFO*, $P_{ap}^o(O_3)$, calculados para os diferentes eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$, nos diferentes eletrólitos investigados, revelou que a demanda de energia associada a *RFO* depende da morfologia do eletrodo e da natureza do eletrólito empregado.

O estudo de caracterização superficial *in situ*, efetuado antes e após os estudos da *RDO/RFO*, revelou que mesmo sob drásticas condições experimentais (elevadas densidades de corrente, baixas temperaturas e baixo pH interfacial) os eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ podem ser considerados materiais eletródicos inertes.

A segunda etapa do estudo eletroquímico fundamental consistiu na investigação da *RDO/RFO* sobre eletrodos ativos (não-inertes) do tipo DSA[®] constituídos de $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5)$, os quais foram preparados a 550°C (2h) empregando-se uma taxa de resfriamento média de 2°C min^{-1} . Os estudos de caracterização *ex situ* e *in situ* revelaram que o uso do controle da temperatura de resfriamento dos eletrodos resulta em filmes bem compactos, principalmente para conteúdos de IrO_2 inferiores a 55%mol. Os valores do potencial do eletrodo medido em circuito aberto, E_{ca} , e os perfis voltamétricos apoiam a proposta de que a eletroquímica superficial dos eletrodos é governada pelo par redox $\text{Ir(III)}/\text{Ir(IV)}$. O valor mínimo obtido para a área eletroquimicamente ativa e a porosidade eletroquímica dos eletrodos foi observado para as composições contendo entre 40 e 50%mol de IrO_2 .

O estudo cinético para os processos da *RDO/RFO* baseado na determinação do coeficiente de Tafel, b , mostrou que os processos da *RDO/RFO* dependem de ambos conteúdo de IrO_2 e da natureza do eletrólito. A dependência anômala de b com a temperatura foi atribuída a adsorção de ânions e da aderência de bolhas de gás na superfície do eletrodo. O estudo da determinação da energia de ativação eletroquímica da *RDO*, $E_a^\eta(O_2)$, revelou que a composição do eletrodo influencia de forma significativa a barreira energética para a *RDO* somente para o caso do ESB contendo o flúor-composto KPF_6 , onde foi constatado uma tendência de redução nos valores de $E_a^\eta(O_2)$ com a elevação do conteúdo de IrO_2 , alcançando um mínimo para as composições contendo entre 45 e 50%mol de IrO_2 . O estudo da Φ_{RFO} revelou um decaimento linear de Φ_{RFO} com o aumento no conteúdo de IrO_2 no intervalo de 40 a 50%mol de IrO_2 , para ambos os eletrólitos investigados (ESB e $\text{ESB}+\text{KPF}_6$). Conforme observado para o caso dos eletrodos inertes a introdução de um flúor-composto no ESB promove um aumento nos valores de Φ_{RFO} . Uma comparação entre os valores de Φ_{RFO} obtidos para os eletrodos inertes ($\beta\text{-PbO}_2$) e ativos ($\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5)$) revelou que os eletrodos inertes apresentam um desempenho superior para o processo da *RFO*.

O estudo de caracterização superficial *in situ*, efetuado antes e após os estudos da *RDO/RFO*, revelaram que sob as drásticas condições experimentais requeridas pela *RFO* os eletrodos ativos de composição nominal $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5)$ sofrem um acentuado desgaste superficial. Estes resultados, aliado ao seu baixo desempenho para a *RFO*, revela que o uso de eletrodos constituídos de $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5)$ para o processo de geração de ozônio não é adequado.

Face aos resultados obtidos nos estudos fundamentais da *RFO*, os estudos aplicados envolvendo a geração de ozônio via tecnologia eletroquímica consistiram no desenvolvimento e caracterização de um reator eletroquímico gerador de ozônio com capacidade de corrente máxima de 80A, o qual foi construído empregando-se como ânodo um eletrodo planar perfurado constituído de $\beta\text{-PbO}_2$. A investigação da influência do fluxo volumétrico do eletrólito, V_E , sobre a troca de calor entre o frasco reservatório de eletrólito e o meio ambiente revelou que a troca de calor espontânea não é eficiente, mostrando assim a necessidade do uso de um sistema de refrigeração para se efetuar um controle da temperatura do eletrólito, T_E . Neste estudo foi constatado que o valor de V_E que garante uma constância na temperatura do eletrólito na superfície do ânodo e no frasco reservatório é de $60\text{dm}^3\text{ h}^{-1}$.

A investigação da influência da densidade de corrente nominal total, j_T , sobre o desempenho do reator para a *RFO*, em condições de temperatura controlada, em diferentes eletrólitos de suporte, revelou que o potencial do reator, U , é praticamente independente do valor de T_E para $j_T \leq 30\text{A}$. Já para valores superiores de j_T foi constatado que uma redução nos valores de T_E é acompanhada por um aumento nos valores de U . Foi também observado neste estudo que os valores de Φ_{RFO} aumentam com a elevação de j_T e com a redução de T_E . Os valores de Φ_{RFO} obtidos para o ESB (H_2SO_4 $1,0\text{ mol dm}^{-3}$) e o ESB contendo KPF_6 $0,03\text{ mol dm}^{-3}$, no intervalo de T_E de 20 a 0°C , foram de $0,5$ a 3% e de 1 a 9% , respectivamente.

O estudo envolvendo a determinação da potência específica consumida pela *RFO*, $P^0(\text{O}_3)$, revelou um decréscimo de $P^0(\text{O}_3)$ com o aumento de j_T e com a redução de T_E em ambos eletrólitos investigados. Os valores de $P^0(\text{O}_3)$ calculados para o ESB (H_2SO_4 $1,0\text{ mol dm}^{-3}$) e o ESB contendo KPF_6 $0,03\text{ mol dm}^{-3}$, no intervalo de T_E de 0 a 20°C , foram de $0,45$ a $1,85\text{ kW h g}^{-1}$ e $0,17$ a $0,86\text{ kW h g}^{-1}$, respectivamente.

O estudo baseado na investigação da dependência da velocidade de formação de O_3 , v_{RFO} , com j_T , T_E e a natureza do eletrólito, revelou que a capacidade de produção de O_3 do reator é máxima em elevados valores de j_T e reduzidos valores de T_E . Nestes casos foram obtidos valores de v_{RFO} para o ESB (H_2SO_4 $1,0\text{ mol dm}^{-3}$) e o ESB contendo KPF_6 $0,03\text{ mol dm}^{-3}$.

dm^{-3} , no intervalo de T_E de 20 a 0°C, de 0,05 a 0,75 g h^{-1} e 0,1 a 2,1 g h^{-1} , respectivamente. Em concordância com o comportamento observado para v_{RFO} , o cálculo do parâmetro ganho de massa-potência elétrica total, $\mathfrak{G}_{RFO}$, dado em $\text{g W}^{-1} \text{h}^{-1}$, revelou que a melhor performance do reator para o processo da *RFO* é obtida em elevados valores de j_T e reduzidos valores de T_E .

ABSTRACT

After an introduction emphasising the importance of electrochemistry for the so-called “Green Chemical Processes”, the potentialities of ozone as an oxidant agent in several processes of technological and environmental interest are discussed.

The electrode material, object of the fundamental investigations, were chosen aiming at the construction of a reactor to produce ozone. Fundamental studies investigated the oxygen evolution reaction, *OER*, and electrochemical ozone production, *EOP*, at β -PbO₂, prepared using different electrodeposition conditions. It was shown *OER/EOP* kinetics strongly depend on the electrolyte nature and electrode morphology. This behaviour was attributed to changes in the degree of surface coverage by the reaction intermediates. The anomalous behaviour of the Tafel coefficient, *b*, as function of the temperature was attributed to the adsorption of electrolyte species, and the adsorption competition between them, and bubble adherence to the electrode surface.

Comparison of the ozone current efficiency data, Φ_{EOP} , determined for different temperatures and electrolyte composition, showed the presence of fluoro-compounds (NaF, KPF₆, HBF₄) in the base electrolyte, BE, (3.0 mol dm⁻³ H₂SO₄) increases the Φ_{EOP} -values. The Φ_{EOP} -values, when analysed considering the proposed electrode mechanism, suggest anions having high electronegativity cause changes in the double layer structure promoting an increase of the surface active site concentration leading to *EOP*. The increase of the *OER* activation barrier in the high overpotential domain in the presence of fluoro-anions is supported by the *OER* and *EOP* electrochemical activation energies, E_a^η , determined at different overpotentials.

The energy demand associated with the *EOP* depends on electrode morphology and electrolyte nature.

In situ surface characterisation, before and after *OER/EOP* studies, shows that even under extreme experimental conditions (high current density and low interfacial pH) β -PbO₂ can be considered an inert electrode material.

The *OER/EOP* processes were also investigated on DSA[®]-type electrodes composed of Ti/(IrO₂+Ta₂O₅). Electrodes were prepared by thermal decomposition (550°C, 2h) using a controlled cooling rate of 2°C min⁻¹. In situ and ex situ surface characterisation showed this procedure results in rather compact coatings, especially for [IrO₂] < 55 mol%. Open circuit potential measurements and CV-profile support the Ir(III)/Ir(IV) redox couple controls the

surface electrochemistry. Minimum electrochemically active surface area and electrochemical porosity was observed for $40\text{mol}\% \leq [\text{IrO}_2] \leq 50\text{mol}\%$.

OER/EOP kinetic, based on Tafel curves, showed these electrode processes depend on IrO_2 content and electrolyte composition. The anomalous dependence of b on temperature was attributed to anion adsorption and/or surface gas bubble adherence. *OER* electrochemical activation energy data, $E_a^\eta(\text{O}_2)$, support electrode composition only significantly affects the *OER* energy barrier in the BE containing KPF_6 . For this electrolyte a reduction of $E_a^\eta(\text{O}_2)$ with increasing IrO_2 content is observed, the values presenting a minimum for $45\text{mol}\% \leq [\text{IrO}_2] \leq 50\text{mol}\%$. A linear decrease in Φ_{EOP} -values with increasing IrO_2 content was observed in the 40 to 50mol% for both electrolytes investigated.

Similar to the behaviour observed for the inert electrode material, the introduction of fluoro-compounds in the BE also increases the Φ_{EOP} -values in the case of DSA° -type electrode materials. Comparison of both kinds of electrode materials shows the inert material ($\beta\text{-PbO}_2$) presents a superior performance for *EOP*.

In situ surface characterisation before and after *OER/EOP* studies, showed this IrO_2 based material suffers severe wear under drastic experimental conditions required by *EOP*.

Based on the results of the fundamental investigation, an electrochemical reactor for ozone production was developed and characterised. The reactor was projected to support a maximum of 80A, and was based on planar perforated titanium supported $\beta\text{-PbO}_2$ (anode) and Ti/Pt (cathode) electrodes, separated by a solid polymer conducting membrane (Nafion[®] 117).

The influence of the electrolyte flow rate, V_E , on the heat exchange between the electrolyte reservoir and the environment showed spontaneous heat dissipation was not efficient, revealing the need of electrolyte pumping combined with its refrigeration to control the electrolyte temperature, T_E . Constant electrolyte and electrode surface temperature between 0 and 20°C is obtained for $V_E \geq 60 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. The results of the investigation of the influence of the nominal total current, j_T , on the reactor performance at controlled temperature, and for different electrolytes, showed the reactor potential, U , is practically independent on T_E for $j_T \leq 30\text{A}$. For higher j_T values a decrease in T_E results in an increase in U . *EOP* reactor efficiency increases with increasing j_T and decreasing T_E . Φ_{EOP} -values in the BE ($1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) and in the BE containing $0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KPF}_6$ were, for $20^\circ\text{C} \leq T_E \leq 0^\circ\text{C}$, 0.5 to 3% and 1 to 9%, respectively. For both electrolytes, the *EOP* specific power consumption, $P^0(\text{O}_3)$, decreased with increasing j_T and decreasing T_E . $P^0(\text{O}_3)$ -values for the BE and the KPF_6 containing base electrolyte, covering the $0^\circ\text{C} \leq T_E \leq 20^\circ\text{C}$, were 0.45 to 1.85

kW h g^{-1} and 0.17 to 0.86 kW h g^{-1} , respectively. The dependence of the rate of O_3 formation, v_{EOP} , on j_{T} , T_{E} and electrolyte nature showed the O_3 production capacity of the reactor is maximum for high j_{T} and low T_{E} , when, for the BE and the BE containing 0.03 mol dm^{-3} KPF_6 covering $20^\circ\text{C} \geq T_{\text{E}} \geq 0^\circ\text{C}$, v_{EOP} -values between 0.05 to 0.75 g h^{-1} and 0.1 to 2.1 g h^{-1} were obtained, respectively. The mass gain/total power consumption parameter ($\text{g W}^{-1} \text{ h}^{-1}$), ϑ_{EOP} , shows maximum reactor performance at high j_{T} and low T_{E} .

I. INTRODUÇÃO.

O conteúdo da revisão bibliográfica apresentada a seguir foi publicado na *Quim. Nova* **2003**, 26, 880.

A química moderna desempenha um importante papel na melhoria da qualidade de vida em todo o mundo. Entretanto, os avanços por ela proporcionados freqüentemente são acompanhados por um aumento nos níveis de contaminação do meio ambiente por substâncias tóxicas. Nos dias atuais providências estão sendo tomadas, principalmente devido os aspectos sociais, legais ligados as rígidas legislações ambientais visando evitar a continuidade da degradação ambiental que cada vez mais destrói nossos recursos naturais. Por isso, a adoção de uma sistemática visando desenvolver processos químicos menos agressivos ao meio ambiente e mais eficientes conhecidos como *Green Chemical Processes*, tem sido amplamente discutida por diversos segmentos da sociedade moderna, onde busca-se para uma dada tecnologia reduzir ao máximo os custos envolvidos no processo e a demanda de poluição [1]. Nós estamos presenciando a busca da implantação do chamado “tema verde”, onde os produtos obtidos, os processos, e as novas tecnologias são consideradas boas para o nosso meio ambiente e portanto para a humanidade. Neste contexto, a catálise tem e continuará tendo um grande impacto no que diz respeito a descoberta e desenvolvimento de tecnologias e produtos que atendam aos requisitos dos *processos químicos verdes* [2].

Como discutido em alguns dos artigos publicados em uma edição especial de 2001 da revista *Pure and Applied Chemistry*, a qual foi totalmente dedicada a eletroquímica e a química interfacial voltada para o meio ambiente [3-9], a tecnologia eletroquímica tem um importante papel a desempenhar como parte de uma abordagem integrada envolvendo diferentes áreas da ciência onde busca reduzir ao máximo a emissão de poluentes, efetuar o monitoramento da carga de poluição, elevar a eficiência de processos, e desenvolver novas técnicas para a estocagem e conversão de energia.

A razão fundamental da importância da tecnologia eletroquímica no sentido de minimizar os problemas ambientais é o fato de se fazer o uso da eletricidade como o agente controlador da reação. Do ponto de vista ambiental isto torna esta tecnologia limpa, já que ela não requer no processo a presença de reagentes nocivos ao meio ambiente. Devemos lembrar que a eletricidade gerada à partir da queima de combustíveis fósseis (P.e. carvão, óleo) resulta num certo grau de contaminação, principalmente devido a emissão de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, a qual contribui para o aumento do chamado *efeito estufa* que causa sérios danos ao nosso planeta. Entretanto, com respeito a este assunto, o Brasil apresenta uma situação de destaque já que a maioria de sua energia elétrica é gerada em usinas hidroelétricas

(embora este processo de geração de energia não seja totalmente correto do ponto de vista ambiental, devido as alterações ocorridas no ecossistema local no processo de implantação da usina).

A tecnologia eletroquímica pode ser usada diretamente em várias aplicações envolvendo a remoção e degradação de substâncias sólidas e líquidas, as quais são espécies poluentes em potencial presentes em efluentes industriais, no solo e na atmosfera [10]. Além disso, esta tecnologia pode também ser empregada indiretamente no tratamento de efluentes a partir da geração de espécies possuidoras de um elevado poder oxidante com comprovada eficácia em vários processos oxidativos.

Um oxidante aceitável do ponto de vista ambiental deve possuir as seguintes características [11]: (i) reagir especificamente com os compostos a serem tratados; (ii) não propiciar a formação de subprodutos com toxicidade igual ou superior ao composto original e (iii) ser de fácil obtenção. Diferentes agentes oxidantes são frequentemente usados tanto como desinfetantes para a água potável e de piscinas, como para a decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes. Os agentes oxidantes de uso mais comum para estes propósitos são: ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro, dióxido de cloro, hipoclorito de sódio, e permanganato de potássio.

Os benefícios da geração de agentes oxidantes via processo eletroquímico incluem [12]: (i) controle eficiente da natureza dos produtos obtidos através do controle da corrente elétrica aplicada; (ii) eliminação ou redução da carga de subprodutos gerados durante a síntese do oxidante; (iii) o transporte e estocagem de oxidantes muito tóxicos podem serem eliminados através da síntese *in situ* do agente oxidante na quantidade necessária para a dada carga de poluição presente no efluente sob tratamento, e (iv) os processos eletroquímicos podem ter uma vantagem econômica sobre as rotas tradicionais para a geração de oxidantes, especialmente em pequenas escalas de produção.

Em particular, as aplicações envolvendo o ozônio possuem grandes vantagens: o O_3 é um agente oxidante muito forte ($E^0 = 1,51V$ (vs. ERH)); a sua decomposição não resulta em espécies nocivas já que o mesmo é espontaneamente convertido em O_2 ; a sua instabilidade ($t_{1/2} = 20$ a 90 min, dependendo do ambiente) requer que ele seja produzido no seu local de aplicação reduzindo assim gastos e perigos relacionados com o seu transporte e estocagem. O ozônio encontra aplicações em diferentes processos como é o caso do tratamento da água, da combustão de compostos orgânicos resistentes, na limpeza de efluentes e no branqueamento da polpa de madeira [2,10,11].

O cloro por muito tempo tem sido usado com a finalidade de desinfetar a água. Todavia, há indícios de que hidrocarbonetos clorados formados durante o tratamento com o cloro possam alguma ação cancerígena [12]. Isto tem levado a uma gradativa substituição do cloro por agentes oxidantes alternativos como é o caso do ozônio e do peróxido de hidrogênio. No caso particular da indústria papelreira envolvendo o processo de branqueamento da polpa de madeira [13], há uma demanda crescente no uso de oxidantes alternativos (P.e. ozônio) ao dióxido de cloro, o qual é a espécie tradicionalmente empregado neste tipo de processo. A substituição do dióxido de cloro pelo ozônio como agente branqueador permitiu o desenvolvimento da tecnologia conhecida como TCF (totally chlorine free) [14], o que levou a uma significativa redução na carga e no grau de periculosidade da poluição liberada neste tipo de atividade industrial.

Vários aspectos relacionados a produção de ozônio e suas aplicações em diversos processos foram discutidos na década de 80 por Rice e Netzer [15]. Nos dias atuais, em virtude da eficácia e vantagens associadas ao uso do ozônio em diversos processos químicos de importância tecnológica, há um interesse crescente relacionado a tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio, o que é comprovado pelo considerável número de publicações apresentados nos últimos anos por diferentes grupos de pesquisas de diferentes países [4,16-44].

I.1. Ozônio.

De acordo com Rideal [45] os primeiros relatos sobre o ozônio datam de 1785 quando van Marum, um físico holandês, observou que a descarga elétrica em ar resulta em um odor irritante bastante característico. Em 1801 o mesmo odor foi observado durante a eletrólise da água [45]. Todavia, a descoberta do ozônio foi somente anunciada oficialmente por Schönbein [46], na Academia de Monique, em 1840. O nome “ozônio” foi derivado por Schönbein da palavra grega “ozein”, que significa cheiro.

Em 1845 de la Rive e Marignac [47] obtiveram ozônio submetendo a passagem de um arco elétrico em ambiente de oxigênio puro. Posteriormente, investigações conduzidas por Hunt [48] sobre as propriedades oxidantes do ozônio permitiram a este autor postular que a molécula de ozônio é constituída por três átomos de oxigênio.

A figura 1 mostra as quatro formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio propostas por Bailey [49]:

Figura 1. Formas canônicas do híbrido de ressonância representativo da molécula de ozônio.

Conforme a representação mostrada na Fig.1, a molécula de ozônio possui uma geometria triangular. Em condições ambientais o O_3 é um gás instável possuidor de um elevado poder de oxidação e possuidor de um odor irritante característico detectável no ar pela maioria das pessoas em concentrações da ordem de 0,01ppm [50] (P.e. próximo a máquinas copiadoras). Em condições normais de temperatura e pressão o O_3 é moderadamente solúvel em água (13 vezes mais solúvel que o O_2). Sua velocidade de decomposição, resultando em O_2 , é fortemente dependente da pureza do solvente, diminuindo na presença de impurezas [51]. A molécula de O_3 é a segunda na escala de oxidação, sendo superada somente pela molécula do F_2 . Face as vantagens e benefícios do emprego do O_3 , previamente já discutidos, o número de aplicações envolvendo o ozônio superam em muito os casos onde o flúor é usado como agente oxidante. 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 ($E^0 = 2,80V$ (vs ERH)) [52], são formados em grandes quantidades em ambiente aquoso contendo ozônio na presença tanto de radiação ultra violeta como de peróxido de hidrogênio [11].

I.2. A produção de ozônio a partir da passagem de descarga elétrica e de radiação ultra violeta em fase gasosa contendo oxigênio.

I.2.1. A produção de ozônio pelo processo corona.

O maior avanço na tecnologia de produção de ozônio foi obtido por von Siemens [53] em 1857, quando ele desenvolveu um tubo gerador de ozônio baseado no processo corona (passagem de um arco elétrico em ambiente gasoso). Tal processo é baseado na aplicação de uma voltagem alternada entre dois eletrodos separados por um fluxo de oxigênio seco ou ar. Neste processo a descarga elétrica entre os eletrodos resulta na decomposição da molécula de O_2 em radicais $O^\bullet$, 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. Este tipo de gerador de ozônio serviu posteriormente como protótipo para o desenvolvimento dos ozonizadores do tipo corona [54].

Avanços nos fundamentos relacionados a tecnologia corona foram obtidos a partir da investigação da influência da temperatura da fase gasosa sobre a eficiência de formação do ozônio [54], onde constatou-se que a concentração do O₃ na fase gasosa (O₂+O₃) aumenta com a redução da temperatura. De acordo com a literatura [55], a produção do ozônio no processo corona pode ser representada pelo seguinte mecanismo:

Mecanismo para a produção do ozônio no processo corona

onde *M* representa uma molécula de um gás inerte (p.e. N₂) que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo O₃ imediatamente após o encontro bimolecular.

De acordo com o mecanismo apresentado acima a reação de formação de ozônio inicia-se quando elétrons livres de alta energia (e⁻¹) colidem com a molécula de O₂ dissociando-a. Na etapa seguinte o O₃ é formado à partir de uma colisão de terceira ordem, onde a espécie inerte *M* absorve o excesso de energia adquirido no choque estabilizando assim a molécula de O₃ recém formada. Os primeiros estudos investigando a importância da espécie inerte *M* na formação do O₃ foram conduzidos por Popovich *et al.* [56], Cromwell e Manley [57] e por Rosen [58], onde foi constatado um aumento de 2 a 7% na produção de O₃ após a adição de 5 a 8%vol de N₂ na fase 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 [55]:

Mecanismo para a decomposição do ozônio no processo corona

Portanto, de acordo com os mecanismos apresentados acima a eficiência do processo corona para a reação de formação de O₃ é resultante da competição entre os processos de produção e de decomposição ocorrendo dentro da corona. Dados da literatura [54] mostram que os parâmetros controladores da eficiência para a formação do O₃ são: temperatura do gás de entrada, conteúdo de oxigênio, presença de contaminantes na fase gasosa, potência elétrica da corona e o fluxo do gás de alimentação.

Os ozonizadores do tipo corona dispostos comercialmente liberam uma concentração de O_3 na fase gasosa de 2 a 7%*m* [59], tendo como gás de alimentação o ar e o oxigênio, respectivamente. Esta baixa concentração do O_3 na fase gasosa é o principal inconveniente apresentado por este tipo de ozonizador. A potência específica consumida pelos ozonizadores do tipo corona tendo como gás de alimentação o ar e o oxigênio é de aproximadamente 14 e 6Wh g^{-1} [16], respectivamente. Entretanto, há relatos de ozonizadores do tipo corona alimentados com o ar operando a um potência de 5Wh g^{-1} [60].

Dados da literatura [61] mostram que o uso da tecnologia corona na decomposição de compostos orgânicos presentes em efluentes aquosos pode ser otimizada por vários fatores: (i) redução na quantidade de energia gasta no processo e (ii) aumento na velocidade de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Enquanto que o primeiro fator depende apenas da geometria do ozonizador, tem-se que o segundo depende do tipo de contato usado na interface gás/solução (sistema dispersor de gás), ou seja, do número e tamanho das bolhas produzidas no processo de borbulhamento. A otimização destes parâmetros para diferentes sistemas de ozonização tem sido relatada na literatura nos últimos dez anos [60-64]. Suarasan *et al.* [60] apresentaram recentemente um sistema ozonizador do tipo corona baseado no processo “multi-point” de alta voltagem para a ozonização direta de sistemas aquosos. Shin *et al.* [61] propuseram um sistema ozonizador possuidor de um eficiente sistema de dispersão do gás onde obteve-se microbolhas com um diâmetro médio de $\sim 3,0 \times 10^{-2}$ mm, o que resultou em um aumento de até 40% na velocidade do transporte de massa da fase gasosa para a líquida. A produção de fortes agentes oxidantes como o $OH^\bullet$, H_2O_2 e O_3 em meio aquoso também tem sido investigado pelo processo conhecido como corona de fluxo pulsante [62,63]. Recentemente Goheen *et al.* [64] relataram um sistema ozonizador usando corrente contínua do tipo corona, onde a descarga elétrica (processo corona) é criada entre um eletrodo e uma superfície aquosa.

Uma atenção especial tem sido dada para os estudos empregando os chamados processos oxidativos avançados (POAs) [65], onde ocorre uma combinação da aplicação de radiação ultra violeta e/ou de peróxido de hidrogênio com o processo corona tradicional com o objetivo de promover um aumento na quantidade de radicais hidroxila ($OH^\bullet$) na fase aquosa, reduzindo assim a demanda de O_3 e os custos relacionados a sua produção.

I.2.2. A produção de ozônio pelo processo fotoquímico.

Quando irradiado pela radiação UV a molécula de oxigênio absorve radiação eletromagnética podendo sofrer uma dissociação. Caso isto ocorra os átomos de oxigênio produzidos podem então reagir com uma molécula de O₂ vizinha resultando na formação de ozônio, O₃.

Teoricamente a eficiência quântica para a produção de ozônio, através da irradiação por comprimentos de onda menores do que 242nm, é 2,0. Isto se deve ao fato de que cada fóton absorvido pela molécula de oxigênio resultará na formação de dois átomos de oxigênio, os quais após combinação com moléculas vizinhas de O₂ resultam na formação de duas moléculas de ozônio. A reação de formação de O₃ pelo processo fotoquímico pode ser representada pelo seguinte mecanismo [66]:

onde $h\nu$ é a energia do fóton.

Do ponto de vista experimental constata-se que a eficiência quântica é sempre inferior a 2,0. Isto se deve tanto a reação do O₃ com os átomos de oxigênio, como pela fotólise da molécula de O₃ após absorção de radiação eletromagnética de elevada energia. O processo responsável pela decomposição parcial do ozônio no processo fotoquímico é representado pelo seguinte mecanismo [66,67]:

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

O processo fotoquímico requerendo a quantidade mínima de energia necessária para dissociar a molécula de O₂ no seu estado de mais baixa energia é representado pela seguinte reação [68]:

onde $O_2 (^3\Sigma_g^-)$ representa o estado básico 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 242nm.

Da mesma forma que ocorre no processo corona, 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 eq.2, a qual é idêntica a etapa II do mecanismo proposto para a produção de ozônio no processo corona (ver item I.2.1):

onde M é um corpo inerte tal como a parede do reator fotoquímico ou uma molécula de gás inerte. Assim, como no processo corona, o corpo inerte M atua removendo o excesso de energia adquirido pela molécula de O_3 imediatamente após a colisão promovendo dessa forma sua estabilização. Dados da literatura [69] mostram que a eficiência da produção de ozônio no processo fotoquímico em um comprimento de onda de 185nm empregando-se uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (1atm), com uma pressão de oxigênio no interior do reator de 0,25atm, varia com a natureza do gás inerte empregado (P.e. CO_2 , N_2 , Ar) apresentando valores no intervalo de 0,5 a 1,0%. Estimativas nestas condições revelam que a potência específica consumida na produção de ozônio é de ordem de $1,39kWh\ g^{-1}$ [69], valor este bastante superior ao apresentado pela tecnologia corona que é da ordem de 6 a $14Wh\ g^{-1}$.

Todavia, embora seja um processo que exija uma grande demanda de energia, 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.

Sistemas híbridos de ozonização baseados na combinação das tecnologias corona e fotoquímica tem sido empregada no tratamento de efluentes contaminados, como é o caso da degradação dos compostos bifenil policlorados (PCBs) [70] e do fenol [61].

I.3. A produção de ozônio à partir da eletrólise de soluções aquosas.

Conforme pode ser constatado no item I.2 o emprego das tecnologias corona e fotoquímica para a produção de ozônio não permitem a obtenção de uma concentração elevada de ozônio na fase gasosa, limitando assim, a aplicação do ozônio em diversos processos oxidativos possuidores de uma cinética lenta, como é o caso da decomposição de certos pesticidas e corantes presentes em efluentes urbanos e industriais [11,71].

A baixa eficiência apresentada por estes processos se deve ao fato das fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação UV e arco elétrico) também acarretar na degradação da molécula de O_3 recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea, ou seja, tanto os reagentes quanto os produtos estão expostos a mesma fonte de energia que promove a reação na fase gasosa. Portanto, face a estas considerações, uma forma de contornar este inconveniente seria elevar a eficiência do processo para a reação de formação de ozônio adotando uma tecnologia onde a geração de radicais $O^\bullet$ necessários a formação de ozônio, à partir de uma certa molécula precursora, ocorresse em uma interface sólido/líquida. Tal consideração se deve ao fato de que uma vez formada as moléculas de O_3 na interface, estas podem a princípio se deslocarem para o seio da fase líquida evitando assim que a fonte de energia responsável pela sua formação propicie a sua decomposição em moléculas de O_2 .

Em princípio tem-se que o processo eletroquímico envolvendo a eletrólise de soluções aquosas, em condições de elevada densidade de corrente, pode ser a tecnologia alternativa que proporcione a obtenção de uma elevada concentração de O_3 na fase gasosa. Isto se deve ao fato de que havendo condições onde a decomposição da molécula de H_2O resulte uma elevada concentração de radicais $O^\bullet$ na interface eletrodo/solução, estes radicais podem a princípio se combinarem tanto para a formação de oxigênio, como para a produção de ozônio.

De fato, vários estudos eletroquímicos envolvendo a investigação da reação de formação de ozônio, *RFO*, em diferentes materiais eletródico e eletrólitos de suporte, tem sido relatados na literatura [4,16-44], apresentando valores da eficiência da corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} , no intervalo de 3 a 40%. 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 [4,40].

Devido envolver uma maior demanda de energia do que processo corona, uma estimativa efetuada por Foller e Goodwin na década de 80 [72] deu indícios de que o emprego da tecnologia eletroquímica para a geração de ozônio só teria vantagens econômicas sobre a tecnologia corona para uma demanda de ozônio inferior a 6,8kg dia⁻¹. Entretanto, o desenvolvimento alcançado nos últimos anos na tecnologia de construção de reatores eletroquímicos para a geração de ozônio [40], aliado as necessidades da sociedade moderna, onde rígidas leis ambientais estão sendo postas em vigor a fim de estimular a redução da emissão de poluentes e a limpeza do meio ambiente, tem mudado este ponto de vista unilateral onde o aspecto econômico é considerado um fator limitante e decisivo na implantação de novas tecnologias que possam melhorar a qualidade do nosso meio ambiente.

I.3.1. Fundamentos da produção eletroquímica de ozônio.

Durante a eletrólise da água em elevadas densidades de corrente o ozônio é formado no compartimento anódico da cela eletroquímica de acordo com a seguinte semi-reação [71]:

Além do processo descrito acima outra possibilidade a ser considerada na formação do O₃ pode ser representada pela seguinte semi-reação [71]:

Entretanto, do ponto de vista experimental somente o processo representado pela eq.3 tem sido considerado [4,16,17,34,71].

A reação de desprendimento de oxigênio, *RDO*, ocorre simultaneamente ao processo da *RFO*. Isto se deve ao fato da *RDO* apresentar um valor do potencial padrão consideravelmente inferior [71]:

Há três requerimentos básicos associados a *RFO*: (i) o material eletrodico 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 extremamente lenta para o processo de oxidação a estados superiores.

As considerações efetuadas acima limitam consideravelmente a escolha do ânodo e do eletrólito à ser empregado na *RFO*. Dados da literatura [4,11,15-44] mostram que a maioria dos estudos envolvendo a *RFO* são conduzidos empregando-se como material eletródico a platina, o carbono vítreo, diamantes dopados com boro, dióxido de chumbo e uma mistura de dióxido de chumbo com Ebonex (Ebonex é um material disponível comercialmente constituído de sub-óxidos de titânio, TiO_x), e como eletrólito soluções aquosas dos ácidos sulfúrico, perclórico e fosfórico.

Uma revisão da literatura [30,36,73] revela a existência de diferentes mecanismos eletródicos propostos para representar o processo da *RFO*, onde é considerado a existência de diferentes intermediários de reação. Dentre as diferentes contribuições apresentadas na literatura vale a pena destacar os estudos executados por Wabner e Grambow [73], que investigaram a *RFO* sobre eletrodos de platina e de dióxido de chumbo. Estes autores empregaram a *p*-nitrodimetilanilina como agente capturador dos intermediários de reação comprovando a formação do radical hidroxila ($OH^\bullet$) e de oxigênio singlete (1O_2), no eletrodo de PbO_2 , e das espécies $OH^\bullet$, (1O_2), $HOO^\bullet$ e H_2O_2 no eletrodo de platina.

De acordo com a análise efetuada por Wabner e Grambow [73], já que o oxigênio singlete é detectado em concentração significativa em ambos eletrodos, a sua formação não pode ser correlacionada com a influência da natureza química do material eletródico sobre o processo faradáico levando a formação de O_3 . Portanto, tem-se que não é possível afirmar se o oxigênio singlete é formado em uma etapa primária ou somente como um produto secundário da formação da molécula de O_2 na sua forma tripleto estável. Já os radicais hidroxila foram detectados em concentrações apreciáveis somente para o eletrodo de PbO_2 , sendo no caso do eletrodo de platina encontrada somente na forma de traços.

Estes resultados permitiram a Wabner e Grambow considerarem a existência de uma conexão entre a presença de radicais hidroxila livres na superfície do eletrodo e a *RFO*, o que resultou na proposta do seguinte mecanismo eletródico para a *RFO* [73]:

Mecanismo de Wabner e Grambow para a *RFO*

De acordo com o mecanismo proposto acima, em altos sobrepotenciais o encontro do oxigênio absorvido com o radical hidroxila, o qual é proveniente da etapa de descarga primária da água, resulta na formação do intermediário $\text{HO}_3^\bullet$. Wabner e Grambow [73] também levantaram a hipótese de que uma inibição da *RDO* durante a *RFO* resultaria em uma elevação da concentração superficial dos radicais hidroxila na superfície do PbO_2 .

Estudos fundamentais envolvendo a *RDO* sobre eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ conduzidos por Kötzt e Stucki [35] levaram estes autores a proporem um esquema de reação para os processos da *RDO/RFO*. Neste esquema foi apresentado uma conjunto de etapas ocorrendo em paralelo que resultariam na formação simultânea do O_2 e do O_3 . Neste estudo Kötzt e Stucki [35] propuseram que a cobertura superficial do eletrodo por ânions do eletrólito de suporte é função da temperatura e do potencial, sendo possível a existência de uma cobertura aniônica crítica que levaria a formação de uma barreira energética inibidora do processo da *RDO*. Desse modo, a adsorção de ânions como o fluoreto (F^-) resultaria em um inibição parcial da *RDO* devido haver a existência de um processo de coadsorção competitiva nos sítios superficiais ativos do eletrodo. Estes autores também concluíram que a etapa responsável pela formação do O_3 é rápida (controle difusional) e acompanhada por uma baixa energia de ativação, já que este processo depende apenas do encontro superficial entre o $\text{O}^\bullet_{\text{ads}}$ e o $\text{O}_{2\text{ads}}$.

Recentemente Babak *et al.* [36], investigando a influência da natureza dos ânions do eletrólito de suporte sobre os processos da *RDO/RFO* em eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$, inspiraram no esquema de reação proposto por Kötzt e Stucki [35] e propuseram o seguinte mecanismo eletródico representativo da ocorrência simultânea da *RDO* e *RFO* sobre eletrodos inertes:

Mecanismo de Babak *et al.* para os processos da *RDO/RFO*

onde II e III são etapas alternativas.

De acordo com o mecanismo proposto acima para eletrodos inertes (o eletrodo atua apenas como uma superfície receptora de elétrons não participando de nenhum ciclo catalítico), no domínio dos elevados sobrepotenciais ($E > 1,51\text{V}$ (vs. ERH)) a *RFO* ocorre em paralelo a *RDO* via etapa (V). De acordo com Babak *et al.* [36] a natureza dos ânions presentes no eletrólito (P.e. SO_4^{2-} , ClO_4^-) interferem no processo eletródico mudando a cobertura parcial dos intermediárias da reação.

I.4. Avanços alcançados na produção eletroquímica de ozônio nas últimas décadas.

Desde os estudos pioneiros da *RFO* conduzidos por Schönbein em 1840 [46] vinte e cinco publicações científicas apareceram na literatura até a década de 80 [71]. Este reduzido número de publicações neste longo período se deve ao baixo interesse no aprimoramento da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio devido este processo envolver uma maior demanda de energia do que o processo corona tradicional. Entretanto, conforme mostrado na literatura [4,15-44], na última década as rígidas legislações ambientais tem requerido a adoção de processo químicos baseados na temática do “*Green Chemical Processes*”. Isto tem despertado interesse neste proeminente campo tecnológico que pode trazer grandes benefícios a processos de tratamento de efluentes, ajudando assim no controle da taxa de poluição ambiental.

Os primeiros estudos sistemáticos envolvendo a *RFO* à partir da eletrólise da água foram conduzidos empregando-se a platina como material eletródico 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 a sua inércia mesmo em drásticas condições de densidade de corrente e de potencial.

O sistema platina/ácido sulfúrico foi explorado segundo duas abordagens [77,78]: (i) empregando-se densidades de corrente no intervalo de 50 a 100A 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 ($\ll 0^\circ\text{C}$) onde valores de Φ_{RFO} de até 32% foram relatados [79,80]. Dados da literatura [81,82] também relatam 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 .

Um avanço significativo da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio foi alcançado com o uso do dióxido de chumbo (PbO_2) como material eletrodico. Os primeiros estudos da *RFO* empregando o PbO_2 foram conduzidos por três grupos de pesquisadores: Semchenko *et al.* [83-85], Fritz *et al.* [86] e Foller e Tobias [17,18,39,40,72].

Por vários motivos o PbO_2 em suas duas formas cristalográficas α (ortorrômbica) e β (rutílica) ser um material muito conveniente para a *RFO*: (i) é um material de baixo custo; (ii) suporta a passagem de elevadas densidades de corrente sem apresentar um desgaste considerável; (iii) apresenta um elevado sobrepotencial para a *RDO*, o que resulta em valores de Φ_{RFO} superiores aos obtidos com os eletrodos de Pt nas mesmas condições de eletrólito e de temperatura.

Inicialmente, Semchenko *et al.* [83-85] estudaram a *RFO* à 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 flúor-compostos ao eletrólito de suporte provocava um aumento nos valores de Φ_{EOP} . Problemas relacionados ao desgaste do PbO_2 durante a *RFO* foram observados por Semchenko *et al.* [83-85] naquela época.

Na década de 70 Fritz *et al.* [86] investigaram a *RFO* empregando-se como eletrólito soluções de ácido fosfórico, encontrando valores de Φ_{RFO} de até 13% em temperatura ambiente. Estes autores também observaram que o desgaste do PbO_2 era suprimido em eletrólitos neutros ($\text{pH} = 7$).

Avanços consideráveis na tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio foram alcançados por Foller e Tobias [17,18,39] na década de 80 através de uma investigação sistemática da influência de flúor-compostos (P.e. 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 $\beta\text{-PbO}_2$ em uma temperatura de 0°C , em HPF_6 $7,3\text{mol dm}^{-3}$. Estudos fundamentais conduzidos por Foller e Tobias [17] empregando ânodos de Pt e PbO_2 e diferentes eletrólitos de suporte contendo flúor-compostos, revelaram uma conexão entre a adsorção de ânions na superfície do eletrodo e a produção de O_3 . Da mesma forma que

Semchenko *et al.* [83-85] e Fritz *et al.* [86], durante os seus estudos Foller e Tobias também observaram a ocorrência de um desgaste do ânodo de PbO_2 durante a *RFO*. Isto levou estes autores a proporem um mecanismo químico/eletroquímico para o processo de eletrodissolução do PbO_2 , o qual se torna operante em condições de elevada acidez interfacial [17].

Alguns anos depois este processo inconveniente que levava a degradação do PbO_2 foi solucionado por Kötzt e Stucki [16,34]. Estes autores observaram que o emprego de um eletrólito polimérico sólido (EPS) na forma de membrana separando o ânodo do cátodo, na ausência de eletrólitos aquosos, eliminava o desgaste do ânodo de PbO_2 em consequência do eficiente transporte de íons H^+ proporcionado pelo EPS, o qual elimina o acúmulo de prótons na superfície do ânodo.

Foller e Goodwin [72] investigaram o uso de eletrodos a 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 . O grafite convencional também foi investigado por estes autores, onde também foi constatado um desgaste durante a *RFO* deste material em decorrência de um estufamento das intercamadas de carbono provocado por um processo de intercalação de ânions provenientes do eletrólito.

Estudos mais recentes da *RFO* [37,38] envolvendo a investigação da influência de dopantes no filme de PbO_2 (P.e. F^-) revelaram que a presença de ânions na estrutura do eletrodo afeta a produção de O_3 .

A produção eletroquímica de ozônio também tem sido investigada sobre eletrodos de diamante dopados com boro (“boron doped diamond electrodes”, BDDE) [27,33]. Este material eletródico apresenta a vantagem de possuir um elevado sobrepotencial para o processo da *RDO* e uma elevada resistência a corrosão. No entanto, os valores de Φ_{RFO} obtidos para os eletrodos do tipo BDD são bastante inferiores aos apresentados pelos eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$. Uma revisão sobre a preparação, propriedades eletroquímicas, e aplicações dos eletrodos do tipo BDD foi publicada por Pleskov [87].

I.5. O desenvolvimento de ozonizadores baseados na tecnologia eletroquímica.

Os ozonizadores eletroquímicos disponíveis comercialmente têm sido desenvolvidos em três diferentes formas [40]: (i) o ozônio é desprendido diretamente na água em fluxo à partir das costas de um ânodo poroso (P.e. dióxido de chumbo) mantido em contato com um

EPS. O EPS mais empregado é a membrana Nafion[®] [16,22,26,34]. Outras tipos de EPS tais como a BAM[®] e DAIS[®] [88-90] são comercializadas a um custo inferior a Nafion[®]. Estas membranas são polímeros de ácido sulfônico perfluorado que operam como separador de gases e eletrólito sólido devido a sua alta eficiência de transporte de prótons proporcionado pelos grupamentos sulfônicos.

Esta tecnologia foi primeiramente desenvolvida pela Asea Brown Boveri (ABB), Suíça, e patenteada como processo Membrel[®]. O emprego dessa tecnologia tem a vantagem de permitir a dissolução direta de uma elevada concentração de ozônio na água pura, eliminando assim os problemas relacionados ao contato da fase gasosa com a fase aquosa presentes na tecnologia corona [40]. Elevadas densidades aparente de corrente (maiores do que 10kA m^{-2}) são normalmente empregadas neste tipo de tecnologia. Entretanto, os valores de Φ_{RFO} de $\sim 15\%$ são acompanhados por um consumo de energia relativamente elevado quando a RDH é empregada como processo catódico. Já o equilíbrio hidrostático no reator (“water balance”) e o efeito Joule não apresentam problemas neste tipo de tecnologia. Com respeito a corrosão do PbO_2 tem-se que o uso do EPS assegura uma grande estabilidade ao ânodo. Isto se deve ao fato do EPS impedir o acúmulo de prótons na superfície do eletrodo, e consequentemente uma dissolução do PbO_2 na superfície do eletrodo acompanhado de uma precipitação do Pb(IV) na forma de PbO_2 fora do domínio da interface [16-34].

Dados da literatura [34] mostram que os reatores geradores de ozônio que utilizam a tecnologia EPS podem operar continuamente a uma densidade aparente de corrente de 1A cm^{-2} por mais de três anos sem que haja um desgaste significativo do ânodo. A Permelec Electrodes, Chlorine Engineers e a Sasakura, ambas do Japão, e a Air Liquide da França sob licença da ABB oferecem produtos baseados nesta tecnologia; (ii) A tecnologia da cela do tipo Membrel[®] pode também ser empregado incorporando-se o uso de cátodos de oxigênio desenvolvidos pela Permelec Electrodes Corporation do Japão. Neste tipo de tecnologia o reator opera com uma menor demanda de energia. O material usado como cátodo neste caso é o mesmo empregado nas células à combustível, e é fornecido pela E-TEK, Inc. [91]; (iii) o ozônio também pode ser produzido a partir de um sistema ozonizador operando a base de eletrólitos aquosos contendo flúor-compostos (P.e. NaF , HBF_4 , KPF_6) [17,40]. Neste tipo de tecnologia obtém-se um elevado valor de Φ_{RFO} a uma densidade de corrente relativamente baixa. Os materiais eletródicos normalmente empregados como ânodo são o carbono vítreo e o PbO_2 , sendo o processo catódico neste caso o da redução do oxigênio obtida à partir do uso de cátodos despolarizados de ar [40].

A figura 2 mostra o esquema de funcionamento de um sistema ozonizador baseado na tecnologia eletroquímica, onde o carbono vítreo é utilizado como ânodo e o ácido tetrafluorbórico concentrado é o eletrólito base [92].

Figura 2. Esquema de um sistema ozonizador onde o carbono vítreo é empregado como ânodo e o HBF₄ concentrado é o eletrólito base. Figura extraída da ref. [92].

Para o caso dos ozonizadores baseados no esquema mostrado na Fig.2 o ânodo é estável em densidades de corrente de até 400mA cm⁻², de onde obtém-se uma concentração de ozônio na fase gasosa (O₂+O₃) de até 35% quando o HBF₄ encontra-se a uma concentração de 48% m/m e a uma temperatura de 10°C. O potencial do reator neste caso é da ordem de 3,2 a 3,4V(vs. ERH). Nesta tecnologia o ozônio formado no reator é imediatamente diluído com ar para uma concentração de 15% com a finalidade de evitar uma possível explosão.

A OxyTech da Inglaterra Ltda. comercializa ozonizadores baseados nesta tecnologia [11,40]. Os ânodos de carbono vítreo neste caso são tubulares com um comprimento de 20cm e um diâmetro de 2,5cm. O processo catódico nestes ozonizadores é o da redução do oxigênio através do uso de cátodos de ar. 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, da mesma forma que o processo corona, o desempenho deste tipo de sistema de ozonização para o tratamento de efluentes é dependente da otimização de uma sistema dispersor de gases que assegure uma alta velocidade da transferência de massa entre a fase gasosa e a fase aquosa.

A figura 3 mostra a configuração de um ozonizador usado para tratamento de água que opera com condições de temperatura ambiente. Neste tipo de ozonizador o ozônio é formado nas costas de um eletrodo poroso constituído de $\beta\text{-PbO}_2$ o qual é prensado sobre um EPS [16,34].

Figura 3. Reator eletroquímico usado na produção de ozônio baseado na combinação eletrodo/EPS ($\beta\text{-PbO}_2$ /Nafion[®]). Figura extraída da ref. [16].

No tipo de ozonizador mostrado na Fig.3 altas concentrações de ozônio dissolvido (20mg dm^{-3}) podem ser obtidas em um intervalo da densidade aparente de corrente de 1 a $1,3\text{A cm}^{-2}$. A eficiência de corrente nestes casos permanece no intervalo de 14 a 20%, enquanto que a potência específica consumida pela *RFO* é de 65Wh g^{-1} [16,34].

A carcaça dos ozonizadores baseados nesta tecnologia comercializada pela ABB, Suíça, é feita de titânio (compartimento anódico) e de aço inoxidável (compartimento catódico). Uma membrana Nafion[®] (Du Pont) é empregada não somente como eletrólito polimérico sólido, mas também como separador dos gases produzidos. Esta membrana é comprimida entre o ânodo (dióxido de chumbo) e o cátodo (platina). O potencial de operação deste tipo de ozonizador é de 3 a 5 V(vs. ERH) dependendo da densidade de corrente empregada ($0,5$ a $2,0\text{A cm}^{-2}$). O processo catódico neste caso é o da *RDH*.

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.

Tatapudi e Pallav [22] exploraram a produção de ozônio em um reator baseado na tecnologia EPS, onde o ânodo foi preparado a partir de uma mistura de PbO_2 na forma de pó

com Teflon[®], a qual foi depositada sobre o Nafion[®] 117. Valores da eficiência de corrente para a *RFO* no intervalo de 2,5 a 5,5% foram obtidos para potenciais do reator de 3,0 a 4,0V(vs. ERH) em temperatura ambiente. O processo catódico neste caso é o da *RDH*.

O emprego de EPS na forma de membrana em reatores eletroquímicos geradores de ozônio reduz a demanda de energia elétrica quando comparado a reatores fazendo o 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 ($\sim 200\mu\text{m}$) [93] que separa os eletrodos, e de sua boa condutividade que é da ordem de 2 S m^{-1} [94] (isto equivale a uma solução de ácido sulfúrico 10% m/m [95]).

Visto que neste tipo de configuração os centros ativos superficiais responsáveis pela *RFO* limitam-se as regiões do eletrodo onde há um contato íntimo entre o EPS e a água (região da tríplice fronteira), tem-se que a geometria do eletrodo não pode ser planar, sendo portanto necessário o uso de materiais porosos (P.e. titânio sinterizado) como substrato para o catalisador (P.e. $\beta\text{-PbO}_2$).

A figura 4 mostra um sistema eletroquímico gerador de ozônio modelo 124 desenvolvido pela LYNNTech, Inc. [96], o qual faz uso da tecnologia EPS.

Figura 4. Gerador de ozônio modelo 124 desenvolvido pela LYNNTech, Inc.

De acordo com as especificações fornecidas pela LYNNTech, Inc. [96] o gerador de ozônio modelo 124 gera $1,5\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ da mistura gasosa O_2/O_3 , a uma concentração de O_3 no intervalo de 12 a 14% m/m.

I.6. Aplicações do ozônio no tratamento de efluentes.

A despoluição de efluentes urbanos e industriais tem se tornado um assunto de grande importância devido a grande carga de agentes poluentes lançada ao meio ambiente nos grandes centros urbanos e em regiões hospedeiras de uma elevada atividade industrial. 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.

Tradicionalmente o dióxido de cloro (ClO_2) é o agente branqueador mais empregado na indústria papelreira. Isto se deve ao seu elevado poder oxidante aliado ao seu custo relativamente baixo. No entanto, o processo envolvendo o ClO_2 tem resultado em sérios danos ao meio ambiente devido aos subprodutos tóxicos produzidos durante o processo de branqueamento da fibra de celulose [14,16]. Isto fez que na década de 80 as indústrias papelreiras residentes na Noruega [97] tomassem a iniciativa de investigar o ozônio como tecnologia alternativa ao processo convencional de branqueamento da polpa de madeira envolvendo o ClO_2 .

Além da indústria papelreira, outra importante atividade industrial onde o ozônio pode ser empregado para reduzir a carga de poluentes emitida é a da indústria têxtil [98,99].

O processo de coloração de fibras sintéticas, como é o caso do poliéster, acetato de celulose, acrílico e materiais poliamidas, é efetuado por meio da aplicação de corantes dispersos [99], onde o processo global de coloração é dividido em duas etapas: (i) o material é imerso em um banho de coloração aquecido (até $\sim 140^\circ\text{C}$); (ii) o excesso de corante é removido através do uso de agentes redutores. Cada uma destas etapas é seguida por uma etapa de lavagem copiosa com água efetuada em batelada, resultando assim em um efluente aquoso com um elevado nível de contaminação. Os principais constituintes deste tipo de efluente são corantes não reagidos, agentes dispersantes (surfactantes), e sais e compostos orgânicos provenientes do tecido sintético.

Os rejeitos industriais da indústria têxtil são caracterizados por uma elevada coloração, uma alta demanda química de oxigênio, e um valor de pH no intervalo de 2 a 12 [99]. O processo mais empregado no tratamento destes efluentes é baseado no uso do processo bioquímico (tratamento biológico), o qual é associado a diferentes processos de pré-tratamento (P.e. uso de carbono ativado, filtração, coagulação, oxidação química) com a finalidade de aumentar a eficiência do processo de descoloração do efluente [98,99].

Diferentes processos de pré-tratamento baseados na oxidação química do efluente podem ser usados em auxílio ao processo biológico. Dentre os agente oxidante mais empregados neste tipo de pré-tratamento vale a pena mencionar o caso do uso do hipoclorito de sódio, do ozônio, do ozônio associado com a exposição a radiação ultra violeta, e do uso do reagente de Fenton (peróxido de hidrogênio + Fe^{2+}) [100,101]. O processo de ozonização combinado com coagulação química também constitui um eficiente processo de pré-tratamento do efluente. Um estudo recente conduzido por Koch *et al.* [102] revelou que o emprego de um processo de pré-tratamento com ozônio em efluentes contendo corantes do tipo azo reativos hidrolizados (P.e. amarelo 84 CI) melhora consideravelmente o processo de descoloração do efluente. Isto se deve ao fato do processo de ozonização do corante promover um aumento na degradabilidade do efluente contaminado quando este é posteriormente submetido ao processo tradicional baseado no tratamento biológico.

1.6.1. A cinética de decomposição de compostos orgânicos na presença do ozônio.

Devido ao elevado poder oxidante do ozônio, tem-se que uma ozonização exaustiva dos compostos orgânicos pode resultar na sua completa degradação (mineralização total), onde o composto original é convertido em compostos simples (P.e. CO_2 , H_2O , NO_3^- , etc.). No entanto, por razões operacionais e de custo benefício, na prática o processo de ozonização não é prolongado até que a mineralização total ocorra, sendo a sua finalidade de apenas reduzir o nível de concentração do poluente a um limite aceitável, ou convertê-lo a um outro composto menos nocivo.

Independentemente do composto orgânico considerado, a expressão para a velocidade de sua degradação é dada pela seguinte equação [61,103]:

$$-d[X]/dt = k_{obs} \cdot [O_{3(aq)}] \cdot [X] \quad (6)$$

onde X é um composto orgânico qualquer e k_{obs} ($= nk$) é o produto da constante de velocidade real pelo fator estequiométrico, n , o qual representa a formação de subprodutos à partir do composto original.

A degradação de um composto orgânico qualquer com a aplicação do ozônio, compreendendo os diferentes estágios que constituem o processo (combustão parcial ou mineralização total), é mostrada no esquema abaixo:

Os primeiros estudos envolvendo reações entre compostos orgânicos e o ozônio foram apresentados por Schönbein [46], Baumer [104] e von Gorup-Besanez [105], onde constatou-se que o ozônio é capaz de oxidar um número muito elevado de materiais orgânicos (P.e. polpa da madeira, borracha natural, gorduras em geral, álcoois, albumina, etc.). O efeito branqueador do ozônio sobre o índigo foi usado por Schönbein [46] para o desenvolvimento de um método analítico quantitativo para a detecção do ozônio.

Reações de ozonização possuidoras de uma cinética lenta ($k_{\text{obs}} < 100 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) são geralmente relacionadas a reação direta do O_3 com o composto em questão, e são fortemente dependentes da concentração do O_3 presente na fase aquosa. Portanto, estes processos de ozonização não podem ser conduzidos através do emprego da tecnologia corona convencional devido a baixa concentração na fase gasosa fornecida por este tipo de tecnologia (ver item I.2.1). Nestes casos tem-se que uma das alternativas em elevar a eficiência do processo é empregar um outro sistema ozonizador que seja capaz de fornecer uma concentração mais elevada de O_3 na fase gasosa, como é o caso dos ozonizadores eletroquímicos.

Muitos dos processos oxidativos empregando o ozônio são rápidos, apresentando valores do $k_{\text{obs}} \geq 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (P.e. compostos fenólicos, compostos do tipo clorofenol, cresóis, compostos de cianeto e de sulfeto, mercaptanas e vários tipos de amins) [71].

I.6.2. A química do ozônio em fase aquosa e os processos oxidativos avançados (POAs).

Quando o ozônio entra em contato com o efluente aquoso este pode atuar diretamente como agente oxidante ou proporcionar uma oxidação indireta do poluente através das espécies radicalares possuidoras de um elevado poder de oxidação provenientes de sua decomposição.

De acordo com a literatura [99,103] a velocidade da reação de decomposição do ozônio na fase aquosa aumenta com a elevação do pH e pode ser representada pelo seguinte mecanismo:

Mecanismo de decomposição do O ₃ na fase aquosa		
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^{\bullet -}$		(I)
$HO_2^\bullet \leftrightarrow O_2^{\bullet -} + H^+$		(II)
$O_3 + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_3^{\bullet -} + O_2$		(III)
$O_3^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_3^\bullet$		(IV)
$HO_3^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2$		(V)
$HO^\bullet + O_3 \rightarrow HO_4^\bullet$		(VI)
$HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^\bullet$		(VII)
$HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2O_3$		(VIII)
$HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_3 + O_2$		(IX)

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).

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 [11]. Mesmo substâncias orgânicas possuidoras de uma cinética lenta 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 [99,103].

Face a estas constatações, grandes esforços tem sido feito 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 [106]. Isto fez com que surgisse os chamados *Processos Oxidativos Avançados* (POAs), onde utiliza-se o processo fotoquímico (irradiação por luz UV) e/ou peróxido de hidrogênio como coadjuvante ao processo de ozonização a fim de elevar ao máximo possível a produção dos radicais hidroxila em fase aquosa [99,103,106].

I.7. Materiais eletródicos de interesse para a produção eletroquímica de ozônio.

Como mencionando anteriormente (ver item I.3.1) um dos requerimentos básicos da tecnologia eletroquímica para a geração de ozônio é que o material eletródico seja resistente a corrosão anódica. Assim, tem-se a princípio que alguns dos principais candidatos a ânodos para a geração de ozônio são os eletrodos do tipo DSA[®] (“Dimensionally Stable Anodes”), os quais são constituídos de uma mistura de óxidos possuidores de uma excelente condutividade,

e de eletrodos feitos a base de diamantes condutores (“Boron Doped Diamond Electrodes”, BDDE).

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 PbO_2 [107], sendo portanto escasso estudos sistemáticos envolvendo a *RFO* sobre outros tipos de óxidos [17]. Portanto, a investigação de materiais eletródicos alternativos, constituídos de outros óxidos, objetivando a geração de ozônio, torna-se uma tarefa de grande interesse não só do ponto de vista fundamental, como também do ponto de vista tecnológico.

Os ânodos do tipo DSA[®] 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 micrometros normalmente constituída de [108]: (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 [108,109].

I.7.1. O eletrodo de PbO_2 .

O dióxido de chumbo, PbO_2 , é provavelmente o primeiro óxido condutor onde a *RDO* foi extensivamente investigada [110]. De acordo com a literatura [111] o PbO_2 não é um bom eletrocatalisador para o processo da *RDO*. Isto se deve ao fato de que o PbO_2 comporta-se como uma superfície inerte durante o processo da *RDO*, não participando portanto de nenhum ciclo eletrocatalítico relacionado com a geração do O_2 [112].

De acordo com a literatura [113] o PbO_2 é um óxido não-estequiométrico, possuindo uma composição química que pode ser representada da seguinte forma: $\text{PbO}_{2-\delta}(\text{xH}_2\text{O})$, onde o índice “2 - δ ” indica o grau de desvio da estequiometria ideal, e “ xH_2O ” representa a quantidade de água presente na estrutura do óxido.

A preparação por eletrodeposição do eletrodo de PbO_2 à partir de uma solução aquosa contendo íons Pb^{2+} tem sido amplamente discutido na literatura [114]. O PbO_2 pode ser obtido por eletrodeposição em duas diferentes formas cristalográficas [114,115]: (i) a forma ortorrômbica $\alpha\text{-PbO}_2$ (do tipo columbita), e (ii) a forma tetragonal $\beta\text{-PbO}_2$ (do tipo rutilica). A principal diferença entre estas estruturas é a forma na qual as unidades hexacoordenadas PbO_6

se empacotam. Na forma β - PbO_2 as celas unitárias vizinhas compartilham bordas opostas, resultando na formação de cadeias lineares octaédricas. Já na forma α - PbO_2 as celas unitárias vizinhas compartilham bordas não-opostas, resultando na formação de cadeias na forma de zigue-zague. A figura 5 mostra as celas unitárias das estruturas do α - PbO_2 (Fig.5A) e do β - PbO_2 (Fig.5B), onde destaca-se os diferentes empacotamentos octaédrico da unidade PbO_6 .

Figura 5. Perfis das celas unitárias das estruturas do α - PbO_2 (Fig.5A) e do β - PbO_2 (Fig.5B). Figura extraída da ref. [115].

Do ponto de vista experimental tem-se que a eletrodeposição do PbO_2 efetuada em *meio ácido* origina preferencialmente a forma “beta”, enquanto que a forma “alfa” é prevalecente em *soluções básicas* [114,115]. Os eletrodos de PbO_2 obtidos por eletrodeposição são caracterizados por sua forma compacta e de coloração cinza-escuro [114].

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 [17]. Devido a sua elevada condutividade, a qual varia de acordo com o grau de não estequiometria do óxido hidratado no intervalo de $0,25 \times 10^4$ a $1,10 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [114], o PbO_2 é classificado como

sendo um condutor do tipo metálico possuidor de uma elevada densidade eletrônica (10^{20} a 10^{21}cm^{-3}).

De acordo com a literatura [114], devido a fatores como: (i) baixo custo; (ii) excelente condutividade elétrica; (iii) elevado sobrepotencial para o processo da *RDO*; e (iv) grande resistência ao processo de corrosão anódica, o PbO_2 tem mostrado ser um bom substituto a metais nobres como a platina em diversos processos de interesse tecnológico, como é o caso da eletrosíntese orgânica, da degradação de poluentes orgânicos, da produção de ozônio e de clorato.

I.7.2. Os eletrodos do tipo DSA[®].

A descoberta dos eletrodos do tipo DSA[®] resultou em grandes avanços nos processos eletroquímicos industriais, especialmente na indústria do cloro-álcali e no desenvolvimento de ânodos para a produção de oxigênio a partir de soluções ácidas [116]. Em geral, os eletrodos do tipo DSA[®] são caracterizados por uma fina camada do filme eletrocatalisador (normalmente de alguns micrômetros) depositada sobre um suporte metálico (P.e. Ti, Zr, Ta, Nb) [117].

Os eletrodos do tipo DSA[®] primeiramente mostraram que óxidos de metais nobres podem exibir uma performance bastante superior aquela apresentada pelos correspondentes metais nobres [108]. Óxidos eletroquimicamente ativos como é o caso do RuO_2 e o IrO_2 normalmente são os componentes ativos neste tipo de eletrodo. Quando submetidos a severas condições experimentais (elevadas densidades de corrente e baixos valores do pH) os óxidos ativos puros sofrem desgaste por corrosão química ou eletroquímica. Portanto, desde resultando em grandes custos na manutenção. Por isso, desde a descoberta dos DSA[®] os óxidos ativos têm sido misturados com outros óxidos estabilizantes, os quais podem ser condutores (P.e. adição de IrO_2 ao RuO_2) [108], ou não condutores (P.e. adição de TiO_2 ao RuO_2) [108,117]. Este procedimento frequentemente 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 [108,109].

A preparação de eletrodos de PbO_2 do tipo DSA[®] através da deposição de uma fina camada de óxido sobre um suporte de Ti já foi mencionada na literatura [118], onde foi constatado que este tipo de procedimento acarreta a formação de filmes possuidores de uma grande resistividade. Dentre os diversos eletrodos do tipo DSA[®] [108,109] uma candidato em

potencial à ser utilizado nos estudos da *RFO* é o caso da mistura envolvendo os óxidos de irídio (IrO_2) e de tântalo (Ta_2O_5). Isto se deve ao fato desta mistura possuir uma boa resistência ao processo de corrosão anódica aliado a uma excelente condutividade [108,109]. Nesta mistura o Ta_2O_5 , o qual é um isolante, atua conferindo uma excelente estabilidade dimensional aos núcleos ativos condutores de IrO_2 [108]. Os estudos também revelaram que a atividade eletrocatalítica para o processo da *RDO*, neste caso, é dependente da concentração de IrO_2 , onde foi observado um máximo para a atividade eletrocatalítica para filmes contendo 70%mol de IrO_2 [108]. A literatura não descreve a aplicação direta do IrO_2 como eletrocatalisador para o processo da *RFO*. No entanto, o IrO_2 tem sido empregado em alguns estudos da *RFO* [41,119] como uma base protetora do suporte metálico sob a qual o eletrocatalisador (P.e. PbO_2) é depositado.

Vercesi *et al.* [120] efetuaram uma investigação sistemática da influência do metal base (Ti, Ta, Zr e Nb) sobre a performance de eletrodos do tipo $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$, onde foi empregado como reação modelo a *RDO*. Uma investigação sistemática da vida útil e da performance de diversos eletrodos do tipo DSA[®], inclusive de misturas a base de $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$, foi conduzida por Comninellis e Vercesi [108]. A literatura [121,122] também relata estudos envolvendo a investigação da influência do pré-tratamento do substrato metálico e da composição de eletrodos a base de $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ sobre o tempo de vida útil dos eletrodos.

I.8. Referências bibliográficas.

1. Walsh, F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1819.
2. Armor, J. N.; *Appl. Catal. A* **1999**, 189, 153.
3. Vastag, G.; Szöcs, E.; Shaban, A.; Kálman, E.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1861.
4. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1871.
5. Mackenzie, K. J.; Marken, F.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1885.
6. Rusling, J. F.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1895.
7. Sánchez-Sánchez, C. M.; Montiel, V.; Tryk, D. A.; Aldaz, A.; Fujishima, A.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1917.
8. Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; Plates, M.; Phull, S. S.; Walton, D. J.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1957.
9. Brett, C. M. A.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1969.
10. Trasatti, S.; *Int. Hydrogen Energy* **1995**, 20, 835.
11. Tatapudi, P.; Fenton, J. M. em *Environmental Oriented Electrochemistry*; Sequeira, C. A. C., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1994, p. 103.

12. Hileman, B.; *C and EN* **1992**, 13, 7.
13. 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.
14. Meng, M. X; Hsieh, J. S.; *Tappi J.* **2000**, 83, 67.
15. 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. 15.
16. Stucki, S.; Theis, G.; Kötz, R.; Devantay, H.; Christen, H.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 367.
17. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 506.
18. Foller, P. C.; Goodwin, M. L.; *Ozone Science and Eng.* **1984**, 6, 29.
19. Ota, K.; Kaida, H.; Kamiya, N.; *Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku* **1987**, 55, 465.
20. Shepelin, V. A.; Babak, A. A.; Potatova, G. F.; Kasatkin, E. V.; Roginskaya, Y. E.; *Elektrokhimiya* **1990**, 26, 1142.
21. Wen, T. C.; Chang, C. C.; *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **1992**, 23, 397.
22. Tatapudi, P.; Pallav, J. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3527.
23. Wen, T. C.; Chang, C. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2764.
24. Feng, J.; Johnson, D. C.; Lowery, S. N.; Carey, J. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2708.
25. Potapova, G. F.; Kasatkin, E. V.; Nikitin, V. P.; Shestakova, O. V.; Blinov, A. V.; Mazanko, A. F.; Sorokin, A. I.; Asaturov, S. A.; *Bashk. Khim. Zh.* **1995**, 2, 65.
26. Zhou, Y.; Wu, B.; Gao, R.; Zhang, H.; Jiang, W.; *Yingyong Huaxue* **1996**, 13, 95.
27. Perret, A.; Haenni, W.; Niedermann, P.; Skinner, N.; Comminellis, C.; Gandi, D.; *Proc. Electrochem. Soc.*, **1997**, p. 97.
28. Kim, J. K.; Choi, B. S.; *Hwahak Konghak* **1997**, 35, 218.
29. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 259.
30. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 264.
31. Fateev, V. N.; Akel'kina, S. V.; Velichenko, A. B.; Girenko, D. V.; *Russ. J. Electrochem.* **1998**, 34, 815.
32. Babak, A. A.; Amadelli, R.; Fateev, V. N.; *Russ. J. Electrochem.* **1998**, 34, 149.
33. Katsuki, N.; Takahashi, E.; Toyoda, M.; Kurosu, T.; Lida, M.; Wakita, S.; Nishiki, Y.; Shimamune, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 2358.
34. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H. J.; Kötz, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 773.

35. Kötzt, R.; Stucki, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 407.
36. Babak, A. A.; Amadelli, R.; De Battisti, A.; Fateev, V. N.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1597.
37. Velichenko, A. B.; Girenko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Gnatenko, A. N.; Amadelli, R.; Danilov, F. I.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 454, 203.
38. Amadelli, R.; Armelao, L.; Velichenko, A. B.; Nikolenko, N. V.; Girenko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Danilov, F. I.; *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 713.
39. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Phys Chem.* **1981**, 85, 3238.
40. Foller, P. C.; Kelsall, G. H.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 996.
41. Beaufile, Y.; Bowen, P.; Wenzel, C.; Comninellis, C.; *Proc. Electrochem. Soc.*, 1998, p. 97.
42. Amadelli, R.; De Battisti, A.; Girenko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Velichenko, A. B.; *Electrochim. Acta* **2000**, 46, 341.
43. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 699.
44. Graves, J. E.; Pletcher, D.; Clarke, R. L.; Walsh, F. C.; *J. Appl. Electrochem.* **1992**, 22, 200.
45. Rideal, E. K.; *Ozone*, Constable and Co: London, 1920.
46. Schönbein, C. F.; *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci.* **1840**, 10, 706.
47. de la Rive, A.; Marignac, D.; *Comptes Rendus Hebd. Seances Acad. Sci.* **1845**, 20, 1291.
48. Hunt, T. J.; *J. Am. Sci.* **1848**, 6, 171.
49. Bailey, P. S.; *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic Press: New York, 1978, vol. 1, p. 8.
50. Kirk, R. E.; Othmer, D. F.; *Encyclopaedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons: New York, 1981, vol. 16, p. 683.
51. 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.
52. Glaze, W. H.; Kang, J.; Chapin, D. H.; *Ozone Science and Engineering* **1987**, 9, 335.
53. von Siemens, W.; *Poggendorff's Ann.* **1857**, 102, 120.
54. 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.
55. Bensen, S. W. em *Ozone Chemistry and Technology*, Advances in Chemistry Series No.21, American Chemical Society: Washington, 1959, p. 405.
56. Popovich, M. P.; Zhitnev, Y. N.; Filippov, Y. V.; *Russian J. Phys. Chem.* **1971**, 45, 2.

57. Cromwell, W. E.; Manley, T. C. em *Ozone Chemistry and Technology*, Advances in Chemistry Series, No.21, American Chemical Society: Washington, 1959, p. 304.
58. Rosen, H. M.; *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, Ann Arbor Science: Michigan, 1972, p. 101.
59. Pontius, F. W.; *Water Quality and Treatment*, 4th ed., McGraw-Hill: New York, 1993.
60. Suarasan, I.; Ghizdavu, L.; Budu, S.; Dascalescu, L.; *J. Electrostat.* **2002**, 54, 207.
61. Shin, W. T.; Mirmiran, A.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C.; *Separation and Purification Technology* **1999**, 15, 271.
62. Sun, B.; Sato, M.; Harano, A.; Clements, J. S.; *J. Electrostat.* **1998**, 43, 115.
63. Lubucki, P.; Jayaram, S.; Cross, J. D.; *Conference Record of ICDL*, Rome, Italy, 1996, p. 427.
64. 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.
65. Masten, S. J.; Davies, S. H. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 180.
66. Groth, W.; *Z. Phys. Chem* **1937**, 37, 307.
67. Wulf, O. R.; Melvin, E. H.; *Phys. Rev.* **1931**, 38, 330.
68. Volman, D. H.; *Advances in Photochemistry*, Interscience Publishers: New York, 1963, vol. 1, p. 43.
69. DuRon, B. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, vol. 1, p. 77.
70. Prengle, H. W. em *Proc. International Ozone Association*, Cincinnati, 1977.
71. 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.
72. Foller, P. C.; Goodwin, M. L.; *Chem. Eng. Progress* **1985**, 81, 49.
73. Wabner, D.W.; Grambow, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 195, 95.
74. Franco, D. V.; Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta*, submetido.
75. Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; comunicação pessoal.
76. Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta*, submetido.
77. McLeod, J. R. *J. Chem. Soc.* **1886**, 49, 591.
78. Fischer, F.; Massenez, K.; *Z. Anorg. Chem.* **1907**, 52, 202.
79. Briner, E.; Haefeli, R.; Paillard, H.; *Helv. Chim. Acta* **1937**, 20, 1510.
80. Seader, J. D.; Tobias, C. W.; *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 2207.

81. Putnam, G. L.; Moulton, R. W.; Fillmore, W. W.; Clark, L.; *J. Electrochem. Soc.* **1948**, 93, 211.
82. Lash, E. I.; Hornbeck, R. D.; Putnam, G. L.; Boelter, E. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 134.
83. Semchenko, D. P.; Lyubushkina, E. T.; Lyubushkin, V.; *Élektrokhimiya* **1973**, 9, 1744.
84. Semchenko, D. P.; Lyubushkina, E. T.; Lyubushkin, V.; *Tovarnye Znaki* **1974**, 51, 225.
85. Semchenko, D. P.; Lyubushkina, E. T.; Lyubushkin, V.; *Tekn. Nauk* **1975**, 3, 98.
86. Fritz, H. P.; Thanos, J.; Wabner, D. W.; *Z. Naturforsch* **1979**, 34, 1617.
87. Pleskov, Y. V.; *Russ. Chem. Reviews*, **1999**, 68, 381.
88. 94. 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.
89. Beattie, P. D.; Basura, V. I.; Holdcroft, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 468, 180.
90. Basura, V. I.; Chuy, C.; Beattie, P. D.; Holdcroft, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 501, 77.
91. E-TEK, Inc. 6 Mercer Road, Natick Industrial Park, Natick, MA 01760, USA.
92. Foller, P. C.; Goodwin, M. L.; *Ozone Science and Engineering* **1994**, 6, 29.
93. Nouri, S.; Dammak, L.; Bulvestre, G.; Auclair, B.; *European Polimer Journal* **2002**, 38, 1907.
94. Berezina, N. P.; Timofeev, S. V.; Kononenko, N. A.; *Journal of Membrane Science* **2002**, 209, 509.
95. Simond, O.; Comninellis, Ch.; *Electrochim. Acta* **1997**, 47, 2013.
96. LYNNTech, Inc. 7610 Eastmark Drive, College Station, Texas 77840, USA.
97. 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. 9.
98. Baban, A.; Yediler, A.; Lienert, D.; Kemerdere, N.; Kettrup, A.; *Dyes and Pigments* **2003**, 58, 93.
99. Szyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S. N.; *Water Res.* **2001**, 35, 2129.
100. Lin, S. H.; Chen, M. L.; *Water Res.* **1997**, 31, 868.
101. Sarasa, J.; Roche, M. P.; Ormad, M. P.; Gimeno, E.; Puig, A.; Ovelheiro, J. L.; *Water Res.* **1998**, 32, 2721.
102. Koch, M.; Yediler, A.; Lienerdt, D.; Insel, G.; Kettrup, A.; *Chemosphere* **2002**, 46, 109.
103. Hoigne, J. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G.; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, p. 341.

104. Wetherill, C. M. em *Ozone and Antozone*, Annual Report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution; U.S. Government Printing Office, Washington, 1865, p. 167.
105. von Gorup-Besanez, E.; *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1859**, 110, 86.
106. Winarno, E. K.; Getoff, N.; *Radiation Physics and Chemistry* **2002**, 65, 387.
107. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C; *Quim. Nova* **2003**, 26, 880.
108. Comninellis, Ch.; Vercesi, G. P.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 335.
109. Trasatti, S.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Parts A and B.
110. Elbs, K. Forsell, J.; *Z. Electrochem.* **1902**, 8, 760.
111. Izidinov, S. O.; Rakhmatullina, E. Kh.; *Élektrokhimiya* **1968**, 4, 647.
112. Kuhn, T.; *Chem. Ind. London* **1976**, 31, 867.
113. Rüetschi, P.; Ockermann, J. B.; Amlie, R.; *J. Electrochem. Soc.* **1960**, 107, 325.
114. Pohl, J. P.; Ricket, H.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Cap. 4.
115. Hill, R. J.; *Mat. Res. Bull.* **1982**, 17, 769.
116. De Nora, O.; Nidola, A.; Trisoglio, G.; Bianchi, G.; *Brit. Pat* 1 399 576, **1973**.
117. Hutchings, R.; Müller, K.; Kötz, R.; Stucki, S.; *J. Mat. Sci.* **1984**, 19, 3987.
118. Hamsah, H.; Kuhn, A. T.; Randle, T. H.; em *Electrochemistry of Lead*; Kuhn, A., ed.; Academic Press: London, 1979, p. 283.
119. Beaufils, Y.; Comninellis, C.; Bowen, P. In *Proc. ICHIME Symposium Series*, **1999**, p. 191.
120. Vercesi, G. P.; Rolewicz, J.; Comninellis, Ch.; *Termochim. Acta* **1991**, 176, 31.
121. Krysa, J.; Kule, L.; Mráz, R.; Rousar, I.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 999.
122. Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; *Corrosion Science* **2002**, 44, 1655.

O estudo proposto nesta Tese visa realizar uma profunda investigação dos aspectos fundamentais e aplicados relacionados a geração eletroquímica de ozônio. Face a estas considerações tem-se que os objetivos deste trabalho se dividem em duas partes:

- (i) execução dos estudos fundamentais visando uma melhor compreensão dos fenômenos relacionados a *RFO*. Nesta etapa a *RFO* será investigada sobre eletrodos inertes constituídos de β -PbO₂, preparados em diferentes condições de eletrodeposição, e em eletrodos ativos do tipo DSA[®] constituídos de uma mistura de IrO₂ + Ta₂O₅, os quais serão preparados pela técnica de resfriamento controlado.
- (ii) a partir da escolha prévia do material eletródico possuidor de uma melhor performance para a *RFO* (etapa - (i)), o estudo aplicado da reação de formação de ozônio via tecnologia eletroquímica consistirá no desenvolvimento e caracterização de um reator gerador de ozônio.

III.1. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.

III.1.1. Equipamentos e materiais utilizados nos estudos eletroquímicos.

Todos os estudos eletroquímicos fundamentais foram conduzidos empregando-se uma cela convencional de três compartimentos ($V = 0,22\text{dm}^3$) provida de uma camisa de vidro para permitir o controle da temperatura do eletrólito. Nesta cela cada face do eletrodo de trabalho fica exposta a um eletrodo auxiliar de modo a assegurar uma distribuição uniforme da corrente elétrica nas duas faces do eletrodo. A célula convencional foi modificada provendo-a de uma camisa de vidro para permitir o controle termostático da temperatura.

Os eletrodos auxiliares utilizados foram fios de platina ($\phi = 0,5\text{mm}$ e $l = 10\text{cm}$) enrolados em forma de espiral platinizados. O processo de eletrodeposição da platina foi efetuado a uma densidade de corrente de 30mA ($t = 5\text{ min.}$), onde foi empregado como fonte de íons Pt^{4+} uma solução de H_2PtCl_6 (Merck) 1% m/m contendo 40mg de PbOAc (Vetec). A adição do acetato de chumbo (PbOAc) visa melhorar a aderência do filme de Pt eletrodepositado.

A figura 1 mostra a cela de três compartimentos utilizada nos estudos eletroquímicos fundamentais.

Figura 1. Cella de três compartimentos empregada nos estudos eletroquímicos fundamentais.

Todos os eletrodos de trabalho empregados nos estudos fundamentais foram construídos empregando-se uma haste de titânio como substrato de modo a se obter uma área ativa de 1cm^2 . A montagem final do eletrodo foi iniciada conectando-se um fio fino ($\phi = 0,5\text{mm}$) de cobre nos furos da haste do suporte metálico e concluída através da introdução deste conjunto num tubo de vidro cujas extremidades foram seladas com cola de silicone. A figura 2 mostra a configuração final dos eletrodos empregados nos estudos fundamentais.

Figura 2. Configuração final dos eletrodos empregados nos estudos fundamentais.

No caso de eletrólitos ácidos o potencial do eletrodo de trabalho foi medido em relação a um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). No caso do eletrólito alcalino um eletrodo de calomelano saturado de sódio (ECSS) foi usado como referência.

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

O controle da temperatura do eletrólito foi efetuado através do uso de 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 modelo Polystat da Cole-Parmer. O líquido refrigerante utilizado foi uma mistura água-etilenoglicol 3:1(v/v).

Todas as soluções empregadas nos estudos eletroquímicos foram preparadas com água bidestilada e deionizada pelo sistema Milli-Q_{plus} da Millipore.

III.1.2. Equipamento utilizado na medida do fluxo volumétrico dos gases.

A confiabilidade do cálculo para a determinação da eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , está diretamente relacionada com a precisão da medida do fluxo volumétrico dos gases, provenientes da cela eletroquímica ($O_2+O_3+N_2$), $\dot{V}$, onde o N_2 na forma ultra pura (>99,99% - White Martins) é utilizado como gás de arraste. Portanto, para assegurar precisão aos valores medidos de $\dot{V}$, empregou-se um fluxômetro Brooks de alta precisão previamente calibrado para o nitrogênio.

O procedimento de calibração do fluxômetro consistiu na passagem do gás de arraste através de um bolhômetro de 50ml de volume, o qual foi conectado em série com a saída do fluxômetro. Os valores de $\dot{V}$ foram calculados a partir da razão entre o volume percorrido pelo menisco de sabão no interior do bolhômetro, e o correspondente tempo gasto no percurso. Os valores do tempo foram medidos com o auxílio de um cronômetro digital. Cada valor de $\dot{V}$ foi obtido à partir da média de 6 medidas. Este procedimento visou minimizar os erros aleatórios relacionados ao manuseio do cronômetro e a leitura visual da altura do menisco no interior do bolhômetro.

A figura 3 mostra a curva de calibração do fluxômetro para N_2 no seu domínio linear ($\dot{V} \geq 1,6 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), onde h é a escala arbitrária do fluxômetro dada em milímetros, mm.

Figura 3. Dependência do fluxo volumétrico dos gases, $\dot{V}$, com a escala arbitrária do fluxômetro, h .

III.1.3. Equipamentos utilizados na determinação da concentração do ozônio na fase gasosa.

A determinação da concentração do ozônio produzido em condição de fluxo foi efetuada através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV) no comprimento de onda, λ , de 254nm onde o coeficiente de absorvidade molar, ϵ , para o ozônio é de $3024\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{dm}^3$ [1]. A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro HACH modelo 48000 empregando-se uma cubeta de fluxo possuidora de um caminho ótico de 10cm. O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o gás nitrogênio (pureza > 99,99%).

A figura 4 mostra um esquema do conjunto experimental utilizado nos estudos fundamentais da *RFO*.

Figura 4. Conjunto experimental utilizado nos estudos fundamentais da *RFO*.

III.1.4. Referências bibliográficas.

1. Leitzke, O.; *Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase*, in Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, **1977**, p. 164.

III.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL UTILIZADA.**III.2.1. Obtenção da expressão para o cálculo da eficiência da corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} .**

A eficiência da corrente para a *RFO*, ou seja, a parcela da corrente total devida a este processo, pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa $O_2+O_3+N_2$ relacionando-se a absorbância do ozônio em um determinado comprimento de onda com a corrente total aplicada à cela ($j_T = j_{RDO} + j_{RFO}$) [1-5].

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

$$\Phi_{RFO} = j_{RFO}/(j_{RDO} + j_{RFO}) = j_{RFO}/j_T \quad (1)$$

onde o numerador e o denominador da expressão são representativos das correntes parcial devido a *RFO* e 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:

$$j_{RFO} = z v_{RFO} F \quad (2)$$

onde z é o número de elétrons envolvido no processo da *RFO* ($z = 6$) [3-6] e F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

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

$$v_{RFO} = \Delta n(O_3)/\Delta t \quad (3)$$

onde $\Delta n(O_3)$ representa o número de mols de ozônio produzido no intervalo de tempo, Δt .

Substituindo-se a eq.3 na eq.2, e introduzindo-se o conceito de concentração molar do gás ozônio gerado, $[O_3]$, obtém-se:

$$j_{RFO} = (\Delta V/\Delta t)[O_3]zF \quad (4)$$

Definindo-se o fluxo volumétrico dos gases como sendo $\dot{V} = (\Delta V/\Delta t)$, e introduzindo-se a Lei de Lambert-Beer na eq.4, obtém-se a seguinte expressão para a o cálculo da corrente parcial para o processo da RFO:

$$j_{\text{RFO}} = (\dot{V} A_b z F) / (\varepsilon l) \quad (5)$$

onde A_b 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 (10cm).

Finalmente, através da substituição da eq.5 na eq.1 obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da eficiência da corrente para o processo da RFO, Φ_{RFO} [3-5]:

$$\Phi_{\text{RFO}} = (\dot{V} A_b z F) / (\varepsilon j_T) \quad (6)$$

Pode-se verificar na eq.6 que para cada valor de j_T o produto $\dot{V} \cdot A_b$ é uma constante. Isto permite que os valores da absorbância possam ser medidos em um limite analiticamente aceitável através de um simples processo de diluição ou concentração da massa de O_3 efetuado por meio de uma variação do fluxo volumétrico do gás de arraste (N_2).

III.2.1.1. Referências bibliográficas.

1. Stucki, S.; Theis, G.; Kötz, R.; H. Devantay, Christen, H. J.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 367.
2. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H. J.; Kötz, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 773.
3. Da Silva, L. M.; de Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure and Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1871.
4. Da Silva, L. M.; de Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 699.
5. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 880.
6. Foller, P. C.; Tobias, C. W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 505.

III.2.2. Proposta de uma metodologia para a caracterização *in situ* de eletrodos rugosos empregando-se a técnica de voltametria cíclica.

Os estudos apresentados neste tópico foram publicados na *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 395.

Dentre os diferentes métodos empregados para se estimar a área real de eletrodos rugosos/porosos [1], no caso particular dos eletrodos constituídos de óxidos condutores, o voltamétrico é de particular interesse devido a este permitir efetuar o monitoramento *in situ* da superfície do eletrodo [2-13].

O procedimento baseado no uso dos picos voltamétricos de adsorção/desorção de hidrogênio para determinar a área real de eletrodos metálicos é uma abordagem bastante consistente [14]. Todavia, o processo de carregamento superficial dos eletrodos constituídos de óxidos, particularmente óxidos com condutividade metálica, é muito mais complexo, sendo dependente do pH do eletrólito devido as propriedades ácido/base superficiais envolvendo o processo de injeção/ejeção de prótons que acompanha o processo de transição redox superficial no estado sólido (a superfície comporta-se como um “capacitor protônico”) [1,6,12,15]. Os aspectos fundamentais relacionados a este assunto foi anteriormente tratado por Conway [16].

Um procedimento foi proposto [7,8,12] para determinar a “porosidade eletroquímica” de filmes de óxidos a partir da dependência da carga voltamétrica, q^* (obtida pela integração do perfil voltamétrico registrado sobre um amplo intervalo pseudo-capacitivo) com a velocidade de varredura do potencial, ν . Este procedimento assume que o perfil q^* vs. ν correlaciona-se com a existência de áreas superficiais de mais difícil acesso (contorno de grãos, poros, rachaduras, etc.) as quais são progressivamente excluídas da resposta voltamétrica a medida que ν aumenta. Trasatti *et al.* [7,8,13] enfatizaram que a determinação da “porosidade eletroquímica” baseada na dependência q^* vs. ν pode ser afetada por fatores como: irreversibilidade das transições redox superficiais no estado sólido e pela queda ôhmica não compensada. Ambos fatores podem resultar a uma distorção dos dados obtidos dificultando assim a aplicação desta metodologia. A distorção neste caso é mais drástica para valores inferiores de q^* [8].

Uma alternativa para a metodologia discutida acima baseia-se na dependência linear da corrente pseudo-capacitiva, j , com ν ($j \propto \nu$), normalmente observada para filmes de óxidos possuidores de uma elevada rugosidade/porosidade. Frequentemente a relação linear é somente observada sobre um curto intervalo de ν ; o desvio da linearidade inicia-se a partir de

velocidades relativamente baixas próximas a 200mV s^{-1} [11]. O comportamento linear pode ser empregado para determinar a capacitância diferencial, C , da interface eletrodo/solução registrando-se voltamogramas cíclicos em diferentes valores de ν cobrindo um pequeno intervalo de potencial pseudo-capacitivo (tipicamente de 100 a 200mV). C é então obtido a partir do coeficiente angular presente no perfil j vs. ν , onde j é normalmente medido em um valor de potencial localizado no meio da curva voltamétrica, CV [1,3,9,11].

A representação da área superficial de um eletrodo de óxido pelo fator de rugosidade, definido pela razão $C_d/C_{\text{referência}}$, possui o inconveniente de requerer o conhecimento prévio da capacitância de referência para cada tipo de óxido. Normalmente, o valor empregado como referência é de 60 ou $80\mu\text{F cm}^{-2}$ [9,11]. Além disso, para o caso de óxidos mistos a aplicação deste tipo de procedimento é irrelevante já que a exata contribuição de cada componente da mistura sobre a resposta eletroquímica é desconhecida [1].

Frente as considerações efetuadas acima, este estudo propõe um procedimento alternativo para se efetuar a caracterização superficial *in situ* de eletrodos rugosos constituídos de óxidos condutores, o qual é baseado na obtenção das capacitâncias diferencial total, C_T , externa, C_E , e interna, C_I (parâmetros extensivos), e no “fator de morfologia”, φ (parâmetro intensivo), o qual é definido como sendo a razão entre as capacitâncias interna e total, $\varphi \equiv C_I/C_T$.

III.2.2.1. Parte experimental.

III.2.2.1.1. Preparação dos eletrodos.

Para verificar a confiabilidade e viabilidade de aplicação da metodologia proposta neste estudo preparou-se diferentes eletrodos, os quais foram caracterizados em diferentes eletrólitos de suporte.

Os eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ foram preparados por eletrodeposição a partir de uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Fluka) sobre ambas as faces de um suporte de titânio (pureza 97%) ($10 \times 10 \times 0,12\text{mm}$), previamente jateado com microesferas de aço e então tratado com um solução de ácido oxálico (Vetec) (10%*m/m*) em ebulição. A camada de $\beta\text{-PbO}_2$ foi depositada sobre uma intercamada de platina obtida por eletrodeposição a um densidade de corrente de 30mA cm^{-2} ($t = 5 \text{ min.}$) a partir de uma solução de H_2PtCl_6 (Merck) 1%*m/m* contendo 40mg de acetato de chumbo (PbOAc - Vetec). Em todos os casos a eletrodeposição do $\beta\text{-PbO}_2$ foi feita a corrente constante (10mA cm^{-2} ou 20mA cm^{-2}) empregando-se diferentes tempos de eletrólise (ver Tabela 1). Um total de três amostras foram preparadas.

O eletrodo de Ti/Co₃O₄ foi preparado por decomposição térmica a 300°C, a partir de uma solução precursora de Co(NO₃)₂·6H₂O (Fluka) 0,5mol dm⁻³ preparada a partir da dissolução do sal em etanol, a qual foi aplicada sobre ambas as faces de um suporte de titânio previamente tratado conforme mencionado acima. O solvente foi evaporado a uma temperatura de ~ 50°C e o eletrodo transferido posteriormente para uma mufla onde ele foi calcinado durante 5min. Este procedimento foi repetido até que a massa de óxido de 2,1mg cm⁻² fosse obtida. Uma calcinação final de 1h, em ar, completou o processo de calcinação.

Os eletrodos de Ti/RuO₂ foram preparados por decomposição térmica a 400°C, a partir de uma solução aquosa precursora de Ru(NO₃)₃ (Fluka) 0,2mol dm⁻³, a qual foi aplicada sobre ambas as faces de um suporte de titânio previamente tratado conforme mencionado acima. O solvente foi evaporado a uma temperatura de ~ 80°C e o eletrodo transferido posteriormente para uma mufla onde ele foi calcinado durante 10min. Este procedimento foi repetido até que a massa de óxido de 2,5mg cm⁻² fosse obtida. Uma calcinação final de 1h, a uma fluxo volumétrico de oxigênio de 5dm³ min⁻¹, completou o processo de calcinação.

III.2.2.1.2. Metodologia experimental.

Vinte curvas voltamétricas foram registradas consecutivamente em diversos valores da velocidade de varredura do potencial (5 a 300mV s⁻¹) cobrindo o intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 0,1 ou 0,2V.

III.2.2.1.3. Soluções.

Os estudos eletroquímicos foram conduzidos empregando-se os seguintes eletrólitos: NaOH 1,0mol dm⁻³, H₂SO₄ 0,5mol dm⁻³, H₂SO₄ 3,0mol dm⁻³, (HNO₃, HCl, HClO₄) 1,0mol dm⁻³) (ver Tabela 1). Todos os reagentes empregados no preparo das soluções foram de pureza analítica (Merck ou Fluka).

III.2.2.2. Resultados e discussão.

III.2.2.2.1. Influência da velocidade de varredura do potencial sobre o perfil voltamétrico capacitivo.

A figura 1 mostra curvas voltamétricas, VCs, obtidas após vinte ciclagens do potencial (perfil voltamétrico estacionário) para os diferentes materiais eletródicos investigados (Ti/RuO₂; Ti/Co₃O₄; Ti/Pt/β-PbO₂). As flechas sobre as curvas identificam o domínio de potencial pseudo-capacitivo usado na determinação da capacitância interfacial.

Figura 1. Voltamogramas cíclicos: (A) Ti/RuO_2 em H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$; (B) $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ em NaOH $1,0\text{mol dm}^{-3}$; (C) $\text{I-Ti}/\text{Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ em H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$. $\nu = 20\text{mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Os perfis j vs. E estão em concordância com a literatura [3,7,12,17]. Uma análise da Fig.1 revela que os CVs obtidos para os eletrodos constituídos de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{Ti}/\text{Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ permitem a identificação de um domínio de potencial onde não há a presença de picos devidos aos processos de transições redox no estado sólido, ou seja, onde a contribuição da pseudo-capacitância é praticamente desprezível. Já para o caso do CV obtido para o eletrodo de Ti/RuO_2 em meio ácido tal comportamento não é observado devido ao grande espalhamento das bandas associadas ao processo redox superficial no estado sólido ($\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$).

A figura 2 mostra CVs registrados em função de ν para o eletrodo I-Ti/Pt/ $\beta\text{-PbO}_2$ em H_2SO_4 3,0mol dm^{-3} .

Figura 2. Curva voltamétricas, CVs, registradas em função da velocidade de varredura do potencial: (A) baixo domínio de ν , (B) alto domínio de ν . Eletrodo: I-Ti/Pt/ $\beta\text{-PbO}_2$. Eletrólito: H_2SO_4 3,0mol dm^{-3} . $T = 25^\circ\text{C}$.

Uma análise da Fig.2 revela a existência de dois comportamentos distintos da corrente voltamétrica, j , em função do domínio de ν explorado. Para o domínio dos baixos ν (Fig.2A), j é quase constante sobre o grande intervalo de potencial antecedendo o potencial de retorno anódico, $E_{\lambda,a}$, contrário ao domínio dos altos ν (Fig.2B), onde um estado quase-estacionário de j é somente observado em valores do potencial próximos a $E_{\lambda,a}$. A figura 2B mostra duas singularidades: em ambas varreduras de ida e de volta é observado um valor de potencial onde j é independente de ν . Uma possível explicação para este comportamento, consistente com os modelos normalmente propostos para eletrodos porosos [18], é que a resistência iônica dentro dos poros, R_p , seja função de ν .

No domínio de potencial onde a contribuição da pseudo-capacitância seja mínima (comportamento capacitivo idealizado), a interface eletrodo/solução pode ser representada por um circuito equivalente constituído de um resistor, R , representativo da soma de todas as resistências presentes (R_Ω (resistência da solução, R_f (resistência do filme) e de R_p), em série com um capacitor, C , representativo do acúmulo de cargas na interface eletrodo/solução (carregamento da dupla camada elétrica).

Aplicando-se a Lei de Kirchhoff ao circuito RC proposto, e considerando-se uma varredura linear do potencial dada por $E = E_i + \nu t$, tem-se que:

$$E_i + \nu t = Rj + q/C \quad (1)$$

onde q é a carga estocada na interface eletrodo/solução e j é a corrente elétrica capacitiva associada ao movimento de cargas interfacial.

Diferenciando-se a eq.1 com respeito ao tempo, t , obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$d(E_i + \nu t)/dt = R(dj/dt) + 1/C(dq/dt) \quad (2)$$

Após diferenciação a eq.2 reduz-se na seguinte expressão:

$$\nu = R(dj/dt) + j/C \quad (3)$$

Rearranjando-se a eq.3, obtém-se a seguinte expressão à ser integrada com respeito aos parâmetros t e j :

$$(1/CR) \int_0^t dt = \int_0^j [1/(C\nu - j)] dj \quad (4)$$

Aplicando-se o método da substituição, obtém-se a solução para a eq.4, a qual representa a dependência da corrente capacitiva, j , com o tempo, t :

$$j = C\nu[1 - \exp(-t/CR)] \quad (5)$$

onde CR é a constante de tempo, τ , voltamétrica.

Considerando-se a varredura linear do potencial onde $t = (E - E_i)/\nu$, obtém-se a seguinte expressão representativa do comportamento voltamétrico, j vs. E , em função das variáveis C , R e ν :

$$j = C\nu\{1 - \exp[-(E - E_i)/CR\nu]\} \quad (6)$$

Uma análise da eq.6 revela que j é função dos seguintes parâmetros: (1) da velocidade de varredura, ν (condição experimental) e (2) de R e C (parâmetros intrínsecos ao sistema). Além disso, constata-se que j tende a um valor quase estacionário em um domínio real do potencial aplicado ao eletrodo a medida que E se distancia de E_i .

A consistência entre o comportamento das curvas experimentais mostrado na Fig.2, e o modelo representado pela eq.2 para uma interface eletrodo/solução puramente capacitiva, mostra que o cálculo da capacitância interfacial, C , à partir dos perfis j vs. ν normalmente relatado na literatura [9,11], só tem significado caso os valores de j sejam medidos em um valor de E próximo ao $E_{\lambda,a}$. Isto se deve ao fato que para $(E - E_i) \gg RC\nu$, ou seja, quando $E \gg E_i$, que a corrente voltamétrica transiente é desprezível, resultando assim em valores de j aproximadamente estacionários. Portanto, visto que nestas condições $j \cong C\nu$, o valor de C pode então ser devidamente calculado a partir do coeficiente angular presente no perfil experimental j vs. ν .

A abordagem mais comum para a analisar o perfil voltamétrico de eletrodos porosos é baseada no chamado *modelo macroscópico homogêneo* [18]. Neste modelo, o eletrodo poroso consiste de dois sistemas interconectados onde na fase líquida localiza-se o condutor iônico e na fase sólida localiza-se o condutor eletrônico. De acordo com a literatura [18] diferentes

equações similares a eq.1 podem serem obtidas para o caso do modelo macroscópico homogêneo com o intuito de representar a resposta voltamétrica de um sistema puramente capacitivo em condições de varredura linear do potencial. Jin e Lu [18] recentemente derivaram um modelo teórico similar a eq.2 para investigar a resistência iônica do poro, R_p , onde foi empregado como modelo um eletrodo de prata poroso. O valor de R_p em KOH $0,5\text{mol dm}^{-3}$ relatado por estes autores foi de $\sim 10\Omega$ para uma porosidade do eletrodo de 0,65. Jin e Lu concluíram que para o caso onde $R_\Omega \gg R_p$, que o comportamento voltamétrico pode ser representado por uma equação equivalente a eq.2. Já para sistemas onde $R_\Omega \ll R_p$ tem-se que modelos mais complexos devem serem obtidos.

Entretanto, do ponto de vista prático, mesmo para o caso envolvendo o uso de modelos bastante complexos [18-20], tem-se que para a condição particular onde $E \gg E_i$ que a relação $j \cong C\nu$ é válida, permitindo assim o cálculo da capacitância interfacial.

III.2.2.2.2. Determinação das capacidades diferencial “interna” e “externa” da interface eletrodo/solução.

A figura 3 mostra perfis j vs. ν representativos dos materiais eletródicos investigados. Todos os gráficos mostram claramente a existência de dois segmentos lineares distribuídos ao longo dos baixos e elevados domínios de ν . As curvas 1 e 2 da Fig.3A ilustra a influência da escolha do potencial do eletrodo onde é feita a leitura de j , e conforme pode ser observado a existência do segundo segmento linear localizado no elevados valores de ν , é dependente da escolha do potencial do eletrodo onde é feita a leitura de j . De fato, para um intervalo de potencial de 100mV o segundo segmento linear presente nos elevados domínios de ν é somente observado quando j é lido em um valor de E localizado em pelo menos 20% do intervalo total, ou seja, o mais próximo que possível de $E_{\lambda,a}$. Foi também verificado, através da escolha de diferentes valores de E localizados nesta parcela de 20% do intervalo de potencial explorado, que os valores dos coeficientes linear e angular do segundo segmento linear é independente do potencial onde a leitura de j é feita. Estes resultados revelam a existência de um estado estacionário de j neste intervalo de potencial, revelando portanto que a condição $E \gg E_i$ foi atendida, validando assim o uso da relação $j \cong C\nu$.

Figura 3. Dependência da corrente voltamétrica, j , com a velocidade de varredura do potencial do eletrodo, ν . (A) II-Ti/RuO₂ em H₂SO₄ 0,5mol dm⁻³. j foi medido em E/V (vs. ERH): (1) 0,85; (2) 0,96. Inset: comportamento linear de j vs. ν no domínio dos baixos ν . (B) I-Ti/Pt/ β -PbO₂ em H₂SO₄ 3,0mol dm⁻³; (C) Ti/Co₃O₄ em NaOH 1,0mol dm⁻³.

Em analogia a discussão feita por Trasatti e Petrii [1] para o comportamento de j em função de ν para o caso envolvendo eletrodos rugosos/porosos, tem-se que os dois segmentos lineares observados no perfil j vs. ν (ver Fig.3) pode ser correlacionado com a natureza geométrica dos filmes, onde mudanças no coeficiente angular destas curvas podem ser atribuídas a exclusão das áreas superficiais de mais difícil acesso do filme (superfície interna) em decorrência da elevação dos valores de ν .

Do ponto de vista teórico este comportamento pode ser correlacionado com o mecanismo iônico de carregamento da dupla camada elétrica necessário para a manutenção da eletroneutralidade interfacial, o qual é muito mais lento do que o movimento eletrônico ocorrendo na fase sólida (eletrodo). Isto se deve ao fato dos íons retidos em suas respectivas esferas de coordenação possuírem um tamanho finito, o que faz com que em elevadas valores de ν que o potencial aplicado resulte em um carregamento superficial preferencial das regiões de mais fácil acesso do filme (superfície externa). Além disso, a superfície rugosa resulta em uma distribuição não uniforme do campo elétrico superficial, criando assim sítios superficiais não equivalentes durante o processo de carregamento interfacial em função do gradiente de potencial aplicado, ou seja, da velocidade de varredura empregada.

A capacitância de uma interface eletrodo/solução, C , é definida pela seguinte expressão $C \equiv (dq/dE)$, a qual descreve a capacidade que a interface possui em estocar uma quantidade de carga q em um dado valor do potencial aplicado E . No entanto, do ponto de vista prático, tem-se que a expressão mais conveniente para calcular o valor de C é obtida a partir do conceito da capacitância diferencial. De acordo com esta abordagem a determinação de C é efetuada em condições dinâmicas de varredura do potencial, e pode ser definida de acordo com a seguinte relação:

$$C = (dj/d\nu)_E \quad (7)$$

Assim, para os baixos domínios de ν (1º segmento linear) tem-se que,

$$j = C\nu \quad (8)$$

De forma análoga, para os elevados domínios de ν (2º segmento linear) obtém-se a seguinte relação:

$$j = j_r + C\nu \quad (9)$$

onde j_r é a corrente capacitiva quando $\nu \rightarrow 0$ (ver Fig.3).

A corrente capacitiva total, j_T , é dada pelo somatório das correntes capacitivas parciais que fluem através das diferentes regiões que constituem a interface eletrodo/solução, ou seja, das correntes correspondente ao carregamento das regiões internas, j_I , e externas, j_E , do filme:

$$j_T = j_I + j_E \quad (10)$$

Substituindo-se as eqs.3 e 4 na eq.5 obtém-se a seguinte relação:

$$j_I = C_T\nu - (j_r + C_E\nu) \quad (11)$$

Finalmente, diferenciando-se a eq.6 em relação a variável ν , obtém-se a eq.7, a qual permite calcular a capacitância diferencial referente as regiões de mais difícil acesso do filme, C_I :

$$C_I = C_T - C_E \quad (12)$$

Confrontando a eq.7 com os perfis experimentais j vs. ν apresentados na Fig.3, constata-se que a capacidade diferencial referente as regiões internas do filme, C_I , pode ser calculada experimentalmente à partir da subtração dos valores dos coeficientes angulares localizados nos baixos e elevados domínios de ν , respectivamente.

Uma análise da eq.7 revela que o comportamento capacitivo interfacial de um eletrodo rugoso/poroso, representado pelas capacitâncias parciais C_I e C_E , pode ser equivalentemente descrito pela associação em paralelo de dois capacitores. Devido ao processo de carregamento iônico interfacial este comportamento faz com que nos baixos valores de ν que a corrente flua através de todas as regiões da superfície, permitindo assim o cálculo de $C_T (\equiv C_I + C_E)$. Já para o caso envolvendo elevados valores de ν , tem-se que $C_I \rightarrow 0$ devido a corrente elétrica fluir preferencialmente pelo caminho mais fácil (superfície externa), e que portanto $C = C_E$. Este comportamento observado nos elevados domínios de ν é representativo da exclusão da contribuição das regiões superficiais de mais difícil acesso (superfície interna) à resposta eletroquímica da interface rugosa/porosa.

III.2.2.2.3. O fator de morfologia, φ

Trasatti *et al.* [7,8,12] investigando o comportamento eletroquímico de diversos materiais eletródicos constituídos de óxidos condutores definiram a *porosidade eletroquímica* do eletrodo como sendo a razão entre as áreas superficiais interna e total, ambas representadas pelos respectivos valores de suas cargas voltamétricas. Em analogia a proposta de Trasatti *et al.* [7,8,12], o *fator de morfologia* do eletrodo, φ , é então definido de acordo com a seguinte relação:

$$\varphi \equiv C_I/C_T \quad (13)$$

De acordo com a eq.8 φ é um parâmetro intensivo que descreve a fração das regiões de mais difícil acesso que contribua para a resposta eletroquímica do eletrodo.

O cálculo da *porosidade eletroquímica* e/ou do *fator de morfologia* para filmes constituídos de óxidos condutores é muito importante para se efetuar uma análise *in situ* minuciosa deste tipo de eletrodo. Isto se deve ao fato de que um filme com um fator de rugosidade, $fr, > 0$ (eletrodo não planar) poder apresentar para um mesmo valor de fr (o qual pode ser representada indiretamente por q^* e C_T) valores bastante diferentes de φ . Este comportamento se deve ao fato de haver uma distribuição não uniforme das irregularidades superficiais ao longo das regiões superficiais de mais difícil e fácil acesso. Isto pode ser facilmente compreendido analisando-se as eq.7, onde constata-se que para um mesmo valor de C_T pode-se obter infinitos valores de φ no seu domínio limite de 0 (superfície idealmente planar) a 1 (superfície infinitamente porosa).

III.2.2.2.4. Aplicação da metodologia proposta na caracterização superficial *in situ* de eletrodos constituídos de óxidos condutores.

O procedimento proposto neste estudo foi aplicado para diversos eletrodos constituídos de óxidos condutores, em diferentes condições do eletrólito. Os resultados deste estudo encontram-se reunidos na Tabela 1.

Tabela 1 Dependência dos parâmetros superficiais com a composição e condições de preparo do eletrodo, e com a natureza do eletrólito.

Eletrodo	Eletrólito	C_T mF cm ⁻²	C_E mF cm ⁻²	C_I mF cm ⁻²	φ	Massa do óxido mg cm ⁻²
I- β -PbO ₂	H ₂ SO ₄ 3,0 mol dm ⁻³	89	10	79	0,89	37,4
II- β -PbO ₂	H ₂ SO ₄ 3,0 mol dm ⁻³	28	18	10	0,36	14,0
III- β -PbO ₂	H _s SO ₄ 3,0mol dm ⁻³	40	5	35	0,87	45,2
I-Ti/RuO ₂	H ₂ SO ₄ 0,5mol dm ⁻³	101	30	71	0,70	2,5
I-Ti/RuO ₂	HClO ₄ 1,0mol dm ⁻³	138	31	107	0,77	2,5
I-Ti/RuO ₂	HNO ₃ 1,0mol dm ⁻³	125	31	94	0,75	2,5
I-Ti/RuO ₂	HCl 1,0mol dm ⁻³	115	30	85	0,74	2,5
II-Ti/RuO ₂	H ₂ SO ₄ 0,5mol dm ⁻³	135	77	58	0,43 [0,43] ^[12]	2,5
II-Ti/RuO ₂	NaOH 1,0mol dm ⁻³	93	55	48	0,52	2,5
Ti/Co ₃ O ₄	NaOH 1,0mol dm ⁻³	29	11	18	0,62	2,1

Condições para a eletrodeposição do β -PbO₂: (I) 20mA cm⁻² (20min); (II) 10mA cm⁻² (20min); (III) 10mA cm⁻² (60min). Os suportes de Ti empregados como substrato para o RuO₂ foram tratados da seguinte forma: (a) amostra I: jateado com microesfera de aço; (b) amostra II: jateado com areia.

III.2.2.2.5. *Influência das condições de preparo do β -PbO₂ sobre os parâmetros superficiais.*

Uma análise da Tabela 1 revela que os parâmetros superficiais extensivos (C_T , C_E e C_I) são dependentes das condições de eletrodeposição do filme de β -PbO₂ (densidade de corrente e tempo de eletrodeposição). Conforme esperado, o uso de baixas densidades de corrente aliado a curtos intervalos de tempo resulta em filmes menos rugosos (mais compactos). A Tabela 1 também mostra que os valores de φ aumentam com a massa de β -PbO₂ eletrodepositada, sendo que o valor de C_I é afetado mais significativamente para o caso envolvendo o uso de densidades de corrente mais elevada aliado a um curto tempo de eletrodeposição, o que é consistente com a proposta de que nestas condições de preparo do eletrodo ocorre um crescimento rápido e mais desordenado do filme.

Uma comparação dos dados apresentados na Tabela 1 para os materiais eletródicos obtidos por eletrodeposição (β -PbO₂) e por decomposição térmica (RuO₂, Co₃O₄) revela que a eletrodeposição resulta em filmes menos rugosos (baixos valores de C_T) e mais porosos (altos valores de ϕ) (especialmente quando altas densidades de corrente ou longos tempos de eletrodeposição são empregados).

III.2.2.2.6. *Influência do pré-tratamento do suporte de titânio sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de Ti/RuO₂.*

Uma comparação dos parâmetros superficiais (ver Tabela 1 eletrodos I e II em H₂SO₄ 0,5mol dm⁻³) obtidos para os filmes de RuO₂ depositados sobre Ti, tratado em duas diferentes formas: (1) jateado com microesfera de aço e (2) jateado com areia, revela que o tratamento (2) resulta em um filme menos rugoso (baixo valor de C_T) e mais poroso (alto valor de ϕ). Este resultado não só confirma que o tipo de tratamento usado no suporte de Ti é uma importante condição experimental que afeta a morfologia do filme, mas também sugere que a rugosidade do suporte de Ti direciona o processo de crescimento dos cristais de RuO₂, afetando principalmente as regiões mais internas do filme.

III.2.2.2.7. *Influência da natureza química e do pH do eletrólito sobre o comportamento eletroquímico do eletrodo de Ti/RuO₂.*

Uma análise dos valores de C_T e ϕ apresentados na Tabela 1 revela que os parâmetros superficiais intensivos e extensivos, calculados em eletrólitos ácidos em concentração protônica nominal de 1,0mol dm⁻³, são dependentes da natureza química dos ânions presentes no eletrólito. Este comportamento é consistente com o processo de carregamento iônico da interface eletrodo/solução, o qual torna a capacitância interfacial e o fator de morfologia dependentes da natureza intrínseca das espécies presentes na dupla camada elétrica (P.e. raio iônico dos ânions) do lado da fase líquida (eletrólito). Esta evidência experimental é resultante da diferença fundamental entre um capacitor “real”, onde o processo de carregamento envolve apenas elétrons (transportadores de carga possuidores de dimensão desprezível) e permissividade elétrica do meio é constante, e o comportamento capacitivo exibido pela dupla camada elétrica onde o processo de carregamento interfacial é controlado pelo tipo de transportador de carga envolvido no processo e por mudanças ocorridas na permissividade elétrica interfacial em decorrência de uma alteração das propriedades elétricas do meio.

Enquanto que os valores de C_T mostram uma dependência da natureza do ânion do eletrólito, nenhum comportamento semelhante é observado para C_E (os valores de C_E obtidos para o eletrodo I-Ti/RuO₂ são independentes da natureza química do eletrólito). Este resultado é consistente com o proposta de que as regiões de mais fácil acesso do filme (superfície externa) não devem oferecer algum tipo de impedimento ao processo de carregamento interfacial.

A figura 4 mostra a dependência linear de φ com a razão r_i/z onde r_i é o raio termoquímico [21] e z é a carga do ânion. Böckris e Reddy [22] associam a influência do ânion do eletrólito sobre o comportamento da dupla camada elétrica a hidratação do íon, a qual é fortemente dependente do raio iônico. Face a esta consideração, tem-se que uma explicação satisfatória para o comportamento observado na Fig.4 pode ser formulada considerando-se que íons menores são mais fortemente ligados as moléculas de água de sua esfera de coordenação, e que portanto são mais volumosos na sua forma hidratada do que íons maiores. Isto faz com que os íons mais volumosos apresentem uma maior dificuldade em penetrar nas regiões de mais difícil acesso do filme (superfície interna), resultando assim numa menor contribuição de C_I para a capacitância interfacial total, C_T , e em uma conseqüente redução nos valores do fator de morfologia à medida que a razão r_i/z diminui.

Figura 4. Dependência do fator de morfologia, φ , com a razão r_i/z . Eletrodo: I-Ti/RuO₂.

A influência do pH sobre o comportamento pseudo-capacitivo foi investigada empregando-se como modelo o eletrodo de Ti/RuO₂ (eletrodos I e II - ver Tabela 1). Conforme pode ser observado neste estudo, o pH do eletrólito afeta diretamente as propriedades ácido-base do filme de óxido exercendo portanto uma forte influência sobre o comportamento da dupla camada elétrica, ou seja, os valores de C_1 e C_E obtidos em eletrólito alcalino são inferiores aqueles obtidos em meio ácido. Estes resultados sugerem que a substituição do íon H⁺ pelo OH⁻ resulta, pelo menos para o caso do eletrodo de Ti/RuO₂, em uma mudança da contribuição do processo pseudo-capacitivo para os valores das capacitâncias medidas.

Os dados dispostos na Tabela 1 para o eletrodo de Ti/RuO₂ mostram que o fator de morfologia aumenta em 0,09 quando o eletrólito ácido é substituído por um eletrólito alcalino. Esta diferença pode ser atribuída a combinação de dois fatores: (1) mudanças ocorridas na natureza da superfície do óxido devido a alterações ocorridas no pH interfacial (a superfície do óxido comporta-se como um ácido de Lewis [6]); (2) mudanças na razão r_i/z (OH⁻/SO₄²⁻ - $\Delta r_i/z = 25\text{pm}$) [21] dos ânions envolvidos no processo de carregamento interfacial.

A investigação da influência de diversos íons não determinantes do potencial sobre o comportamento interfacial do eletrodo de Ti/RuO₂ revela que somente C_1 sofre variações significativas. Contrariamente, a substituição do SO₄²⁻ (um íon não-determinante do potencial) pelo OH⁻ (um íon determinante do potencial) mostra que neste caso ocorre um acentuado efeito sobre toda a microestrutura do filme, o que resultou em variações em ambos valores de C_1 e de C_E , ou seja, em ambas regiões de mais difícil e fácil acesso do filme, respectivamente.

III.2.2.2.8. Investigação do comportamento eletroquímico do eletrodo de Ti/Co₃O₄.

O baixo valor de C_T (29mF cm⁻²) obtido para o eletrodo de Ti/Co₃O₄, quando comparado aos outros materiais eletródicos investigados, revela que este eletrodo é relativamente compacto. Este resultado está em boa concordância com os resultados obtidos por Spinolo *et al.* [7], onde foi relatado um valor de C_T de ~35mF cm⁻² para este mesmo eletrodo preparado sob condições experimentais idênticas. Spinolo *et al.* [7] relataram uma porosidade eletroquímica para este eletrodo no intervalo de 0,28 a 0,33, a qual é bastante diferente do valor 0,62 apresentado pelo fator de morfologia calculado no presente estudo para o Ti/Co₃O₄. Esta discrepância pode ser compreendida considerando-se que o fator de morfologia é calculado em um domínio de potencial onde a contribuição da pseudo-capacitância é mínima, enquanto que a porosidade eletroquímica calculado por Spinolo *et al.*

[7] leva principalmente em consideração a carga voltamétrica pseudo-capacitiva correspondente ao processo de transição redox superficial no estado sólido.

III.2.2.3. Conclusões.

A dependência da corrente voltamétrica pseudo-capacitiva com a velocidade de varredura do potencial permite determinar as capacitâncias correspondentes às diferentes regiões de filmes que constitui a microestrutura de filmes de óxido possuidores de uma elevada rugosidade. O uso do fator de morfologia (parâmetro intensivo) aliado ao valor da capacitância total (parâmetro extensivo) permite efetuar uma minuciosa caracterização *in situ* da superfície do eletrodo, fornecendo assim uma identidade topográfica do filme rugoso investigado.

A dependência linear de φ com o raio iônico dos ânions presentes no eletrólito revela que o processo de carregamento iônico interfacial é um importante parâmetro controlador da estrutura da dupla camada elétrica.

III.2.2.4. Referências bibliográficas.

1. Trasatti, S.; Petrii, O. A.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 327, 353.
2. Lassali, T. A. F.; De Castro, S. C.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 2515.
3. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2719.
4. Tsai, E. W.; Rajeshwar, K.; *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 27.
5. da Silva, L. A.; Alves, V. A.; da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1483.
6. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 225.
7. Spinolo, G.; Ardizzone, S.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, 423, 49.
8. De Pauli, C. P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 396, 161.
9. Baydi, M. E.; Tiwari, S. K.; Singh, R. N.; Rehspringer, J. L.; Chartier, P.; Koenig, J. F.; Poillat, G.; *J. Solid State Chem.* **1995**, 116, 157.
10. Nanni, L.; Polizzi, S.; Benedetti, A.; De Battisti, A.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 220.
11. Hamdani, M.; Koenig, J. F.; Chartier, P.; *J. Appl. Electrochem.* **1998**, 18, 561.
12. Ardizzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1990**, 35, 263.
13. Krstajic, N.; Trasatti, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 2675.
14. Furlong, D. N.; Yates, D. E.; Healy, T. W.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1981, Cap.8.
15. Lodi, G.; Sivieri, E.; De Battisti, A.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1978**, 8, 135.

16. Conway, B. E.; *Electrochemical Supercapacitors*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
17. Chang, H.; Johnson, D. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 17.
18. Jin, X.; Lu, J.; *J. Power Sources* **2001**, *93*, 8.
19. Zhou, W.; *Electrochemical Measurements*, Shangai Science and Technology Press, 1985, p.120.
20. Austin, L. G.; Gagnoon, E. G.; *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 251.
21. Yatsimirskii, K. B.; *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel, Khim. Nauk.* **1947**, *60*, 453.
22. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry*, Plenum Press: New York, Vol. 2, 1977, p.744.

III.3. ESTUDOS FUNDAMENTAIS DA RFO ENVOLVENDO O SISTEMA β -PbO₂.

Os resultados apresentados neste tópico foram publicados na *Pure and Appl.Chem.* **2001**, 73, 1871 e na *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 699.

III.3.1. PARTE EXPERIMENTAL.**III.3.1.1. Preparação dos eletrodos de trabalho.**

Dependendo do pH da solução empregada na eletrodeposição do PbO₂, pode-se obter as formas α (soluções alcalinas) ou β (soluções ácidas) [1-3]. Portanto, o uso do pH $\approx$ 1 da solução contendo os íons Pb(II) será feito para assegurar que o PbO₂ se forme preferencialmente na forma β . De acordo com a literatura [1,3,4,5], o dióxido de chumbo obtido por eletrodeposição, em suas diferentes formas (alfa e beta), não é estequiométrico, onde o grau de não-estequiometria do PbO_x varia no intervalo de $1,9 < x < 2,0$ [5]. De acordo com a literatura [6] a presença de defeitos na superfície do PbO_x afeta a formação de radicais hidroxila (OH[•]) formados na etapa de descarga primária da água, influenciando portanto na velocidade da reação de desprendimento de oxigênio, RDO.

Fleischmann *et al.* [7,8] foram os primeiros a considerarem a complexidade do mecanismo eletroquímico de formação do PbO₂ à partir de solução aquosas contendo íons Pb(II), e propuseram o seguinte mecanismo para representar este processo:

Mecanismo de Fleischmann *et al.* para a eletrodeposição do PbO₂

onde os produtos das etapas (II) e (III) são postulados ser insolúveis e adsorvidos no substrato.

Apesar do mecanismo proposto por Fleischmann *et al.* [7,8] ser representativo do processo eletroquímico de obtenção do PbO₂, estudos recentes conduzidos por Chang e Johnson [4], empregando o eletrodo de disco rotatório, revelaram que o mecanismo de eletrodeposição do PbO₂ envolve a geração de um intermediário solúvel, o qual pode ser removido da superfície do eletrodo por processos convectivos e/ou difusionais. De acordo com Chang e Johnson [4] a agitação da solução de Pb(II) empregada na eletrodeposição pode resultar em uma impedimento para a deposição do PbO₂. Além disso, foi observado por estes

autores que o grau de competitividade entre o processo da RDO e da eletroposição do PbO_2 , em diferentes substratos, é dependente do potencial aplicado ao eletrodo.

A preparação do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ iniciou-se com o tratamento do suporte de titânio (10x5x0,13mm; pureza 99,9% - Aldrich), o qual foi primeiramente jateado com microesferas de aço, e posteriormente tratado com ácido oxálico em ebulição (10% m/m - Vetec) durante 5min. Tais procedimentos visam aumentar a rugosidade da superfície metálica e remover a película de TiO_2 e demais impurezas que cubram o suporte. Para evitar a passivação do suporte de Ti durante a eletrodeposição do $\beta\text{-PbO}_2$, depositou-se eletroquimicamente à partir de uma solução $0,002\text{mol dm}^{-3}$ de H_2PtCl_6 - Merck, uma intercamada de platina sobre o suporte metálico nas seguintes condições: $j = 30\text{mA cm}^{-2}$; $t = 5\text{min.}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

Os filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ foram depositados sobre a intercamada de platina por eletrodeposição ($[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = 0,2\text{mol dm}^{-3}$ (Fluka); $T = 60^\circ\text{C}$; $\text{pH} \approx 1$) nas seguintes condições: *Eletrodo-I* ($j = 5\text{mA cm}^{-2}$; $t = 40\text{min.}$), *Eletrodo-II* ($j = 20\text{mA cm}^{-2}$; $t = 40\text{ min.}$) e *Eletrodo-III* ($j = 20\text{ mA cm}^{-2}$; $t = 30\text{ min.}$).

A espessura média dos filmes hidratados de $\beta\text{-PbO}_2$ referente aos eletrodos I, II e III calculada por pesagem é de 30, 45 e $40\mu\text{m}$, respectivamente. De acordo com Monahov e Pavlov [9] o PbO_2 preparado eletroquimicamente incorpora água em sua estrutura, resultando assim num óxido com um elevado grau de hidratação. Monahov e Pavlov [10] provaram experimentalmente que o grau de hidratação da massa eletrodepositada de PbO_2 é de 30%.

Os eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ foram preparados em duplicata com o objetivo de se efetuar uma análise da reprodutibilidade dos resultados obtidos. A cela eletroquímica empregada na preparação dos eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ foi apresentada no item III.1.1.

III.3.1.2. Caracterização ex situ estrutural e superficial dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ pelas técnicas de difração de raios-X e de microscopia eletrônica de varredura.

O estudo de caracterização superficial dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ foi efetuado empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde as imagens da superfície dos filmes foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeiss modelo LEO 940A. O registro das imagens foi feito empregando-se uma aceleração do feixe de elétrons de 20keV. As amostras empregadas neste estudo foram preparadas em condições idênticas a dos eletrodos de trabalho empregados nos estudos eletroquímicos (ver item III.3.1.1).

A caracterização estrutural dos filmes de β -PbO₂ foi efetuada empregando-se a técnica de difração de raios-X (DRX), onde o registro dos difratogramas (Intensidade do sinal (u.a.) vs. escala 2θ) foi efetuado a partir da incidência da radiação Cu(K α) ($\lambda = 1,5405\text{\AA}$) sobre a amostra, em condição de ângulo rasante, com o auxílio de um difratômetro da Siemens modelo D5005. A aquisição dos dados de DRX foi feita no intervalo do ângulo 2θ de 20 a 70°, a uma velocidade de 2° min⁻¹. As amostras empregadas neste estudo foram as mesmas utilizadas nos estudos de MEV.

III.3.1.3. Soluções.

Os estudos de caracterização *in situ* dos eletrodos foram conduzidos no eletrólito de suporte de H₂SO₄ 0,5 e 3,0mol dm⁻³ (Merck) em $T = 25^\circ\text{C}$.

Os estudos cinéticos envolvendo a investigação dos processos das RDO/RFO foram efetuados no eletrólito de suporte base, ESB, H₂SO₄ 3,0mol dm⁻³ (Merck) na ausência e presença de flúor-compostos (HBF₄ 0,10mol dm⁻³ (Fluka), KPF₆ 0,03mol dm⁻³ (Fluka) e NaF 0,03mol dm⁻³ (Aldrich)), cobrindo o intervalo de temperatura de 0 a 40°C.

III.3.1.4. Caracterização *in situ* dos eletrodos de β -PbO₂.

Após lavado abundantemente com água bidestilada, os eletrodos de β -PbO₂ foram transferidos imediatamente para a cela eletroquímica contendo o eletrólito previamente desaerado sob forte borbulhamento de N₂ ultra puro. Após 30 minutos de imersão mediu-se o potencial do eletrodo em circuito aberto (E_{ca}).

Após a leitura do E_{ca} registrou-se consecutivamente vinte voltamogramas cíclicos a uma velocidade de varredura de 20mV s⁻¹, cobrindo o intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 1,2 a 2,3V(vs. ERH), até que a curva voltamétrica, E vs. j , atingisse um estado estacionário. Este procedimento visa obter a localização de um domínio de potencial onde a contribuição da corrente pseudo-capacitiva para a corrente voltamétrica total seja mínima. Posteriormente, os eletrodos foram caracterizadas *in situ* registrando-se curvas voltamétricas, CVs, em diferentes velocidades de varredura do potencial seguindo a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [11] (ver item III.2.2). Um total de vinte curvas voltamétricas consecutivas foram registradas cobrindo um intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 1,7 a 1,8V(vs. ERH). Os valores das capacitâncias total, C_T , e externa, C_E , foram obtidos à partir dos coeficientes angulares da curva j vs. ν observados nos baixos e altos domínios da velocidade de varredura do potencial, respectivamente. Para assegurar que a corrente pseudo-capacitiva

obedeça a relação $j \cong C_V$, os valores da corrente foram medidos no valor do potencial de 1,79V, o qual situa-se próximo ao $E_{\lambda,a}$. A capacitância interna, C_I , foi calculada à partir da relação: $C_I = C_T - C_E$, e o parâmetro intensivo definido como fator de morfologia, φ , obtido de acordo com a sua definição ($\equiv C_I/C_T$) [11].

III.3.1.5. Registro da curvas de polarização potencioestáticas em condição quase-estacionária e galvanostáticas por polarização ponto-a-ponto.

Em concordância com a literatura [3], estudos preliminares revelaram que a reprodutibilidade das curvas de polarização registradas sob condições quase-estacionárias só é obtida quando efetuado uma pré-polarização do eletrodo durante 30min. Isto foi feito aplicando-se galvanostaticamente uma corrente anódica de 100mA cm^{-2} . Após este pré-tratamento, as curvas de polarização, E vs. j , no domínio da RDO/RFO foram registradas de forma cíclica a uma velocidade de 1mV s^{-1} , tendo como limite anódico inferior o valor do potencial do eletrodo correspondente ao E_{ca} , e como limite anódico superior o potencial do eletrodo correspondente a uma densidade de corrente de $0,3\text{A cm}^{-2}$. Este procedimento foi repetido de forma interrupta por três vezes com o intuito de investigar a presença do fenômeno da histerese na resposta do eletrodo.

As curvas de polarização galvanostáticas, j vs. E , foram registradas ponto-a-ponto, onde para cada valor da corrente aplicada adotou-se um tempo de espera de 10min para se efetuar a leitura do potencial. O intervalo da densidade de corrente explorado neste estudo foi de 0,1 a $0,8\text{A cm}^{-2}$.

Com o intuito de se investigar a influência da temperatura do eletrólito sobre a cinética eletródica para os processos da RDO/RFO e a eficiência de corrente para estes processos, as curvas de polarização potencioestáticas e galvanostáticas foram registradas cobrindo o intervalo de temperatura de 0 e 40°C .

III.3.1.6. Determinação da eficiência de corrente para a RFO.

A eficiência de corrente com respeito ao processo da RFO, Φ_{RFO} , foi determinada registrando-se os valores da absorbância do O_3 em 254nm em função da densidade de corrente aplicada ao eletrodo (ver metodologia apresentada no tópico III.2.1). Este procedimento foi efetuado à partir da polarização galvanostática ponto-a-ponto, onde foi aplicado valores de densidade de corrente no intervalo de 0,1 a $0,8\text{A cm}^{-2}$.

III.3.1.7. Registro das curvas cronopotenciométricas em elevada densidade de corrente.

O estudo cronopotenciométrico foi efetuado registrando-se curvas E vs. t durante 10min, em diferentes condições de eletrólito, aplicando-se galvanostaticamente uma densidade de corrente de $0,95\text{A cm}^{-2}$ a uma temperatura de 0°C .

III.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

III.3.2.1. Caracterização *ex situ* superficial e estrutural dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ através do uso das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração de raios-X (DRX).

A figura 1 mostra micrografias obtidas através da técnica MEV para os filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ preparados em diferentes condições de eletrodeposição. Uma análise da Fig.1 revela que as condições empregadas na eletrodeposição do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ exercem uma influência significativa sobre a morfologia do eletrodo. Comparando-se as micrografias apresentadas na Fig.1 constata-se que o eletrodo-I possui uma topografia mais uniforme constituída de pequenos grãos interligados por fronteiras suaves que acompanham as ondulações do suporte de Ti, resultando assim numa superfície mais compacta. Uma comparação entre as micrografias obtidas para os eletrodos-II e III, cujo aspecto é completamente diferente da micrografia obtida para o eletrodo-I, revela que estes filmes possuem uma morfologia muito semelhante, a qual é constituída por grandes grãos interligados por fronteiras descontínuas, constituindo assim uma topografia bastante acidentada caracterizada por uma grande concentração de picos e vales.

Uma análise envolvendo os resultados obtidos com a técnica MEV e as condições empregadas na eletrodeposição dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ (ver item III.3.1.1), revela que a densidade de corrente de eletrodeposição é o parâmetro que influencia mais significativamente a morfologia do filme de $\beta\text{-PbO}_2$. Isto deve ao fato de que o uso de baixas densidades de corrente, em um tempo de eletrodeposição constante, resultou na obtenção de filmes compactos, enquanto que uma variação no tempo de eletrodeposição a uma corrente de eletrodeposição constante não resultou em variações consideráveis na morfologia dos eletrodos menos compactos.

Figura 1. Micrografias obtidas para os filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ preparados por eletrodeposição. Eletrodo: (A) I- $\beta\text{-PbO}_2$; (B) II- $\beta\text{-PbO}_2$; (C) I- $\beta\text{-PbO}_2$.

A figura 2 mostra difratogramas de raios-X, obtidos sob condições de ângulo rasante, para os filmes de β -PbO₂ eletrodepositados em diferentes condições de eletrodeposição sobre suportes de titânio previamente platinizados. As amostras utilizadas no estudo de DRX foram as mesmas empregadas nos estudos de MEV.

Conforme mostra a figura 2, os difratogramas de raios-X são caracterizados pela presença de picos de base estreita bem definidos, revelando assim que os filmes de β -PbO₂ obtidos por eletrodeposição em meio ácido possuem um elevado grau de cristalinidade. Os valores do ângulo 2θ referente a cada pico presente nos difratogramas apresentados na figura 2 estão de acordo com a literatura [2,9]. O padrão apresentado por eles está de acordo com o esperado para o β -PbO₂ (estrutura rutilica), onde contrariamente ao α -PbO₂ (estrutura columbita), tem-se um difratograma caracterizado por picos muito bem definidos e bastante separados na escala 2θ , os quais são característicos de uma estrutura cristalográfica muito bem definida [2]. Conforme pode ser constatado na figura 2 apenas um pico de pouca intensidade pode ser atribuído a presença da estrutura α -PbO₂ [2,9], revelando assim que o processo de eletrodeposição em meio ácido realmente suprime a formação da fase alfa, resultando na obtenção preferencial da fase beta.

Comparando-se os difratogramas apresentados na figura 2 constata-se que variações na densidade de corrente e no tempo de eletrodeposição não afetam o grau de cristalinidade dos filmes. No entanto, constata-se que o aumento no tempo de eletrodeposição, a uma densidade de corrente fixa, produz um aumento na intensidade do pico atribuído ao Pb⁰ [9] e de um dos picos referentes a fase beta (Figs.2B e C).

Figura 2. Difrátogramas de raios-X. Eletrodo: (A) I- $\beta\text{-PbO}_2$; (B) II- $\beta\text{-PbO}_2$; (C) III- $\beta\text{-PbO}_2$.

III.3.2.2. Caracterização *in situ* dos eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$.**III.3.2.2.1. O potencial em circuito aberto, E_{ca} .**

Os valores experimentais do potencial em circuito aberto, E_{ca} , obtidos no eletrólito suporte de H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$, para os eletrodos I, II e III recém preparados foram de 1,66, 1,67 e 1,65V(vs. ERH), respectivamente. De acordo com Pourbaix *et al.* [12], o equilíbrio redox superficial do PbO_2 em solução de H_2SO_4 pode ser representado pela seguinte semi-reação:

cujo potencial padrão é dado pela seguinte expressão:

$$E^o = 1,45 - 0,0295 \log a_{\text{pb}^{2+}(\text{aq})} - 0,0118 \text{pH} \quad (2)$$

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

$$E_{ca} = 1,68\text{V}(\text{vs. ERH}) \quad (3)$$

Portanto, constata-se que os valores obtido experimentalmente para o E_{ca} estão de acordo com o valor previsto teoricamente para o equilíbrio redox representado pela eq.1.

III.3.2.2.2. Determinação da capacitância interfacial e o cálculo do fator de morfologia.

A figura 3 mostra um voltamograma cíclico representativo do comportamento eletroquímico do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ no eletrólito de H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$, juntamente com a identificação dos potenciais padrão referentes aos processos da *RDO* e da *RFO*, e o potencial referente ao início da *RDO*. Conforme pode ser observado o perfil da curva voltamétrica é caracterizado por um par de picos localizados em 1,5V($E_{\text{p,a}}$) e 1,2V($E_{\text{p,c}}$), os quais são atribuídos as transições redox superficiais no estado sólido envolvendo o par Pb(II)/Pb(IV) [4,6]. As cargas voltamétricas anódica (q_a^*) e catódica (q_c^*) obtidas através da integração dos picos voltamétricos forneceram valores para a razão q_a^*/q_c^* próximos a unidade ($\sim 0,95$),

indicando portanto que o processo de transição redox no estado sólido do par Pb(II)/Pb(IV) é reversível.

Figura 3. Voltamograma cíclico do β -PbO₂ em H₂SO₄ 3,0 mol dm⁻³. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$. As flechas indicam os potenciais padrão (E°) e o potencial experimental onde ocorre o início da *RDO*. Eletrodo-I.

Um destaque importante da Fig.3 é o elevado sobrepotencial ($\sim 1,0\text{V}$) apresentado pelo β -PbO₂ para a *RDO*, o qual é um dos requerimentos básicos para qualquer material eletródico a ser aplicado no processo da *RFO*, ou seja, para que um material eletródico seja potencialmente ativo para a produção de O₃ este deve apresentar um elevado sobrepotencial para a *RDO* de modo a compensar o desfavorecimento termodinâmico da *RFO* frente a este processo.

A figura 4 mostra curvas voltamétricas registradas em função da velocidade de varredura do potencial, ν , cobrindo o intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 1,73 a 1,83V(vs. ERH).

O comportamento voltamétrico apresentado na Fig.4 está de acordo com a literatura [11], onde observa-se que um estado quase-estacionário da corrente voltamétrica, j , somente é alcançado em valores do potencial do eletrodo próximos ao $E_{\lambda,a}$. Do ponto de vista teórico isto é devido à influência do transiente voltamétrico sobre o perfil da curva voltamétrica (ver eq.1 - item III.2.2) [11].

Figura 4. Curvas voltamétricas pseudo-capacitivas em função da velocidade de varredura, ν . (A) baixos domínios de ν , (B) elevados domínios de ν . Eletrodo-I.

A figura 5 mostra um perfil representativo da dependência de j , medido em 1,82V(vs. ERH), com ν . De acordo com a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [11], a partir dos coeficientes angulares presentes nos baixos e altos domínios de ν pode-se calcular os respectivos valores das capacitâncias total, C_T , e externa, C_E , referentes ao comportamento capacitivo exibido pela interface eletrodo/solução em condições dinâmicas da varredura do potencial. De acordo com esta metodologia o valor da capacitância interna do filme, C_I , a qual é representativa das regiões de mais difícil acesso do filme (superfície interna), é obtido a partir da relação $C_I = C_T - C_E$. Seguindo-se o tratamento proposto por Da Silva *et al.* [11], o qual foi apresentado e discutido no item III.2.2, o parâmetro superficial intensivo denominado de *fator de morfologia*, ϕ , é obtido de acordo com a definição $\phi \equiv C_I/C_T$.

Figura 5. Dependência da corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, j , com a velocidade de varredura do potencial, ν . $E = 1,82\text{V}(\text{vs. ERH})$. Eletrólito: H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$. Eletrodo-I.

A Tabela 1 mostra a influência das condições empregadas na eletrodeposição do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ sobre a natureza morfológica do eletrodo a qual é representada pelos parâmetros superficiais extensivos (C_T , C_E , e C_I) e intensivo (φ).

Tabela 1 Parâmetros superficiais em função das condições de preparo do $\beta\text{-PbO}_2$.

Eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$	C_T mF cm^{-2}	C_E mF cm^{-2}	C_I mF cm^{-2}	φ
I	58	15	43	0,74
II	100	22	78	0,78
III	95	21	74	0,78

Para o caso de eletrodos porosos/rugosos constituídos de óxidos condutores a capacitância interfacial (calculada em um domínio de potencial pseudo-capacitivo onde a presença de bandas associadas ao processo de transição redox superficial no estado sólido é desprezível (ver Figs.3 e 4)) possui uma dependência com a morfologia do eletrodo que pode ser representada pela seguinte relação [13]:

$$C = \varepsilon^* A_G r f d_{\text{dce}}^{-1} \quad (4)$$

onde ε^* é a permissividade elétrica interfacial média ($F\text{ cm}^{-1}$), A_G é a área geométrica do eletrodo (1cm^2), rf é o fator de rugosidade superficial, e d_{dce} é a espessura média da dupla camada elétrica porosa ($5-10\text{ }\mu\text{m}$) [14], a qual depende da concentração do eletrólito e da natureza dos íons presentes na camada interna de Helmholtz.

Considerando-se que o produto $\varepsilon^*d_{dce}^{-1}$ seja constante num dado eletrólito, tem-se que de acordo com a eq.4 as condições de preparo do eletrodo influenciam nos valores da capacitância interfacial provocando mudanças no grau de rugosidade superficial do eletrodo representado por rf . Esta proposta é apoiada pelos estudos de MEV, onde constata-se que variações nos valores de C_T (ver Tabela 1) são acompanhados por mudanças na topografia (grau de rugosidade) do eletrodo.

Uma análise da Tabela 1 mostra que o aumento da corrente empregada na eletrodeposição, a t constante (eletrodos-I e II), resulta na elevação de C_T (grau de rugosidade do eletrodo) e em um ligeiro aumento no valor de ϕ (*porosidade eletroquímica* do eletrodo). Já para o caso envolvendo uma variação no tempo de eletrodeposição, a j constante (eletrodos-II e III), constata-se que ambos parâmetros superficiais C_T e ϕ permanecem constantes. Este comportamento permite propor que estes eletrodos possuem uma morfologia superficial bastante semelhante, já que tanto a extensão de sua área ativa (a qual é representada por C_T) como a distribuição das irregularidades superficiais (razão entre a área superficial interna e total representada por ϕ) são invariantes com as condições de preparo do eletrodo.

Esta proposta é consistente com os resultados *ex situ* obtidos através da técnica MEV (ver tópico III.2.1), onde constatou-se que os eletrodos-II e III possuem uma morfologia praticamente idêntica.

Considerando-se que a *porosidade eletroquímica* do eletrodo é limitada ao intervalo $0 \leq \phi < 1$ [11], tem-se que a superfície do eletrodo pode ser classificada de acordo com os seguintes domínios de ϕ : (i) eletrodos pouco porosos, $\phi \ll 0,5$; (ii) eletrodos médio porosos, $\phi \approx 0,5$, e (iii) eletrodos muito porosos, $\phi \gg 0,5$. Portanto, comparando-se estes casos limite com os valores apresentados na Tabela 1 conclui-se que todos os eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ empregados neste estudo são muito porosos.

A magnitude dos valores de C no intervalo de 58 a 100mF cm^{-2} apresentados na Tabela 1 está de acordo com dados da literatura relacionada a eletrodos constituídos de óxidos condutores [3,11,13,15,16]. No entanto, embora a eq.4 seja capaz de prever elevados valores de C devido a sua dependência com fr , para o caso particular do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ uma

contribuição da pseudo-capacitância para o valor de C_T não pode ser totalmente excluída. Isto se deve ao fato do intervalo de potencial pseudo-capacitivo explorado de 1,73 a 1,83V(vs. RHE) localizar-se em valores bastante superiores ao potencial padrão para o processo da *RDO* ($E^0 = 1,23\text{V}$ (vs. ERH)). De acordo com o conceito do gel-cristal proposto por Pavlov e Monahov [9] para a estrutura hidratada do PbO_2 , durante a ciclagem do potencial neste domínio de intervalo do potencial (chamado de região passiva) ocorre uma pequena contribuição da pseudo-capacitância para os valores medido de C devido ao processo redox $\text{OH}^-/\text{OH}^\bullet$ ocorrendo na estrutura superficial hidratada do óxido ($\text{PbO}(\text{OH})$).

III.3.2.3. Estudo cinético.

III.3.2.3.1. Fundamentos da cinética eletródica elementar.

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

onde S^{red} é a espécie eletroativa na sua forma reduzida, S^{oxi} 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, $\eta = (E - E^0)$ [17-20], a velocidade de reação do processo eletródico, j , é dada pela seguinte expressão:

$$j = k_f[S^{\text{red}}]^\zeta \exp(\alpha n F \eta / RT) - k_b[S^{\text{oxi}}]^\gamma \exp((1-\alpha)n F \eta / RT) \quad (6)$$

onde sob a condição de alto campo ($\eta \geq 0,1\text{V}$) tem-se que o componente catódico da eq.6 torna-se desprezível resultando na seguinte expressão:

$$j \cong k_f[S^{\text{red}}]^\zeta \exp(\alpha n F \eta / RT) \quad (7)$$

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) [17], $[S^{\text{red}}]$ é a concentração superficial da espécie eletroativa, e ζ é a ordem de reação correspondente a espécie S^{red} . Os demais símbolos possuem o seu significado usual.

Linearizando-se a eq.7 tem-se que:

$$\ln j = \ln k_f + \zeta \ln[S^{\text{red}}] + \alpha n F \eta / RT \quad (8)$$

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 curva, tem-se que a eq.8 deve ser rearranjada a fim de se obter a dependência E vs. $\log j$, a qual é dada pela seguinte expressão:

$$E = E^0 + 2,302RT/\alpha n F \{\log j - \log k_f - \zeta \log [S^{\text{red}}]\} \quad (9)$$

A eq.9 mostra que $E(j, T, [S^{\text{red}}])$. Portanto, os valores de b devem serem calculados à partir do perfil E vs. $\log j$ de acordo com a seguinte derivada parcial:

$$b \equiv (\partial E / \partial \log j)_{T, [S]} \quad (10)$$

Para os casos onde a curva E vs. $\log j$ apresenta duas linearidades, tem-se que a eq.10 deve ser aplicada separadamente para cada domínio de corrente onde o comportamento linear é observado. Do ponto de vista teórico, independentemente do mecanismo eletródico considerado, as etapas elementares de um processo faradáico multi-eletrônico comportam-se semelhante a uma associação em série de resistores [21]. Isto faz com que o valor de b obtido experimentalmente seja representativo da etapa determinante da velocidade, edv, possuidora da menor admitância para o processo de transferência eletrônica, ou seja, da etapa lenta [22].

Um aspecto relevante relacionado a cinética eletródica envolvendo eletrodos sólidos está associado com o comportamento não ideal exibido pelo coeficiente de transferência eletrônica, α , devido a influência de fatores de natureza química e morfológica [17,18,23]. Isto se deve ao fato de que a adsorção específica de íons resulta em valores de α dependentes do potencial Volta (ψ) [18], o qual depende por sua vez do sobrepotencial, ou seja, $\alpha[\psi(\eta)]$ [24]. 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 [23].

Face a estas considerações, tem-se que os desvios da idealidade associados ao processo de transferência eletrônica envolvendo eletrodos sólidos, os quais resultam no comportamento anômalo dos valores experimentais de b com a temperatura [17] e na discrepância entre os valores teóricos (obtido à partir de um mecanismo eletródico particular) e experimentais de b [25], possam ser analisados em termos do α aparente, α_{ap} , o qual

incorpora os desvios da idealidade referentes ao processo de transferência eletrônica associados a fatores de natureza química e geométrica.

III.3.2.3.2. *A cinética eletródica dos processos da RDO/RFO sobre o eletrodo de β -PbO₂.*

Conforme mencionado no item I.7.1, o PbO₂ foi o primeiro óxido condutor onde a *RDO* foi profundamente investigada [26]. De acordo com a literatura [27,28] o valor do coeficiente de Tafel, b , obtido para a *RDO* sobre eletrodos de PbO₂ no domínio dos baixos sobrepotenciais pode variar no intervalo de 70 a 256mV. De acordo com a literatura [27] este grande intervalo de variação de b está associado a fatores de natureza geométrica (grau de rugosidade/porosidade) e a forma cristalográfica do óxido (α ou β -PbO₂).

Os estudos conduzidos por Ho e Hwang [28] revelaram que os elevados valores de b obtidos para a *RDO* sobre o PbO₂ são acompanhados por valores do coeficiente de transferência eletrônica, α , no intervalo de 0,2 a 0,3, e por uma densidade da corrente de troca, j_0 , da ordem de $6,52 \times 10^{-6}$ a $5,48 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.

Antes da descoberta da forma α -PbO₂ por Kameyama e Fukumoto em 1943 [29], somente a forma β -PbO₂ era conhecida. Estudos revelam que a forma β -PbO₂ é um melhor eletrocatalisador para o processo da *RDO* do que a forma α -PbO₂, apresentando valores inferiores de b [30].

De acordo com a literatura [3,28] o mecanismo eletródico responsável pela *RDO* inicia-se através da geração do radical hidroxila (OH[•]) proveniente da oxidação da água (soluções ácidas) ou da oxidação do OH⁻ (soluções alcalinas). Posteriormente, segue-se a etapa de oxidação dos grupos OH[•] resultando na formação do radical O[•], que por recombinação química resulta na formação do O₂ [3,28]. Estudos revelam que este mesmo processo ocorrendo em valores elevados do sobrepotencial ($E > 1,51\text{V}$ (vs. ERH)) origina o processo da *RFO* em paralelo a *RDO* através da recombinação das espécies O₂ e O[•] adsorvidas na superfície do eletrodo [31-34]. De acordo com a literatura [31,32] a etapa responsável pela *RFO* é rápida, já que esta depende somente do encontro superficial do oxigênio atômico (O[•]) com a molécula de oxigênio (O₂).

Vale a pena mencionar que o cátion Pb(IV) presente na estrutura do PbO₂ está em seu estado de oxidação mais elevado [3], o que torna o PbO₂ um eletrodo inerte, ou seja, apenas um receptor de elétrons.

III.3.2.3.3. Análise das curvas de polarização obtidas sob condição quase-estacionária.

Para a obtenção experimental do coeficiente de Tafel para os processos da *RDO/RFO* registrou-se curvas de polarização, E vs. j , em condição quase estacionária (ver procedimento descrito no item II.6) a fim de assegurar que a corrente anódica medida seja limitada apenas pela resistência faradáica associada ao processo de transferência eletrônica, e não pelo transporte de massa da espécie eletroativa na interface eletrodo/solução.

À partir dos dados experimentais brutos (E vs. j) aplicou-se o tratamento de Tafel para a aproximação de alto campo ($\eta \geq 0,1V$) consistido da linearização das curvas de polarização, de onde obteve-se os perfis E vs. $\log j$. Para todos os eletrodos investigados o fenômeno da histerese foi desprezível à partir da segunda varredura cíclica do potencial.

Todas as curvas de Tafel apresentaram uma linearidade no domínio das baixas densidades de corrente e uma curvatura ascendente para valores superiores de j . De acordo com a literatura [35-38] este desvio da linearidade é devido ao somatório das resistências ôhmicas não compensadas, R_{Ω} , presentes na interface eletrodo/solução, a qual é dada por $R_{\Omega} = R_{\text{solução}} + R_{\text{filme}}$. No entanto, a baixa resistividade do $\beta\text{-PbO}_2$ ($0,95 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) [1,3,10], aliada a reduzida espessura do filme, faz com que $R_{\text{filme}} \rightarrow 0$, e que portanto $R_{\Omega} = R_{\text{solução}}$.

A correção das curvas E vs. $\log j$ para a influência da queda ôhmica, IR_{Ω} , foi feita empregando-se o procedimento originalmente proposto por Shub e Reznik [35], cuja aplicação foi otimizada fazendo-se uso do programa Origin versão 5.0 [38]. Valores de R_{Ω} no intervalo de 0,12 a 0,26 Ω foram obtidos para os diferentes eletrodos e eletrólitos investigados, concordando portanto com os valores normalmente obtidos para eletrodos possuidores de uma boa condutividade e imersos em eletrólitos fortes [36-38].

Após a correção para IR_{Ω} foi observado na maioria dos casos a presença de um segundo coeficiente de Tafel presente no domínio das elevadas densidades de corrente. Estes resultados revelam que a cinética eletródica é dependente do domínio de sobrepotencial explorado. Do ponto de vista teórico este comportamento é indicativo de mudanças na edv ou de variações ocorridas no coeficiente de transferência eletrônica aparente [13,25,28,33,34,38].

Vale a pena mencionar que o perfil da curva E vs. $\log j$ após correção para IR_{Ω} é dependente do método utilizado na correção da queda ôhmica [31-34]. Visto que não existe uma metodologia padrão para se efetuar este tipo de correção [39], tem-se que o método proposto por Shub e Reznik [35] foi utilizado neste trabalho devido a sua base teórica bastante fundamentada.

A figura 6 mostra curvas de Tafel, E vs. $\log j$, representativas dos processos da *RDO/RFO* obtidas a 10°C , após correção para a queda ôhmica.

Figura 6. Curvas de Tafel corrigidas para IR_Ω . Eletrólito: (A) ESB; (B) ESB + NaF 0,03mol dm^{-3} ; (C) ESB + KPF₆ 0,03 mol dm^{-3} . $T = 10^\circ\text{C}$. Eletrodo-III.

Uma análise da Fig.6 revela que a natureza do eletrólito influencia de forma significativa o perfil da curva de Tafel para os processos da *RDO/RFO*. Três comportamentos distintos podem ser detectados à partir da análise da Fig.6: (i) um aumento no coeficiente de Tafel, b , nos domínios dos elevados sobrepotenciais ($b_1 < b_2$ - Fig.6A); (ii) uma redução no valor de b ($b_1 > b_2$ - Fig.6B); (iii) um valor único de b (Fig.6C).

Para os casos (i) e (ii) tem-se que o desvio da linearidade observado nos dados brutos é devido a uma combinação da resistência ôhmica não compensada com mudanças no comportamento cinético (mudanças na edv ou de variações ocorridas no coeficiente de transferência eletrônica aparente [13,25,28,33,34,38]). Já para o caso (iii), tem-se que o fato de haver uma única linearidade após correção para IR_{Ω} , revela que o desvio da linearidade observado nos dados brutos é devido somente a resistência ôhmica não compensada, sendo portanto a cinética eletródica independente do domínio do sobrepotencial explorado.

As figuras 7, 8 e 9 mostram a dependência do coeficiente de Tafel obtida para os eletrodos-I, II e III, respectivamente, determinado no domínio dos baixos (b_1) e elevados sobrepotenciais (b_2), com a temperatura e com a composição do eletrólito de suporte utilizado.

Uma comparação entre os perfis b vs. T apresentados nas Figs.7-9 revela que a influência do eletrólito de suporte e da temperatura sobre os processos da *RDO/RFO* é dependente das condições de preparado do eletrodo de β -PbO₂, ou seja, de sua natureza morfológica. Com exceção dos valores de b_1 apresentados pelo eletrodo-III, uma análise dos valores b , obtidos em diferentes condições de eletrodo e de eletrólito, revela que os maiores valores de b são apresentados pelo ESB.

Conforme pode ser constatado comparando-se as Figs.8 e 9, embora haja uma dispersão dos dados, os eletrodos-II e III, os quais possuem uma morfologia bastante semelhante (ver itens III.3.2.1 e III.3.2.2.2), apresentam um comportamento cinético para os processos da *RDO/RFO* bastante semelhante. Já uma análise da Fig.7 revela que o eletrodo-I, o qual é o mais compacto, apresenta um comportamento bastante diferenciado para os processos da *RDO/RFO* em ambos domínios dos baixos e elevados sobrepotenciais quando comparado aos demais eletrodos.

Figura 7. Dependência do coeficiente de Tafel com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) baixos domínios do sobrepotencial; (B) elevados domínios do sobrepotencial. (■) ESB; (▲) ESB + HBF_4 $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$; (▼) ESB + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$; (●) ESB + NaF $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. Eletrodo: I- β - PbO_2 .

Figura 8. Dependência do coeficiente de Tafel com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) baixos domínios do sobrepotencial; (B) elevados domínios do sobrepotencial. (■) ESB; (▲) ESB + HBF₄ 0,10 mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03 mol dm⁻³; (●) ESB + NaF 0,03 mol dm⁻³. Eletrodo: II-β-PbO₂.

Figura 9. Dependência do coeficiente de Tafel com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) baixos domínios do sobrepotencial; (B) elevados domínios do sobrepotencial. (■) ESB; (▲) ESB + HBF_4 $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$; (▼) ESB + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$; (●) ESB + NaF $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. Eletrodo: III- β - PbO_2 .

Comparando-se as Figs.7-9 constata-se que o principal destaque no perfil b vs. T é o caso envolvendo o ESB, onde o eletrodo I apresentou valores de b que passam por um mínimo em $\sim 20^\circ\text{C}$ em ambos domínios dos baixos e elevados sobrepotenciais. Já os eletrodos-II e III apresentam valores de b_1 que aumentam linearmente com a elevação T , enquanto que os valores de b_2 são praticamente constantes no intervalo de temperatura de 0 a 20°C , sofrendo um repentino decréscimo para valores de $T > 20^\circ\text{C}$.

Os valores numéricos de b_1 apresentados nas Figs.7-9 para o caso do ESB estão de acordo com os resultados relatados por Ho e Hwang [28], e apoiam a etapa de descarga primária da água como sendo a edv; as variações nos valores de b neste caso são atribuídas a variações ocorridas no coeficiente de transferência eletrônica aparente [13,28,33,34].

Conforme pode ser constatado nas Figs.7-9, contrariamente a previsão teórica onde os valores de b devem aumentar linearmente com a elevação da temperatura [17,19-21,39], a dependência dos valores experimentais de b com T é anômala. De acordo com a Literatura [17-21,24,28,33,34] este comportamento é resultante de mudanças ocorridas na estrutura da DCE em decorrência da influência da adsorção de espécies do eletrólito (P.e. ânions e dipolos) e de bolhas de gás na superfície do eletrodo.

III.3.2.3.4. Proposta de um mecanismo eletródico representativo da ocorrência simultânea dos processos da RDO/RFO sobre eletrodos inertes.

Diferentes mecanismos eletródicos já foram propostos para representar os processos da RDO/RFO sobre eletrodos inertes [32,40-42], os quais levam em consideração a presença de diferentes intermediários. Entretanto, nenhum destes mecanismos leva em consideração a influência da cobertura parcial dos intermediários oxigenados (O_2 e $\text{O}^\bullet$) sobre a eficiência de corrente parcial para os processos da RDO/RFO.

A produção de O_3 pode ser representada pelo seguinte processo global:

Obviamente, nem todo o oxigênio formado durante a RDO (processo favorecido do ponto de vista termodinâmico) resulta na formação do O_3 . De fato, a formação do O_3 é fortemente dependente do encontro efetivo entre as espécies O_2 e $\text{O}^\bullet$ [31-34], o qual por sua vez é dependente do grau de cobertura referente as mesmas [33,34].

Face a estas considerações é proposto a seguir o seguinte mecanismo eletródico representativo dos processos da RDO/RFO para eletrodos inertes [33,34]:

Mecanismo de Da Silva <i>et al.</i> para os processos da RDO/RFO em eletrodos inertes			
Etapas eletroquímicas: Controle cinético		<i>b/mV</i> ($\alpha = 0,5$; $T = 25^\circ\text{C}$)	
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} \rightarrow (\text{OH}^\bullet)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	edv	120	(I)
$(\text{OH}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow (\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		40	(II)
Etapas químicas: Controle da eficiência			
$(\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} + \theta(\text{O}^\bullet)^*_{\text{ads}},$		$(0 < \theta < 1)$	(III)
$[1-\theta](2\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}}$		15	(IV)
$[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\beta] \cdot [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} + \beta[1-\theta](\text{O}_2)^*_{\text{ads}}$		$(0 < \beta < 1)$	(V)
Evolução do oxigênio:			
$[1-\beta] \cdot [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$			(VI)
Formação do ozônio:			
$\theta(\text{O}^\bullet)^*_{\text{ads}} + \beta[1-\theta](\text{O}_2)^*_{\text{ads}} \rightarrow [\theta + \beta(1-\theta)](\text{O}_3)_{\text{ads}}$		10	(VII)
$[\theta + \beta(1-\theta)](\text{O}_3)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_3 \uparrow$			(VIII)

“ θ ” e “ β ” são as coberturas parciais descrevendo a competição entre os processos da RDO e da RFO enquanto que “ $*$ ” representa a cobertura superficial responsável pela formação do O_3 .

Do ponto de vista termodinâmico o processo da RFO é previsto em valores do potencial do eletrodo superior a 1,51V(vs. ERH) [43], sendo portanto desfavorecido frente ao processo da RDO que é esperado ocorrer em um valor do potencial do eletrodo de 1,23V(vs. ERH) [43]. De acordo com o mecanismo proposto acima por Da Silva *et al.* [33,34], isto faz com que o processo da RFO seja sempre acompanhado pelo processo da RDO, os quais são representados pelas etapas (VIII) e (VI), respectivamente.

De acordo com este mecanismo o início do processo eletródico ocorre via as *etapas eletroquímicas* (I) e (II), onde a corrente anódica é sustentada pela oxidação da molécula de água adsorvida no eletrodo. Em consequência, tem-se a liberação de dois íons H^+ , o que resulta em uma forte redução do pH interfacial, e em uma elevada cobertura superficial pelo

radical $O^\bullet$. A continuidade do processo eletródico procede via as *etapas químicas* (III)-(V), as quais controlam a eficiência com respeito aos processos da *RDO* e da *RFO*.

Fatores como a heterogeneidade superficial do eletrodo (P.e. não-estequiometria, grau de rugosidade/porosidade [34]), natureza do material eletródico [13,24,34], e adsorção de ânions [17,18,24,43] podem resultar em mudanças na natureza química da interface eletrodo/solução, afetando assim a competição entre os processos da *RDO* e *RFO*. Assim, na etapa (III) a influência destes fatores sobre o processo eletródico é levada em consideração separando-se a cobertura total $(O^\bullet)_{ads}$ em dois centros ativos distintos, representados pelas coberturas θ e $[1-\theta]$, as quais resultam nos processos da *RFO* e *RDO*, respectivamente. No estágio seguinte do processo eletródico ocorre a formação do oxigênio via etapa (IV). Neste momento, a superfície do eletrodo fica coberta por ambas espécies $(O^\bullet)_{ads}$ e $(O_2)_{ads}$. A etapa (V) representa a separação da cobertura total $[1-\theta](O_2)_{ads}$ em duas frações distintas representadas pelas coberturas parciais $[1-\beta]$ e β , as quais são representativas da ocorrência simultânea dos processos da *RDO* e da *RFO*: (i) $[1-\beta] \cdot [1-\theta]$ descreve a quantidade de O_2 adsorvido que desprende da superfície do eletrodo sem reagir com o radical $O^\bullet$, resultando portanto na etapa de *evolução do oxigênio* (etapa (VI)); (ii) $\beta[1-\theta]$ descreve a quantidade de O_2 adsorvido que mantém um contato íntimo com o radical $O^\bullet$ (etapa (VII)). O último estágio do processo eletroquímico chamado de *formação do ozônio* é representado pelas etapas (VII) e (VIII). Neste processo a formação do O_3 , requerendo o encontro bem sucedido entre as espécies adsorvidas O_2 e $O^\bullet$, depende da concentração superficial dos centros ativos que levam a formação do ozônio, a qual é representada pela cobertura $[\theta + \beta(1-\theta)]$.

Babak *et al.* [32] também propuseram um mecanismo eletródico para os processos da *RDO/RFO*, onde a rota paralela responsável pela formação do O_3 é considerada resultante do encontro superficial entre as espécies O_2 e $O^\bullet$ adsorvidas na superfície do eletrodo. De acordo com estes autores [32] a etapa responsável pela formação do O_3 pode ser considerada rápida e controlada por difusão, excluindo portanto a etapa de *formação do ozônio* como sendo a *edv*.

A idéia básica usada na racionalização efetuada acima também foi usada por Kötze e Stucki [31], onde estes autores propuseram uma representação esquemática para as possíveis rotas que possam levar aos processos da *RDO* e *RFO* sobre eletrodos de PbO_2 .

A formação do intermediário $OH^\bullet$ durante a *RFO* foi verificado experimentalmente por Wabner e Grambow [40]. Estes autores mostraram que durante a eletrólise da água em eletrodos de PbO_2 ocorre a formação contínua de radicais hidroxila, $OH^\bullet$, e concluíram que a presença desta espécie é essencial para a formação do O_3 em eletrodo constituídos de PbO_2 .

Contrariamente a proposta de Chernik *et al.* [41,42], os estudos de Wabner e Grambow [40] revelaram que não ocorre a formação de compostos do tipo peróxido durante a RFO em eletrodos de PbO₂. A mesma conclusão foi feita por Pavlov e Monahov [9], que propuseram os radicais OH• e O• como sendo os únicos intermediários formados sobre o eletrodo de PbO₂ em meio ácido.

Potapova *et al.* [44] consideraram significativa a formação de persulfato sobre eletrodos de Pt durante a eletrólise de soluções de ácido sulfúrico. Isto fez com que Amadelli *et al.* [45] considerassem que a formação de persulfato também ocorresse sobre o eletrodo de β-PbO₂. Entretanto, Kötze e Stucki [31], baseados nos estudos experimentais conduzidos por Thanos *et al.* [46], concluíram que a eficiência de corrente devida a formação do persulfato em eletrodos de β-PbO₂ durante a RFO pode ser considerada desprezível.

III.3.2.3.5. Análise teórica da eficiência de corrente para o processo da RFO sobre eletrodos inertes de acordo com o mecanismo eletródico proposto por Da Silva *et al.*

Assumindo-se que a corrente total medida seja devida somente aos processos da RDO e RFO, pode-se derivar à partir do mecanismo eletródico proposto uma expressão teórica representativa da eficiência de corrente para estes processos em função das coberturas superficiais θ e β .

Considerando-se uma concentração unitária para os centros superficiais ativos envolvidos nos processos da RDO e RFO tem-se que [33,34]:

$$[O_2\text{-centros ativos}] + [O_3\text{-centros ativos}] = 1 \quad (12)$$

À partir do mecanismo eletródico proposto pode-se derivar a seguinte relação representativa da cobertura superficial total pelos intermediários envolvidos nestes processos:

$$[1-\beta] \cdot [1-\theta] + [\theta + \beta(1-\theta)] = 1 \quad (13)$$

Considerando-se o somatório das eficiências de corrente parciais Φ_{RDO} e Φ_{RFO} obtém-se que:

$$\Phi_{RDO} + \Phi_{RFO} = 1 \quad (14)$$

Finalmente, à partir da identidade entre as eqs.15 e 16 obtém-se as seguintes expressões representativas das eficiências de corrente teóricas para os processos da *RDO* e *RFO* em função das coberturas θ e β [33,34]:

$$\Phi_{RDO} = (1-\beta)(1-\theta) \quad (15)$$

$$\Phi_{RFO} = [\theta + \beta(1-\theta)] \quad (16)$$

As Figs.10 e 11 apresentam os valores teóricos para as eficiências de corrente referente aos processos da *RFO* e *RDO* em função das coberturas superficiais θ e β . Conforme pode ser observado, um valor máximo de Φ_{RFO} é obtido para valores de θ e β tendendo a unidade, ou seja, onde os valores de Φ_{RDO} são mínimos.

Figura 10. Eficiência de corrente teórica para o processo da *RFO* em função das coberturas superficiais θ e β .

Figura 11. Eficiência de corrente teórica para o processo da *RDO* em função das coberturas superficiais θ e β .

Uma análise das Figs.10 revela que Φ_{RFO} aumenta com o aumento nos valores de θ e β , alcançando um valor máximo ($\Phi_{RFO} \approx 100\%$) quando estas coberturas tendem a unidade. De acordo com o mecanismo eletródico proposto nestas condições a concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela *RFO* alcançam um valor máximo, e consequentemente, conforme mostrado na Fig.11, o processo da *RDO* torna-se desprezível ($\Phi_{RDO} \approx 0\%$). Este caso limite prediz uma eliminação da formação de bolhas de O_2 já que todo o $O_{2(ads)}$ formado reagirá com um radical vizinho $O^{\bullet}_{(ads)}$ resultando assim na formação do O_3 . Para o caso limite onde $\theta \rightarrow 1$, tem-se que haveria a formação de uma monocamada de $O^{\bullet}_{(ads)}$, o que resultaria em um número de encontros efetivos enorme entre estas espécies, resultando assim somente na formação do O_3 sem que houvesse a necessidade de formação do O_2 como intermediário para este processo. Já o caso limite representado por $\beta \rightarrow 1$ é representativo da formação estequiométrica das espécies $O_{2(ads)}$ e $O^{\bullet}_{(ads)}$ com uma elevada cobertura superficial em uma proporção de 1:1, onde todo o $O^{\bullet}_{(ads)}$ reagiria com o $O_{2(ads)}$ vizinho, impedindo assim a ocorrência da *RDO*.

Uma confrontação entre os valores experimentais e teóricos de Φ_{RFO} extraídos do mecanismo proposto por Da Silva *et al.* [33,34] fornece os possíveis valores de θ e β referentes ao dado valor da eficiência de corrente. Tal abordagem permite investigar

teoricamente a dependência das rotas responsáveis pela formação do O₂ e O₃ em função das condições experimentais empregadas (P.e. morfologia do eletrodo, natureza do eletrólito, etc.), e assim obter de forma indireta a magnitude da influência de certas condições experimentais sobre o processo da RFO.

III.3.2.3.6. Obtenção da equação para a velocidade do processo eletródico responsável pela RDO/RFO.

Os valores experimentais do coeficiente de Tafel obtidos neste estudo apoiam a etapa (I) do mecanismo eletródico proposto por Da Silva *et al.* [33,34] com sendo a edv. Aplicando-se o tratamento cinético proposto por Böckris [22], a velocidade do processo eletródico, j , em meio ácido, pode ser representado pela seguinte relação:

$$j = k_f[\text{H}_2\text{O}](1 - \theta_{\text{OH}^\bullet})\exp(\alpha F(E - E^0)/RT) - k_b\theta_{\text{OH}^\bullet}\exp(-(1-\alpha)F(E - E^0)/RT) \quad (17)$$

Considerando-se desprezível a concentração superficial do intermediário OH[•] ($\theta_{\text{OH}^\bullet} \rightarrow 0$) [22], em condições de alto campo ($\eta \geq 0,1\text{V}$) a eq.17 reduz-se a seguinte relação:

$$j \approx k_f[\text{H}_2\text{O}]\exp(\alpha F(E - E^0)/RT) \quad (18)$$

Rearranjando-se a eq.18, e aplicando-se a definição $b \equiv (\partial E / \partial \log j)_T$, o coeficiente de Tafel teórico é dado por:

$$b = 2,302RT / \alpha F \quad (19)$$

Contrariamente ao comportamento experimental mostrado nas Figs.7-9, a eq.19 prevê que para um valor constante de α há um aumento linear de b com o aumento da temperatura. Este comportamento anômalo tem sido relatado na literatura [17,20,21,24,33,34], e é atribuído a influência da adsorção de espécies presentes no eletrólito (P.e. dipolos, ânions) na estrutura da dupla camada elétrica. Ho e Hwang [28] mostraram que a aderência de bolhas de gás na superfície do eletrodo é outro fator que afeta a cinética eletródica, e que pode portanto contribuir para esta dependência anômala de b com T .

Assim, tanto a adsorção de ânions como a aderência de bolhas podem afetar a estrutura da DCE modificando a distribuição superficial de cargas no plano interno de Helmholtz e a

dispersão espacial da permissividade elétrica interfacial [24,34,47-50]. Portanto, propõem-se que o complexo comportamento observado nas Figs.7-9 é resultante da ocorrência simultânea destes processos. Além disso, tem-se que os processos de adsorção e a aderência de bolhas são provavelmente eventos interrelacionados, onde mudanças na hidrofobicidade superficial devido a adsorção de ânions (P.e. F^- , PF_6^-) [34] podem influenciar o processo de formação de bolhas e o seu grau de aderência na superfície do eletrodo.

III.3.2.3.7. *Análise da influência da temperatura e da natureza do eletrólito sobre o coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} .*

Em um processo eletroquímico a quantidade de energia necessária para converter uma espécie reduzida em uma espécie oxidada envolve o coeficiente de transferência eletrônica, α , de acordo com a relação $\alpha nF(E - E^0)$. Assim, a influência do eletrólito e da temperatura sobre a natureza elétrica do processo eletródico, para um dado material eletródico, pode ser avaliada investigando-se a influência destes parâmetros sobre o α .

Considerando-se a etapa de descarga primária da água (etapa (a) do mecanismo proposto) como a edv, o coeficiente de transferência eletrônica aparente α_{ap} (ver discussão no item III.3.3.1) pode ser calculado à partir dos valores experimentais de b de acordo com a seguinte relação [34]:

$$\alpha_{ap} = 2,302(RT/bF) \quad (20)$$

Para os diversos eletrodos e eletrólitos investigados, obteve-se valores do α_{ap} variando no intervalo de 0,17 a 0,62. As Figs.12-14 mostram a dependência do α_{ap} , calculado nos domínios dos baixos, $\alpha_{1,ap}$, e elevados, $\alpha_{2,ap}$, sobrepotenciais, com a temperatura e a natureza do eletrólito para os diferentes eletrodos investigados.

Figura 12. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) domínios dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. (■) ESB; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-I.

Figura 13. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) domínios dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. (■) ESB; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-II.

Figura 14. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , com a temperatura em diferentes eletrólitos. (A) domínios dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. (■) ESB; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-III.

Uma análise das figuras 12 a 14 mostra que contrariamente ao comportamento teórico clássico onde α é constante ($= 0,5$) e independente da temperatura [17-21,24,39], os valores do α_{ap} são diferentes de 0,5, e dependentes da morfologia do eletrodo e da natureza química do eletrólito. Conforme pode ser constatado nas figuras 12-14, na maioria dos casos os valores de α_{ap} são dependentes da temperatura. Conforme discutido no item III.3.2.3.1 estes resultados estão associados com a não idealidade do processo de transferência eletrônica devido a influência de fatores de natureza química e morfológica [17,18,23], ou seja, a adsorção de ânions na DCE provoca uma dependência do α com o ψ , o qual é por sua vez é dependente do sobrepotencial ($\alpha[\psi(\eta)]$) [18,24]. Já a morfologia do eletrodo exerce sua influência sobre o α através da dispersão não uniforme do campo elétrico superficial [23].

Visto que o processo de adsorção de ânions é um fenômeno potencial dependente, tem-se que os efeitos de natureza química e morfológica são provavelmente fatores inter-relacionados. No entanto, não existe ainda um modelo teórico que leve em consideração a influência simultânea do processo de adsorção de ânions e da dispersão do campo elétrico superficial sobre os valores do α_{ap} [17,23,24].

As figuras 12 a 14 apresentam valores do α_{ap} variando no intervalo de 0,17 a 0,62, indicando assim que o componente elétrico da barreira energética para o processo de transferência eletrônica é dependente de fatores de natureza geométrica (rugosidade/porosidade dos eletrodos) e química (natureza do eletrólito). Embora haja uma certa dispersão dos dados, uma comparação entre os valores de α_{ap} obtidos em função da morfologia do eletrodo mostra que os eletrodos-II e III, os quais possuem uma morfologia bastante semelhante, exibem um comportamento semelhante. Uma análise da figura 12 (eletrodo-I) revela que no domínio dos baixos sobrepotenciais o $\alpha_{1,ap}$ é praticamente constante apresentando um valor de 0,3, enquanto que no domínio dos elevados sobrepotenciais os valores de $\alpha_{2,ap}$ variam no intervalo de 0,17 a 0,4, sendo que para o caso do ESB contendo flúor-ânions os valores de $\alpha_{2,ap}$ tendem a aumentar linearmente com o aumento da temperatura, enquanto que para o ESB ocorre uma redução do $\alpha_{2,ap}$ com o aumento da temperatura. Já uma análise das figuras 13 e 14 (eletrodos-II e III) mostra que no domínio dos baixos sobrepotenciais, com exceção para o ESB contendo NaF, nenhuma influência significativa sobre $\alpha_{1,ap}$, da temperatura e do eletrólito é observado. Os valores de $\alpha_{1,ap}$ ao redor de 0,35 foram obtidos para todos os eletrólitos com exceção do ESB contendo NaF, onde foi observado um ligeiro aumento no valor de $\alpha_{1,ap}$. Para o caso do domínio dos elevados sobrepotenciais uma dependência significativa de $\alpha_{2,ap}$ com a natureza do eletrólito é

observada, enquanto que a temperatura apresenta uma influência menos acentuada. Uma exceção a este comportamento é o ESB onde os obteve-se valores uma dependência mais acentuada de $\alpha_{2,ap}$ com a temperatura. As figuras 13 e 14 também mostram que a introdução de flúor-compostos no ESB resulta em um aumento nos valores de $\alpha_{2,ap}$. Este resultado denuncia que a presença de ânions possuidores de uma elevada eletronegatividade na DCE provoca uma redução no componente elétrico da barreira de ativação [34].

Valores do α_{ap} inferiores a 0,5 tem sido relatados na literatura para processos eletródico envolvendo o desprendimento de gás (P.e. reação de evolução de flúor onde $\alpha \leq 0,15$ [51], *RDO* com $0,2 < \alpha < 0,3$ [28]).

III.3.2.4. *Influência da natureza do eletrólito sobre a eficiência de corrente para a RFO.*

A figura 15 mostra a influência da natureza do eletrólito sobre a eficiência de corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} , em função da densidade de corrente, j .

Figura 15. Influência da natureza do eletrólito sobre a eficiência de corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} , em função da densidade de corrente, j : Eletrólito: (■) ESB; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. $T = 0^{\circ}\text{C}$. Eletrodo-III.

Conforme mostrado na Fig.15, os valores de Φ_{RFO} são fortemente dependentes da natureza química do eletrólito. Considerando-se o ESB como referência, constata-se que um significativo aumento nos valores de Φ_{RFO} na presença de flúor-compostos. O efeito mais pronunciado é observado para o eletrólito ESB contendo KPF_6 . A figura 13 também mostra que uma elevação na densidade de corrente não resulta em um aumento substancial nos valores de Φ_{RFO} para o caso do ESB. Na presença de diferentes flúor-compostos inicialmente ($j < 350$ a 400 mA cm^{-2}) é observado um aumento significativo nos valores de Φ_{RFO} , o qual torna-se menos pronunciado em densidades de correntes mais elevadas. Em todos os casos os perfis Φ_{RFO} vs. j são pouco influenciados no domínio das elevadas densidades de corrente, ou seja, estes perfis são caracterizados por um aumento inicial de Φ_{RFO} ($j \leq 400 \text{ mA cm}^{-2}$) seguido por um valor quase estacionário.

Do ponto de vista cinético, a influência da natureza do eletrólito sobre o processo da RFO mostrado na Fig.15 e observado por outros autores [31,32,43] para o caso de eletrodos inertes, pode ser correlacionada com a influência do fenômeno da adsorção de ânions sobre a estrutura da DCE [34].

A adsorção de ânions causa mudanças na estrutura da DCE modificando a distribuição do campo elétrico superficial e a dispersão da permissividade dielétrica interfacial [34]. O mecanismo eletródico proposto por Da Silva *et al.* [33,34] (ver item III.3.3.2.3 - ver etapa (c)) prediz que modificações nas propriedades elétricas da dupla camada elétrica afetam diretamente a estabilidade da cobertura superficial referente ao radical $O^\bullet$, modificando portanto a concentração superficial dos centros ativos que controlam a eficiência de corrente para o processo da RFO.

Estudos recentes conduzidos por Da Silva *et al.* [11], investigando a influência da adsorção de ânions sobre a estrutura da DCE porosa de eletrodos constituídos de óxidos condutores encontraram uma dependência linear entre a porosidade eletroquímica (*fator de morfologia*) e a razão raio iônico/carga iônica (r_i/z), mostrando assim a influência da adsorção de ânions sobre o comportamento da dupla camada elétrica porosa (ver discussão do item III.2.2).

O aumento considerável observado nos valores de Φ_{RFO} na presença de flúor-compostos (ver Fig.12) apoiam que a presença destes ânions na interface eletrodo/solução possuidores de uma elevada eletronegatividade criam um ambiente elétrico particular na região da dupla camada elétrica, o qual favorece um aumento na cobertura referente ao radical $O^\bullet$, elevando assim o número de encontros efetivos entre este radical e o O_2 adsorvido na

superfície do eletrodo, e portanto o valor de Φ_{RFO} [34]. Esta proposta é apoiada pelos estudos conduzidos por Foller e Tobias [43], que encontraram uma dependência linear entre Φ_{RFO} e a eletronegatividade do ânions presente no eletrólito. Estes autores propuseram que há uma cobertura superficial ideal com respeito aos íons do eletrólito para o processo da *RFO*, a qual está relacionada com a carga iônica, energia de adsorção, polarizabilidade e o tamanho do íon presente na interface eletrodo/solução.

Considerando-se que a formação do O_3 depende do encontro efetivo superficial entre radical $O^\bullet$ e a molécula de O_2 , de acordo com o mecanismo eletródico proposto, os valores de Φ_{RFO} também são dependentes do grau de interação entre o O_2 e a superfície do eletrodo, o qual é representado pela cobertura $\beta(1-\theta)$.

De acordo com Ho e Hwang [28], a hidrofobicidade superficial do eletrodo afeta a estabilidade da interação eletrodo/ O_2 (ver etapa (g) do mecanismo proposto), sendo que a adesão das bolhas é por sua vez governada por fatores como: tensão superficial; força de buoyancy; força gravitacional e a solubilidade do O_2 . Nicolas *et al.* [51] sugerem que a adesão efetiva de bolhas de gás na superfície do eletrodo é também dependente da natureza do ângulo trifásico de contato referente ao sistema eletrodo/gás/eletrólito.

III.3.2.5. *Influência da temperatura sobre o potencial do eletrodo e a eficiência de corrente para a RFO.*

Normalmente os estudos fundamentais objetivando otimizar a eficiência de corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} , são conduzidos em baixas temperaturas ($\sim 0^\circ C$). Isto se deve ao fato de que uma redução na temperatura é acompanhada por um aumento do sobrepotencial anódico e na redução da decomposição térmica do O_3 [33,34,43], tornando assim a *RFO* mais competitiva frente ao processo da *RDO*. No entanto, conforme relatado na literatura [43] em temperaturas muito baixas ($\ll 0^\circ C$) a influência da temperatura sobre a *RFO* é dependente da natureza do material eletródico e do eletrólito. Por exemplo, para o caso do ânodo de platina os valores de Φ_{RFO} aumentam continuamente com a redução da temperatura, enquanto que para o caso do ânodo de PbO_2 os valores de Φ_{RFO} aumentam com a redução da temperatura até um determinado valor de T , onde à partir do qual começa a sofrer um declínio [43].

Conforme discutido por Foller e Tobias [43] e Da Silva *et al.* [33,34], embora em um dado eletrólito seja constatado que uma elevação do potencial do eletrodo é acompanhada por

um ganho nos valores de Φ_{RFO} , constata-se que não há uma correlação entre os valores do potencial do eletrodo (em um dado valor de j) e de Φ_{RFO} obtidos em diferentes eletrólitos.

A figura 16 mostra um comportamento representativo da dependência do potencial do eletrodo, E , corrigido para IR_{Ω} , com a densidade de corrente, j , em diferentes valores da temperatura do eletrólito. Conforme pode ser constatado os valores de E aumentam cerca de 500mV quando a temperatura é reduzida de 40 para 0°C.

Figura 16. Dependência do potencial do eletrodo, E , corrigido para IR_{Ω} , com a densidade de corrente, j , em diferentes temperaturas. Eletrólito: ESB + KPF_6 0,03mol dm⁻³. Eletrodo-III.

A figura 17 mostra perfis Φ_{RFO} vs. j em diferentes temperaturas representativos do comportamento do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$, onde é constatado que os valores de Φ_{RFO} diminuem com o aumento da temperatura. Uma análise da Fig.17 mostra que o ganho mais significativo nos valores de Φ_{RFO} é obtido para $T \leq 10^\circ\text{C}$.

Figura 17. Influência da temperatura sobre a eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} . Eletrólito: ESB + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. Eletrodo-III.

III.3.2.6. Análise da influência da morfologia do eletrodo e da natureza do eletrólito de suporte sobre a eficiência de corrente para o processo da *RFO*.

Diversos estudos [13,31-34,43] relatam a influência da natureza do eletrólito sobre a eficiência de corrente para a *RFO* (ver discussão no item III.3.2.4). Já o estudo sistemático envolvendo a investigação da influência da morfologia do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ sobre a *RFO* foi relatado recentemente por Da Silva *et al.* [33]. A figura 18 mostra a influência de j e da morfologia do eletrodo (C_T e ϕ) (ver parâmetros superficiais apresentados no item III.3.2.2.2 - Tabela 1) sobre os valores de Φ_{RFO} , em diferentes eletrólitos, em $T = 0^\circ\text{C}$.

Conforme pode ser constatado na Fig.18 tanto a natureza do eletrólito como a morfologia do eletrodo (grau de rugosidade/porosidade) influenciam no comportamento do perfil Φ_{RFO} vs. j . Uma análise da Fig.18 revela que a influência de j sobre os valores de Φ_{RFO} é mais pronunciada para o caso do ESB contendo flúor-compostos. Este comportamento indica que a influência da morfologia do eletrodo sobre o comportamento da *RFO* para o caso do ESB contendo flúor-compostos não pode ser explicada através de uma simples variação na extensão da área eletroquimicamente ativa do eletrodo. De acordo com a proposta de Da Silva

et al. [34], o comportamento mostrado na Fig.18 é resultante da dependência da distribuição não uniforme do campo elétrico superficial e da permissividade elétrica interfacial com a morfologia do eletrodo, e de modificações ocorridas na hidrofobicidade da interface eletrodo/solução, as quais por sua vez controlam a concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela *RFO* afetando portanto os valores de Φ_{RFO} .

Comparando-se os valores de Φ_{RFO} obtidos para os eletrodos-II e III constata-se que estes eletrodos apresentam praticamente o mesmo comportamento para a *RFO*, o que está de acordo com os estudos de caracterização *ex situ* e *in situ* (ver discussão nos itens III.3.2.1 e III.3.2.2.2), onde constatou-se que estes eletrodos possuem uma morfologia bastante semelhante. Um outro aspecto interessante mostrado na Fig.18 é o caso do ESB contendo o HBF_4 onde foi constatado, usando o ESB como referência, que a presença deste flúor-composto, dependendo da morfologia do eletrodo, pode atuar como um promotor (eletrodos-II e III) ou inibidor (eletrodo-I) para o processo da *RFO*.

Figura 18. Influência da densidade de corrente, j , e da morfologia do eletrodo (C_T e ϕ) sobre a eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , em diferentes eletrólitos. Eletrodo: (A) I- β -PbO₂; (B) II- β -PbO₂; (C) III- β -PbO₂. Eletrólito: (■) ESB; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. $T = 0^\circ\text{C}$.

III.3.2.7. *Análise do comportamento das curvas de polarização obtida por polarização galvanostática ponto a ponto.*

O trabalho desenvolvido por Foller e Tobias envolvendo a *RFO* [43] mostrou que o potencial do ânodo sob condições de polarização galvanostática apresenta um comportamento transiente, onde um estado estacionário é alcançado somente após 10min de polarização. Por isso, os estudos galvanostáticos apresentados neste tópico foram conduzidos adotando-se um tempo de espera de 10min para se efetuar a leitura do potencial do eletrodo para cada valor da corrente aplicada.

A figura 19 mostra curvas de polarização galvanostática obtidas em diferentes eletrólitos a 0°C. Todos os valores do potencial foram corrigidos para a queda ôhmica utilizando-se os valores de R_{Ω} obtidos nos estudos cinéticos (ver item III.3.2.3.3).

Como mostra a Fig.19 a influência da presença de flúor-compostos no ESB sobre o perfil j vs. E é dependente da morfologia do eletrodo. Enquanto que para o eletrodo-I, o qual é o mais compacto (ver item III.3.2.2.2 - Tabela 1), a presença de flúor-compostos exerce um efeitos acentuado sobre o processo eletródico elevando os valores de E em todo o domínio de corrente explorado, para os eletrodos-II e III, os quais são os menos compactos, uma influência significativa destes flúor-compostos sobre o perfil j vs. E só é verificada para $j \leq 0,3 \text{ A cm}^{-2}$. Enquanto que o comportamento do eletrodo-I está de acordo com os dados da literatura [31,43], onde é relatado um aumento de E com a introdução de flúor-compostos no ESB (P.e. NaF), o comportamento apresentado pelos eletrodos-II e III (menos compactos) não encontra similaridade com os dados da literatura. Uma comparação entre estes resultados e a literatura é difícil, já que os estudos da *RFO* em eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ não são acompanhados por estudos de caracterização *in situ* dos eletrodos de modo que possa se efetuar uma correlação entre a sua natureza morfológica e o seu comportamento eletroquímico para os processos da *RDO/RFO*. Santana e Boodts [52], investigando a *RFO* sobre eletrodos do tipo DSA[®] constituídos de $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5)$, encontraram resultados semelhantes aos obtidos neste estudo para os eletrodos-II e III, verificando que a presença de flúor-compostos no ESB resulta em modificações significativas no perfil j vs. E somente em valores de $j < 0,3 \text{ A cm}^{-2}$.

Uma racionalização dos possíveis parâmetros envolvidos que possam influenciar no comportamento do perfil j vs. E aponta para efeitos como: aderência de bolhas, adsorção de ânions e dipolos, os quais são eventos dependentes da velocidade do processo eletródico, da temperatura, da morfologia do eletrodo e da hidrofobicidade da interface eletrodo/solução [33,34].

Figura 19. Dependência do perfil das curvas de polarização galvanostática, j vs. E , com a natureza do eletrólito e a morfologia do eletrodo. Eletrodo: (A) I-β-PbO₂; (B) II-β-PbO₂; (C) III-β-PbO₂. Eletrólito: (■) ESB; (●) ESB + HBF₄ 0,10mol dm⁻³; (▲) ESB + NaF 0,03mol dm⁻³; (▼) ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³. $T = 0^\circ\text{C}$.

III.3.2.8. Análise da influência da natureza do eletrólito de suporte sobre a energia de ativação para os processos da RDO e RFO.

A energia de ativação com respeito aos processos da RDO e RFO, em elevados sobrepotenciais, foi determinada à partir da dependência de suas respectivas correntes parciais (j_{RDO} e j_{RFO}) com a temperatura do eletrólito, T , onde os valores de j_{RFO} foram calculados à partir de medidas espectrofotométricas da concentração do O_3 na fase gasosa (ver item III.2.1).

Assumindo-se que a energia dos reagentes obedeçam a distribuição de Maxwell, a velocidade do processo eletródico em termos da densidade de corrente, j , é dada pela seguinte relação [53]:

$$j = k \exp(-E_a^\eta / RT) \quad (21)$$

onde k é uma constante e E_a é a energia de ativação. Os outros símbolos possuem o seu significado usual. Para um processo eletroquímico a energia de ativação é dependente do sobrepotencial, η , de acordo com a seguinte relação:

$$E_a^\eta = E_a - \alpha F \eta \quad (22)$$

onde E_a é o componente químico da energia de ativação referente ao processo eletródico e α é o coeficiente de transferência eletrônica. Assim, para analisar a influência da natureza do eletrólito sobre a energia de ativação referente aos processos da RDO e RFO, os valores de E_a^η devem ser determinados em um mesmo domínio de η .

Assumindo que a densidade de corrente total, j_T , seja devida somente aos processos da RDO e da RFO as densidades de corrente parciais j_{RFO} e j_{RDO} podem ser calculadas à partir das eqs.25 e 26, respectivamente:

$$j_{RFO} = (A \overset{o}{V} zF) / (\varepsilon l) \quad (23)$$

$$j_{RDO} = j_T - j_{RFO} \quad (24)$$

Portanto, os valores de E_a^η referentes aos processos da *RDO* e *RFO* podem ser determinados à partir da dependência de j_{RDO} e j_{RFO} com T de acordo com a seguinte derivada parcial [34]:

$$(\partial \ln j / \partial T^{-1})_\eta = -(E_a^\eta / R) \quad (25)$$

A figura 20 mostra gráficos de Arrhenius para a *RDO* (Fig.20A) e *RFO* (Fig.20B) obtidos no ESB contendo KPF_6 , enquanto que a Tabela 2 reúne os valores de E_a^η obtidos nos diversos eletrólitos investigados.

Figura 20. Gráficos de Arrhenius em função do sobrepotencial. (A) processo da *RDO*; (B) processo da *RFO*. Eletrólito: ESB + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$. Eletrodo: III- β - PbO_2 .

Tabela 2 Dependência da energia de ativação referente aos processos da *RDO* e *RFO* com a natureza do eletrólito e com o domínio do sobrepotencial. Eletrodo-III.

Eletrólito mol dm ⁻³	$E_a(\text{O}_2)$, baixos η kJ mol ⁻¹	$E_a(\text{O}_2)$, elevados η kJ mol ⁻¹	$E_a(\text{O}_3)$, elevados η kJ mol ⁻¹
ESB	30	19	13
ESB + KPF₆ 0,03	34	43	18
ESB + NaF 0,03	42	(60 a 20)	(68 a 10)
ESB + HBF₄ 0,10	28	33	10

ESB: H₂SO₄ 3,0mol dm⁻³.

Com exceção do ESB contendo NaF, para o qual os valores de E_a^η são dependentes do sobrepotencial, os valores de E_a^η são independentes do domínio do sobrepotencial explorado (baixos η : 2,15 a 2,30V(vs. ERH); elevados η : 2,50 a 2,60V(vs. ERH)). De acordo com a eq.24, este comportamento sugere que o coeficiente de transferência eletrônica absoluto é dependente do sobrepotencial e/ou que a contribuição do componente químico da energia de ativação eletroquímica varia devido a modificações ocorridas na estrutura da DCE devido a adsorção de ânions.

Kötz e Stucki [31], investigando a *RFO* no ESB contendo NaF 0,03mol dm⁻³ em eletrodos de β -PbO₂, encontraram valores para a energia de ativação eletroquímica de 12kJ mol⁻¹ para a *RFO* e 58kJ mol⁻¹ para a *RDO* no intervalo de potencial de 2,4 a 2,7V(vs. ERH). Mráz *et al.* [54] encontraram um valor para a energia de ativação eletroquímica de 41kJ mol⁻¹ para a *RDO* em eletrodos de β -PbO₂ em H₂SO₄ 0,5mol dm⁻³.

A Tabela 2 mostra que no domínio dos baixos sobrepotenciais (baixos η), onde a *RFO* não ocorre ($\Phi_{\text{RFO}} = 0$), que a $E_a^\eta(\text{O}_2)$ é praticamente independente da natureza do eletrólito, apresentando valores no intervalo de 28 a 34kJ mol⁻¹. Uma exceção a este comportamento é o caso do ESB contendo NaF onde um valor de 42kJ mol⁻¹ foi obtido. Uma comparação entre os valores de E_a^η obtidos no domínio do elevados sobrepotenciais (ver Tabela 2 - $E_a^\eta(\text{O}_2)$ em altos η), onde ambos O₂ e O₃ são produzidos simultaneamente, mostra claramente que os valores mais elevados de $E_a^\eta(\text{O}_2)$ são obtidos na presença de flúor-compostos. Este comportamento mostra que a presença de flúor-ânions na DCE provoca um aumento na barreira de ativação para o processo da *RDO*, o que acaba resultando numa maior competitividade do *RFO* frente a *RDO* no domínio dos elevados sobrepotenciais.

Contrário aos demais eletrólitos, o ESB contendo NaF 0,03mol dm⁻³ apresenta valores para $E_a^\eta(\text{O}_2)$ no intervalo de 60 a 20kJ mol⁻¹, mostrando assim um forte queda na barreira de

ativação para o processo da *RDO* com a elevação do sobrepotencial. Um comportamento semelhante foi relatado para o caso de eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ e RuO_2 [31,55] em meio ácido. Estes resultados são indicativos de que o coeficiente de transferência eletrônica absoluto é praticamente independente do sobrepotencial, o que faz com que o potencial aplicado atue de forma efetiva na redução da barreira de ativação para o processo de transferência eletrônica.

Uma comparação entre os valores de $E_a^\eta(\text{O}_3)$ e $E_a^\eta(\text{O}_2)$ para ambos domínios dos baixos e altos η (ver Tabela 2) mostra que, com exceção para o ESB contendo NaF 0,03mol dm⁻³, que o processo da *RFO* apresenta uma energia de ativação bastante inferior (10 a 18kJ mol⁻¹).

Similar ao caso envolvendo a $E_a^\eta(\text{O}_2)$, em altos η , os valores de $E_a^\eta(\text{O}_3)$ obtidos mostram uma dependência com o sobrepotencial para o caso do ESB contendo NaF. Foram encontrados valores entre 68 e 10kJ mol⁻¹, mostrando assim que a presença deste flúor-composto combinado com um aumento do sobrepotencial (onde os valores mais baixos de $E_a^\eta(\text{O}_3)$ foram encontrados (~10kJ mol⁻¹)) contribui de forma significativa para o processo da *RFO*, o qual envolve o encontro superficial entre as espécies $\text{O}^\bullet$ e O_2 . Esta proposta está de acordo com a literatura [31,32], onde é considerado que a etapa responsável pela formação do O_3 é rápida e acompanhada por uma baixa energia de ativação (ver discussão no item III.3.2.3.4).

III.3.2.9. *Análise das curvas cronopotenciométricas obtidas em elevada densidade de corrente em função da natureza do eletrólito de suporte.*

O estudo cronopotenciométrico foi executado para investigar a influência da natureza do eletrólito sobre a estabilização do potencial anódico. A figura 21 mostra curvas cronopotenciométricas, E vs. t , corrigidas para IR_Ω , registradas em uma densidade de corrente de 0,95A cm⁻² a 0°C.

Figura 21. Curvas cronopotenciométricas, E vs. t , corrigidas para IR_{Ω} , registradas em uma densidade de corrente de $0,95 \text{ A cm}^{-2}$ à 0°C . Eletrodo-I.

Uma análise da figura 21 revela que o sobrepotencial para a *RFO* é praticamente constante durante todo o tempo de anodização para a maioria dos eletrólitos investigados. Exceção a este comportamento é o ESB contendo $\text{NaF } 0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, onde constata-se que o sobrepotencial atinge um estado estacionário somente após um tempo de anodização de 600s.

Como pode ser observado na figura 21 em elevados valores da densidade de corrente os flúor-compostos não resultam em uma elevação do sobrepotencial para *RFO* quando comparado ao ESB. Este resultado mostra que o fato dos flúor-compostos promoverem um aumento considerável nos valores da eficiência de corrente referente ao processo da *RFO* não é resultante da promoção de uma elevação do sobrepotencial do eletrodo. Conforme discutido previamente (ver discussão item III.3.2.4), a influência dos flúor-compostos sobre o processo da *RFO* procede promovendo uma elevação na concentração superficial dos centros ativos responsáveis pelo processo da *RFO* (ver discussão item III.3.2.4).

III.3.2.10. Influência da natureza do eletrólito sobre a potência específica aparente para o processo da *RFO*.

De acordo com Stucki *et al.* [56,57] a eficiência de um sistema eletrolítico para a *RFO* pode ser estimada através do cálculo da potência específica para a *RFO*, $P(\text{O}_3)^0$, dada em Watt-hora por grama de O_3 produzido:

$$P(\text{O}_3)^0 = (UzF)/(1,73 \times 10^5 \Phi_{\text{RFO}}) \quad (26)$$

onde: U é o potencial da cela; z é o número de elétrons envolvidos no processo ($z = 6$); F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e Φ_{RFO} é a eficiência de corrente para o processo da *RFO*.

Uma análise do desempenho do sistema eletrodo/eletrólito para o processo da *RFO* é mais significativo do que a análise baseada na simples inspeção dos valores de Φ_{RFO} obtidos em diferentes condições de eletrodo e de eletrólito. Isto se deve ao fato de que nesta abordagem não é levado em consideração o valor do potencial do eletrodo, ou seja, da demanda de energia envolvida no processo eletrolítico.

Substituindo-se na eq.28 o potencial da cela, U , pelo potencial do ânodo, E , corrigido para IR_{Ω} , tem-se que a influência da natureza do eletrólito e da morfologia do eletrodo sobre o desempenho do sistema eletrodo/eletrólito para o processo da *RFO* pode ser então avaliada comparando-se os valores da *potência específica aparente* para a *RFO*, $P_{\text{ap}}(\text{O}_3)^0$ [33,34].

A Tabela 3 mostra os valores de $P_{\text{ap}}(\text{O}_3)^0$ em função da natureza do eletrólito e da morfologia do eletrodo calculados à 0°C usando uma densidade de corrente de $0,95 \text{ A cm}^{-2}$.

Tabela 3 Dependência da *potência específica aparente* para a *RFO*, $P_{\text{ap}}(\text{O}_3)^0$, com a natureza do eletrólito e a morfologia do eletrodo. $j = 0,95 \text{ A cm}^{-2}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

Eletrólito	H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$			$\text{NaF}^{(*)}$ $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$			$\text{HBF}_4^{(*)}$ $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$			$\text{KPF}_6^{(*)}$ $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$		
Eletrodo	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
$P_{\text{ap}}(\text{O}_3)^0 / \text{Wh g}^{-1}$	310	331	181	116	142	93	360	132	84	125	130	59

^(*)ESB: H_2SO_4 $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

Os valores de $P_{ap}(O_3)^0$ mostram uma dependência de ambas as naturezas do eletrólito e da morfologia do eletrodo sobre o desempenho do sistema eletrodo/eletrólito para o processo da *RFO*, o qual é dado pela seguinte sequência: (i) Eletrodo-I: $NaF < KPF_6 < H_2SO_4 < HBF_4$; (ii) Eletrodo-II e III: $KPF_6 < HBF_4 < NaF < H_2SO_4$.

Os valores de $P_{ap}(O_3)^0$ obtidos para o ESB contendo HBF_4 são consistentes com o comportamento apresentado na Fig.18, onde foi verificado que este flúor-composto, dependendo da morfologia do eletrodo, pode atuar tanto como um promotor como um inibidor para o processo da *RFO*. Os dados apresentados na Tabela 3 também mostram que a introdução de flúor-compostos no ESB resultam em um ganho na demanda de energia aparente para o processo da *RFO*, a qual por sua vez é dependente da morfologia do eletrodo.

III.3.2.11. Caracterização *in situ* dos eletrodos após os estudos da *RDO* e *RFO*.

A Tabela 4 mostra os resultados da caracterização físico-química *in situ*, do β - PbO_2 após os estudos de desprendimento de gases, *RDO/RFO*, quando o sistema é submetido a condições experimentais bastante drásticas. Para facilitar a comparação foram incluídos na Tabela 4 os valores obtidos antes dos estudos da *RDO/RFO*.

Tabela 4 Parâmetros superficiais obtidos antes e após os estudos da *RDO/RFO*.

	C_T mF cm ⁻²			C_E mF cm ⁻²			C_I mF cm ⁻²			φ		
Eletrodo	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Antes	58	100	95	15	22	21	43	78	74	0,74	0,78	0,78
Após	51	87	84	12	35	33	39	52	51	0,76	0,60	0,61

Uma comparação entre os parâmetros superficiais apresentados na Tabela 4, obtidos antes e após os estudos da *RDO/RFO*, revela uma pequena redução na rugosidade do eletrodo (C_T), sendo que uma variação significativa na porosidade eletroquímica do filme (φ) só é observada para o eletrodo-II. Estes resultados indicam que o intenso desprendimento de gases (O_2/O_3) aliado as drásticas condições do pH interfacial e do sobrepotencial aplicado ao eletrodo provocaram um ligeiro desgaste por erosão e/ou corrosão das diferentes regiões superficiais do eletrodo de β - PbO_2 .

Apesar da ligeira variação nos parâmetros superficiais com a anodização do eletrodo mostrada na Tabela 4, o estudo de caracterização *in situ* está de acordo com a literatura [1,3,4,56,57], onde é relatado que o eletrodo de β - PbO_2 é bastante resistente a processos de

desgaste químicos e/ou mecânicos mesmo quando submetido a drásticas condições experimentais.

Um mecanismo de desintegração anódica do β -PbO₂, durante a *RFO*, foi proposto por Foller e Tobias [43,58]. De acordo com este mecanismo, as condições de elevados sobrepotenciais e baixos valores do pH interfacial favorecem a formação do íon Pb(IV), o qual após difundir-se da superfície do eletrodo para o interior do eletrólito, onde encontra um pH menos ácido, precipita originando novamente o β -PbO₂ na forma de um precipitado marrom. Stucki *et al.* [56,57], demonstraram que o uso de um eletrólito polimérico sólido sob a forma de membrana (P.e. Nafion® 117) em reatores eletroquímicos geradores de ozônio evita a desintegração anódica do β -PbO₂. De acordo com estes autores isto é resultante da grande eficiência de transporte de prótons da membrana, a qual elimina o acúmulo de prótons sobre a superfície do eletrodo, aliada a configuração do reator que evita uma forte convecção do eletrólito sobre a superfície do eletrodo.

III.3.3. Conclusões parciais.

Os estudos fundamentais da *RFO* utilizando-se eletrodos de β -PbO₂ mostraram que o desempenho destes eletrodos para o processo de geração do O₃ é dependente das condições empregadas na eletrodeposição do filme, a qual influencia diretamente na morfologia do eletrodo, ou seja, no seu grau de rugosidade/porosidade.

O mecanismo proposto para representar a ocorrência simultânea dos processos da *RDO/RFO* permitiu correlacionar a concentração superficial dos intermediários oxigenados (O_{2ads} e O[•]_{ads}) envolvidos na produção do O₃ com a eficiência de corrente para o processo da *RFO*, onde foi enfatizando que o grau de competitividade entre os processos da *RDO* e *RFO* é dependente da concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela geração do O₃. De acordo com esta proposta tem-se que a ocorrência da *RFO* a uma eficiência de corrente apreciável depende da obtenção de uma elevada cobertura superficial pelos radicais (O[•])_{ads}, a qual deve manter um contato íntimo com as moléculas de O₂ adsorvidas no eletrodo facilitando assim o processo superficial responsável pela *RFO* (O_{2ads} + O[•]_{ads} → O₃).

O estudo cinético mostrou que tanto a natureza do eletrólito como a morfologia do eletrodo exercem uma influência significativa sobre o processo eletródico responsável pela *RFO/RDO*, principalmente nos elevados domínios dos sobrepotenciais. Os valores do coeficiente de Tafel são dependentes da natureza do eletrólito, da temperatura, e do sobrepotencial, e apoiam a etapa de descarga primária da água como sendo a determinante da

velocidade, edv. O comportamento anômalo do coeficiente de Tafel com a temperatura foi atribuído a influência da adsorção de ânions e a adsorção de bolhas sobre as propriedades elétricas da interface eletrodo/solução.

A influência da natureza do eletrólito de suporte sobre a eficiência de corrente para o processo da *RFO* foi interpretada de acordo com o mecanismo eletródico proposto, e portanto correlacionada com variações ocorridas na estrutura da dupla camada elétrica em decorrência da adsorção de ânions provenientes do eletrólito. De acordo com esta proposta, a adsorção de ânions possuidores de uma alta eletronegatividade, como é o caso dos flúor-ânions, induz a uma estabilização da cobertura superficial referente aos radicais $O^{\bullet}$, aumentando assim a concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela formação do O_3 .

A energia de ativação eletroquímica, calculada em função do domínio de sobrepotencial e da natureza do eletrólito, revela que a introdução de flúor-compostos no eletrólito suporte base (H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$) promove um aumento na barreira de ativação para o processo da *RDO* no domínio dos elevados sobrepotenciais, favorecendo assim indiretamente o processo da *RFO*, tornando-o portanto mais competitivo frente a *RDO*.

O estudo envolvendo o cálculo da potência específica aparente para o processo da *RFO*, $P_{ap}(O_3)^0$, revelou que os valores de $P_{ap}(O_3)^0$ são dependentes de ambas natureza do eletrólito e da morfologia do eletrodo, e dado pela seguinte seqüência: (i) Eletrodo-I: $NaF < KPF_6 < H_2SO_4 < HBF_4$; (ii) Eletrodo-II e III: $KPF_6 < HBF_4 < NaF < H_2SO_4$. Neste estudo foi constatado que o uso de eletrólitos ácidos contendo flúor-compostos além de aumentar a eficiência de corrente referente ao processo da *RFO*, resulta na redução da demanda de energia associada a este processo.

O estudo de caracterização superficial *in situ* efetuado antes e após os estudos da *RDO/RFO* revelaram que mesmo sob drásticas condições de corrente e do pH o eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ apresenta uma grande resistência ao desgaste superficial provocado por processos corrosivos e/ou erosivos.

III.3.4. Referências bibliográficas.

1. Pohl, J. P.; Ricket, H.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Cap. 4.
2. Hill, R. J.; *Mat. Res. Bull.* **1982**, *17*, 769.
3. Ho, J. C. K.; Tremiliosi Filho, G.; Simpraga, R.; Conway, B. E.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *366*, 147.
4. Chang, H.; Johnson, D. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 17.

5. Carr, J. P.; Hampson, N. A.; *Chem. Rev.* **1972**, 72, 679.
6. Feng, J.; Johnson, D. C.; *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, 3328.
7. Fleischmann, M.; Liler, M.; *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1370.
8. Fleischmann, M.; Thirsk, H. R.; *Electrochim. Acta* **1959**, 1, 146.
9. Pavlov, D.; Monahov, B.; *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3616.
10. Monahov, B.; Pavlov, D.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 3616.
11. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2001**, 47, 395.
12. Pourbaix, M.; de Zoubov, N.; Vanleughenague, C.; Van Rysselbergue, P.; em *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; NACE International: Houston, 1974, p. 485.
13. Franco, D. V.; Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta*, submetido.
14. Kötzt, E. R.; Carlen, M.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2483.
15. da Silva, L. A.; Alves, V. A.; da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1483.
16. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 532, 141.
17. Conway, B. E.; Mackinnon, D. J.; Tilak, B. V.; *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 1203.
18. Rüetschi, P.; *J. Electrochem. Soc.* **1959**, 106, 819.
19. Brenet, J. P.; Traore, K.; *Transfer coefficients in Electrochemical Kinetic*; Academic Press: London, 1971.
20. Conway, B. E.; em *Modern Aspects of Electrochemistry*; Conway, B. E.; Böckris, J. O'M.; White, R. E., eds.; Plenum Press: New York, Vol.16, 1985.
21. Krishtalik, L.I.; em: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Böckris, J. O'M.; Conway, B. E.; Yeager, E.; White, R. E., eds.; Vol.7, 1981.
22. Böckris, J. O'M.; *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 817.
23. Filoche, M.; Sapoval, B.; *Electrochim. Acta* **2000**, 46, 213.
24. Tsionskii, V. M.; Krishtalik, L. I.; Kriksunov, L. B.; *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 623.
25. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 388.
26. Elbs, K. Forsell, J.; *Z. Electrochem.* **1902**, 8, 760.
27. Trasatti, S.; Lodi, G.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Cap.10.
28. Ho, C. N.; Hwang, B. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 377, 177.
29. Kameyama, N.; Fukumoto, T.; *J. Soc. Chem. Ind. Jpn.* **1943**, 1943, 1022.
30. Rüetschi, P.; Angstadt, R. T.; Cahan, B. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1959**, 106, 547.
31. Kötzt, R.; Stucki, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 407.

32. Babak, A. A.; Amadelli, R.; De Battisti, A.; Fateev, V. N.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1597.
33. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1871.
34. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 699.
35. Shub, D. M.; Reznik, M. F.; *Elektrokhimiya* **1985**, 21, 855.
36. De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; Trasatti, S.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 1195.
37. da Silva, L. A.; Alves, V. A.; da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Can. J. Chem.* **1997**, 75, 1483.
38. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A. De Faria; *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 1369.
39. Southampton Electrochemical Group; *Instrumental Methods in Electrochemistry*; John Wiley and Sons, 1985.
40. Wabner, D. W.; Grambow, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 195, 95.
41. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 259.
42. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 264.
43. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 506.
44. Potapova, G. F.; Kasatkin, E. V.; Nikitin, V. P.; Shestakova, O. V.; Blinov, A. V.; Mazanko, A. F.; Sorokin, A. I.; Asaturov, S. A.; *Bashk. Khim. Zh.* **1995**, 2, 65.
45. Amadelli, R.; Armelao, L.; Velichenko, A. B.; Nikolenko, N. V.; Girenko, D. V.; Kovalyov, S. V.; Danilov, F. I.; *Electrochim. Acta* **1999**, 45, 713.
46. Thanos, J. C. G.; Fritz, H. P.; Wabner, D.; *J. Appl. Electrochem.* **1984**, 14, 389.
47. Kuznetsov, A. M.; Ulstrup, J.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2339.
48. Nazmutdinov, R. R.; Tsirlina, G. A.; Petrii, O. A.; Kharkats, Y. I.; Kuznetsov, A. M.; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 3521.
49. Dzhavakhidze, P. G.; Kornyshev, A. A.; Krishtalik, L. I.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 329.
50. Hush, N. S.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 460, 5.
51. Nicolas, F.; Groult, H.; Devilliers, D.; Chemla, M.; *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 911.
52. Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; comunicação pessoal.
53. Stout, H. P.; *Trans. Faraday Soc.* **1945**, 41, 64.
54. Mráz, R.; Srb, V.; Tichý, S.; *Electrochim. Acta* **1973**, 18, 551.
55. Tamura, H.; Iwakura, C.; *Int. J. Hydrogen Energy* **1982**, 7, 857.
56. Stucki, S.; Theis, G.; Kötz, R.; Devantay, H.; Christen, H.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 367.

57. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H.; Kötz, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 773.
58. Foller, P. C.; Tobias, C. W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 567.

III.4. ESTUDOS FUNDAMENTAIS da RFO ENVOLVENDO ELETRODOS DO TIPO DSA[®] CONSTITUÍDOS DE Ti/(IrO₂+Ta₂O₅).

Os resultados apresentados neste tópico encontram-se no prelo na edição especial da *Electrochimica Acta* referente ao 54th ISE.

III.4.1. PARTE EXPERIMENTAL.

III.4.1.1. Preparação dos eletrodos de composição nominal Ti/IrO₂(x)+Ta₂O₅(1-x), com $0,40 \leq x \leq 0,55$.

Os filmes constituídos de IrO₂+Ta₂O₅ foram preparados por decomposição térmica de misturas preparadas à partir de soluções precursoras dos sais. Tal procedimento tem a vantagem de ser de fácil execução além de resultar em filmes cujo grau de compactação é função da temperatura empregada [1-13].

Contrariamente a preparação de filmes constituídos de óxidos condutores do tipo DSA[®], onde normalmente após a calcinação do filme o eletrodo é resfriado rapidamente devido a sua brusca retirada da mufla [1-13], neste estudo adotou-se uma taxa de resfriamento de 2°C min⁻¹ após a calcinação final na temperatura de 550°C. Estudos preliminares comparando-se eletrodos preparados pelo resfriamento rápido e lento revelaram que a taxa de resfriamento lenta resulta em filmes mais compactos.

Os eletrodos de composição nominal Ti/IrO₂(x)+Ta₂O₅(1-x), com $0,40 \leq x \leq 0,55$, foram preparados por decomposição térmica à partir das misturas precursoras à 550°C (2h). Em virtude da elevada temperatura de calcinação empregou-se como substrato metálico o titânio com 97% de pureza (Merck). Estudos preliminares revelaram que o uso de suporte de Ti⁰ contendo uma pequena porcentagem de impureza evita o efeito de estufamento deste material, o qual prejudicaria a estabilidade mecânica do eletrodo.

Neste estudo empregou-se uma espessura nominal média da camada ativa em 3µm. Para se obter esta espessura a massa de óxido depositada em cada eletrodo, M, foi calculada à partir da eq.1, onde é considerado o volume da camada ativa (V_{ca} , cm³), a porcentagem de cada óxido na mistura (%mol) e a densidade cada óxido (ρ , g cm⁻³):

$$M(g) = V_{ca} \{ \%mol[\rho(IrO_2)] + \%mol[\rho(Ta_2O_5)] \} \quad (1)$$

De acordo com a literatura [1,14] as densidades do IrO₂ e do Ta₂O₅ são 11,66g cm⁻³ e 8,20g cm⁻³, respectivamente. Portanto, considerando-se uma espessura nominal do filme de

óxidos de 3 μ m e uma área geométrica total do eletrodo (ambas as faces) de 1cm², o valor obtido para o V_{ca} é de 3x10⁻⁴cm³.

Visando otimizar o procedimento de preparo das diversas misturas precursoras foram preparadas soluções estoque do sais precursores (IrCl₃ 0,20mol dm⁻³ - Merck e TaCl₅ 0,20mol dm⁻³ - Aldrich) usando-se como solvente o isopropanol (Vetec). As soluções foram padronizadas por termogravimetria em triplicata à 550°C.

À partir das soluções estoques padronizadas as misturas precursoras foram então preparadas misturando-se volumes adequados das soluções estoques onde foi considerado a seguinte estequiometria envolvida no processo de decomposição térmica: 1mol de IrCl₃ → 1 mol de IrO₂; 1mol de TaCl₅ → 0,5mol de Ta₂O₅.

A preparação dos eletrodos iniciou-se pelo desgorduramento com isopropanol do suporte de Ti (placas de 10x5x0,12mm com haste de 4cm de comprimento e 3mm de largura) previamente jateado com granalha de aço. Após a eliminação do isopropanol, através de uma lavagem repetitiva com água destilada, submeteu-se o suporte de Ti a um tratamento químico com ácido oxálico (10%m/m) em ebulição durante 5min. Este procedimento visa remover a fina película de TiO₂ que cobre a superfície do suporte, aumentar a rugosidade do Ti e retirar o Fe encrostado na superfície do Ti, o qual é proveniente do processo de jateamento do suporte com granalha de aço. Em seguida, lavou-se o suporte novamente com água destilada secando-o com a uma corrente de ar (canhão de ar quente) a uma temperatura de ~60°C.

Após esta seqüência de tratamentos, aplicou-se por pincelamento sobre o Ti uma massa da mistura precursora onde o solvente foi posteriormente eliminado por evaporação através do uso de uma corrente de ar quente, e então transportado até uma mufla pré-aquecida (550°C), onde o eletrodo foi mantido por 5min. Este procedimento foi repetido até que massa da mistura de óxidos desejada fosse obtida. Após isto, os eletrodos foram calcinados em 550°C durante 2horas. Após esta calcinação a mufla foi desligada e os eletrodos foram retirados quando a temperatura no interior da mufla alcançou o valor da temperatura ambiente. A taxa de resfriamento média característica da mufla calculada foi de 2°C min⁻¹.

Todos os eletrodos foram preparados em duplicata com o objetivo de se efetuar uma análise da reprodutibilidade dos resultados obtidos.

A Tabela 1 apresenta as massas experimentais e teóricas referentes a mistura de óxidos utilizadas na preparação dos eletrodos de composição nominal Ti/(IrO₂+Ta₂O₅).

Tabela 1 Massas experimentais e teóricas referentes a mistura de óxidos utilizadas na preparação dos eletrodos de composição nominal $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$. A espessura nominal da camada ativa é de $3\mu\text{m}$.

Eletrodo	IrO_2 %mol	Ta_2O_5 %mol	Massa teórica mg cm^{-2}	Massa experimental mg cm^{-2}
I-A	40	60	2,87	2,30
II-A	45	55	2,93	2,60
III-A	50	50	2,98	2,70
IV-A	55	45	3,03	2,80
I-B	40	60	2,87	2,45
II-B	45	55	2,93	2,55
III-B	50	50	2,98	3,10
IV-B	55	40	3,03	2,95

A configuração final dos eletrodos foi previamente apresentada na Fig.2 no item III.1.1.

III.4.1.2. Caracterização *ex situ* superficial e estrutural dos filmes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X.

O estudo de caracterização superficial dos filmes constituídos de $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ foi efetuado empregando-se a técnica MEV, onde as imagens da superfície dos filmes foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura da Carl Zeiss modelo LEO 940A. O registro das imagens foi feito empregando-se uma aceleração do feixe de elétrons de 20keV. As amostras empregadas neste estudo foram preparadas em condições idênticas a dos eletrodos de trabalho empregados nos estudos eletroquímicos (ver item III.4.1.1).

A caracterização estrutural dos filmes constituídos de $\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ foi efetuada empregando-se a técnica de difração de raios-X (DRX), onde o registro dos difratogramas (Intensidade do sinal (u.a.) vs. escala 2θ) foi efetuado à partir da incidência da radiação $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) sobre a amostra, em condição de ângulo razante, com o auxílio de um difratômetro da Siemens modelo D5005. A aquisição dos dados de DRX foi feita no intervalo do ângulo 2θ de 20 a 70° , a uma velocidade de 2° min^{-1} . As amostras empregadas neste estudo foram as mesmas utilizadas nos estudos de MEV.

III.4.1.3. Soluções.

Os estudos de caracterização *in situ* dos eletrodos foram conduzidos no eletrólito de H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$ em $T = 25^\circ\text{C}$.

Os estudos cinéticos envolvendo a investigação dos processos das *RDO/RFO* foram efetuados no eletrólito de suporte base, ESB, H_2SO_4 $3,0\text{mol dm}^{-3}$, na ausência e presença do flúor-composto KPF_6 $0,03\text{mol dm}^{-3}$, cobrindo o intervalo de temperatura de 0 a 40°C .

III.4.1.4. Caracterização *in situ* dos eletrodos constituídos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Após lavado abundantemente com água bidestilada, transferiu-se os eletrodos imediatamente para a cela contendo o eletrólito previamente desaerado sob forte borbulhamento de N_2 ultra puro. Após 15 minutos de imersão mediu-se o potencial do eletrodo em circuito aberto (E_{ca}). Após a leitura do E_{ca} registrou-se consecutivamente vinte voltamogramas cíclicos a uma velocidade de varredura de 20mV s^{-1} , cobrindo o intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 0,4 a 1,4V(vs. ERH), até que um perfil voltamétrico, E vs. j , estacionário fosse obtido. Nesse intervalo de potencial pseudo-capacitivo não ocorre desprendimento de gases nos limites catódico (H_2) e anódico (O_2). Os únicos processos presentes neste domínio de potencial são o carregamento da dupla camada elétrica e as transições redox superficiais no estado sólido referentes ao Ir(III)/Ir(IV) [1,6,9].

Posteriormente, os eletrodos foram caracterizadas *in situ* registrando-se curvas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura do potencial seguindo a metodologia proposta por Da Silva *et al.* [15] (ver item III.2.2). Um total de vinte curvas voltamétricas consecutivas foram registradas cobrindo um intervalo de potencial pseudo-capacitivo de 1,2 a 1,3V(vs. ERH). Os valores das capacitâncias total, C_T , e externa, C_E , foram obtidos à partir dos coeficientes angulares da curva j vs. ν observados nos baixos e altos domínios da velocidade de varredura do potencial, respectivamente. Para assegurar que a corrente pseudo-capacitiva obedeça a relação $j \cong C\nu$, os valores da corrente foram medidos em no valor do potencial de 1,29V, o qual situa-se próximo ao $E_{\lambda,a}$. A capacitância interna, C_I , foi calculada à partir da relação: $C_I = C_T - C_E$, e o parâmetro intensivo definido como fator de morfologia, ϕ , obtido de acordo com a sua definição ($\equiv C_I/C_T$) [15].

III.4.1.5. *Registro da curvas de polarização potencioestáticas em condição quase-estacionária.*

As curvas de polarização, E vs. j , foram registradas de forma cíclica a uma velocidade de 1mV s^{-1} , tendo como limite anódico inferior o valor do potencial do eletrodo correspondente ao E_{ca} , e como limite anódico superior o potencial do eletrodo correspondente a uma densidade de corrente de $0,2\text{A cm}^{-2}$. Este procedimento foi repetido de forma interrompida por três vezes com o intuito de investigar a presença do fenômeno da histerese na resposta do eletrodo.

III.4.1.6. *Determinação da eficiência de corrente para a RFO.*

A eficiência de corrente com respeito ao processo da *RFO*, Φ_{RFO} , foi determinada com o auxílio da eq.6 apresentada no tópico III.2.1, à partir da polarização galvanostática efetuada aplicando-se uma densidade de corrente de $0,6\text{A cm}^{-2}$ em $T = 0^\circ\text{C}$. Para cada eletrodo investigado adotou-se um tempo de polarização de 15min para que a leitura do potencial do eletrodo e da absorbância em 254nm fosse feita em condições estacionárias.

III.4.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Em virtude da boa reprodutibilidade obtida para os conjuntos de eletrodos A e B, serão apresentados neste item somente os resultados referentes ao conjunto A.

III.4.2.1. Caracterização *ex situ* superficial e estrutural dos filmes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X.

A figura 1 mostra micrografias obtidas através da técnica MEV representativa dos filmes preparados a 550°C (2h) usando uma velocidade de resfriamento de 2°C min^{-1} .

Figura 1. Micrografias obtidas para os filmes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ preparados a 550°C (2h) empregando-se uma velocidade de resfriamento de 2°C min^{-1} . $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$: (A) 40%mol; (B) 55%mol.

Conforme pode ser constatado a morfologia do óxido apresenta uma dependência com a concentração nominal de IrO_2 , $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$. Para o caso do eletrodo contendo 40%mol de IrO_2 (Fig.1A), o qual é representativo das composições contendo $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} \leq 50\%\text{mol}$, observa-se que a morfologia do óxido é caracterizada por regiões planas cercadas por pequenos grãos, os quais permanecem separados por fronteiras constituídas de rachaduras estreitas. Para o caso do filme contendo 55%mol de IrO_2 (Fig.1B), a morfologia do óxido é constituída por um grande número de grãos maiores distribuídos aleatoriamente e separados por rachaduras menos estreitas, constituindo assim uma superfície bastante rugosa. Estes resultados mostram que o uso do método de resfriamento lento resulta em uma redução mais eficiente da

rugosidade dos filmes de óxido para o caso de filmes contendo baixas concentrações de IrO_2 ($[\text{IrO}_2]_{\text{N}} \leq 50\% \text{mol}$).

A figura 2 mostra difratogramas de raios-X obtidos sob condições de ângulo rasante para os filmes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ em função da $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$. As amostras utilizadas no estudo de DRX foram as mesmas empregadas nos estudos de MEV.

Figura 2. Difratogramas obtidos sob condições de ângulo rasante para os filmes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$. $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$: (A) 45%mol; (B) 55%mol.

O estudo de DRX revelou que os filmes constituídos de $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ são amorfos. Isto se deve ao fato dos difratogramas de raios-X não terem apresentados picos bem definidos referentes aos óxidos presentes na mistura. Apesar do elevado grau de amorficidade apresentado por todas as composições investigadas, para o caso particular do filme contendo $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} = 55\% \text{mol}$ é possível atribuir algumas das bandas observadas no difratograma a presença do IrO_2 na mistura [7,10].

O elevado grau de amorficidade observado nos estudos de DRX estão de acordo com a literatura [7], onde é discutido que em temperaturas de calcinação de até $\sim 500^\circ\text{C}$ somente o IrO_2 se cristaliza, sendo que o Ta_2O_5 permanece na forma amorfa. Conforme demonstrado por Murakami *et al.* [7], o Ta_2O_5 cristaliza-se somente após uma calcinação de 4h em $T = 700^\circ\text{C}$. Além disso, tem-se que filmes contendo $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} < 70\% \text{mol}$, como é o caso do presente estudo, que o processo de cristalização do IrO_2 é dificultado, não resultando na presença de picos bem definidos nos difratogramas [10]. Conforme demonstrado por Hu *et al.* [10], a formação de uma fase cristalina referente ao IrO_2 na mistura $\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ ocorre especialmente para a composição contendo $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} = 70\% \text{mol}$. De acordo com estes autores [10] este comportamento particular é decorrente da obtenção de uma solubilidade máxima entre o IrO_2 e o Ta_2O_5 devido a uma interação máxima entre os sais precursores durante o processo de calcinação.

III.4.2.2. Caracterização *in situ* dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$.III.4.2.2.1. O potencial em circuito aberto, E_{ca} , e o comportamento voltamétrico dos eletrodos de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$.

A natureza do par redox que governa a resposta eletroquímica superficial foi investigada para os eletrodos recém-preparados à partir das medidas do E_{ca} e do registro de CVs nas seguintes condições: $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E = 0,4$ a $1,4 \text{ V (vs. ERH)}$; H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

A figura 3 mostra a dependência do E_{ca} com a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$.

Figura 3. Dependência do potencial em circuito aberto, E_{ca} , com a concentração nominal de IrO_2 , $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ \text{C}$.

Uma análise da Fig.3 mostra que o valor do E_{ca} é praticamente constante, apresentado um valor médio de $0,89 \text{ V (vs. ERH)}$. De acordo com Van Muylder e Pourbaix [16] o valor padrão do E_{ca} para o par redox $\text{Ir(III)}/\text{Ir(IV)}$, em meio ácido, é dado por $0,93 - 0,059 \text{ pH}$, enquanto que para o par redox $\text{Ta}/\text{Ta(V)}$ tem-se que $-0,75 - 0,059 \text{ pH}$. Assim, considerando-se o valor experimental do E_{ca} de $0,89 \text{ V}$ e o $\text{pH} = 0$, conclui-se que a eletroquímica superficial dos filmes de $\text{Ti}/\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$ é governada pelo par redox $\text{Ir(III)}/\text{Ir(IV)}$.

Considerando-se que a transição redox superficial no estado sólido $\text{Ir(III)}/\text{Ir(IV)}$ seja reversível, a atividade superficial relativa é dada por $a_{\text{Ir(III)}} \cong 5a_{\text{Ir(IV)}}$. Este resultado revela um predomínio do Ir(III) na superfície do eletrodo recém-preparado, o que é consistente com

estudos envolvendo a técnica de análise termo gravimétrica (ATG), onde constata-se que em elevadas temperaturas a formação do Ir_2O_3 é favorecida [1].

III.4.2.2.2. *Determinação da capacitância interfacial e o cálculo do fator de morfologia.*

A figura 4 mostra CVs em função da $[\text{IrO}_2]_N$, e conforme pode ser observado a substituição parcial do IrO_2 pelo Ta_2O_5 resulta num aumento da densidade de corrente sem modificar o perfil da curva voltamétrica. Estes resultados apoiam a proposta de que a presença de tântalo não afeta a natureza química dos sítios superficiais ativos de irídio. A Fig.4 também mostra que as bandas associadas as transições redox superficiais no estado sólido (Ir(III)/Ir(IV) - $E^\circ = 0,93\text{V}(\text{vs. ERH})$), normalmente observadas para eletrodos contendo o IrO_2 preparados em temperaturas mais moderadas ($\sim 400^\circ\text{C}$) [1,6,9,17-22], não são um destaque nas CVs. De acordo com a literatura [6,22], uma identificação clara destas bandas depende das condições de preparo do eletrodo. Quanto menor a densidade de corrente observada, comparado aos eletrodos preparados em temperaturas de calcinação mais baixas ($400 - 450^\circ\text{C}$) [6,9,17-22], maior é a dificuldade de se observar as bandas relacionadas ao processo de transição redox superficial. Este comportamento pode ser atribuído a elevada temperatura de calcinação (550°C) usada na preparação dos eletrodos, a qual resulta numa melhor sinterização dos cristalitos reduzindo assim a área eletroquimicamente ativa [6].

Figura 4. Curvas voltamétricas, CVs, em função da $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$. $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$: (A) 50%mol; (B) 45%mol; (C) 40%mol. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

A figura 5 mostra a carga voltamétrica anódica, q^*_{a} , obtida para os eletrodos recém-preparados através da integração da parte anódica do perfil voltamétrico, em função da $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$.

Figura 5. Dependência da carga voltamétrica anódica, q_a^* , com a $[IrO_2]_N$: Eletrólito: H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Considerando-se que q_a^* é o somatório das cargas associadas ao carregamento da dupla camada elétrica e as transições redox superficiais no estado sólido, sendo portanto proporcional a concentração superficial dos sítios ativos [2], uma comparação entre os valores de q_a^* apresentados na Fig.3 com a literatura [6,7,9,22] mostra que os filmes constituídos de $Ta_2O_5 + IrO_2$ contendo entre 40 e 50mol% de IrO_2 são bastante compactos. A Fig.3 também revela um significativo aumento no valor de q_a^* para a composição contendo 55%mol de IrO_2 . Este comportamento é indicativo de que o aumento no conteúdo de IrO_2 no filme combinado com a propriedade bem conhecida do IrO_2 em migrar/segregar para a superfície do óxido provoca um aumento na concentração superficial dos sítios ativos. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados no estudo de MEV (ver Fig.1) o qual revelou um forte aumento na rugosidade do óxido para o filme contendo 55%mol% de IrO_2 . Este resultado está de acordo com os estudos conduzidos por Comninellis e Vercesi [3] que relataram um máximo para o valor de q_a^* no intervalo de $50\% \text{mol} < [IrO_2]_N < 70\% \text{mol}$. A razão q_a^*/q_c^* de ~ 1 , obtida para todos os eletrodos, revela que as transições redox superficiais no estado sólido são reversíveis.

A figura 6 mostra um perfil representativo da dependência de j , medido em 1,29V(vs. ERH), com ν . Conforme já discutido, à partir dos coeficientes angulares presentes nos baixos e altos domínios de ν pode-se calcular os respectivos valores das capacitâncias total, C_T , e externa, C_E , referentes ao comportamento capacitivo exibido pela interface eletrodo/solução em condições dinâmicas da varredura do potencial. De acordo com esta metodologia o valor da capacitância interna do filme, C_I , a qual é representativa das regiões de mais difícil acesso do filme (superfície interna), é obtido à partir da relação $C_I = C_T - C_E$. Seguindo-se o tratamento proposto por Da Silva *et al.* [15] (ver item III.2.2) o fator de morfologia, ϕ , é obtido de acordo com a relação $\phi = C_I/C_T$.

Figura 6. Dependência da corrente voltamétrica pseudo-capacitiva, j , com a velocidade de varredura do potencial, ν . $E = 1,29\text{V}(\text{vs. ERH})$. Eletrólito: H_2SO_4 $0,5\text{mol dm}^{-3}$. Eletrodo: $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} = 55\%\text{mol}$.

A Tabela 2 mostra a influência da $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ sobre a natureza morfológica do eletrodo a qual é representada pelos parâmetros superficiais extensivos (C_T , C_E , e C_I) e intensivo (ϕ).

Tabela 2 Parâmetros superficiais (C_T , C_E , C_I e ϕ) em função da $[\text{IrO}_2]_N$.

$[\text{IrO}_2]_N$ %mol	C_T mF cm^{-2}	C_E mF cm^{-2}	C_E mF cm^{-2}	ϕ
40	9	6	3	0,33
45	12	10	2	0,17
50	11	9	2	0,18
55	64	33	31	0,48

Conforme mostra a Tabela 1 a influência da $[\text{IrO}_2]_N$ sobre os parâmetros superficiais extensivos (áreas superficiais interna, C_I , e externa, C_E) é significativa somente para $[\text{IrO}_2]_N = 55\% \text{mol}$. Do ponto de vista teórico [15,23] para uma dada rugosidade do filme de óxidos, C_T ($= C_I + C_E$) os eletrodos podem apresentar infinitos valores para o ϕ devido ao infinito número de possibilidades que distribuição das irregularidades superficiais podem assumir. Entretanto, se para dois eletrodos ambos parâmetros C_T e ϕ possuem o mesmo valor, pode-se afirmar que estes eletrodos possuem uma mesma topografia praticamente idêntica.

A porosidade de filmes rugosos é frequentemente caracterizada por técnicas *ex situ* através da adsorção de nitrogênio empregando-se como referência um sólido não-poroso [24]. Entretanto, para o caso da eletrocatalise métodos de caracterização *in situ* envolvendo a técnica de voltametria cíclica em eletrólitos inertes podem fornecer melhores informações sobre a natureza morfológica do eletrodo [2]. De acordo com a literatura [15,25] informações a respeito das contribuições das diferentes regiões superficiais que constituem a superfície do eletrodo rugosos/poroso (superfícies interna e externa) para a área total eletroquimicamente ativa, podem ser obtidas à partir de estudos voltamétricos que permitem calcular a *porosidade eletroquímica* do eletrodo [15,23,25-28].

A Tabela 2 mostra que a porosidade eletroquímica, ϕ , é muito influenciada pela $[\text{IrO}_2]_N$. Conforme pode ser constatado, valores mínimo de ϕ de 0,17 e 0,18 são obtidos para composições contendo entre 45 e 50%mol de IrO_2 . Para este mesmo intervalo de composição a Tabela 2 mostra valores de C_T de 11 e 12 mF cm^{-2} . Este comportamento revela uma baixa rugosidade superficial acompanhada por uma baixa porosidade eletroquímica, ou seja, estes eletrodos compactos apresentam uma pequena contribuição das regiões superficiais mais internas do filme de óxido (P.e. fundo dos poros, rachaduras profundas, regiões intergranulares) para a área superficial total eletroquimicamente ativa.

Spinolo *et al.* [28] também encontraram um valor mínimo de C_T acompanhado por um mínimo na porosidade eletroquímica para eletrodos de $\text{Ni/Co}_3\text{O}_4$ preparados em diferentes

temperaturas. Os resultados apresentados pelas composições intermediárias (ver Tabela 2) são consistentes com a existência de um baixo número de irregularidades possuidoras de uma estrutura mais fechada (P.e. poros e rachaduras estreitas) do filme de óxido, a qual permite que a área superficial mais interna (regiões de mais difícil acesso do eletrodo) seja mais facilmente excluída da resposta eletroquímica [15,25].

Um comportamento diferenciado é observado para os eletrodos contendo $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} = 40$ e 55%mol, onde é constatado uma baixa e elevada rugosidade do eletrodo, respectivamente, embora ambos eletrodos apresentem um elevado valor de ϕ . Isto revela que a parcela de contribuição das superfícies externa e interna do óxido para C_T são similares. Para o caso do eletrodo contendo 40%mol de IrO_2 , o qual apresenta o menor valor de C_T (menor rugosidade), o elevado valor de ϕ indica que a microestrutura do óxido é constituída por um baixo número de irregularidades possuidoras de uma estrutura mais aberta (P.e. poros e rachaduras largas), o qual permite um forte contribuição da superfície interna do óxido para a resposta eletroquímica. Já para o caso do eletrodo contendo 55%mol de IrO_2 , onde um elevado valor de C_T é acompanhado por um elevado valor de ϕ , tem-se que este resultado é consistente com a existência de um grande número de irregularidades possuidoras de uma estrutura mais aberta.

III.4.2.3. Estudo cinético.

III.4.2.3.1. Análise das curvas de polarização obtidas sob condição quase-estacionária.

Para investigar de forma sistemática a influência da composição do eletrodo e da natureza do eletrólito sobre a cinética eletródica referente aos processos da RDO/RFO, as curvas de polarização, E vs. j , sob condições quase-estacionárias ($\nu = 1\text{mV s}^{-1}$) foram registradas cobrindo um amplo intervalo da densidade de corrente (0,1 a 200mA cm^{-2}), em diferentes temperaturas (0 a 40°C).

Todas as curvas de Tafel apresentaram uma linearidade no domínio das baixas densidades de corrente, j , e uma curvatura ascendente para valores elevados de j . De acordo com a literatura [7,12,23] este desvio da linearidade é devido ao somatório das resistências ôhmicas não compensadas, R_Ω , presentes na interface eletrodo/solução, a qual é dada por $R_\Omega = R_{\text{solução}} + R_{\text{filme}}$. Portanto, para se efetuar uma análise da curva de Tafel no domínio dos elevados valores de j é necessário corrigir os dados brutos para a influência da queda-ôhmica [12]. A figura 7 mostra curvas de Tafel antes e após correção para a queda-ôhmica, IR_Ω .

Figura 7. Curvas de Tafel antes (o) e após (●) correção para IR_{Ω} . $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$: (A) 45%mol ($T = 30^\circ\text{C}$); (B) 55%mol ($T = 10^\circ\text{C}$). Eletrólito: ESB.

Conforme discutido por diferentes autores [29-32], o perfil E vs. $\log j$, no domínio dos elevados sobrepotenciais, depende do procedimento escolhido para corrigir os dados experimentais brutos para IR_{Ω} (P.e. “positive feedback”, “current interruption”, etc.). Neste trabalho o procedimento adotado para efetuar a correção para IR_{Ω} foi o proposto por Shub e Reznik [33].

A influência de IR_{Ω} sobre a curva de Tafel pode ser descrito pela seguinte relação:

$$E - IR_{\Omega} = a + b \log j \quad (2)$$

onde R_{Ω} é a resistência ôhmica total, E é potencial do eletrodo, a é uma constante e b é o coeficiente de Tafel. O melhor valor de R_{Ω} é obtido quando uma perfeita linearização no domínio dos elevados sobrepotenciais da eq.2 é obtido (ver Fig.7). O critério utilizado para determinar quando a melhor linearização é obtida é baseado no valor obtido para o coeficiente de correlação. Conforme mencionado previamente [12], o melhor valor de R_{Ω} pode ser obtido variando-se os valores de R_{Ω} em incrementos de $0,01\Omega$.

Para ambos eletrólitos e os diversos eletrodos investigados, valores de R_{Ω} ($=R_{\text{solução}} + R_{\text{filme}}$) no intervalo de $0,2$ a $1,3\Omega$ foram obtidos. Estes valores estão de acordo com os dados da literatura [6,7,12,23] obtidos para outros sistemas eletródicos do tipo DSA[®] imersos em eletrólitos fortes. Após a correção para IR_{Ω} as curvas de Tafel apresentaram dois segmentos lineares, revelando assim que o desvio da linearidade observado nos dados brutos é devido a contribuição de IR_{Ω} associada com mudanças na cinética eletródica [12,23,31,32].

As figuras 8 e 9 mostram a dependência de b com a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ em diferentes temperaturas (0 a 40°C), na ausência e presença do flúor-composto KPF_6 $0,03\text{mol dm}^{-3}$, respectivamente. Os valores de b mostraram que a cinética eletródica depende da temperatura; da natureza do eletrólito e da $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$. Os valores de b_1 obtidos em temperaturas moderadas ($\sim 24^{\circ}\text{C}$), no ESB, estão de acordo com a literatura [2,6,22], onde valores no intervalo de 40 a 60mV são relatados para eletrodos do tipo DSA[®] contendo o IrO_2 como componente ativo. Uma comparação dos valores de b_2 com a literatura não é possível já que os valores do coeficiente de Tafel em domínios da densidade de corrente superiores a 100mA cm^{-2} não são relatados. Santana e Boodts [34], investigando o desempenho de eletrodos do tipo DSA[®] constituídos de $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5)$ para os processos da *RDO/RFO*, encontraram valores de b_2 similares para estes mesmo domínio da densidade de corrente.

Figura 8. Dependência do coeficiente de Tafel, b , com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura, T . (A) domínio dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. Eletrólito: ESB.

Figura 9. Dependência do coeficiente de Tafel, b , com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura, T . (A) domínio dos baixos sobrepotenciais; (B) domínio dos elevados sobrepotenciais. Eletrólito: ESB + KPF_6 0,03mol dm^{-3} .

Comparando-se as Figs.8 e 9 constata-se que a presença do KPF_6 afeta a cinética eletródica em ambos baixos b_1 , e elevados, b_2 , domínios do sobrepotencial. No caso do ESB, os valores de b_1 são pouco influenciados por ambas temperatura e $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$. Entretanto, a introdução do KPF_6 no ESB causa um aumento sistemático nos valores de b_1 com a redução da temperatura, e uma redução com a elevação no conteúdo de IrO_2 . Este efeito é especialmente mais pronunciado para o eletrodo contendo 40%mol de IrO_2 , todavia, é menos pronunciado em $T = 40^\circ\text{C}$. No domínio dos elevados sobrepotenciais uma forte influência de T e $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ sobre os valores de b_2 é observado em ambos eletrólitos. Conforme mostrado nas Figs.6B e 7B, o mínimo e o máximo no perfil b_2 vs. $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ são dependentes do eletrólito. Enquanto que para o ESB um mínimo é observado para $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} = 45$ e 55%mol, na presença do KPF_6 o mínimo é observado para $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} = 50\%$ mol. Estes resultados mostram que a presença do KPF_6 no ESB afeta diretamente a natureza da interface eletrodo/eletrólito, mudando assim a cinética eletródica. Conforme discutido por Da Silva *et al.* [32] a adsorção de flúor-ânions muda a estrutura da DCE afetando o processo de transferência eletrônica.

Contrário a teoria clássica para o processo de transferência eletrônica onde é previsto um aumento linear de b com T [35-37], uma dependência anômala dos valores de b com T foi observada para todos os eletrodos investigados em ambos eletrólitos. Este comportamento foi recentemente observado para o caso envolvendo eletrodos inertes [31,32], e foi atribuído a mudanças ocorridas na estrutura da DCE devido a adsorção de espécies do eletrólito (P.e. íons, dipolos, etc.) e de bolhas de gás.

III.4.2.3.2. Proposta de um mecanismo eletródico representativo da ocorrência simultânea dos processos da RDO/RFO sobre eletrodos ativos.

Considerando-se os valores do coeficiente de Tafel nos domínios dos baixos e elevados sobrepotenciais (ver Figs.8 e 9) as possíveis etapas determinantes da velocidade, edv , para o processo eletródico responsável pela RDO/RFO são a etapa de *Krasil'shchikov* [38] e a *descarga primária da água* [1]. A combinação destas duas etapas pode, em princípio, explicar os valores experimentais de b_1 . Entretanto, a dependência anômala de b com T , acompanhada pelos elevados valores de b (200 a 900mV), observados no domínio dos elevados sobrepotenciais sugere que o processo faradáico é acompanhado por mudanças no coeficiente de transferência eletrônica efetivo (aparente), α_{ap} , comportamento este, o qual pode ser correlacionado com a influência do fenômeno de adsorção de ânions sobre o processo de transferência eletrônica [23,31,32].

Face as considerações expostas acima, e etapa proposta por *Krasil'shchikov* não pode ser usada para explicar a dependência anômala de b com T já que esta etapa não prediz qualquer relação entre b e α (esta etapa é puramente química, descrevendo apenas a dissociação dos grupos OH adsorvidos na superfície do eletrodo). Outra possibilidade a ser considerada é a edv conhecida como *etapa eletroquímica* [1], a qual é caracterizada por uma transferência eletrônica após a etapa de *descarga primária da água*. Entretanto, esta etapa não apoia os valores experimentais de b já que ela pode resultar em valores negativos de α_{ap} .

Para racionalizar a análise dos valores de b obtidos neste estudo, propõe-se a etapa de *descarga primária da água* como a edv do processo eletródico. Para isto, é assumido que as variações anômalas nos valores de b sejam representadas por variações no α_{ap} . Assim, propõe-se o seguinte mecanismo para a ocorrência simultânea dos processos da RDO/RFO em eletrodos ativos [39]:

Mecanismo de Da Silva <i>et al.</i> para os processos da RDO/RFO em eletrodos ativos			
Etapas eletroquímicas: Controle cinético		b/mV ($\alpha = 0,5$; $T = 25^\circ C$)	
$\equiv S + H_2O \rightarrow \equiv S-OH + H^+ + e^-$	edv	120	(I)
$\equiv S-OH \rightarrow \equiv S-O + H^+ + e^-$		40	(II)
Etapas químicas: Controle da eficiência			
$\equiv S-O \rightarrow [1-\theta]\equiv S-O + \theta\equiv S^*-O$		$(0 < \theta < 1)$	(III)
$[1-\theta]2\equiv S-O \rightarrow [1-\theta]2\equiv S-O_2$		15	(IV)
$[1-\theta]2\equiv S-O_2 \rightarrow [1-\beta]\cdot[1-\theta]2\equiv S-O_2 + \beta[1-\theta]2\equiv S^*-O_2$		$(0 < \beta < 1)$	(V)
Evolução do oxigênio:			
$[1-\beta]\cdot[1-\theta]2\equiv S-O_2 \rightarrow O_2\uparrow$			(VI)
Formação do ozônio:			
$\theta\equiv S^*-O + \beta[1-\theta]2\equiv S^*-O_2 \rightarrow [\theta+\beta(1-\theta)]3\equiv S-O_3$		10	(VII)
$[\theta+\beta(1-\theta)]3\equiv S-O_3 \rightarrow O_3\uparrow$			(VIII)

$\equiv S$ é um sítio superficial ativo. “ θ ” e “ β ” são as coberturas parciais descrevendo a competição entre os processos da RDO e da RFO enquanto que “*” representa a cobertura superficial responsável pela formação do O_3 .

No mecanismo proposto acima o processo da *RFO* ocorre no domínio dos elevados sobrepotenciais ($E > 1,51V$ (vs. ERH)) simultaneamente com a *RDO* via etapa (VIII). Contrário ao caso envolvendo eletrodos inertes (P.e. $\beta\text{-PbO}_2$) (ver discussão item III.3.2.3.4), onde o material eletródico atua simplesmente como um coletor de elétrons, no caso dos eletrodos ativos (P.e. RuO_2 , IrO_2) o mecanismo eletródico é caracterizado pela participação do sítio superficial ativo, $\equiv\text{S}$, o qual representa o complexo superficial formado entre o metal presente no óxido e o intermediário de reação [1,2,12,39].

No mecanismo proposto o processo eletródico inicia-se via etapas (I) e (II), onde a corrente anódica é sustentada pela oxidação da molécula de água adsorvida no eletrodo a qual resulta em um primeiro estágio na cobertura do eletrodo pelo radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) e na liberação de um próton, com a subsequente formação do radical $\text{O}^\bullet$ e na liberação do segundo próton. Conforme destacado no mecanismo o controle das eficiências de corrente referentes aos processos da *RDO* e *RFO* ocorre via etapas (III)-(V), as quais representam a influência da natureza da interface eletrodo/eletrólito sobre o processo eletródico. Conforme já mencionado para o caso dos eletrodo inertes (ver item III.3.2.3.4), 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 $[\theta + \beta(1-\theta)]$.

III.4.2.3.3. Obtenção da equação para a velocidade do processo eletródico responsável pela RDO/RFO.

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 [40], a velocidade do processo eletródico, j , em meio ácido, pode ser representado pela seguinte relação:

$$j = k_f[\text{H}_2\text{O}](1 - \theta_{\text{OH}^\bullet})\exp(\alpha F(E - E^\circ)/RT) - k_b\theta_{\text{OH}^\bullet}\exp(-(1-\alpha)F(E - E^\circ)/RT) \quad (3)$$

Considerando-se desprezível a concentração superficial do intermediário $\text{OH}^\bullet$ ($\theta_{\text{OH}^\bullet} \rightarrow 0$) [40], em condições de alto campo ($\eta \geq 0,1V$) a eq.3 reduz-se a seguinte relação:

$$j \approx k_f[\text{H}_2\text{O}]\exp(\alpha F(E - E^\circ)/RT) \quad (4)$$

Rearranjando-se a eq.4, e aplicando-se a definição $b \equiv (\partial E / \partial \log j)_T$, o coeficiente de Tafel teórico é dado por:

$$b = 2,302RT / \alpha F \quad (5)$$

Contrário ao comportamento experimental mostrado nas Figs.8 e 9, a eq.5 prevê para um valor constante de α um aumento linear do coeficiente de Tafel com o elevação da temperatura. Conforme já discutido previamente no item III.3.2.3.6 para o caso dos eletrodos inertes, este comportamento anômalo é devido a influência da adsorção de espécies presentes no eletrólito (P.e. dipolos, ânions) na estrutura da dupla camada elétrica, a qual resulta em valores aparentes do coeficiente de transferência eletrônica, α_{ap} [23,31,32,39].

III.4.2.3.4. *Análise da influência da temperatura e da natureza do eletrólito sobre o coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} .*

Enquanto que o coeficiente de Tafel é um parâmetro cinético que fornece informações sobre a edv do processo eletródico, uma análise diferente pode ser efetuada baseada no cálculo do coeficiente de transferência eletrônica aparente, α_{ap} , à partir dos valores experimentais de b (ver eq.5). De acordo com a teoria clássica da transferência eletrônica [35-37] o 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 química da interface eletrodo/eletrólito com a barreira energética referente ao processo eletródico.

As figuras 10 (ESB) e 11 (ESB + KPF₆ 0,03mol dm⁻³) mostram os valores de α_{ap} calculados para os domínios dos baixos ($\alpha_{1,ap}$) e elevados ($\alpha_{2,ap}$) sobrepotenciais, em função da [IrO₂]_N para diferentes valores da temperatura.

Figura 10. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente calculado nos baixos, $\alpha_{1,\text{ap}}$, e elevados, $\alpha_{2,\text{ap}}$, domínios dos sobrepotencial, com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura. Eletrólito: ESB.

Figura 11. Dependência do coeficiente de transferência eletrônica aparente calculado nos baixos, $\alpha_{1,\text{ap}}$, e elevados, $\alpha_{2,\text{ap}}$, domínios dos sobrepotencial, com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a temperatura. Eletrólito: ESB + KPF_6 $0,03 \text{mol dm}^{-3}$.

A figura 11 mostra que ambas $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ e T afeta os valores de α_{ap} , sendo que o efeito mais pronunciado de T sobre α_{ap} é observado nos elevados domínios do sobrepotencial (Fig.11B). O comportamento mostrado nas Figs.11 e 12 indica que a dependência de α_{ap} com a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ pode ser correlacionada a influência da morfologia do óxido sobre a distribuição do campo elétrico superficial [31,32]. A magnitude dos valores de α_{ap} revelam que a barreira de ativação para o processo de transferência eletrônica diminui nos domínios dos baixos sobrepotenciais, sofrendo um posterior aumento nos elevados sobrepotenciais. Este comportamento é consistente com modificações ocorridas na estrutura da DCE devido a adsorção de ânions do eletrólito [32,39]. De fato, a influência do fenômeno da adsorção de ânions é esperada ser mais pronunciada em elevados sobrepotenciais devido a maior interação coulômbica entre o eletrodo e o ânion.

Do ponto de vista teórico valores do α iguais a 1 e 0 representam os casos limites denominados de “sem ativação” e “quase sem barreira” [41,42]. De acordo com Krishtalik [41,42] este casos não estão associados com o completo desaparecimento da barreira de ativação referente ao processo de transferência eletrônica, e são previstos com base na teoria quântica para um ato elementar. É demonstrado que certas reações, particularmente a reação de desprendimento de cloro, RDCl , podem ser de fato processos eletródicos *quase sem barreira* [41,43].

Na presença do KPF_6 (Fig.11) os valores do α_{ap} mudam significativamente com T em ambos domínios dos baixos e elevados sobrepotenciais. Comparando-se as Figs.10 e 11 conclui-se que a presença dos ânions PF_6^- na DCE reduz significativamente os valores de α_{ap} , apoiando assim a proposta de que um ambiente eletrônico particular é criado como resultado da dispersão da permissividade elétrica interfacial. Em consequência disso, tem-se que o processo de tunelamento eletrônico é dificultado devido a elevação ocorrida na barreira de ativação para o processo de transferência eletrônica [32,44]. Rüetschi [45] 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, tem-se que as variações nos valores de ψ são dependentes do grau de competitividade de adsorção entre as diferentes espécies presentes no eletrólito [45].

Considerando-se que a etapa de *descarga primária da água* seja a edv do processo eletródico, tem-se que mudanças ocorridas nos valores de α_{ap} podem ser correlacionadas

com as variações ocorridas na afinidade eletrônica entre os orbitais aceptores localizados nos sítios ativos ($\equiv\text{S}$) e nos orbitais doadores localizados na molécula de água, ou seja, no grau de recobrimento entre os níveis eletrônicos envolvidos no processo de transferência eletrônica [39]. Assim, tem-se que a redução nos valores de $\alpha_{2,\text{ap}}$ observada para o caso do ESB contendo o KPF_6 sugere que a presença na DCE de ânions possuidores de uma elevada eletronegatividade produzem uma alteração na estrutura eletrônica interfacial [32], causando assim uma redução na afinidade eletrônica entre as espécies ($\equiv\text{S}$) e H_2O , dificultando portanto o processo de tunelamento eletrônico [39].

III.4.2.3.5. *Análise da energia de ativação eletroquímica para o processo da RDO.*

Conforme discussão apresentada no item III.3.2.8, a natureza do eletrólito exerce uma influência indireta sobre o processo da *RFO* afetando a barreira de ativação para o processo da *RDO* no domínio dos elevados sobrepotenciais onde ocorre a produção simultânea de O_2 e O_3 [32].

Considerando-se que para $E < 2,01\text{V}$ (vs. ERH) a reação de formação do persulfato e a *RFO* não ocorram [39], tem-se que a energia de ativação eletroquímica para o processo da *RDO*, $E_a^\eta(\text{RDO})$, pode ser calculada de acordo com a seguinte derivada parcial [46]:

$$(\partial \ln j / \partial T^{-1})_\eta = -E_a^\eta(\text{RDO}) / R \quad (6)$$

onde $E_a^\eta(\text{RDO}) = E^Q - \alpha F \eta$, e E^Q é o componente químico da energia de ativação eletroquímica.

A figura 12 mostra gráficos de Arrhenius para o processo da *RDO* em função do potencial anódico, E .

Figura 12. Gráficos de Arrhenius para a *RDO* em função do potencial anódico, E . Eletrólito: ESB. $[IrO_2]_N = 40\%mol$.

Conforme mostra a Fig.12, o perfil de Arrhenius é independente de E , revelando assim que os valores de E_a^η (*RDO*) são independentes do domínio de sobrepotencial explorado (1,6 a 1,9V(vs. ERH)). Conforme já discutido no item III.3.2.8, este comportamento denuncia uma dependência do coeficiente de transferência eletrônica com o sobrepotencial, o que está de acordo com a análise apresentada no item III.4.2.3.4.

A figura 13 mostra a influência da $[IrO_2]_N$ e da natureza do eletrólito sobre os valores de E_a^η (*RDO*). Conforme pode ser constatado, a presença dos íons PF_6^- no ESB influencia diretamente na barreira de ativação para o processo da *RDO*.

Figura 13. Dependência da energia de ativação eletroquímica para a *RDO*, $E_a^{\eta}(RDO)$, com a $[IrO_2]_N$ e a natureza do eletrólito.

Os resultados apresentados na Fig.13 estão de acordo com a literatura relacionada a materiais eletródicos inertes [32], onde é discutido que a presença de flúor-compostos na DCE provoca um aumento na barreira de ativação para o processo da *RDO*. A Fig.13 também mostra uma forte dependência dos valores de $E_a^{\eta}(RDO)$ com a $[IrO_2]_N$ para o caso do ESB contendo o KPF_6 . Uma redução significativa nos valores de $E_a^{\eta}(RDO)$ é observada quando o conteúdo nominal de IrO_2 é variado de 40 a 45%mol, onde um mínimo é observado para as composições contendo entre 45 e 55%mol de IrO_2 . Este comportamento é bastante diferente daquele apresentado pelo ESB onde constata-se que a energia de ativação é muito pouco influenciada pela $[IrO_2]_N$. Os valores de $E_a(RDO)$ obtidos para o ESB estão de acordo com a literatura [47] relacionada a estudos da *RDO* sobre eletrodos do tipo DSA[®]. Os valores de $E_a^{\eta}(RDO)$ obtidos para $[IrO_2]_N = 45-50\%mol$ para o ESB contendo o KPF_6 apresenta valores similares aqueles obtidos para eletrodos inertes [32], contrariamente aos filmes contendo 40 e 55%mol de IrO_2 para os quais constata-se que $E_a^{\eta}(RDO)$ (eletrodos ativos) > $E_a^{\eta}(RDO)$ (eletrodos inertes).

III.4.2.3.6. *Análise da atividade eletrocatalítica aparente para o processo da RDO.*

A atividade eletrocatalítica aparente depende de fatores de natureza eletrônica e geométrica [2]. Para um dado valor da densidade de corrente aparente, j , o correspondente valor do potencial anódico, E , é função dos parâmetros que influenciam o processo da *RDO* (P.e. $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$, morfologia do eletrodo (grau de rugosidade/porosidade), natureza do eletrólito). Assim, uma forma simples de avaliar o desempenho aparente de um dado sistema eletródico para o processo da *RDO* pode ser efetuado em uma densidade de corrente aparente fixa, comparando-se os valores de E obtidos em função de $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ e da natureza do eletrólito [39].

A figura 14 mostra a dependência de E com a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ e a natureza do eletrólito no domínio das baixas ($j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$) e elevadas ($j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$) densidades de corrente. Os valores de E foram extraídos das curvas de Tafel corrigidas para a queda ôhmica.

Figura 14. Dependência do potencial anódico, E , com a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ e a natureza do eletrólito. (A) $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$; (B) $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

A figura 14 mostra que a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ não afeta de forma significativa a atividade eletrocatalítica aparente para o processo da *RDO* nos domínios das baixas densidades de corrente (A), contrariamente ao domínio das elevadas densidades de corrente (B), onde um grande aumento na atividade eletrocatalítica é observado para ambos eletrólitos com a elevação do conteúdo de IrO_2 . Este comportamento é consistente com as boas propriedades

eletrocatalíticas apresentadas pelo IrO_2 para a *RDO*. A figura 14 também revela uma atividade eletrocatalítica inferior no domínio das elevadas densidades de corrente para o ESB contendo KPF_6 . Estes resultados estão de acordo com a dependência da adsorção de ânions com a elevação do sobrepotencial, e apoia a proposta de que a eficiência de corrente para a *RFO* aumenta na presenças de flúor-compostos devido o aumento sofrido na barreira de ativação para o processo da *RDO* no domínio dos elevados sobrepotenciais [32,39].

Uma análise da atividade eletrocatalítica verdadeira pode ser efetuada normalizando-se o potencial do eletrodo, E , por um parâmetro superficial extensivo que seja representativo da área eletroquimicamente ativa do eletrodo. Considerando-se que durante o intenso desprendimento de gás grande parte das regiões de mais difícil acesso do filme (superfície interna) é bloqueada pelas microbolhas do gás, é prudente considerar como sendo a área efetiva neste caso a superfície externa do filme, a qual é representada pela capacitância diferencial externa, C_E [39].

A figura 15 mostra a dependência da razão EC_E^{-1} com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a natureza do eletrólito, nos domínios das baixas (A) e elevadas (B) densidades de corrente, respectivamente.

Figura 15. Dependência do potencial anódico normalizado pela capacitância diferencial externa, E/C_E , com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a natureza do eletrólito. (A) $j = 1 \text{ mA cm}^{-2}$; (B) $j = 200 \text{ mA cm}^{-2}$. $T = 0^\circ \text{C}$.

Uma análise da Fig.15 revela que o melhor eletrocatalisador para o processo da *RDO*, em ambos eletrólitos e domínios da densidade de corrente investigados, são as composições contendo $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} \geq 45\% \text{mol}$, sendo que a atividade eletrocatalítica real é máxima para $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} = 55\% \text{mol}$, o que está de acordo com as boas propriedades eletrocatalíticas apresentadas pelo IrO_2 para o processo da *RDO* [2,3]. A figura 15 também, mostra que a presença do KPF_6 no ESB resulta numa redução da atividade eletrocatalítica verdadeira para a *RDO* somente no domínio das elevadas densidades de corrente, e para os eletrodos contendo $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} \leq 50\% \text{mol}$. Este comportamento é consistente com o fato do fenômeno de adsorção de ânions ser mais pronunciado no domínio dos elevados sobrepotenciais [32,39].

III.4.2.3.7. Análise da eficiência de corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO}

O desempenho dos eletrodos para o processo da *RFO* foi investigado em 0°C , a uma densidade de corrente de $0,6 \text{A cm}^{-2}$. A figura 16 mostra a dependência do potencial anódico, E , e da eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , com a $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ e a natureza do eletrólito. Para evitar variações nos valores do R_{Ω} , durante cada experimento o eletrodo foi posicionado a uma mesma distância da extremidade do capilar de Luggin.

A figura 16A mostra que o potencial do eletrodo (não corrigido para a queda ôhmica) é função da natureza do eletrólito para $[\text{IrO}_2]_{\text{N}} \leq 50\% \text{mol}$, decaindo linearmente com o aumento na $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$. Embora a Fig.16A represente este comportamento, a origem deste comportamento não pode ser discutida em detalhes já que os valores de R_{filme} são desconhecidos. Entretanto, considerando-se que o IrO_2 possui uma condutividade metálica, os valores de R_{filme} devem diminuir com a elevação no conteúdo de IrO_2 na mistura, reduzindo assim a contribuição de IR_{Ω} para o potencial do eletrodo. Além disso, é bastante conhecido que a atividade eletrocatalítica destes filmes para o processo da *RDO* [3] aumenta de forma quase linear com a elevação do conteúdo de IrO_2 na mistura no intervalo de 30 a 70%mol de IrO_2 .

Figura 16. Dependência do potencial anódico, E , (A) e da eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , (B) com a $[\text{IrO}_2]_N$ e a natureza do eletrólito. $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$. $T = 0^\circ\text{C}$.

A figura 16B revela que a *RFO* é função da natureza do eletrodo e do eletrólito, apresentando valores de Φ_{RFO} no intervalo de 0 a 3,3%. Comparando-se estes resultados com aqueles já apresentados para os eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ [31,32,48], constata-se que os eletrodos ativos (do tipo DSA[®]) não apresentam um bom desempenho para o processo da *RFO*. Um análise da Fig.16B também revela, com exceção do eletrodo contendo 55%mol de IrO_2 no ESB contendo KPF_6 , um decaimento linear dos valores de Φ_{RFO} com o aumento da $[\text{IrO}_2]_N$.

Este comportamento é consistente com as propriedades eletrocatalíticas do IrO₂ para a RDO, a qual aumenta com a elevação do conteúdo de IrO₂ na mistura, para ambos os eletrólitos (ver item III.4.2.3.6). Além disso, considerando-se que o processo da RFO é desfavorecido frente a RDO do ponto de vista termodinâmico, os valores mais elevados de Φ_{RFO} obtidos no ESB contendo o KPF₆ (ver Fig.16B) são consistentes com os valores obtidos para a energia de ativação referente ao processo da RDO (ver Fig.13), os quais revelaram um máximo na barreira energética para a RDO para o caso do ESB contendo o KPF₆.

Do ponto de vista cinético (ver item III.4.2.3.2) a concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela RFO é função da cobertura superficial referente ao radical O[•] e do grau de interação entre a superfície do eletrodo e o O₂ [39]. Assim, comparado ao caso envolvendo eletrodos inertes [31,32], os baixos valores de Φ_{RFO} obtidos com estes eletrodos do tipo DSA[®] apoiam a proposta de que a natureza da interface DSA[®]/solução resulta numa baixa cobertura pelos radicais O[•], a qual combinada com uma baixa aderência das micro bolhas de O₂ devido a elevada molhabilidade dos eletrodos do tipo DSA[®] [39], resulta em uma baixa concentração dos centros ativos responsáveis pela RFO, a qual é representada pela cobertura parcial $[\theta + \beta(1-\theta)]$.

III.4.2.3.8. Caracterização *in situ* dos eletrodos após os estudos da RDO e RFO.

O perfil resistivo apresentado pelos voltamogramas cíclicos após os estudos da RDO/RFO, os quais são caracterizado por um valor de $CvR \gg E$ (ver discussão no item III.2.2) impossibilitou a aplicação da metodologia proposta por Da Silva *et al.* [15] para a obtenção dos parâmetros superficiais (C_T , C_L , C_E e ϕ). Assim, a investigação do estado superficial dos eletrodos após os estudos da RDO/RFO foi efetuada à partir da análise dos valores da carga voltamétrica anódica, q_a^* , registrados antes e após os estudos envolvendo a aplicação de elevadas densidade de corrente ao eletrodo.

A figura 17 mostra a dependência de q_a^* , obtida antes (Fig.17A) e após (Fig.17B) os estudos da RDO/RFO, com a [IrO₂]_N.

Figura 17. Dependência de q_a^* , obtida antes (A) e após (B) os estudos da *RDO/RFO*, com a $[\text{IrO}_2]_N$.

Considerando-se que os valores de q_a^* são representativos da extensão da área eletroquimicamente ativa do eletrodo [2], uma análise da Fig.17 revela para $[\text{IrO}_2]_N < 55\% \text{mol}$ que estes eletrodos são instáveis, sendo portanto caracterizados por uma grande redução nos valores de q_a^* . Este comportamento origina-se do processo de desgaste de natureza química (corrosão) e/ou mecânica (erosão), os quais estão associados aos elevados sobrepotenciais aplicados ao eletrodo e ao intenso desprendimento de gás [13,49].

III.4.3. Conclusões parciais.

O estudo envolvendo técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrou que a morfologia dos óxidos dependem da concentração nominal de IrO_2 na mistura. A caracterização superficial *in situ* mostrou que óxidos mistos preparados através da técnica de resfriamento controlado são compactos, especialmente para $[\text{IrO}_2]_N \leq 50\% \text{mol}$. O fator de morfologia e os valores da capacitância diferencial interfacial mostraram que a $[\text{IrO}_2]_N$ influencia tanto a rugosidade como a porosidade do eletrodo; estes parâmetros apresentaram um mínimo para composições contendo entre 40 e 50%mol de IrO_2 . Os valores do E_{ca} e os

perfis voltamétricos apoiam a proposta de que a eletroquímica superficial dos eletrodos mistos é governada pelo par redox Ir(III)/Ir(IV).

O estudo cinético mostrou que os processos da *RDO/RFO* dependem de ambas $[\text{IrO}_2]_{\text{N}}$ e da natureza do eletrólito. A dependência anômala do coeficiente de Tafel com a temperatura foi atribuído a adsorção de ânions e a aderência de bolhas de gás na superfície do eletrodo. Uma redução nos valores do coeficiente de transferência eletrônica aparente no ESB contendo KPF_6 denuncia que a presença deste flúor-composto na DCE promove um aumento no componente elétrico da energia de ativação eletroquímica. Os valores da energia de ativação obtidos para o processo da *RDO* mostraram que a presença do KPF_6 no ESB provoca um aumento na barreira de ativação para o processo de transferência eletrônica, o qual é mais pronunciado para $40\% \text{mol} \geq [\text{IrO}_2]_{\text{N}} \geq 50\% \text{mol}$. Uma análise da atividade eletrocatalítica para o processo da *RDO* em ambos domínios das baixas e elevadas densidades de corrente revelou que a atividade eletrocatalítica verdadeira diminui na ESB contendo o KPF_6 a medida que o conteúdo de IrO_2 na mistura diminui.

O estudo envolvendo o cálculo da eficiência de corrente para o processo da *RFO* mostrou que os eletrodos do tipo DSA[®] constituídos de $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5)$ não apresentam um bom desempenho para este processo eletródico. De acordo com o mecanismo eletródico proposto os baixos valores da eficiência de corrente para a *RFO* são oriundos de uma baixa concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela *RFO*, o qual por sua vez é controlado pelas propriedades intrínsecas da interface $\text{Ti}/(\text{IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5)/\text{eletrólito}$ que resulta numa baixa estabilidade da cobertura superficial pelo radical $\text{O}^\bullet$ e/ou por uma baixa aderência das microbolhas de O_2 na superfície do eletrodo devido a elevada molhabilidade da superfície do óxido, reduzindo assim a cobertura parcial $[\theta+\beta(1-\theta)]$ responsável pela *RFO*.

III.4.4. Referências bibliográficas.

1. Trasatti, S.; *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed., Elsevier: Amsterdam, 1981, Partes A e B.
2. Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 225.
3. Comninellis, Ch.; Vercesi, G. P.; *J. Appl. Electrochem.* **1991**, 21, 335.
4. Kamegaya, Y.; Sasaki, K.; Oguri, M.; Asaki, T.; Kobayashi, H.; Mitamura, T.; *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 889.
5. Krysa, J.; Kule, L.; Mráz, R.; Rousar, I.; *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 999.

6. da Silva, L. A.; Alves, V. A.; da Silva, M. A. P.; Trasatti, S.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 271.
7. Murakami, Y.; Tsuchiya, S.; Yahikozawa, K.; Takasu, Y.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 651.
8. Otagawa, R.; Morimitsu, M.; Matsunaga, M.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1509.
9. Lassali, T. A. F.; Boodts, J. F. C.; Bulhões, L. O. S.; *J. Appl. Electrochem.* **2000**, *30*, 625.
10. Hu, J. M.; Zhang, J. Q. , Cao, C . N.; *Thermochim. Acta* **2003**, *403*, 257.
11. Morimitsu, M.; Otagawa, R.; Matsunaga, M.; *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 401.
12. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A. De Faria; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1369.
13. Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N.; *Corrosion Science* **2002**, *44*, 1655.
14. *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th Edition, 1974.
15. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 395.
16. Van Muylder, J.; Pourbaix, M.; em *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; Pourbaix, M., ed.; NACE International: Texas, 1974, p.373.
17. Ardizzzone, S.; Carugati, A.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *126*, 287.
18. De Pauli, C. P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *538*, 145.
19. Nijjer, S.; Thonstad, J.; Haarberg, G. M.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 3503.
20. Terezo, A. J.; Bisquert, J.; Pereira, E. C.; Belmonte, G. G.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *508*, 59.
21. Fóti, G.; Mousty, C.; Reid, V.; Comninellis, Ch.; *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 813.
22. 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.
23. Franco, D. V.; Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta*, submetido.
24. Furlong, D. N.; Yates, D. E.; Healy, T. W.; em *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*; Trasatti, S., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1981, Cap.8.
25. Ardizzzone, S.; Fregonara, G.; Trasatti, S.; *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 263.
26. De Pauli, C. P.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 161.
27. Kristajic, N.; Trasatti, S.; *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2675.
28. Spinolo, G.; Ardizzzone, S.; Trasatti, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *423*, 49.
29. Kötz, E. R.; Stucki, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 407.
30. Babak, A. A.; Amadelli, R.; De Battisti, A.; Fateev, V. N.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1597.
31. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure and Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1871.

32. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 699.
33. Shub, D. M.; Reznik, M. F.; *Élektrokhimiya* **1985**, 21, 855.
34. Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta*, no prelo.
35. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley and Sons: New York, 1980.
36. Böckris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; *Modern Electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1977.
37. Conway, B. E.; Mackinnon, D. J.; Tilak, B. V.; *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 1203.
38. Krasil'shchikov, I.; *Zh. Fiz. Khim.* **1963**, 37, 273.
39. Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta*, no prelo.
40. Böckris, J. O'M.; *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 817.
41. Krishtalik, L. I.; em *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*; Bockris, J. O'M.; Conway, B. E.; Yeager, E.; White, R. E., eds.; 1981, Vol.7.
42. Krishtalik, L. I.; *Electrochim. Acta* **1968**, 13, 1045.
43. Da Silva, L. M.; Boodts, J. F. C.; De Faria, L. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, 14, 388.
44. Dzhavakhidze, P. G.; Kornyshev, A. A.; Krishtalik, L. I.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 228, 329.
45. Rüetschi, P.; *J. Electrochem. Soc.* **1959**, 106, 819.
46. Stout, H. P.; *Trans. Faraday Soc.* **1945**, 41, 64.
47. Tamura, H.; Iwakura, C.; *Int. Hydrogen Energy* **1982**, 7, 857.
48. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 880.
49. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 532, 141.

**IV. DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR ELETROQUÍMICO GERADOR DE
OZÔNIO BASEADO NA TECNOLOGIA SPE.**

IV.1. PARTE EXPERIMENTAL.

IV.1.1. Desenvolvimento do reator gerador de ozônio protótipo #1.

Conforme pôde ser constatado no item I.5, os reatores disponíveis para a geração de ozônio utilizando a tecnologia EPS empregam eletrodos tridimensionais na ausência de eletrólitos líquidos. Face a esta consideração o reator eletroquímico gerador de ozônio protótipo #1 foi construído com a finalidade de investigar a produção de ozônio em eletrodos planares separados por um EPS (Nafion® 117) empregando-se eletrólitos aquosos. Esta proposta tem o objetivo de efetuar a otimização da eficiência de corrente para o processo da *RFO* através da manipulação da natureza do eletrólito de suporte utilizado no reator.

A carcaça do reator foi feita de acrílico (espessura de 2,4cm) e possui uma dimensão de 19x15x10cm. A área geométrica total dos eletrodos planares perfurados empregados no reator é de 100cm². O protótipo #1 foi projetado de modo que os compartimentos anódico e catódico sejam simétricos, onde o conjunto ânodo/EPS/cátodo foi montado sob pressão contra a carcaça de acrílico, garantindo assim um contato íntimo entre o cátodo e o ânodo. Este procedimento visa reduzir ao máximo a queda ôhmica localizada entre os eletrodos, minimizando assim a energia elétrica consumida pelo reator e a velocidade de dissipação de calor devido ao efeito Joule.

IV.1.2. Dimensionamento dos suportes de titânio planares perfurados empregados no ânodo e no cátodo.

Os suportes de titânio possuem uma dimensão de 11x15x0,15cm, para que após a sua montagem resulte na obtenção de uma área geométrica de 100cm². Os suportes de Ti simétricos foram perfurados para permitir uma distribuição do campo elétrico superficial entre os eletrodos e um fluxo de prótons através do EPS no sentido ânodo → cátodo. Conforme mostra a eq.1 para que a área do eletrodo seja de 100cm² os furos devem possuir um diâmetro de 0,6cm, tornando assim a área geométrica da face ativa do eletrodo, $A_{GEO}(\text{face ativa})$, ou seja, a face do eletrodo não mantida em contato com o EPS, independente do número de perfurações:

$$A_{GEO}(\text{face ativa}) = 100\text{cm}^2 - \pi rn(r - 2L) \quad (1)$$

onde n = nº de furos (81); r = raio do furo (0,3cm); L = espessura do Ti (0,15cm).

O controle da densidade de corrente empregada na eletrodeposição da platina e do β - PbO_2 sobre ambas as faces dos suportes, incluindo a área da seção transversal oriunda das perfurações, foi efetuado com o auxílio da seguinte expressão:

$$A_{\text{GEO}}(\text{eletrodeposição ativa}) = 232\text{cm}^2 - 2\pi rn(r - L) = 207\text{cm}^2 \quad (2)$$

onde 232cm^2 é a área total do eletrodo incluindo as regiões ativas e inativas do eletrodo.

A figura 1 mostra um suporte de titânio perfurado empregado nos ensaios preliminares com o protótipo #1.

Figura 1. Suporte de titânio perfurado empregado no protótipo #1.

IV.1.3. Preparação do eletrodo de $\text{Ti/Pt}/\beta\text{-PbO}_2$.

O ânodo constituído de $\beta\text{-PbO}_2$ foi preparado por eletrodeposição sobre as duas faces do suporte de titânio à partir de uma solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Vetec) nas seguintes condições: $[\text{Pb}^{2+}] = 0,2\text{mol dm}^{-3}$; $\text{pH} = 2$; $j = 30\text{mA cm}^{-2}$; $T = 60^\circ\text{C}$. O suporte de Ti foi jateado com microesferas de aço, atacado com ácido oxálico (10% m/m) em ebulição por 5 min e então platinizado nas seguintes condições: $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 2 \times 10^{-4}\text{mol dm}^{-3}$; $j = 30\text{mA cm}^{-2}$; $t = 5\text{min}$. Para se obter a densidade de corrente de eletrodeposição de 30mA cm^{-2} aplicou-se uma corrente de 6,2A.

Para assegurar uma melhor reprodutibilidade na preparação do eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ empregou-se uma cuba eletrolítica especialmente projetada para este fim (ver Fig.2). A cuba

eletrolítica possui um volume de $0,75\text{dm}^3$, e é constituída de dois contra eletrodos do tipo ânodo dimensionalmente estável DSA[®] (Ti/[Ta₂O₅(0,3)+IrO₂(0,7)]) os quais possuem uma área geométrica de 120cm^2 . O procedimento de preparação destes eletrodos é idêntico ao descrito no item III.4.1.1. Os contra eletrodos do tipo DSA[®] ficam dispostos simetricamente entre o eletrodo de trabalho a uma distância de 2,0cm, assegurando assim uma melhor distribuição da corrente de eletrodeposição nas duas faces do eletrodo de trabalho.

Figura 2. Cuba eletrolítica usada na preparação dos eletrodos.

IV.1.4. Preparação do eletrodo de Ti/Pt.

O cátodo de Pt foi construído à partir de um suporte de Ti com dimensões idênticas ao empregado na construção do ânodo de $\beta\text{-PbO}_2$. O procedimento usado no tratamento do Ti foi idêntico ao descrito no item IV.1.3. O recobrimento do suporte de Ti por uma fina camada de Pt tem a finalidade de diminuir o sobrepotencial cátodico para o processo da *RDH*, e proteger o Ti da corrosão em meio ácido em condições de corrente zero (reator fora de operação). A eletrodeposição do filme de Pt foi efetuada nas seguintes condições: $[\text{H}_2\text{PtCl}_6] = 2 \times 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$; $j = 15 \text{mA cm}^{-2}$; $t = 15 \text{min}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

A configuração do reator eletroquímico gerador de ozônio protótipo #1 é mostrada em detalhes na figura 3.

Figura 3. Configuração final do reator eletroquímico gerador de ozônio protótipo #1.

A figura 4 mostra o protótipo #1 montado destacando as conexões elétricas, hidráulicas e o amperímetro/voltímetro da FLUKE modelo 337 usado na medida da corrente elétrica aplicada ao reator.

Figura 4. Reator eletroquímico gerador de ozônio (protótipo #1).

IV.1.5. Equipamentos empregados no protótipo #1.

IV.1.5.1. *Fonte de corrente contínua.*

O controle galvanostático da corrente aplicada ao protótipo #1 foi efetuado com o auxílio de uma fonte de corrente contínua (80A/12V) especialmente projetada para este fim, a qual é mostrada na figura 5.

Figura 5. Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator protótipo #1.

Os valores da corrente aplicada ao reator foram medidos com o auxílio de um amperímetro digital da FLUKE modelo 337, enquanto que o potencial do reator foi medido empregando-se um multímetro digital da Tektronix modelo DMM 137.

IV.1.5.2. Fluxômetro.

A medida do fluxo volumétrico dos gases, $\dot{V}$, proveniente do frasco separador de gases (O_2+O_3) transportados até o espectrofotômetro por arraste com N_2 ultra-puro (>99,99% - White Martins) foi efetuada com o mesmo fluxômetro empregado nos estudos fundamentais (ver item III.1.2).

IV.1.5.3. Bomba peristáltica.

A figura 6 mostra a bomba peristáltica MASTERFLEX da Cole-Parmer modelo 7018-21 empregada na circulação do eletrólito de suporte entre o reator eletroquímico e o frasco reservatório de eletrólito.

Figura 6. Bomba peristáltica empregada na circulação do eletrólito de suporte.

A bomba peristáltica foi calibrada no intervalo do fluxo volumétrico de eletrólito (H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3}$) de 18 a $162\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$. A calibração da bomba peristáltica foi feita através da pesagem da massa de eletrólito bombeada em um tempo fixo de 15s para cada valor da escala arbitrária da bomba. A figura 7 mostra a curva de calibração obtida para a bomba peristáltica.

Figura 7. Dependência do fluxo volumétrico do eletrólito de suporte, V_e , com a escala arbitrária, X , da bomba peristáltica.

IV.1.5.4. Sistema de refrigeração.

O controle da temperatura do eletrólito foi efetuado através do uso de 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 modelo Polystat da Cole-Parmer. O líquido refrigerante utilizado foi uma mistura água-etanol 1:1 (v/v). A temperatura do eletrólito na superfície do ânodo foi monitorada com o auxílio de um termômetro digital de alta precisão da FLUKE modelo 61.

O conjunto experimental completo empregado na geração de ozônio via tecnologia eletroquímica é mostrado na figura 8 em duas perspectivas diferentes, onde destaca-se da esquerda para a direita: a fonte de corrente; o protótipo #1; o frasco reservatório do eletrólito e separador de gases; o sistema empregado na circulação e refrigeração do eletrólito de suporte; o sistema empregado na análise do ozônio na fase gasosa (fluxômetro, cilindro de nitrogênio e o espectrofotômetro).

Figura 8. Conjunto experimental empregado na geração de ozônio via tecnologia eletroquímica.

IV.1.6. Metodologia empregada na determinação da concentração do ozônio na fase gasosa.

A determinação da concentração em fluxo do ozônio produzido no protótipo #1 foi efetuada através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta em 254nm, onde o valor para o coeficiente de absortividade molar do O_3 é de $3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ [1]. A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro HACH modelo 48000. O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o N_2 ultra puro (>99,99% - White Martins).

O eletrólito empregado no protótipo #1 foi o H_2SO_4 $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ (Merck) na ausência e presença do KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$ (Fluka).

A mistura gasosa O_2/O_3 gerada no compartimento anódico do reator foi transportada por bombeamento juntamente com o eletrólito até o frasco reservatório de eletrólito onde a mistura O_2/O_3 é separada do eletrólito, e então transportada por arraste com N_2 ultra puro até a cubeta espectrofotométrica.

A eq.6 apresentada no item III.2.1 mostra que para se efetuar a análise espectrofotométrica da concentração do ozônio na fase gasosa com o fluxômetro disponível (ver item III.1.2) em um intervalo de absorbância analiticamente aceitável ($A_b \leq 1,0$), é necessário o emprego de uma cubeta de fluxo com caminho ótico reduzido. Assim, foi projetado uma cubeta de fluxo possuidora de uma área de seção transversal de $0,2 \text{ cm}^2$ e de caminho ótico de $0,63 \text{ cm}$, onde as janelas de quartzo foram obtidas à partir do desmanche de uma cubeta convencional.

A determinação do caminho ótica da cubeta foi efetuada à partir da construção de uma curva de calibração empregando-se soluções de sulfato de níquel no intervalo de $0,012$ a $0,061 \text{ mol dm}^{-3}$. Os valores da absorbância destas soluções foram lidos no pico de absorção máximo localizado em 395 nm empregando-se uma cubeta convencional ($l = 1 \text{ cm}$) com o auxílio de um espectrofotômetro da Hewlett-Packard. À partir do perfil A_b vs. $[NiSO_4]$ obteve-se um coeficiente angular de $4,775 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ ($r = 0,998$), que de acordo com a lei de Lambert-Beer corresponde ao produto εl . Uma vez determinado o valor de ε para a solução de sulfato, o valor de $l = 0,63 \text{ cm}$ foi obtido à partir do correspondente perfil A_b vs. $[NiSO_4]$ obtido para esta cubeta.

A cubeta projetada foi fixada num corpo de madeira, onde os encaixes (guias) com o compartimento do espectrofotômetro foram precisamente ajustados com resina epóxi de modo a manter uma posição exata e reproduzível do feixe ótico perpendicular às janelas de quartzo. A configuração final da cubeta de fluxo projetada é mostrada na figura 9.

Figura 9. Configuração final da cubeta de fluxo projetada para a determinação da concentração do ozônio na fase gasosa.

IV.1.7. Metodologia empregada na caracterização eletroquímica do protótipo #1.

O desempenho de um reator eletroquímico para um processo particular pode ser avaliado em termos do parâmetro *ganho de espaço-tempo*, ∂ , o qual descreve a geração do produto por volume da cela e tempo de operação [2]:

$$\partial = (M/nF)ajA_V \quad (3)$$

onde ∂ é o ganho de espaço-tempo ($\text{kg dm}^{-3} \text{ h}^{-1}$), a é o fator de ganho, A_V é a razão entre a área superficial do eletrodo e o volume da cela (cm^{-1}), M é a massa molar do produto gerado (kg mol^{-1}), n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}) e j é a densidade de corrente (A m^{-2}).

De acordo com a eq.3 os maiores valores de ∂ são obtidos para alta densidade de corrente e/ou altos valores de A_V . Isto revela que os eletrodos do tipo tridimensionais [2-6] são em princípio os mais eficientes, pois são capazes de gerar uma grande massa de produto em reatores de dimensão bastante reduzida. Para o caso particular dos reatores geradores de ozônio, tem-se devido a produção simultânea de oxigênio e ozônio [3-6] que a eficiência de corrente parcial para a *RFO*, Φ_{RFO} , é o parâmetro de maior importância, já que ele permite que

CAPÍTULO IV - Desenvolvimento de um reator eletroquímico gerador de ozônio.

o desempenho do reator possa ser avaliado com base na energia elétrica consumida por grama de ozônio produzida. De acordo com a literatura [3,4] a potência específica para a *RFO*, P^o_{RFO} , dada em $Wh\ g^{-1}$, pode ser calculada de acordo com a seguinte relação:

$$P^o_{RFO} = (UzF)/(1,73 \times 10^5 \Phi_{EOP}) \quad (4)$$

onde: P^o_{RFO} é a potência específica consumida pela *RFO* ($Wh\ g^{-1}$); U é a diferença de potencial de operação do reator; z é o número de elétrons ($z = 6$); F é a constante de Faraday ($96485C\ mol^{-1}$) e Φ_{RFO} é a eficiência de corrente para a *RFO*, que pode ser calculada de acordo com a seguinte relação [7,8]:

$$\Phi_{RFO} = [(A_b \overset{o}{V} zF)/(\varepsilon l I_T)] \quad (5)$$

onde: A_b é a absorvância em 254nm; $\overset{o}{V}$ é o fluxo volumétrico dos gases (N_2 (gás de arraste) + O_2/O_3) ($dm^3\ s^{-1}$); ε é a absorvância do ozônio em 254nm ($3024cm^{-1}\ mol^{-1}\ dm^3$) [1]; l = caminho ótico da cubeta (0,63cm); I_T = corrente total (*RFO*+*RDO*) (Ampère).

Contrariamente aos estudos fundamentais, onde a performance de uma sistema eletródico para a *RFO* pode ser analisada simplesmente pela comparação dos valores de Φ_{RFO} em função da densidade de corrente, no caso dos reatores eletroquímicos de ozônio há a necessidade de se efetuar uma análise mais minuciosa envolvendo a determinação da capacidade do reator em gerar o O_3 e o a correspondente demanda de energia elétrica associada ao processo. Assim, tem-se que a massa de O_3 produzida por unidade de tempo, ou seja, a velocidade de geração de ozônio, v_{RFO} , pode ser calculada à partir da corrente parcial da *RFO*, j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$v_{RFO}(g_{O_3}\ h^{-1}) = 3600(j_{RFO}M)/(zF) = 0,298j_{RFO} \quad (6)$$

Uma vez determinado os valores de v_{RFO} em função da corrente aplicada ao reator, tem-se que a performance do reator para a *RFO* pode ser melhor avaliada em termos do parâmetro *ganho de massa-potência elétrica total*, ϑ_{RFO} , o qual é definido como sendo a velocidade de geração de ozônio, v_{RFO} (eq.6), normalizada pela potência total dissipada pelo reator, $P_T (= j_T U)$:

$$\vartheta_{RFO}(g_{O_3} W^{-1} h^{-1}) = \upsilon_{RFO}/j_T U \quad (8)$$

Visto que a *RFO* depende de fatores tais como [7-10]: (i) densidade de corrente; (ii) natureza geométrica (P.e. planar, tridimensional) e morfológica (rugosidade/porosidade) do eletrodo e (iii) natureza do eletrólito de suporte, o desempenho do reator para a *RFO* foi investigado no eletrólito base constituído de ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, aplicando-se correntes no intervalo de 15 a 80A. Este procedimento foi efetuado segundo duas abordagens: (i) sem controle da temperatura (troca espontânea de calor com o ambiente); (ii) sob condições de temperatura controlada no intervalo de 0 a 20°C.

A figura 10 mostra um esquema do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica do ozônio e na análise quantitativa em fluxo do ozônio na fase gasosa.

Figura 10. Esquema do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica do ozônio e na análise quantitativa em fluxo do ozônio na fase gasosa.

IV.2. Resultados e discussão.

IV.2.1. Caracterização eletroquímica do reator sem o controle da temperatura.

IV.2.1.1. *Investigação da influência do fluxo volumétrico do eletrólito sobre a troca de calor do frasco reservatório com o meio ambiente.*

Os estudos fundamentais [7-12] investigando a performance de eletrodos planares constituídos de β -PbO₂ para o processo da *RFO* mostram que a temperatura do eletrólito de suporte, principalmente nas regiões próximas a superfície do eletrodo, exerce uma forte influência sobre a eficiência de corrente da *RFO*. Normalmente, observa-se um grande aumento da eficiência de corrente para densidades de corrente $\geq 300\text{mA cm}^{-2}$ e valores da temperatura do eletrólito $\leq 20^\circ\text{C}$ [7-10]. Tal comportamento se deve principalmente ao fato das baixas temperaturas minimizarem a degradação térmica parcial do ozônio gerado e promoverem um aumento no sobrepotencial anódico [7-9]. Portanto, tem-se que a velocidade da dissipação do calor gerado no reator eletroquímico devido ao efeito Joule com o meio ambiente é de primordial importância para que o reator apresente um bom desempenho para a *RFO*.

Considerando-se a configuração do conjunto experimental proposto (ver Fig.10), constata-se que a troca de calor com o meio ambiente se dá principalmente por meio do frasco reservatório de eletrólito feito de vidro. Isto se deve ao fato de que a baixa condutividade térmica do acrílico que constitui a carcaça do reator aliada a sua elevada espessura (2,4cm) torna o reator um sistema praticamente adiabático. Assim, para se obter uma distribuição eficiente do calor gerado no interior do reator com o eletrólito mantido no frasco reservatório é necessário haver um fluxo eficiente de eletrólito entre o reator e o frasco reservatório. Um modo eficiente de criar uma renovação contínua do eletrólito no interior do reator é através do emprego de um sistema de bombeamento, onde o fluxo volumétrico de eletrólito possa ser otimizado de modo a se obter uma temperatura uniforme do eletrólito distribuído nas diferentes regiões do sistema eletroquímico gerador de ozônio.

Portanto, visando-se avaliar a influência do fluxo volumétrico do eletrólito, V_E , sobre a velocidade da dissipação de calor no interior do reator aplicou-se uma corrente de 80A em diferentes valores de V_E durante 30min. Para cada valor de V_E mediu-se a temperatura do eletrólito no interior do frasco reservatório, T_f , e na superfície do eletrodo, T_s , empregando-se um termômetro de mercúrio e um termômetro digital (termopar), respectivamente. A temperatura inicial de referência (antes da aplicação de corrente) para cada valor de V_E investigado foi a temperatura ambiente de 28°C , a qual foi monitorada no decorrer dos

experimentos com o auxílio de um terceiro termômetro de mercúrio posicionado cerca de 1m do frasco reservatório de eletrólito.

A figura 11 mostra a dependência da temperatura do eletrólito na superfície do eletrodo, T_s , e no frasco reservatório, T_f , com o fluxo volumétrico de eletrólito, V_E .

Figura 11. Dependência da temperatura do eletrólito na superfície do eletrodo, T_s , e no frasco reservatório, T_f , com o fluxo volumétrico de eletrólito, V_E . $T(\text{ambiente}) = 28^{\circ}\text{C}$. $j = 80\text{A}$.

A figura 11 mostra que nas condições experimentais empregadas ($j = 80\text{A}$; $t = 30\text{min}$) a temperatura do eletrólito no frasco reservatório, T_f , sofre uma grande elevação ($\sim 14^{\circ}\text{C}$) em relação a temperatura ambiente, apresentando uma taxa de aquecimento de $0,008^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Este resultado revela que a troca de calor espontânea entre o frasco reservatório e o meio ambiente não é eficiente, mostrando assim a necessidade do uso de um sistema de refrigeração para se efetuar o controle da temperatura do eletrólito. Uma análise do perfil T_s vs. V_E apresentado na figura 11 revela que o valor mínimo de V_E que assegura uma distribuição uniforme da temperatura do eletrólito localiza-se em valores de $V_E \geq 60\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$.

IV.2.1.2. Investigação da influência da corrente sobre o desempenho do reator para a RFO em condição de temperatura controlada.

Face aos resultados apresentados no item IV.6.1.1 introduziu-se na configuração experimental um sistema de refrigeração da FTS modelo FC55A01. Para se efetuar o controle da temperatura modificou-se o frasco reservatório introduzindo-se uma serpentina de vidro onde é circulado o líquido refrigerante (etanol-água 1:1 v/v). Para aumentar a eficiência do

sistema de refrigeração, especialmente quando $T_f < T(\text{ambiente})$, isolou-se termicamente os frascos reservatórios de eletrólito e de líquido refrigerante recobrando-os com uma camisa de isopor de 0,5cm de espessura.

Conforme constatado anteriormente por Da Silva *et al.* [7,8] para o caso de eletrodos planares de $\beta\text{-PbO}_2$ o procedimento de polarização galvanostática resulta num comportamento transiente do potencial do eletrodo e da eficiência de corrente para a *RFO* com o tempo de eletrólise. Devido a este comportamento executou-se um estudo prévio registrando-se o potencial do reator, U , e a eficiência de corrente, Φ_{RFO} , em função do tempo de eletrólise, em diferentes valores da corrente aplicada. Neste estudo foi verificado que o estado estacionário é alcançado após 15min de eletrólise. Face a este resultado a leitura dos valores de U e de Φ_{RFO} foi efetuada após 15min da aplicação da corrente, assegurando assim a obtenção de uma resposta estacionário do reator.

Do ponto de vista teórico [7,8] este comportamento transiente de U e de Φ_{RFO} é resultante de fatores como a aderência de bolhas e de ânions do eletrólito de suporte, os quais por sua vez dependem da temperatura e da hidrofobicidade da superfície do eletrodo.

A figura 12 mostra a dependência de U (Fig.12A) e Φ_{RFO} (Fig.12B) com a corrente nominal aplicada ao reator, j_T , e a temperatura do eletrólito, T_E .

Figura 12. Dependência do potencial do reator, U , e da eficiência de corrente da RFO , Φ_{RFO} , com a corrente total aplicada ao reator, j_T , e com a temperatura do eletrólito, T_E . $V_E = 60\text{ dm}^3\text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0\text{ mol dm}^{-3}$.

Uma análise da Fig.12A mostra que o potencial do reator é praticamente independente da temperatura do eletrólito para $j \leq 30\text{ A}$. Já para valores superiores da corrente observa-se que uma redução na temperatura é acompanhada por um aumento nos valores do potencial do reator. Vale a pena mencionar que contrariamente ao caso do potencial do eletrodo (E), onde os valores do potencial do ânodo são medidos frente a um eletrodo de referência permitindo a correção para a queda ôhmica [7-12] viabilizando investigar não só a cinética do processo eletródico mas também a atividade eletrocatalítica do material para o processo eletródico em questão, no caso do potencial do reator (U) (ver Fig.12A) tem-se que o valor do potencial

incorpora além dos componentes ôhmicos não compensados localizados entre os eletrodos (P.e. resistência do EPS, resistência das bolhas aderidas no eletrodo), os sobrepotenciais dos processos catódico (*RDH*) e anódico (*RDO+RFO*). Devido a este fato, tem-se que a energia elétrica total consumida pelo reator é resultante do somatório dos diversos componentes ôhmicos e não-ôhmicos (cinéticos) envolvidos no processo global.

A dependência da eficiência de corrente da *RFO*, Φ_{RFO} , com a corrente aplicada e com a temperatura no eletrólito de suporte base (H_2SO_4 $1,0\text{mol dm}^{-3}$) a um fluxo volumétrico de eletrólito de $60\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$ é mostrado na Fig.12B. Conforme pode ser verificado os valores de Φ_{RFO} aumentam com o aumento de j_T e com a redução da temperatura do eletrólito, apresentando valores no intervalo de $\sim 0,5$ a $3,25\%$. Estes valores de Φ_{RFO} estão em boa concordância com os valores obtidos anteriormente por Da Silva *et al.* [7,8], onde foi obtido para um intervalo da densidade de corrente de 300 a 700mA cm^{-2} valores de Φ_{RFO} entre 2 e $3,5\%$. Estes resultados mostram que o eletrodo planar perfurado empregado no protótipo #1 apresenta um comportamento similar aos eletrodos planares de $\beta\text{-PbO}_2$ normalmente empregados nos estudos fundamentais da *RFO*. O aumento de Φ_{RFO} com a diminuição da temperatura (ver Fig.12B) pode ser atribuído a redução da velocidade de decomposição térmica do O_3 aliada a um pequeno aumento do potencial do reator (ver Fig.12A).

Uma comparação dos valores de Φ_{RFO} da Fig.12B com aqueles obtidos para eletrodos tridimensionais [3-5] revela que a geometria do eletrodo exerce uma forte influência sobre o processo da *RFO*. No caso dos eletrodos tridimensionais operando na ausência de eletrólito líquido [3-5] tem-se que a densidade de corrente é desconhecida, tornando difícil uma comparação entre o comportamento apresentado por estes reatores com base na corrente aplicada. Outro fato que vale a pena ser mencionado é a diferença na distribuição superficial dos sítios ativos do eletrodo. Enquanto que no caso do eletrodo planar, fazendo uso de eletrólito líquido, toda a área superficial do eletrodo é ativa, no caso dos eletrodos tridimensionais empregando somente o EPS os sítios ativos restringem-se às regiões do eletrodo em contato íntimo com o EPS [3].

De acordo com Da Silva *et al.* [7,8] a eficiência de corrente da *RFO* é função da concentração dos centros ativos responsáveis pela *RFO*, a qual é dependente da concentração superficial do oxigênio atômico, $O^{\bullet}_{(ads)}$, e do seu grau de interação com a molécula de oxigênio adsorvida na superfície do eletrodo, $O_{2(ads)}$. Assim, a princípio pode-se propor que os valores de Φ_{RFO} , aparentemente superiores, dos eletrodos tridimensionais é resultante de uma concentração superior dos centros ativos responsáveis pela *RFO* em decorrência de um

contato mais efetivo das espécies oxigenadas ($O_{(ads)}^{\bullet}$ e $O_{2(ads)}$) no interior dos poros do eletrodo.

A figura 13 mostra a dependência da potência específica consumida pela *RFO*, P_{RFO}^o , (Fig.13A) e da velocidade de geração de ozônio, v_{RFO} , (Fig.13B), em função da corrente total aplicada ao reator, j_T , para diferentes valores da temperatura do eletrólito.

Figura 13. Dependência da potência específica consumida pela *RFO*, P_{RFO}^o , e da velocidade de geração de ozônio, v_{RFO} , em função da corrente total aplicada ao reator, j_T , com a temperatura do eletrólito, T_E . $V_E = 60 dm^3 h^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0 mol dm^{-3}$.

Conforme discutido anteriormente uma forma prática de se avaliar o desempenho dos reatores eletroquímicos de geração de ozônio é através do parâmetro P_{RFO}^o (potência específica consumida pela *RFO*), o qual permite uma comparação direta do desempenho do reator eletroquímico para a *RFO* com os ozonizadores do tipo corona [3-5]. A Fig.13A mostra

que os valores de P_{RFO}^0 diminuem com o aumento de j_T e com a redução de T_E . Comparando-se os valores de P_{RFO}^0 apresentados na Fig.13A com os relatados na literatura para os eletrodos tridimensionais [3-5], que são da ordem de 0,058 a 0,065 kW h g⁻¹, constata-se que há necessidade de se otimizar as condições do eletrólito e/ou de preparação do eletrodo para que haja uma redução nos valores de P_{RFO}^0 . Os valores de ν_{RFO} apresentados na Fig.13B revelam que a produção de ozônio aumenta consideravelmente com a elevação de j_T . Uma comparação entre as Figs.13A e 13B revela que as melhores condições apresentadas pelo protótipo #1 para o processo da *RFO* localizam-se nos elevados valores de j_T acompanhados por baixos valores de T_E .

A figura 14 mostra a dependência de ϑ_{RFO} com j_T em diferentes valores de T_E . Conforme pode ser constatado o desempenho máximo do reator para a *RFO* é obtido em valores elevados de j_T e em reduzidos valores de T_E . Uma análise do desempenho do reator baseado nos valores de ϑ_{RFO} permite que a demanda da massa de O₃ em função de j_T e o consumo de energia elétrica associado ao processo possam ser avaliados, possibilitando assim que as condições de operação do reator possam ser otimizadas para uma determinada aplicação (P.e. degradação de corantes, tratamento de água, etc.).

Figura 14. Dependência do desempenho do reator para a *RFO*, ϑ_{RFO} , com a corrente nominal aplicada ao reator, j_T , para diferentes temperaturas do eletrólito. $V_E = 60 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Eletrólito: $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$.

IV.2.1.3. Investigação da influência da adição do flúor-composto KPF_6 sobre o desempenho do reator para a RFO em condição de temperatura controlada.

A figura 15 mostra a dependência de U (Fig.15A) e de Φ_{RFO} (Fig.15B) com j_T , em diferentes valores de T_E .

Figura 15. Dependência do potencial do reator, U , e da eficiência de corrente da RFO, Φ_{RFO} , com a corrente total aplicada ao reator, j_T , e com a temperatura do eletrólito, T_E . $V_E = 60 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$.

Uma comparação entre as Figs.15A e 12A revela que a introdução do flúor-composto KPF_6 no ESB provoca um aumento nos valores de U em todo o domínio de j_T explorado e para os diferentes valores de T_E . Em comportamento é consistente com estudos da literatura

envolvendo eletrodos planares [7,9,10,11], onde constata-se que a presença de flúor-ânions pode provocar um aumento no potencial do eletrodo, que neste caso reflete-se nos valores de U . Do ponto de vista teórico tem-se que este comportamento pode ser oriundo de um bloqueio parcial dos centros superficiais ativos [11] e/ou de uma elevação na barreira energética para o processo da *RDO* devido a mudanças ocorridas na estrutura da DCE [8]. A figura 15A também mostra que a temperatura provoca um aumento nos valores de U em todo domínio de j_T , o qual é mais pronunciado para valores de $j_T > 30A$.

A figura 15B mostra a dependência de Φ_{RFO} com j_T em diferentes valores de T_E . Conforme pode ser constatado comparando-se as Figs.12B e 15B, a introdução do KPF_6 no ESB provoca um considerável aumento nos valores de Φ_{RFO} . Este comportamento está de acordo com a literatura [7-11], onde do ponto de vista teórico está associado a ocorrência de uma elevação da cobertura superficial pelos radicais $(O^{\bullet})_{ads}$ devido a modificações ocorridas na estrutura da DCE, o que resulta num aumento da concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela *RFO* [7,8]. Os resultados satisfatórios apresentados na Fig.15B mostram que o emprego de eletrólitos líquidos, embora resultem em uma redução no tempo de vida útil do eletrodo [9], permitem que através da manipulação da natureza do eletrólito efetuada à partir da introdução de aditivos (P.e. KPF_6 , NaF , HBf_4) que a performance do reator para o processo da *RFO* possa ser elevada consideravelmente.

A figura 16 mostra a dependência de P^o_{RFO} e de v_{RFO} em função de j_T para diferentes valores de T_E .

Figura 16. Dependência da potência específica consumida pela RFO , P_{RFO}^0 , e da velocidade de geração de ozônio, v_{RFO} , em função da corrente total aplicada ao reator, j_T , com a temperatura do eletrólito, T_E . $V_E = 60 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ + KPF_6 $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$.

Uma análise da figura 16A revela que o ganho obtido em termos de Φ_{RFO} supera o aumento ocorrido nos valores de U devido a introdução do KPF_6 no ESB, reduzindo de forma considerável os valores de P_{RFO}^0 . Comparando-se os valores de v_{RFO} apresentados nas Figs. 16B e 13B constata-se que a introdução do KPF_6 no ESB provoca um aumento na massa de ozônio produzida por unidade de tempo em cerca de até $\sim 270\%$. Estes resultados são bastante satisfatórios, mostrando assim que a massa de ozônio requerida para a aplicação num

determinado processo pode ser otimizada não somente através do controle dos valores de j_T aplicados ao reator, mas também através da manipulação da natureza do eletrólito.

A figura 17 mostra a dependência de ϑ_{RFO} com j_T em função de T_E . Conforme esperado, a presença do KPF_6 no ESB permite a obtenção de um considerável ganho nos valores de ϑ_{RFO} , mostrando assim que a performance do reator para o processo da *RFO* pode ser elevada em até ~244%. Conforme pode ser constatado o desempenho máximo do reator é obtido para valores máximos j_T e mínimos de T_E .

Figura 17. Dependência do desempenho do reator para a *RFO*, ϑ_{RFO} , com a corrente nominal aplicada ao reator, j_T , para diferentes temperaturas do eletrólito, T_E . $V_E = 60 dm^3 h^{-1}$. Eletrólito: H_2SO_4 $1,0 mol dm^{-3}$ + KPF_6 $0,03 mol dm^{-3}$.

IV.3. Conclusões parciais.

O estudo envolvendo a investigação da influência do fluxo volumétrico do eletrólito sobre a temperatura do eletrólito nas diferentes regiões do sistemas eletroquímico gerador de ozônio revelou que a troca espontânea de calor com o meio ambiente não é eficiente, mostrando assim a necessidade do uso de um sistema de refrigeração para se efetuar o controle da temperatura do eletrólito. Neste mesmo estudo constatou-se que valores do fluxo volumétrico de eletrólito $\geq 60 dm^3 h^{-1}$ garantem uma uniformidade da temperatura do eletrólito

no sistema gerador de ozônio, evitando assim a ocorrência de uma sobreaquecimento do compartimento anódico.

A investigação da influência da densidade de corrente sobre o desempenho do reator para a *RFO*, em condições de temperatura controlada, revelou que o potencial do reator é praticamente independente da temperatura do eletrólito para $j \leq 30\text{A}$. Já para valores superiores da corrente observou-se que uma redução na temperatura é acompanhada por um aumento nos valores do potencial do reator. Foi também constatado neste estudo que a eficiência de corrente da *RFO*, Φ_{RFO} , aumenta com a corrente nominal aplicada ao reator e com a redução da temperatura do eletrólito, apresentado valores no intervalo de ~0,5 a 3,25%.

O estudo eletroquímico baseado na investigação da influência da presença do KPF_6 sobre o desempenho do reator protótipo #1 mostrou que a presença deste flúor-composto aumenta de forma considerável o desempenho do reator para o processo da *RFO*. O ganho expressivo obtido na massa de ozônio produzida por unidade de tempo, acompanhado por um aumento considerável do parâmetro ganho de massa-potência elétrica total, revelou que a presença do KPF_6 permite que uma maior massa de ozônio pode ser produzida com uma menor demanda de energia elétrica, barateando assim os custos relacionados ao processo.

IV.4. Referências bibliográficas.

1. Leitzke, O.; *Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase*, in Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, **1977**, p. 164.
2. Grimm, J.; Bessarabov, D.; Sanderson, R.; *Desalination* **1998**, *115*, 285.
3. Stucki, S.; Theis, G.; Kötzt, R.; Devantay, H.; Christen, H.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 367.
4. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H. J.; Kötzt, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 773.
5. Zhou, Y.; Wu, B.; Gao, R.; Zhang, H.; Jiang, W.; *Yingyoung Huaxue* **1996**, *13*, 95.
6. Tatapudi, P.; Fenton, J. M.; *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 1174.
7. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1871.
8. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 699.
9. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 506.
10. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 880.
11. Kötzt, R.; Stucki, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 407.
12. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Phys Chem.* **1981**, *85*, 3238.

A revisão bibliográfica, juntamente com os estudos fundamentais e aplicados apresentados nesta Tese, mostram que o uso da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio é uma promissora tecnologia alternativa ao processo corona tradicional, especialmente para os casos onde é requerido uma elevada concentração de ozônio na fase gasosa (O_2/O_3), ou seja, em casos como o da decomposição de compostos orgânicos resistentes (corantes presentes nos efluentes da indústria têxtil, pesticidas, rejeitos da indústria papelreira, etc.).

Conforme pôde ser constatado nos estudos fundamentais da reação de formação de ozônio (*RFO*) apresentados no capítulo III, a busca de novos materiais eletródicos à ser empregados para a produção de ozônio é uma difícil tarefa que requer ainda a investigação de novos materiais que atendam as exigências requeridas pela *RFO*, ou seja, o material deve ser um bom condutor, possuir um elevado sobrepotencial para o processo da reação de desprendimento de oxigênio (*RDO*), e deve ser inerte (não sofrer oxidação em quando sujeito a aplicação de elevadas densidades de corrente). Os estudos fundamentais mostraram que até o presente momento o dióxido de chumbo na forma beta ($\beta\text{-PbO}_2$) é sem dúvida o melhor material eletródico à ser empregado na *RFO*. Em contrapartida, constatou-se nestes estudos que eletrodos do tipo ânodo dimensionalmente estáveis ($\text{DSA}^{\text{®}}$), constituídos de $\text{Ti/IrO}_2+\text{Ta}_2\text{O}_5$, os quais apresentam um excelente desempenho para processos como o das reações de desprendimento de cloro (*RDCI*) e da *RDO*, não são bons catalisadores para a *RFO*, fato este caracterizado pelos reduzidos valores obtidos para a eficiência de corrente referente a este processo. Além disso, constatou-se que estes eletrodos não se comportam como ânodos dimensionalmente estáveis para o caso particular da *RFO*, estando sujeitos portanto a sofrerem um desgaste devido a processos corrosivos/erosivos nas condições experimentais requeridas pela *RFO* (baixas temperaturas, baixo pH, elevada densidade de corrente).

Nos estudos fundamentais apresentados no capítulo III constatou-se também que além da natureza do eletrólito empregado, que a *RFO* também pode ser influenciada pela morfologia do eletrodo (grau de rugosidade/porosidade). Neste estudo foi proposto um mecanismo eletródico representativo da ocorrência simultânea dos processos da *RDO/RFO*, o qual permitiu efetuar uma análise teórica correlacionando a eficiência de corrente para estes processos com a cobertura parcial dos intermediários envolvidos nestes processos. O estudo cinético revelou que a presença de flúor-compostos exercem uma influência indireta sobre o processo da *RFO* elevando a barreira energética (energia de ativação eletroquímica) para o processo da *RDO* no domínio dos elevados sobrepotenciais. De acordo com o mecanismo eletródico proposto a elevação da eficiência de corrente para a *RFO* constatada para o caso de

eletrólitos contendo flúor-compostos é devida a um aumento ocorrido na cobertura superficial pelo radical $O^\bullet$ decorrente de modificações ocorridas na estrutura da dupla camada elétrica.

Os estudos da *RFO* conduzidos com os eletrodos do tipo DSA[®], preparados através da técnica de resfriamento lento, mostraram que mesmo para o caso destes eletrodos ativos que a introdução de um flúor-composto no eletrólito base (H_2SO_4 3,0mol dm⁻³) provoca um aumento na energia de ativação eletroquímica para o processo da *RDO*, proporcionando assim um aumento no valor da eficiência de corrente para o processo da *RFO*. Como era esperado, constatou-se também neste estudo que os eletrodos constituídos de $Ti/IrO_2+Ta_2O_5$ diminuem a sua performance para o processo da *RFO* a medida que o conteúdo de IrO_2 na mistura aumenta. De acordo com o mecanismo eletródico proposto neste estudo a baixa performance apresentada por estes eletrodos para o processo da *RFO* está associada com a existência de uma baixa concentração superficial dos centros ativos responsáveis pela formação do ozônio.

Nos estudos aplicados apresentados no capítulo IV foi apresentado o projeto de construção de um sistema eletroquímico gerador de ozônio denominado protótipo #1, o qual emprega como ânodo um eletrodo planar perfurado constituídos de $\beta-PbO_2$ o qual é mantido separado do cátodo de Pt através do uso de um eletrólito polimérico sólido (Nafion[®] 117). O uso do eletrólito polimérico sólido tem a finalidade de reduzir a queda-ôhmica localizada entre os eletrodos, e impedir que ocorra uma mistura dos gases produzidos nos compartimentos catódico (H_2) e anódico (O_2/O_3). O estudo de caracterização eletroquímica do protótipo #1 baseou-se na determinação dos valores da eficiência de corrente para o processo da *RFO* em função da corrente total aplicada ao reator, j_T , da temperatura do eletrólito, T_E , e da natureza do eletrólito. Neste estudo constatou-se que o ânodo planar perfurado comporta-se de forma semelhante aos eletrodos planares de $\beta-PbO_2$ utilizados nos estudos fundamentais. A performance do protótipo #1 para o processo da *RFO* foi avaliada com base na velocidade da *RFO* e no parâmetro denominado de *ganho de massa-potência elétrica total*, o qual representa a velocidade da *RFO* normalizada pela potência total dissipada pelo reator. Uma comparação dos dados obtidos neste estudo com dados da literatura relacionados ao uso de eletrodos tridimensionais, revelou que o uso de eletrodos planares resulta numa menor performance para o processo da *RFO*. No entanto, foi constatado que a performance do protótipo #1 para a *RFO* pode ser melhorada de forma satisfatória (obtenção de ganhos expressivos no parâmetro *ganho de massa-potência elétrica total*) através da manipulação da natureza do eletrólito de suporte.

Os resultados obtidos no capítulo IV apontam para um grande número de possibilidades que possam resultar no aprimoramento do protótipo #1 através da otimização das condições de preparo do eletrodo e da investigação de diferentes eletrólitos base, contendo diferentes aditivos (P.e. NaF, HBF₄) em diferentes concentrações.

Face a estas considerações tem-se que o aprimoramento de um novo sistema eletroquímico gerador de ozônio baseado no protótipo #1 pode resultar na obtenção de um eficiente sistema eletroquímico gerador de ozônio que pode ser construído a uma baixo custo, e que opere a uma baixa demanda de energia elétrica. Isto pode contribuir para que cada vez mais a tecnologia eletroquímica possa ser empregada na geração de ozônio com o intuito de aplicar o ozônio eletrogerado em processos oxidativos de interesse (P.e. degradação de pesticidas, corantes, e no tratamento de água para consumo humano).