

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

"PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS
DE Ti-Pt/PbO₂ DOPADOS E SEU USO NO
TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES
SIMULADOS"

LEONARDO SANTOS ANDRADE*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do ti-
tulo de DOUTOR EM QUÍMICA
(área de concentração: FÍSICO-
QUÍMICA).

Orientador: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

* Bolsista CNPq

SÃO CARLOS – SP
2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A553pc

Andrade, Leonardo Santos.

Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados / Leonardo Santos Andrade. -- São Carlos : UFSCar, 2006.

112 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Eletroquímica. 2. Anodos de PbO₂. 3. Célula filtro-prensa. 4. Eletrooxidação de corantes. 5. Eletrooxidação de fenol. 6. Dopagem anódica. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

Agradeço a Deus

***Ao meu pai José Pedro e aos meus irmãos
Christiano e Vinícius,
pelo grande apoio, companheirismo
e amizade durante todas as
etapas de minha vida***

AGRADECIMENTOS

Neste trabalho, todas as colaborações foram de fundamental importância para sua conclusão. No entanto, gostaria de expressar minha gratidão a algumas pessoas de forma particular:

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, pela segurança, profissionalismo, orientação, ensinamentos e incentivo em todas as etapas desse trabalho e principalmente pela ótima convivência e amizade;

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi e à Prof^a. Dra. Sonia Regina Biaggio, pela oportunidade de desfrutar dos ensinamentos, tanto em nível acadêmico como profissional, e também pela amizade;

A los Profs. Drs. Vicente Montiel, Jesús Iniesta y Vicente García-García, de la Universidad de Alicante – España, por las importantes discusiones científicas en mi estancia de doctorado por allí y, principalmente por la amistad. No podría dejar de agradecer también a todos del Laboratorio de Electroquímica Aplicada (L.E.Q.A) y especialmente a la técnica de laboratorio y amiga Dolores y el amigo Juanma por toda la ayuda y a los grandes amigos del “sótano” Dolo, Paquito, Eduardo, Tere y Angel.

Ao Prof. Dr. Joaquim Nóbrega pelas importantes discussões acerca da técnica de absorção atômica e pela possibilidade de uso do aparelho.

Ao amigo Guto (Dr. Luiz Augusto Ruotolo) pela ajuda na montagem do sistema experimental para eletrooxidação do corante e, principalmente, pela amizade.

Aos amigos do LaPE (atuais ou não): Adilson, Adriana, Alexandre, Carla, Deolinda, Edison, Elivelton, Fábio, Guto, Kallyni, Karina, Kikuti, Lais, Lúcio, Luli, Michele, Nilson, Rogério, Rosângela e Sheila, pela amizade e convívio durante todo o tempo em que estive por aqui;

A Emanuele Teixeira que, mais uma vez, com todo o amor e carinho da sua convivência conseguiu fazer este período ser muito mais belo e proveitoso.

A toda minha família (pai, irmãos - e agora cunhada e sobrinho!) por participarem sempre de forma tão intensa na minha vida.

Ao CNPq e à CAPES pelas bolsas e auxílios concedidos.

RESUMO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti-Pt/PbO₂ DOPADOS E SEU USO NO TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES SIMULADOS – Eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ foram obtidos pela eletrodeposição de filmes de PbO₂ a 65 °C e com distintos teores de dopante(s) (Fe, Co, F, Fe e F, Co e F) na matriz dos óxidos, os quais eram controlados segundo condições pré-estabelecidas e otimizadas (densidades de corrente assim como concentração dos íons dopantes presentes nos banhos de eletrodeposição). Curvas de Tafel em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ mostraram que quanto maior era o teor de dopantes nos filmes, maior era também a atividade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), sendo que, de um modo geral, seu mecanismo não era modificado. A crescente atividade eletrocatalítica foi considerada como resultante do aumento de defeitos de oxigênio na rede cristalina dos óxidos, promovido pela ação dos dopantes e também por efeitos morfológicos. A caracterização estrutural dos filmes, feita por difratometria de raios X, mostrou que a estrutura dos filmes era sempre a mesma, ou seja, β-PbO₂. O desempenho eletroquímico de eletrodos de Ti-Pt/β-PbO₂ não dopado e dopados com Fe, Co e F (juntos ou separadamente) na oxidação de efluentes simulados contendo o corante azul reativo 19 (AR 19) ou fenol, em reatores do tipo filtro-prensa, foi investigado e então comparado com o de um eletrodo de diamante dopado com boro (Nb/DDB). Para a eletrooxidação do corante ([AR 19]₀ = 25 mg L⁻¹, Q = 2,4 L h⁻¹, i = 50 mA cm⁻², V = 0,1 L, θ = 25 °C e A = 5 cm²), os resultados mostraram que: a) os desempenhos dos eletrodos para a remoção da cor do corante foram bastante semelhantes entre si, chegando-se a 100% de remoção, sendo que em alguns casos remoção de 90% foi obtida aplicando-se somente ~0,3 A h L⁻¹ (8 min); b) a redução da carga orgânica do efluente, monitorada por meio do teor de carbono orgânico total (COT), foi maior para o eletrodo de Ti-Pt/β-PbO₂-Fe,F 1 mM (obtido a partir de um banho de eletrodeposição contendo Fe³⁺ 1 mM), que apresentou redução de COT de 95% após 2 h de eletrólise, enquanto que para um eletrodo não dopado e para um eletrodo de Nb/DDB as reduções foram de 84% e 82%, respectivamente. No caso da eletrooxidação de fenol em escala semi-piloto ([fenol]₀ = 1000 ppm, Q ~ 120 L h⁻¹, i = 100 mA cm⁻², V = 1 L, θ = 40 °C e A = 63 cm²), os eletrodos de Ti-Pt/β-PbO₂-Co,F 1 mM e Ti-Pt/β-PbO₂ foram os mais eficientes, atingindo, aproximadamente, 75% e 63% de redução da DQO (demanda química de oxigênio) e 51% e 43% de redução do COT, respectivamente.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF DOPED Ti-Pt/ β -PbO₂ ELECTRODES AND THEIR USE IN THE ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF SIMULATED WASTEWATERS – Ti-Pt/PbO₂ electrodes were obtained by electrodeposition of PbO₂ films at 65 °C and with different dopant(s) (Fe, Co, F, Fe and F, Co and F) contents in the oxide matrix, which were controlled under pre-established and optimized conditions (current densities as well as concentrations of the dopant ions in the electrodeposition baths). Tafel curves in 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ showed that the higher the dopant content in the films, the higher was the electrocatalytic activity towards the oxygen evolution reaction (OER), whose mechanism, in a general way, was not changed. The increased electrocatalytic activity was considered as resulting from oxygen defects in the crystalline structure of the oxides, due to dopants action and also morphologic effects. The structural characterization of the films by X-ray diffractometry showed that the structure of the films was always the same, *i.e.* β -PbO₂. The electrochemical performance of pure Ti-Pt/ β -PbO₂ electrodes, or doped with Fe, Co and F (together or separately), in the oxidation of simulated wastewaters containing the reactive blue 19 dye (RB 19) or phenol, using filter-press reactors, was carried out and then compared with that of a boron-doped diamond electrode (Nb/BDD). For the electrooxidation of the dye ([RB 19]_o = 25 ppm, Q = 2.4 L h⁻¹, *i* = 50 mA cm⁻², V = 0.1 L, θ = 25 °C and A = 5 cm²), the results showed that: a) the performances of the electrodes in the dye decolorization were quite similar, achieving 100% decolorization, but in some cases 90% decolorization was achieved by applying only ~0.3 A h L⁻¹ (8 min); b) the reduction of the wastewater organic load, monitored by its total organic carbon content (TOC), was greater for the 1 mM Ti-Pt/ β -PbO₂-Fe,F electrode (obtained from an electrodeposition bath containing 1 mM Fe³⁺), which presented a COT reduction of 95% after 2 h of electrolysis, while for the pure β -PbO₂ and Nb/BDD electrodes the reductions were 84% and 82%, respectively. In the case of phenol electrooxidation in the semi-pilot scale ([phenol]_o = 1000 ppm, Q ~ 120 L h⁻¹, *i* = 100 mA cm⁻², V = 1 L, θ = 40 °C and A = 63 cm²), the 1mM Ti-Pt/ β -PbO₂-Co,F and Ti-Pt/ β -PbO₂ electrodes were the most efficient ones, attaining COD (chemical oxygen demand) reductions of approximately 75% and 63% and COT reductions of approximately 51% and 43%, respectively.

LISTA DE ABREVIATURAS

- ADE - Anodos dimensionalmente estáveis
- CE - Contra-eletrodo e consumo energético
- CLAE - Cromatografia líquida de alta eficiência
- COT - Carbono orgânico total
- DBB – Diamante dopado com boro
- DQO - Demanda química de oxigênio
- DRX - Difractometria de raios X
- EC - Energia consumida
- ECI - Eficiência instantânea de corrente
- ECS - Eletrodo de calomelano saturado
- EDS - *Energy x-ray dispersed spectroscopy* (Espectroscopia de energia dispersa de raios X)
- EDR - Eletrodo de disco rotatório
- ER - Eletrodo de referência
- ET - Eletrodo de trabalho
- JPCDS - *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (Comissão Unificada de Padrões de Difração de Pós)
- LSS - Lauril sulfato de sódio
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- RDO - Reação de desprendimento de oxigênio
- AR 19 - Azul reativo 19

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Condições empregadas nos experimento 1.	26
TABELA 2.2 - Condições empregadas nos experimento 2 ($i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$).	26
TABELA 2.3 - Condições experimentais empregadas nos testes de vida útil.	36
TABELA 3.1 - Eficiência faradaica em função das densidades de corrente aplicadas para a produção de eletrodos não dopados e dopados com Fe e com Fe e F. Condições descritas na FIGURA 3.1.	42
TABELA 3.2 – Parâmetros de rede a e c para o PbO_2 e para o PbO_2 dopado com Fe e com Fe e F, calculados a partir dos correspondentes difratogramas de raios X (FIGURA 3.13).	54
TABELA 3.3 - Eficiência faradaica em função das densidades de corrente aplicadas para a produção de eletrodos não dopados e dopados com Co e com Co e F. Condições descritas na FIGURA 3.17.	60
TABELA 3.4 – Parâmetros de rede a e c para o PbO_2 e para o PbO_2 dopado com Co e com Co e F, calculados a partir dos correspondentes difratogramas de raios X (FIGURA 3.23).	68
TABELA 3.5 – Valores percentuais remanescentes da DQO e do COT no anólito, concentrações restantes da DQO no católito, eficiência instantânea de corrente (ECI) e energia consumida (EC) por kilograma de DQO, ao final da eletrólise ($16,7 \text{ A h L}^{-1}$). Condições: idem FIGURA 3.32.	83
TABELA 3.6 – Resultados finais obtidos das eletrooxidações de fenol usando o sistema em escala semi-piloto referentes aos eletrodos escolhidos para este teste.	97

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Estrutura do corante AR 19.	5
FIGURA 1.2 - Representação do modelo proposto por FENG <i>et al.</i> (1994) para a produção de ozônio sobre PbO ₂ dopado com Fe.	20
FIGURA 2.1 - Micrografia de MEV do substrato de Ti-Pt, com aumentos de (a) 1500 e (b) 10 000 vezes.	24
FIGURA 2.2 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada na obtenção de eletrodos dopados e não dopados. ER = ECS, CE = Ti (área geométrica ~10 cm ²), ET = Ti-Pt.	25
FIGURA 2.3 – Fotografia de um eletrodo de Ti-Pt/PbO ₂ tipo malha estendida (9 cm x 13 cm) produzido usando um campo de ultrassônico (30 kHz, 150 W).	27
FIGURA 2.4 – Fotografia das peças e do reator utilizado na oxidação eletroquímica do corante Azul Reativo 19.	29
FIGURA 2.5 - Representação esquemática do sistema utilizado na eletrooxidação do corante AR 19.	29
FIGURA 2.6 – Fotografia das peças e do reator em escala de laboratório utilizado na oxidação eletroquímica de fenol.	30
FIGURA 2.7 - Representação esquemática do sistema em escala de laboratório utilizado na eletrooxidação de fenol. (1) Reservatório do anólito, (2) reservatório do católito, (3) reator eletroquímico, (4) fonte de alimentação, (5) bombas magnéticas, (6) rotâmetro e (7) bypass.	32

FIGURA 2.8 – Representação esquemática do reator eletroquímico em escala semi-piloto utilizado: (a) terminações, (b) juntas de silicone, (c) compartimento catódico, (d) contra-eletrodo de Ti, (e) membrana de Nafion 117, (f) eletrodo de trabalho (malha estendida) e (g) compartimento anódico.

.....33

FIGURA 2.9 – Fotografia do sistema experimental em escala semi-piloto usado na eletrooxidação de fenol.

.....34

FIGURA 2.10 - Curvas analíticas de calibração para (a) *p*-benzoquinona, hidroquinona e fenol e (b) ácido fumárico; (c) cromatograma obtido de uma mistura dos compostos padrões de uma solução aquosa contendo ácido fumárico, hidroquinona, benzoquinona e fenol (nesta ordem de aparição dos picos).

.....35

FIGURA 3.1 - Teor de Fe presente nos filmes de PbO₂ (30 - 50 mg cm⁻²) produzidos em função da densidade de corrente. Condições: eletrólito = Pb(NO₃)₂ 100 mM, Fe(NO₃)₃ 10 mM e lauril sulfato de sódio (LSS) 0,5 g L⁻¹, ou Fe(NO₃)₃ 10 mM e NaF 30 mM e lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹, em HNO₃ 100 mM; $\theta = 65$ °C; substrato = Ti-Pt (10 cm²).

.....38

FIGURA 3.2 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

.....39

FIGURA 3.3 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂ produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

.....40

FIGURA 3.4 - Voltamogramas cíclicos (50 mV s⁻¹) relativos à produção de eletrodos na presença e na ausência de NaF. Eletrólito: Pb(NO₃)₂ 100 mM, Fe(NO₃)₃ 10 mM e LSS 0,5 g L⁻¹, ou Fe(NO₃)₃ 10 mM e NaF 30 mM e LSS 0,5 g L⁻¹, em HNO₃ 100 mM; $\theta = 65$ °C; substrato = Ti-Pt (2 cm²).

.....43

FIGURA 3.5 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F produzidos nas seguintes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

.....45

FIGURA 3.6 - Micrografias de MEV dos filmes de (a) Ti-Pt/PbO₂ e (b) Ti-Pt/PbO₂-F produzidos a 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

.....46

FIGURA 3.7 - Teor de Fe presente nos filmes de PbO₂ produzidos na ausência de LSS em função da densidade de corrente. Condições: eletrólito = Pb(NO₃)₂ 100 mM e Fe(NO₃)₃ 10 mM ou Pb(NO₃)₂ 100 mM, Fe(NO₃)₃ 10 mM e NaF 30 mM, em HNO₃ 100 mM; $\theta = 65^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (10 cm²).

.....47

FIGURA 3.8 - Fotografia dos eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F produzidos (sem a utilização do aditivo LSS) em diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² (d) 20 mA cm⁻² e (e) 20 mA cm⁻² com LSS.

.....48

FIGURA 3.9 - Voltamogramas cíclicos (50 mV s⁻¹) relativos à produção de eletrodos na presença e na ausência de LSS. a) Pb(NO₃)₂ 100 mM, Fe(NO₃)₃ 10 mM e b) Pb(NO₃)₂ 100 mM, Fe(NO₃)₃ 10 mM e NaF 30 mM, em HNO₃ 100 mM. $\theta = 65^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (2 cm²).

.....49

FIGURA 3.10 - Teor de Fe presente nos filmes de PbO₂ produzidos em função da concentração de Fe³⁺ em solução. Condições: eletrólitos = Pb(NO₃)₂ 100 mM, Fe(NO₃)₃ x mM e LSS 0,5 g L⁻¹, na ausência e na presença de NaF 30 mM, em HNO₃ 100 mM; $\theta = 65^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (10 cm²); $i = 20\text{ mA cm}^{-2}$.

.....50

FIGURA 3.11 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F obtidos a 20 mA cm⁻² a partir de diferentes concentrações de Fe³⁺ no eletrólito, na presença de NaF 30 mM: (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. Aumento de 3000 vezes.

.....51

FIGURA 3.12 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F obtidos a 20 mA cm⁻² a partir de diferentes concentrações de Fe³⁺ no eletrólito: (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. Aumento de 3000 vezes.

52

FIGURA 3.13 – Difrátogramas de raios X obtidos para os eletrodos de: (a) Ti-Pt/PbO₂, (b) Ti-Pt/PbO₂-Fe 100 mM e (c) Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 100 mM, produzidos a 20 mA cm⁻².

53

FIGURA 3.14 – Curvas de Tafel obtidas para eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe produzidos ($i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$) a partir de distintas concentrações de Fe³⁺ em solução. H₂SO₄ 0,5 M e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $A = 5 \text{ cm}^2$.

55

FIGURA 3.15 – Curvas de Tafel obtidas após correção por queda ôhmica para eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe produzidos. Condições da FIGURA 3.14.

56

FIGURA 3.16 – Curvas de Tafel obtidas após correção da queda ôhmica para eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F produzidos. Condições da FIGURA 3.14, exceto pela presença de NaF na solução.

58

FIGURA 3.17 - Teor de Co nos filmes de PbO₂ produzidos na presença e na ausência de NaF em função da densidade de corrente. Condições: eletrólito = Pb(NO₃)₂ 100 mM, Co(NO₃)₂ 10 mM e lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹ ou Co(NO₃)₂ 10 mM e NaF 30 mM e lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹, em HNO₃ 100 mM; $\theta = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (10 cm²).

59

FIGURA 3.18 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Co produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

61

FIGURA 3.19 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Co,F produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

62

FIGURA 3.20 - Teor de Co nos filmes de PbO_2 produzidos em função da concentração de Co^{2+} em solução. Condições: eletrólitos: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ x mM e LSS 0,5 g L^{-1} , na ausência e na presença de NaF 30 mM, em HNO_3 100 mM; $\theta = 65$ °C; substrato = Ti-Pt (10 cm^2); $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

63

FIGURA 3.21 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/ PbO_2 -Co obtidos a 20 mA cm^{-2} a partir de diferentes concentrações de Co^{2+} : (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. Aumento de 3000 vezes.

64

FIGURA 3.22 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/ PbO_2 -Co,F obtidos a 20 mA cm^{-2} a partir de diferentes concentrações de Co^{2+} : (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. $[\text{NaF}] = 30 \text{ mM}$. Aumento de 3000 vezes.

65

FIGURA 3.23 – Difrátogramas de raios X obtidos para os eletrodos de: (a) Ti-Pt/ PbO_2 , (b) Ti-Pt/ PbO_2 -Co 100 mM e (c) Ti-Pt/ PbO_2 -Co,F 100 mM, produzidos a 20 mA cm^{-2} .

66

FIGURA 3.24 – Curvas de Tafel obtidas após correção da queda ôhmica para eletrodos de: (a) Ti-Pt/ PbO_2 -Co e (b) Ti-Pt/ PbO_2 -Co,F. Condições da FIGURA 3.14.

68

FIGURA 3.25 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 (25 ppm, 50 mA cm^{-2} , $2,4 \text{ L h}^{-1}$, 25 °C) sobre eletrodos de Ti-Pt/ PbO_2 não dopado e dopados com Fe.

70

FIGURA 3.26 – Espectros no UV-vis antes e depois da eletrooxidação do corante AR 19 (20 min) na concentração de 25 ppm, usando o eletrodo Ti-Pt/ PbO_2 .

71

FIGURA 3.27 – Fotografia de amostras após 30 min da adição do corante AR 19 em diferentes eletrólitos suporte previamente submetidos às seguintes condições: (a) branco; (b) NaNO_3 0,5 M, 50 mA cm^{-2} , 1h; (c) Na_2SO_4 0,5 M, 50 mA cm^{-2} , 1h; (d) Na_2SO_4 0,5 M, borbulhamento de O_2 , 1 h.

72

FIGURA 3.28 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopados com Fe e F. Condições: idem FIGURA. 3.25.

.....74

FIGURA 3.29 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopado com F. Condições: idem FIGURA 3.25.

.....75

FIGURA 3.30 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopados com Co. Condições: idem FIG. 3.25.

.....78

FIGURA 3.31 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopados com Co e F. Condições: idem FIGURA 3.25.

.....80

FIGURA 3.32 – Redução da DQO normalizada e do COT em função da carga consumida por unidade de volume de solução durante a eletrooxidação de fenol (500 ppm; DQO teórica de 1143 ppm) a 100 mA cm⁻², em H₂SO₄ 0,5 M, a 40 °C e a uma vazão de ~50 L h⁻¹.

.....81

FIGURA 3.33 – Fotografia dos eletrodos de (a) Ti-Pt/PbO₂ e (b) Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1mM.

.....87

FIGURA 3.34 Variação da fração do COT, da fração da DQO e das concentrações ([R]) de fenol, *p*-benzoquinona e hidroquinona durante a oxidação eletroquímica de fenol (1000 ppm): (1) fenol, (2) *p*-benzoquinona, (3) hidroquinona, (4) DQO, (5) COT. Eletrodo de Ti-Pt/PbO₂, *i* = 100 mA cm⁻², *V* = 1 L, *θ* = 40 °C e vazão de ~120 L h⁻¹.

.....88

FIGURA 3.35 - Mecanismo da degradação eletroquímica de fenol.	90
.....	
FIGURA 3.36 - Logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizada de fenol em função da carga para o processo de oxidação eletroquímica de fenol sobre Ti-Pt/PbO ₂ . Dados da FIGURA 3.34.	91
.....	
FIGURA 3.37 - Variação da fração do COT, da fração da DQO e das concentrações ([R]) de fenol, <i>p</i> -benzoquinona e hidroquinona na oxidação eletroquímica de fenol (1000 ppm): (1) fenol, (2) <i>p</i> -benzoquinona, (3) hidroquinona, (4) DQO, (5) COT. Eletrodo de Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 1 mM, Condições: idem FIGURA 3.34.	92
.....	
FIGURA 3.38 - Logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizada de fenol em função da carga para o processo de oxidação eletroquímica de fenol sobre Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 1 mM. Dados da FIGURA 3.37.	95
.....	
FIGURA 3.39 - Variação da fração do COT, da fração da DQO e das concentrações ([R]) de fenol, <i>p</i> -benzoquinona e hidroquinona na oxidação eletroquímica de fenol (1000 ppm): (1) fenol, (2) <i>p</i> -benzoquinona, (3) hidroquinona, (4) DQO, (5) COT. (a) Eletrodo de Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 2 mM e (b) Eletrodo de Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 5 mM. Condições: idem FIGURA 3.34.	96
.....	
FIGURA 3.40 - Logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizada de fenol em função da carga para o processo de oxidação eletroquímica de fenol sobre Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 2 mM e 5 mM. Dados da FIGURA 3.39.	97
.....	
FIGURA 3.41 - Potencial de eletrodo e concentração de Pb em função da carga por unidade de volume de solução para: (a) Ti-Pt/PbO ₂ , (b) Ti-Pt/PbO ₂ -Fe,F 1mM e (c) Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 1mM. Condições: 0,5 M H ₂ SO ₄ , 100 mA cm ⁻² , 40 °C e 100 mL. Tempo total de cada teste: 50 h.	99
.....	

FIGURA 3.42 – Fotografia do eletrodo de (a) Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1 mM depois do teste de tempo de vida útil e (b) substrato de Ti-Pt deste eletrodo após dissolução do filme.

.....101

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 ASPECTOS GERAIS	1
1.2 CORANTES E FENOL: PROPRIEDADES E MÉTODOS DE TRATAMENTO	3
1.2.1 CORANTES	3
1.2.2 FENOL	9
1.3 ELETRODO DE PbO₂	16
1.4 DOPAGEM EM ELETRODOS DE PbO₂	17
1.5 OBJETIVO	22
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1 GRAU DE PUREZA DO MATERIAL UTILIZADO	23
2.2 PRODUÇÃO DOS ELETRODOS DOPADOS E NÃO DOPADOS	23
2.2.1 ELETRODOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO	23
2.2.2 ELETRODOS DO TIPO MALHA ESTENDIDA EM ESCALA SEMI-PILOTO	26
2.3 CURVAS DE TAFEL	27
2.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DOS FILMES DE PbO₂	27
2.5 APLICAÇÃO EM ELETRÓLISES	28
2.5.1 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE AR 19	28
2.5.2 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENOL	30
2.5.2.1 ELETRODOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO	30
2.5.2.2 ELETRODOS DO TIPO MALHA ESTENDIDA EM ESCALA SEMI-PILOTO	32
2.6 TESTES DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS	36
2.7 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	36
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DICUSSÃO	38
3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti-Pt/PbO₂-Fe E Ti-Pt/PbO₂-Fe,F	38

3.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti-Pt/PbO₂-Co E Ti-Pt/PbO₂-Co,F	59
3.3 ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE AR 19	69
3.4 ELETROOXIDAÇÃO DE FENOL	81
3.4.1 ELETRÓLISES EM ESCALA DE LABORATÓRIO	81
3.4.2 ELETRÓLISES EM ESCALA SEMI-PILOTO	87
3.5 TESTES DE VIDA ÚTIL	98
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES	102
CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 ASPECTOS GERAIS

A cada vez mais presente consciência da necessidade de se evitar contaminações do meio ambiente tem reforçado o interesse na eliminação de compostos orgânicos tóxicos presentes em diversos tipos de efluentes industriais. A utilização de métodos convencionais, tais como o biológico e o químico ou a incineração, no tratamento de tais efluentes pode muitas vezes resolver esse problema de forma satisfatória. Entretanto, deve ser levado em conta que para o tratamento químico de efluentes existem alguns inconvenientes, como por exemplo, o transporte e a estocagem de reagentes químicos, além do risco no manuseio de produtos tóxicos. Por outro lado, os métodos biológicos são caracterizados como tratamentos bastante lentos e, em alguns casos, ineficientes, nos quais são requeridas grandes áreas físicas (lagoas de digestão biológica), além da não eliminação de odores. Além disso, variações de pH ou da concentração de poluentes podem inibir ou paralisar o metabolismo dos microrganismos envolvidos (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002). Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio também podem influenciar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido. Devido a esse conjunto de fatores, uma população de microrganismos pode não mais reconhecer certas substâncias e não degradá-las, ou transformá-las em produtos mais tóxicos. Apesar de esse ser ainda o método mais utilizado para a oxidação de compostos orgânicos tóxicos, deve ser ressaltado que resíduos que contêm compostos organoclorados e, principalmente, fenóis e corantes tendem a ser resistentes à degradação biológica (GARK & MODI, 1999). Finalmente, para o caso do tratamento por incineração, o processo pode originar a formação de produtos tóxicos que, por sua vez, podem ser arrastados pelos gases de combustão, ocasionando a poluição do ar.

Nesse sentido, técnicas eletroquímicas têm sido propostas para o tratamento de efluentes diversos. Nesses processos, compostos aromáticos podem ser convertidos em produtos biodegradáveis ou, eventualmente, em CO₂ e H₂O, então denominado de combustão eletroquímica (COMNINELLIS, 1994). Configuram-se como técnicas bastante versáteis, em que o único reagente envolvido é o elétron, que é um reagente limpo e, portanto, não são necessários reagentes extras. São

técnicas que permitem trabalhar à temperatura ambiente e pressão atmosférica, reduzindo, assim, a possibilidade de volatilização e descarga de resíduos não tratados. Além disso, permitem a dessalinização da água residual, podendo-se remover quantidades substanciais de cloretos. O aspecto mais crítico desse tipo de tratamento é o possível alto consumo de energia elétrica decorrente de uma baixa eficiência de corrente, devido, principalmente, a reações competitivas, em especial as relacionadas ao solvente. Por exemplo, no caso de eletrooxidações em meio aquoso, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) ocorre simultaneamente com a reação de oxidação de interesse, diminuindo a eficiência de corrente. Por outro lado, um ponto muito importante que deve ser levado em conta é que o custo energético decorrente do tratamento eletroquímico oxidativo de efluentes é dependente da DQO e não do volume a tratar. Por esse motivo, é desejável a utilização de materiais de eletrodo que apresentem alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio visando obter um melhor rendimento faradaico da reação. Satisfazem esse critério os anodos de **SnO₂** (KÖTZ *et al.*, 1991; STUCKI *et al.*, 1991; COMNINELLIS & PULGARIN, 1993; COMNINELLIS & NERINI, 1995; POLCARO *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2005), **PbO₂** (DE SUCRE & WATKINSON, 1981; SHARIFIAN & KIRK, 1986; KÖTZ *et al.*, 1991; STUCKI *et al.*, 1991; TAHAR & SAVALL, 1998 e 1999; POLCARO *et al.*, 1999; JONHSON *et al.*, 2000; INIESTA *et al.*, 2001 e 2001a; TREIMER *et al.*, 2001; WU & ZHOU, 2001; QUIROZ *et al.*, 2005; ABACI, *et al.* 2005) e, mais recentemente, eletrodos de **diamante dopados com boro** (FRYDA *et al.*, 1999; GHERARDINI *et al.*, 2001; INIESTA *et al.*, 2001; PLESKOV, 2002; MUNA *et al.*, 2004; CAÑIZARES *et al.*, 2005).

Comparado com o método biológico, o custo de operação do tratamento eletroquímico de efluentes pode ser maior. No entanto, conforme já mencionado anteriormente, algumas moléculas como, por exemplo, os fenóis e pesticidas resistem à ação biológica, podendo inclusive ser tóxicas para as próprias bactérias presentes na lagoa de digestão, e, portanto, não deveriam ser tratadas por esse método. Além disso, a presença de altas concentrações de matéria orgânica aparentemente não tóxica também pode ocasionar a morte desses organismos. Por esses motivos, pode-se considerar o tratamento eletroquímico como sendo uma solução aos problemas mencionados, empregando-o como um método de pré-tratamento de oxidação parcial desses compostos de tal forma que possam ser completamente digeridos pela flora bacteriana usada no tratamento biológico.

No tratamento eletroquímico de efluentes, a oxidação anódica pode ocorrer por troca direta de elétrons entre o composto orgânico e a superfície do eletrodo ou, também, por troca indireta, quando há a formação de uma espécie eletroativa oxidante intermediária no anodo (COMNINELLIS & PULGARIN, 1991 e 1993; COMNINELLIS, 1994 e 1994a; SAVAL, 1995). Quando a eletrólise é conduzida de tal forma que a RDO ocorre de forma simultânea, a oxidação indireta parece ser o principal processo de transferência de átomos de oxigênio para o composto a ser oxidado (SAVAL, 1995).

De um modo geral (COMNINELLIS, 1994), a oxidação anódica de compostos orgânicos em eletrodos de óxidos metálicos (MO_x) ocorre, inicialmente, com a formação de radicais hidroxila, provenientes da descarga eletroquímica da água, que ficam adsorvidos fisicamente na superfície do eletrodo ($MO_x(\cdot OH)$). Estes radicais hidroxila podem interagir com vacâncias de oxigênio presentes no anodo oxidado com possível transição para a estrutura do óxido anódico (adsorção química), formando, assim, óxidos superiores (MO_{x+1}). Deve ser ressaltado que esse último processo não deveria ocorrer para materiais onde o metal envolvido apresenta-se em seu estado de oxidação máximo, como por exemplo, o PbO_2 . Na presença de compostos orgânicos oxidáveis, os oxigênios ativos adsorvidos fisicamente causam predominantemente a combustão completa desses compostos enquanto que os oxigênios ativos adsorvidos quimicamente participam na oxidação seletiva de compostos orgânicos.

1.2 CORANTES E FENOL: PROPRIEDADES E MÉTODOS DE TRATAMENTO

1.2.1 CORANTES

Corantes podem ser definidos como substâncias geralmente orgânicas que são usadas para colorir parcialmente fibras têxteis, couros, papéis etc. São classificados de acordo com a estrutura química do seu grupo cromóforo (antraquinona, azo etc.) ou de acordo com a forma pela qual é fixado à fibra (ligação iônica, de hidrogênio, covalente e interações do tipo van der Waals). Os principais grupos de corantes, classificados pelo modo que se fixam à fibra, são apresentados abaixo.

a) *Corantes ácidos*: são compostos onde o grupo cromóforo é um ânion (normalmente sulfonatos orgânicos do tipo RSO_2O^-). Estes substituintes tornam o corante solúvel em água e têm grande importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã e seda) e em poliamida sintética. Sua interação com a fibra envolve o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas na forma não protonada.

b) *Corantes básicos*: são aqueles onde o grupo cromóforo é um cátion (normalmente um sal de amina ou um grupo imino ionizado). São usados para colorir fibras acrílicas e também de lã e seda, embora tenham moderada aderência a esses materiais.

c) *Corantes diretos*: são corantes que possuem alta afinidade com algodão e outras fibras de celulose. São aplicados diretamente de um banho neutro contendo NaCl ou NaSO_4 . Suas interações com a fibra são do tipo van der Waals.

d) *Corantes dispersos*: constituem uma classe de corantes insolúveis em água, aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividida) sobre acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

e) *Corantes reativos*: são corantes que realizam uma ou mais ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tiol das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas, pois contêm grupos eletrofílicos (reativos), geralmente clorotriazina e/ou vinil sulfona. São muito solúveis em água e os grupos cromóforos geralmente são o antraquinona e o azo.

Os corantes são substâncias usadas em abundância pela indústria têxtil e, do ponto de vista ambiental, apresentam grande potencial de poluição, dados seus elevados consumos em processos de coloração e o uso de aditivos (ligantes, antiespumantes, espessantes, resinas etc.) durante as etapas de pré-coloração, além de problemas de armazenagem, o que vem chamando a atenção de pesquisadores e ambientalistas. Portanto, essa indústria é responsável pela geração de efluentes com elevados níveis de coloração, DQO e sólidos em suspensão.

Por outro lado, a proporção de fixação dos corantes reativos nos tecidos é variável, cerca de 60% a 90%, razão pela qual, quantidades substanciais

são descartadas nos efluentes aquosos (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002). No caso particular do corante Azul Reativo 19 (AR 19), a proporção de fixação (75-80%) é devida à competição entre o vinil sulfonato (forma reativa), formado a partir do aquecimento (30-70 °C) do corante em meio básico, e sua forma hidrolisada, o 2-hidroxi-etil-sulfonato, que não se fixa à fibra (PELEGRINI *et al.*, 1999). A molécula do corante AR 19 é muito resistente à degradação porque seu grupo cromóforo, o antraquinona, é altamente estabilizado por ressonância (FIGURA 1.1).

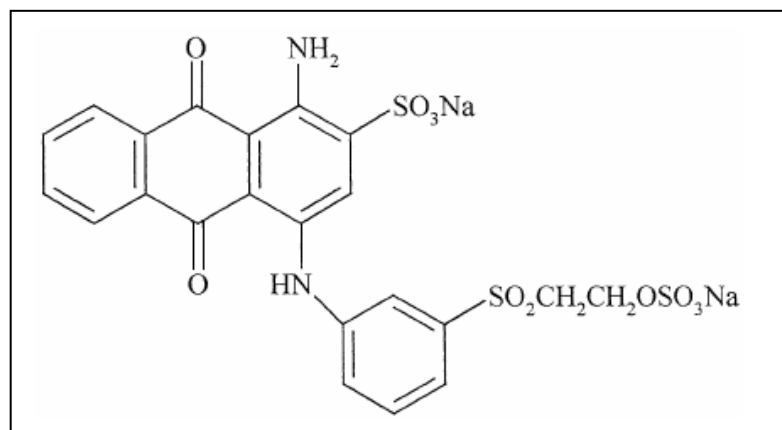


FIGURA 1.1 - Estrutura do corante AR 19.

O maior problema no tratamento de efluentes têxteis decorre da presença de corantes oriundos principalmente da etapa de coloração, onde aproximadamente 20% dos corantes têxteis costumam ser descartados (PETERS, 1975; ZANONI & CARNEIRO, 2001). A cor não tem sido regulamentada, principalmente devido à crença de que compostos que contêm grupos cromóforos não apresentam um apreciável impacto ambiental (HODGSON *et al.*, 1997; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002). No entanto, apesar de ser uma atividade indispensável, a indústria têxtil é considerada de alto impacto ao meio ambiente, principalmente devido à produção de grandes volumes de resíduos contendo altas cargas de compostos orgânicos. Tais resíduos apresentam-se fortemente coloridos, contendo vários tipos de corantes, ácidos orgânicos e inorgânicos, além de vários outros compostos orgânicos. Quando não corretamente tratados esses resíduos contaminam corpos de água, provocando poluição visual (concentrações de 1 ppm já podem ser notadas pelo olho humano) e alterações em ciclos biológicos afetando principalmente os processos de fotossíntese (PELEGRINI *et al.*, 1999).

Em geral, os processos de tratamento da indústria têxtil estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação e coagulação, seguidos de tratamento biológico, comumente sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. No entanto o problema relacionado à acumulação de lodo se faz crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento (EFLUENTES TÊXTEIS, 2004).

Além do processo de tratamento de corantes fundamentado na operação de sistemas físico-químico, conforme foi anteriormente mencionado, os processos biológicos utilizados com maior frequência estão representados pelos sistemas de lodos ativados. Este tipo de processo consiste na agitação dos efluentes na presença de microorganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica (KUNZ *et al.*, 2002). A empresa Santista Têxtil S/A - Unidade de Americana, contrariando grande parte das informações relatadas sobre tratamento biológico de corantes, demonstrou a possibilidade de microrganismos estarem agindo na remoção de cor (MANUAIS AMBIENTAIS CETESB). O uso da bactéria *Bacillus subtilis* foi adaptado em meio de cultura artificial com a finalidade de biodegradar corantes do tipo azo (que contêm grupos N = N) sob condições anaeróbicas. Constatou-se que, sob estas condições, estas bactérias, que não têm capacidade fermentativa, utilizam o nitrato ou nitrito comoceptor final de elétrons, possibilitando a oxidação biológica de corantes azo. No entanto, cabe ressaltar que o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo.

Outros métodos que vêm apresentando bons desempenhos em processos de descoloração e degradação de corantes são o fotoquímico, a ozonização, o fotoeletroquímico e, finalmente, o eletroquímico. Abaixo são resenhados alguns trabalhos encontrados na literatura relacionados a esses processos.

LIN & LIU (1994) encontraram alta eficiência na remoção da cor de vários corantes de um efluente de indústria têxtil usando ozônio como agente oxidante em um reator contínuo. Foi encontrado que em um tempo de 5 min houve uma completa descoloração.

SHU & HUANG (1995), estudando uma mistura composta por oito azo corantes, também observaram uma rápida degradação dos corantes usando ozônio como agente oxidante. As duplas ligações conjugadas dos corantes eram rompidas pela ação de ozônio, formando moléculas menores e, assim, descolorindo o efluente.

PERALTA-ZAMORA *et al.* (1999) estudaram a degradação do corante AR 19 usando métodos fotoquímico e ozonização. Usando o primeiro método encontraram que 90% da cor já havia sido eliminada em aproximadamente 10 min de reação e que, ao final de 2 h, praticamente toda a molécula tinha sido mineralizada. Já para o caso do tratamento por ozonização, 90% da cor havia sido eliminada em apenas 4 min, mas, por outro lado, a efetiva degradação do corante, monitorada pelo COT, não foi observada.

PELLEGRINI *et al.* (1999), investigando a eficiência do processo eletroquímico assistido fotocataliticamente na degradação do corante AR 19 em eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, obtiveram taxas de descolorações maiores que 95% e redução de carga orgânica (COT) de 52%, num período de 120 minutos.

HERRERA *et al.* (1999) estudaram a cinética das etapas rápidas de descoloração do AR-19 e do produto da hidrólise AR Vinil Sulfona (AR-VS) na presença de Fe^{+3} e H_2O_2 por fotólise a laser testando vários comprimentos de onda. Os testes realizados no comprimento de onda de 400 nm foram os que demonstraram os melhores resultados. Uma correlação direta entre o espectro de absorção do corante e a velocidade observada de descoloração foi encontrada, sendo função do comprimento de onda emitido pela lâmpada utilizada (Xe).

BERTAZZOLI & PELEGRINI (2002) estudaram a descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas por meio de um processo fotoeletroquímico. Nesse estudo observaram a redução da cor do AR 19 utilizando eletrodos revestidos com uma mistura de óxidos de rutênio e de titânio, a uma densidade de corrente $26,5 \text{ mA cm}^{-2}$ e com uma lâmpada de 400 W de potência. O processo foi monitorado pelas técnicas de espectroscopia no visível e carbono orgânico total, tendo-se observado a redução da cor em 75% após 40 minutos de reação.

LIZAMA *et al.* (2002) investigaram o processo de descoloração de uma solução do corante AR 19 de concentração de 50 ppm usando o método de fotocatalise (suspensão aquosa contendo TiO_2 ou ZnO como catalisador). O

catalisador ZnO foi o mais eficiente, mostrando 90% de redução da cor em um tempo de 15 min contra 30 min para o TiO₂. Após 1 h de irradiação, o COT foi reduzido em 46% e 60% para os catalisadores TiO₂ e ZnO, respectivamente. Acredita-se que os diferentes desempenhos encontrados são explicados pelo fato do uso do ZnO levar a um aumento na velocidade de formação de radicais hidroxila e de peróxido de hidrogênio.

KURBUS *et al.* (2002) realizaram um estudo do efeito de diversas variáveis na descoloração do AR 19-VS e do Vermelho Reativo 120 utilizando sistemas do tipo H₂O₂/UV. As variáveis estudadas foram: intensidade da irradiação UV, quantidade de H₂O₂ adicionada, tempo de descoloração e concentração dos compostos presentes no banho (NaCl, NaOH e uréia). Maiores intensidades de radiação UV resultaram em maior degradação do corante; por outro lado, o aumento do tempo de descoloração além de causar o aumento da degradação do corante também levou a um aumento da formação de intermediários que não são detectados no visível.

SANTOS *et al.* (2003) relataram um estudo da oxidação do corante Vermelho Brilhante Reativo 120 por meio da fotocatalise na presença de óxido semiconductor (TiO₂) ou de sistema metal-óxido semiconductor (Ag/TiO₂). Neste trabalho, catalisadores à base de prata foram sintetizados por impregnação e calcinados a 200 °C e 400 °C. Dos resultados obtidos concluiu-se que a carga metálica da prata nos catalisadores não calcinados não exerceu influência na degradação do corante. Dentre os catalisadores estudados, os de Ag/TiO₂ não calcinados apresentaram os melhores resultados na degradação do corante (97% em média).

CHEN *et al.* (2003 e 2005), estudando a oxidação eletroquímica de vários tipos de corantes sobre um eletrodo de diamante dopado com boro (DDB), encontraram resultados excelentes. Por exemplo, para um dos corantes estudados por esses autores, o Azul Reativo 19, foi encontrado que cerca de 90% da DQO foi eliminada após a passagem de 2,9 A h L⁻¹, para uma concentração inicial do corante de 1000 ppm.

AWAD & GALWA (2005) investigaram a degradação de efluentes simulados contendo os corantes Azul Ácido ou Marrom Básico sobre eletrodo de Pb/PbO₂ em diferentes eletrólitos; o eletrodo foi preparado por anodização. Os melhores resultados foram conseguidos na presença de NaCl (2 g/L) e foram atribuídos à oxidação indireta dos corantes pela eletrogeração de íons hipoclorito.

CAMESELLE *et al.* (2005) estudaram a influência de vários eletrólitos (NaCl, KBr, e KI) na eletrooxidação de solução (suspensão) do corante Índigo (200 ppm) usando um eletrodo de grafite e um sistema de único compartimento. Foi encontrado que o eletrólito de NaCl apresentou o melhor resultado, chegando a descolorir 98% do corante em um tempo de 30 min. Tais resultados foram atribuídos à formação de fortes agentes oxidantes neste eletrólito, que, por sua vez, estariam estimulando a degradação do corante.

CATANHO *et al.* (2006) investigaram a eficiência de degradação eletroquímica e fotoquímica do corante Vermelho 198 (30 ppm) sobre eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$. Encontraram que, para altas densidades de corrente, a velocidade do processo de remoção do/a COT/cor foi maior do que aos dos processos fotoquímico e eletroquímico. Ao final de 180 min e a uma densidade de corrente de 89 mA cm^{-2} , a cor foi eliminada em 60%, 90% e 100% para os processos fotoquímico, eletroquímico e fotoeletroquímico, respectivamente.

CÍSNEROS *et al.* (2002) investigaram o processo de descoloração e degradação de solução do azo corante Preto Hispamin (40 ppm) usando o processo oxidativo avançado UV/ H_2O_2 . O corante foi completamente descolorido após 35 min de tratamento e 82% do COT foi consumido após 60 min.

A ozonização, conforme relatado acima, leva, em geral, a uma rápida e efetiva descoloração dos corantes. No entanto, alguns inconvenientes são relatados nos estudos de degradação com ozônio devido ao aumento da toxicidade de alguns intermediários de reação (LANGLAIS *et al.*, 1992; KUNZ *et al.*, 2002), exigindo que um acompanhamento do processo seja feito com o tempo por meio de testes de toxicidade.

1.2.2 FENOL

Fenol pode ser definido como sendo um composto orgânico que contém um grupo hidroxila (-OH) ligado diretamente a um átomo de carbono em um anel benzênico. É um produto altamente tóxico que afeta o sistema nervoso central, podendo causar inclusive a morte dependendo da sua concentração e do grau de exposição de um indivíduo. É também um dos principais resíduos de indústrias de plástico, papel, tintas, vernizes, petrolíferas e inclusive de indústrias têxteis por fazer

parte da molécula base de muitos tipos de corantes e tensoativos. Assim, antes do descarte de tais resíduos líquidos, faz-se necessária a remoção desses compostos, dadas as suas toxicidades; por exemplo, concentrações de fenol em água acima de cerca de 2 mg L^{-1} são consideradas tóxicas para os peixes e, tendo-se por base uma exposição de 4 dias, concentrações entre 10 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} são letais para a maioria da biota aquática (TAKEN & LEWIS, 1993). Por outro lado, a presença de fenol em águas residuais faz que a demanda química de oxigênio (DQO) seja alta. No Brasil, segundo a resolução CONAMA nº 357, de 17 de março 2005, os teores máximos permitidos de fenóis totais vão de $0,003 \text{ mg L}^{-1}$ em águas doces classe 1 (destinada ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado e, por exemplo, à irrigação de hortaliças que sejam consumidas cruas) e classe 2 (destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional e, por exemplo, à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas), até $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, em águas classe 4 (destinadas à navegação e lançamentos de efluentes). Por outro lado, essa mesma resolução estabelece que, em efluentes de qualquer fonte poluidora lançada direta ou indiretamente nos corpos de água, o teor máximo admissível de fenóis é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. No estado de São Paulo, segundo a CETESB - Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (Artigos 18 e 19 da Lei Estadual 997, de 31/05/76, aprovada pelo decreto 8468, de 08/09/76), este último teor é o mesmo, sendo admissível um teor máximo de 5 mg L^{-1} quando o lançamento é feito em sistema de esgoto, desde que provido de tratamento com capacidade e de tipo adequados.

Em função disso, assim como no caso de efluentes que contêm corantes conforme discutido em seção anterior, métodos de tratamento têm sido propostos para eliminar ou minimizar o impacto gerado por tais efluentes fenólicos podendo-se citar, por exemplo, a incineração, oxidação química, oxidação fotoquímica e fotoeletroquímica, a ozonação e métodos eletroquímicos. Há também os métodos biológicos, mas, devido à toxicidade dos compostos fenólicos, a implementação destes métodos no tratamento desses efluentes não é recomendada, já que as bactérias apresentam dificuldade para digerir compostos desse tipo. Por outro lado, a incineração de resíduos orgânicos pode originar a formação de produtos tóxicos que por sua vez são arrastados pelos gases de combustão, podendo, dessa maneira, contaminar a atmosfera. Além disso, a presença de agentes corrosivos poderia inclusive ocasionar problemas na

estabilidade dos materiais do incinerador. Já para o caso do tratamento químico de efluentes, o transporte e estocagem de reagentes químicos, além do risco no manuseio de produtos tóxicos, podem representar algumas inconveniências. A seguir, são resenhados alguns trabalhos que relataram a oxidação de fenol por métodos outros que o eletroquímico.

HUANG & SHU (1995), estudaram três processos de oxidação de fenol ~50 ppm: ozonação, radiação UV combinada com H₂O₂ e ozonação combinada com UV. Encontraram para o primeiro processo que, em um tempo de aproximadamente 50 min, praticamente todo o fenol havia sido oxidado. Neste processo também detectaram a formação de hidroquinona e catecol. No segundo processo, neste mesmo tempo, 90% do fenol tinha sido oxidado e ao final da reação foram encontrados hidroquinona e catecol na concentração de cerca de 10 ppm. Finalmente, para o último processo, foi verificado que a utilização de UV combinada com ozônio não levou a mudanças significativas quando comparada ao caso sem UV.

CHEN & ZHAU *et al.* (1999), estudando a oxidação fotoquímica de fenol presente em resíduos industriais, encontraram que a DQO pôde ser reduzida em 70% em um tempo de até 4 h. O método utilizado baseava-se na combinação de UV e fotocatalisadores heterogêneos e também combinando-se UV, H₂O₂ e reagentes de Fenton.

WU *et al.* (2000) investigaram a oxidação de uma solução aquosa de fenol, nas concentrações de 3 mM, 5 mM, 7 mM e 10 mM, pelo processo de ozonação (18,28 mg min⁻¹) a pH 8. Encontraram que quanto mais concentrada era a solução, maior era a dificuldade de oxidação do fenol. Em um tempo de ozonação de 30 min, as porcentagens de fenol oxidado foram de aproximadamente 60%, 50%, 30% e 15% nas concentrações iniciais de fenol de 3 mM, 5 mM, 7 mM e 10 mM, respectivamente. No entanto, nenhum estudo referente aos intermediários reacionais e tampouco da redução da carga orgânica foi realizado.

TREIMER *et al.* (2001) investigaram o desempenho de eletrodos de PbO₂ dopados com ferro e sobre substrato de platina na oxidação fotoeletroquímica de fenol 0,5 mM (470 ppm), a 40 °C e 220 mA cm⁻². Foi encontrado que, sob a incidência de luz, a atividade catalítica dos eletrodos de Pt-PbO₂-Fe para a produção de CO₂ foi significativamente aumentada quando comparada à dos eletrodos não dopados. No entanto, não foram relatados maiores detalhes sobre a cinética de degradação de fenol.

PELEGRINI *et al.* (2001) estudaram a degradação de poluentes orgânicos pelo método fotoeletroquímico sobre eletrodos do tipo DSA. Foi observada uma redução na concentração de fenol e no COT de 85% e 70%, respectivamente, após 90 min de reação, usando uma lâmpada de mercúrio de 125 W de potência e 20 mA cm⁻² de densidade de corrente.

CANTON *et al.* (2003) estudaram a degradação de uma solução aquosa de fenol 100 ppm usando ozônio, Fe³⁺ e radiação ultravioleta. Encontraram que a mineralização do fenol era mais eficiente com o uso combinado de O₃ + UV + Fe³⁺ do que com ozônio somente. Os resultados indicaram que, em um tempo de 1 h, praticamente toda a carga orgânica havia sido eliminada para o sistema combinado, enquanto que para o sistema onde utilizava-se apenas ozônio somente 40% do COT havia sido eliminado neste tempo.

A oxidação eletroquímica de fenol tem sido objeto de diversos estudos, tanto em nível mais fundamental como em nível de reatores eletroquímicos sendo que há alguns anos, o preparo de eletrodos que podem ser usados para a oxidação de compostos orgânicos foi iniciado em nosso grupo de pesquisa (LAURINDO, 1999; FONTANETTI, 1999; ANDRADE, 1999; LAURINDO *et al.*, 2000; ANDRADE *et al.*, 2004). Deve ser ressaltado que, no estudo de eletrodos visando a eletrooxidação de compostos orgânicos, o fenol tem sido utilizado como poluente modelo (COMNINELLIS, 1994). Dado que, dependendo das condições experimentais, a oxidação de fenol pode levar à formação de um filme polimérico sobre o eletrodo, alguns desses trabalhos foram dedicados à caracterização desses filmes e do seu processo de formação (BABAI & GOTSFELD, 1980; GATTRELL & KIRK, 1992, 1993 e 1993a). Diversos tipos de eletrodo já foram investigados na oxidação de fenóis: **platina** (BABAI & GOTSFELD, 1980; DE SUCRE & WATKINSON, 1981; KÖTZ *et al.*, 1991; STUCKI *et al.*, 1991; COMNINELLIS & PULGARIN, 1991, 1993; GATTRELL & KIRK, 1992, 1993a; KAWAGOE & JOHNSON, 1994; FERREIRA, 1996; SCHUMANN & GRÜNDLER, 1998; LI *et al.*, 2005), **PbO₂** (DE SUCRE & WATKINSON, 1981; SHARIFIAN & KIRK, 1986; KÖTZ *et al.*, 1991; STUCKI *et al.*, 1991; FERREIRA, 1996 e 2001; TAHAR & SAVALL, 1998 e 1999; POLCARO *et al.*, 1999; JONHSON *et al.*, 2000; IDBELKAS & TAKKY, 2001; INIESTA *et al.*, 2001 e 2001a; TREIMER *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2001; ABACIE *et al.*, 2005; AWAD *et al.*, 2005; QUIROZ *et al.*, 2005), **grafite** (KANNAN *et al.*, 1995; AWAD & ABUZAIID, 1997; POLCARO & PALMAS, 1997; AWAD & ABUZAIID, 1999), **carbono vítreo** (GATTRELL & KIRK, 1990; HARRINGTON & PLETCHER, 1999), **carvão ativo e aço** (CANIZARES *et al.*, 1999), **Ti/SnO₂** (KÖTZ *et*

al., 1991; STUCKI *et al.*, 1991; COMNINELLIS & PULGARIN, 1993; COMNINELLIS & NERINI, 1995; FONTANETTI, 1999; POLCARO *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2005), **platina pré-oxidada** (GATTRELL & KIRK, 1993a), **Ti/IrO₂** (COMNINELLIS & NERINI, 1995), **anodos dimensionalmente estáveis - ADE[®]** (MATTOS-COSTA *et al.*, 1998; AZZAN *et al.*, 1999; PELEGRINI *et al.*, 2001 e 2002; ALVES *et al.*, 2004; RAJKUMAR *et al.*, 2005), **Pt/(Ti,Ru,Sn,Sb)O_x** (JOHNSON *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2005) e **DBB** (INIESTA *et al.*, 2001; CANIZARES *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2005).

Alguns desses autores acompanharam a oxidação anódica do fenol determinando os produtos de oxidação e sua evolução com o tempo, tendo ficado claro que a natureza desses produtos e suas concentrações dependem fortemente do material de eletrodo utilizado. Além disso, diversas outras variáveis podem influenciar a eletrooxidação de fenol: composição e pH da solução eletrolítica, concentração de fenol, densidade de corrente utilizada e temperatura. A seguir são resenhados alguns dos trabalhos referentes à oxidação anódica do fenol.

DE SUCRE & WATKINSON (1981) investigaram a oxidação de fenol sobre eletrodos de PbO₂ e encontraram que a remoção dos produtos de oxidação monitorados pela redução no teor de carbono orgânico total (COT) foi maior em meio alcalino.

SHARIFIAN & KIRK (1986) estudaram a oxidação de fenol utilizando um reator com pastilhas de PbO₂. Maiores conversões a CO₂ foram conseguidas utilizando maiores concentrações de ácido, altas temperaturas e baixas concentrações de fenol.

KAWAGOE & JOHNSON (1994) constataram que o uso de eletrodos de PbO₂ (eletrodo de disco rotatório - EDR) dopado com bismuto, sobre substrato de ouro, na oxidação de fenol inibe a formação do filme polimérico (associado à alta concentração de radicais fenóxi) sobre o filme de óxido. Especularam também sobre a possibilidade da reativação dos eletrodos (remoção de camada polimérica) aplicando potenciais tais que a RDO fosse bastante pronunciada. As bolhas de oxigênio formadas entre os filmes poliméricos e o eletrodo atuariam como removedoras mecânicas dos filmes.

SCHUMANN & GRÜNDLER (1998), utilizando um eletrodo de β-PbO₂ eletrolítico, estudaram a degradação eletroquímica de fenol (DQO de 12,36 mg L⁻¹), monitorada por meio do desprendimento de CO₂ da reação, tendo obtido bons

resultados. Em um tempo de 3 horas, uma solução de fenol de pH 2,5 foi totalmente mineralizada, aplicando-se uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} .

TAHAR & SAVALL (1998 e 1999a) investigaram a influência do substrato utilizado (Ta, Ti e Pb) na eletrooxidação de fenol sobre filmes de PbO_2 . Os autores mostraram que houve uma dependência entre a natureza do substrato e a redução do teor de COT. Esses estudos mostraram que a eficiência na degradação de fenol seguiu a ordem: $\text{Ta} > \text{Ti}(\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5) > \text{Ti}$.

TAHAR & SAVALL (1999b) descreveram o desenvolvimento de processos eletroquímicos para a degradação eletroquímica de uma solução de fenol de pH 2, utilizando eletrodos de PbO_2 dopados com bismuto e também com eletrodos não dopados. Os principais produtos identificados foram *p*-benzoquinona, ácido maleico e dióxido de carbono. Entre os eletrodos testados neste trabalho, o de PbO_2 não dopado foi o mais eficiente na degradação de fenol; a carga necessária para eliminação total da *p*-benzoquinona foi cerca de três vezes menor do que a para aquele dopado com bismuto.

Outros autores relataram a oxidação anódica de compostos orgânicos que são intermediários da reação de oxidação do fenol. BOCK & MACDOUGALL (1999 e 2000), por exemplo, estudaram a oxidação anódica da *p*-benzoquinona e do ácido maleico, utilizando eletrodos de Pt, PtO_2 , IrO_2 e PbO_2 . Encontraram que um aumento na densidade de corrente não alterou significativamente a velocidade de oxidação da *p*-benzoquinona, o que levou a uma redução na eficiência de corrente para este processo. No caso da oxidação de ácido maleico, somente eletrodos de IrO_2 e PbO_2 foram utilizados e os resultados mostraram que os eletrodos de PbO_2 foram mais eficientes devido à geração de ozônio durante a eletrólise.

INIESTA *et al.* (2001) estudaram a oxidação eletroquímica de fenol em meio ácido utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e obtiveram bons resultados. Aplicando uma densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} , cerca de 90% do COT puderam ser removidos após o consumo de uma carga de aproximadamente 15 A h L^{-1} . Os principais intermediários reacionais identificados foram *p*-benzoquinona, hidroquinona e catecol.

IDBELKAS & TAKKY (2001) estudaram comparativamente a eficiência de eletrodos de Pb/PbO_2 eletrolíticos e de Pt na decomposição eletroquímica de fenol 10 mM em meio ácido, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados obtidos mostraram que os anodos de Pb/PbO_2 apresentaram uma boa estabilidade química e eletroquímica, além de

apresentarem alto sobrepotencial para a RDO. Além disso, a completa oxidação de fenol foi observada para o anodo de PbO_2 ($E = 2,5 \text{ V} \times \text{ENH}$ e 7 h), enquanto que para o de Pt a oxidação foi apenas parcial ($E = 1,5 \text{ V} \times \text{ENH}$ e 7 h).

INIESTA *et al.* (2001a), investigando a eficiência de eletrodos de Ti/PbO_2 e Ti-Pt-Bi/PbO_2 na eletrooxidação (100 mA cm^{-2}) de uma solução de fenol de concentração 2500 ppm, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, em meio alcalino encontraram que a concentração de fenol após 2 h de eletrólise (24 A h L^{-1}) era de 2,0 ppm e 6,0 ppm para os eletrodos de Ti/PbO_2 e Ti-Pt-Bi/PbO_2 , respectivamente. A fração convertida da demanda química de oxigênio (DQO) foi similar para ambos os eletrodos.

PELLEGRINO *et al.* (2002) realizaram um estudo visando explorar a viabilidade da aplicação de dois eletrodos comerciais tipo DSA[®] no tratamento eletroquímico de efluentes aquosos utilizando um reator em fluxo. A partir de uma solução de 100 ppm de fenol, a 100 mA cm^{-2} e após 5 h de eletrólise foram encontrados 0,4 ppm de fenol, 1 ppm de hidroquinona e 7 ppm de benzoquinona. O COT foi reduzido em aproximadamente 35%.

ABACIE *et al.* (2005) realizaram estudos de degradação de soluções ácidas de fenol sobre eletrodos de PbO_2 de estruturas do tipo alfa e beta sobre discos de platina. Foi encontrado que eletrodos do tipo $\beta\text{-PbO}_2$ apresentaram melhores desempenhos quando comparados aos do tipo alfa em função da maior cristalinidade encontrada para o primeiro.

RAJKUMAR *et al.* (2005) investigaram a oxidação eletroquímica de fenol 300 ppm usando um anodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ na presença de eletrólitos suporte contendo cloreto e sulfato. Foi encontrado que após uma carga de 20 A h L^{-1} cerca de 80% da DQO puderam ser eliminados usando um eletrólito contendo cloreto contra somente 25% para aquele contendo sulfato, para a mesma carga. A diferença encontrada foi atribuída ao fato de se poder gerar fortes oxidantes em eletrólitos que contêm cloretos. Já eletrólitos que contêm sulfatos são considerados inertes e somente sob condições especiais são capazes de gerar oxidantes fortes, como por exemplo, persulfatos.

CANIZARES *et al.* (2005) investigaram a oxidação eletroquímica de fenol 10 mM, a 30 mA cm^{-2} , sobre um eletrodo de diamante dopado com boro e também obtiveram bons resultados. Após a passagem de uma carga de $\sim 25 \text{ A h L}^{-1}$, todo o fenol tinha sido oxidado e mineralizado.

CHEN *et al.* (2005) compararam o desempenho de eletrodos de DDB e de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ na oxidação eletroquímica (10 mA cm^{-2}) de fenol 500 ppm. Foi encontrado que após uma carga de 5 A h L^{-1} praticamente toda a DQO havia sido eliminada para o eletrodo de DDB, enquanto que para o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ a carga necessária foi de 10 A h L^{-1} . Os diferentes sobrepotenciais referentes à reação de desprendimento de oxigênio (RDO) foram considerados os principais responsáveis pelos comportamentos observados.

LI *et al.* (2005) investigaram a degradação eletroquímica (20 mA cm^{-2}) de fenol 490 ppm sob três eletrodos distintos: $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$, Ti/RuO_2 , e Pt. Foi encontrado que o fenol foi rapidamente mineralizado sobre o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ ($\sim 15 \text{ A h L}^{-1}$). Os demais eletrodos apresentaram desempenhos inferiores, atingindo mineralização parcial mesmo para cargas superiores a 50 A h L^{-1} . De um modo geral, os resultados podem ser justificados em função das diferentes atividades eletrocatalíticas para a RDO observadas para cada material de eletrodo.

1.3 ELETRODO DE PbO_2

Materiais de eletrodo com boa atividade química e estabilidade para altos valores de potencial podem ser bastante importantes, por exemplo, no caso da geração eletroquímica de oxidantes muito usados em indústrias químicas (tais como percloratos, peroxossulfatos e ozônio) e em estudos sobre a eliminação de poluentes recalcitrantes por métodos eletroquímicos.

Os eletrodos de dióxido de chumbo são bastante utilizados para esses fins uma vez que apresentam-se como materiais de baixo custo e são relativamente estáveis em elevados potenciais aplicados e em meios de diferentes pHs.

Eletrodos de dióxido de chumbo podem ter diferentes origens: aqueles obtidos por **anodização** (DE SUCRE & WATKINSON, 1981; QUIROZ *et al.*, 2005; AWAD *et al.*, 2005), por **eletrodeposição** (DE SUCRE & WATKINSON, 1981; FERREIRA, 1996 e 2001; IDBELKAS & TAKKY, 2001) e também pelo **método térmico-eletroquímico** (LAURINDO, 1999; LAURINDO *et al.*, 2000; ANDRADE, 2002). A eletrodeposição de PbO_2 foi feita sobre **titânio platinizado** (KÖTZ *et al.*, 1991; INIESTA *et al.*, 2001; ANDRADE, 2002), **grafite** (DE SUCRE & WATKINSON, 1981), **tântalo** (TAHAR & SAVALL, 1998), $\text{Ti}/(\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5)$ (TAHAR & SAVALL, 1999), **ouro** (CALDARA *et al.*, 1980; YEO & JOHNSON,

1987; LACOURSE *et al.*, 1989; FENG & JOHNSON, 1990; LAREW *et al.*, 1990; PAMPLIN & JOHNSON, 1996; TREMIER *et al.*, 2001) ou **platina** (DELMASTRO & MAJA, 1984; THIAGARAJAN & NAGALINGAM, 1990; VELICHENKO *et al.*, 1998; AMADELLI *et al.*, 1999; VELICHENKO *et al.*, 2000; AMADELLI & VELICHENKO, 2001). Visando possível utilização prática dos eletrodos, é preferível o uso de titânio como substrato; entretanto, nem sempre se conseguem eletrodos com bom desempenho (LAURINDO, 1999), o que pode levar ao uso do substrato de titânio platinizado (Ti/Pt), como feito, por exemplo, por KÖTZ *et al.* (1991) e ANDRADE (2002). A presença de um metal nobre entre o filme depositado e o metal válvula visa evitar a formação de uma camada de filme passivante, n -TiO₂, agindo como uma barreira à transferência de elétrons em processos de eletrólise.

Os filmes de PbO₂ podem existir em três tipos de formas polimórficas distintas; a forma ortorrômbica do tipo α , tetragonal do tipo β e cúbica do tipo γ , sendo esta última estável somente a altas pressões (HILL, 1982). Ambas as formas α -PbO₂ e β -PbO₂ são altamente condutoras e uma mistura entre as diferentes formas é utilizada como eletrodo positivo em baterias de chumbo-ácido. Entretanto, como já mencionado sobre os requisitos para o uso de anodos para o tratamento eletroquímico de efluentes, há de se considerar a atividade eletroquímica para a RDO relativa às diferentes formas alotrópicas do PbO₂. Segundo RUETSCHI *et al.* (1959), a forma alotrópica do tipo α -PbO₂ apresenta um sobrepotencial menor para a RDO em comparação à β -PbO₂ devido à menor adsorção de íons sulfato sobre os sítios ativos de sua superfície. Assim, a escolha de eletrodos do tipo β -PbO₂ é preferencial para esse fim. De acordo com YEO *et al.* (1989), a estrutura do tipo β -PbO₂ é obtida preferencialmente pela eletrodeposição de soluções ácidas contendo Pb²⁺ enquanto que a do tipo α -PbO₂ é obtida por meio do uso de soluções alcalinas.

1.4 DOPAGEM EM ELETRODOS DE PbO₂

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos de PbO₂, bem como sua estabilidade, pode ser significativamente melhorada pela incorporação de íons dopantes na sua rede cristalina, adicionados à solução de eletrodeposição. Entre eles, Bi³⁺ (YEO *et al.*, 1987 e 1989; LACOURSE *et al.*, 1989; NIELSEN *et al.*, 1990; LAREW *et al.*, 1990; FENG & JOHNSON, 1991; GORDON *et al.*, 1994; KAWAGOE &

JOHNSON, 1994; ZHANG & PARK, 1994; PAMPLIN & JOHNSON, 1996; TAHAR & SAVALL, 1999; FU & MARTENS, 2000; TREMIER *et al.*, 2001; INIESTA *et al.*, 2001;), Fe^{3+} (FENG & JOHNSON, 1990; FENG *et al.*, 1994; VELICHENKO *et al.*, 1998, 2000 e 2001; TREIMER *et al.*, 2001), Co^{2+} (VELICHENKO *et al.*, 2002) e F^- (AMADELLI *et al.*, 1999) destacam-se como bons dopantes para a reação de transferência de oxigênio, inclusive para a formação de ozônio. Altos níveis de dopagem poderiam levar, eventualmente, à formação de óxidos compósitos (MUSIANI *et al.*, 1999; BERTONCELLO *et al.*, 2000), enquanto que baixos níveis de dopagem visam, além de aumentar, manter a alta resistência à corrosão da matriz de PbO_2 e, ao mesmo tempo, aumentar sua atividade eletrocatalítica.

O efeito catalítico da incorporação de um dopante em uma matriz pode ser interpretado com base na geração de defeitos nos sítios superficiais, levando a um aumento na velocidade da descarga eletroquímica da água para a produção de radicais hidroxila, adsorvidos na superfície do eletrodo. Em outras palavras, o efeito é atribuído a uma redução no sobrepotencial para a descarga da água nos sítios do dopante.

Diversas publicações (VELICHENKO *et al.*, 1998, 2000 e 2002; AMADELLI *et al.*, 1999) relataram que eletrodos de PbO_2 dopados com ferro, ou ferro e flúor juntos, apresentam alta atividade na reação de transferência de oxigênio. Um dos aspectos mais importantes desses eletrodos é o alto desempenho para reações envolvendo a geração eletrolítica de ozônio. A adição de íons flúor como dopante resulta em um bloqueio da RDO, a qual é termodinamicamente mais favorável do que a reação de desprendimento de ozônio [$E^\circ(\text{O}_3) = 1,51 \text{ V} \times \text{ENH}$ e $E^\circ(\text{O}_2) = 1,23 \text{ V} \times \text{ENH}$] e, assim, configura-se como uma estratégia para o melhoramento da eficiência de produção de ozônio.

CALDARA *et al.* (1980) estudaram o efeito da adição de antimônio como dopante nas propriedades físicas de eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ e $\alpha\text{-PbO}_2$ sobre substrato de ouro. Encontraram que a morfologia dos filmes de $\alpha\text{-PbO}_2$ dopados com Sb foi modificada significativamente enquanto que para a forma alotrópica do tipo $\beta\text{-PbO}_2$ tal efeito era negligenciável.

DELMASTRO & MAJA (1984) relataram que grandes quantidades de Sb, Zn e Sn foram incorporadas em eletrodos de $\alpha\text{-PbO}_2$ enquanto que, para a forma $\beta\text{-PbO}_2$, grandes quantidades de As, Ge, Se e Te foram incorporadas. A dopagem de eletrodos de $\alpha\text{-PbO}_2$ resultou em um aumento na razão O/Pb e um decréscimo na

velocidade da RDO foi observado. Em eletrodos de β -PbO₂ houve apenas uma pequena mudança na estequiometria do óxido com a dopagem e no caso do uso de Ag, Co, Ge, Ni, Sb, Se e Zn como dopantes, um decréscimo na velocidade da RDO foi observado. Da mesma forma como relatado por CALDARA *et al.* (1980), no caso de eletrodos de β -PbO₂ não foram observadas mudanças com relação à morfologia desses filmes.

YEO & JOHNSON (1987) investigaram o efeito da adição de diferentes dopantes (Ti³⁺, In³⁺, Ga³⁺, As³⁺ e Bi³⁺) em eletrodos de PbO₂ sobre substrato de ouro (eletrodo de disco rotatório - EDR) na eletrooxidação de Mn²⁺ 1,0 mM aplicando um potencial de 1,6 V x ECS. Os melhores resultados obtidos foram utilizando As³⁺ e Bi³⁺ como dopante, uma vez que apresentaram melhor eficiência na reação de transferência de oxigênio.

YEO *et al.* (1989), por meio de estudos de difratometria de raios X, investigaram o efeito da incorporação de bismuto em filmes de β -PbO₂ (EDR) obtidos por eletrodeposição a partir de uma solução contendo Pb²⁺ em HClO₄. Concluíram que a estrutura rutilica foi mantida mesmo quando a quantidade de bismuto incorporada era de 40%. Não foi obtida evidência da formação de novas fases.

LACOURSE *et al.* (1989) encontraram que em eletrodos de β -PbO₂ (EDR) dopados com bismuto, sobre substrato de ouro, a oxidação de Mn²⁺ 0,25 mM em HClO₄ resultou em cerca de 90% de oxidação em 2,5 h de eletrólise, aplicando um potencial de 1,6 V x ECS. A velocidade da oxidação foi cerca de 25 vezes maior para o eletrodo dopado.

Neste sentido, LAREW *et al.* (1990), estudando o efeito da adição de bismuto em eletrodos de β -PbO₂ (EDR), encontraram que a adição do dopante resultou em uma redução no sobrepotencial da descarga eletroquímica da água para a produção de O₂, aumentando a velocidade de oxidação de Mn²⁺ para MnO₄⁻ e DMSO para DMSO₂.

FENG & JOHNSON (1990) investigaram a eficiência de anodos de β -PbO₂ (EDR) dopados com diferentes concentrações de Fe, sobre substrato de ouro, na reação de transferência de oxigênio. Utilizaram estes eletrodos na eletrooxidação de Mn²⁺ 1,0 mM em ácido perclórico 1,0 M aplicando um potencial de 1,7 V x ECS e concluíram que a atividade da reação de transferência de oxigênio pôde ser melhorada com a adição do dopante, uma vez que a oxidação ocorreu de forma mais

rápida. Os mesmos autores (1991) obtiveram também melhores resultados na eletro-oxidação de EDTA, utilizando, neste caso, um substrato de titânio. A adesão dos filmes sobre esse substrato foi mais favorecida quando comparada à sobre Pt e Au.

Mais tarde FENG *et al.* (1994), estudando a eficiência na reação de desprendimento de ozônio de eletrodos de PbO₂ (EDR), sobre titânio, dopados com Fe, concluíram que houve um aumento significativo na eficiência daquela reação, atribuindo ao dopante a responsabilidade pela geração de defeitos na rede do óxido, estimulando a formação de (\cdot OH). Segundo os autores, os radicais hidroxila adsorvidos em sítios de Pb⁺⁴, adjacentes aos sítios de Fe³⁺, são transferidos para moléculas de oxigênio adsorvidas [(O₂)_{ads}] nos sítios adjacentes de Fe³⁺, gerando, assim, a produção de O₃. A FIGURA 1.2 mostra uma representação do modelo proposto pelos autores.

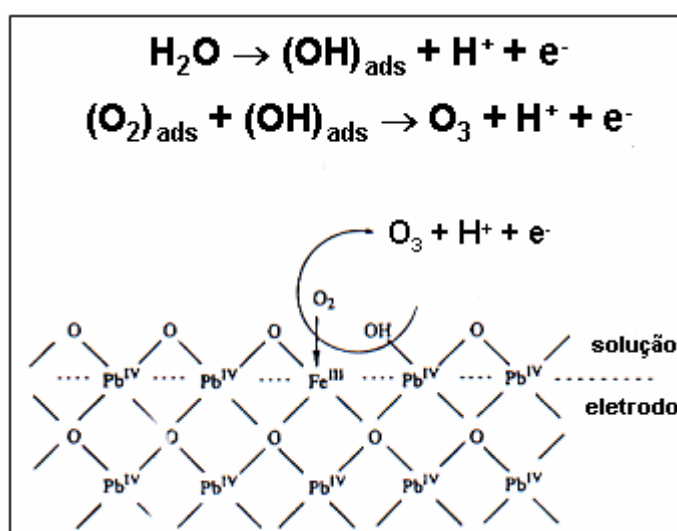


FIGURA 1.2 - Representação do modelo proposto por FENG *et al.* (1994) para a produção de ozônio sobre PbO₂ dopado com Fe.

PAMPLIN & JOHNSON (1996) investigaram o desempenho de eletrodos de β-PbO₂ (EDR) puro e dopado com bismuto na oxidação de Cr³⁺ a Cr⁺⁶ em H₂SO₄ 1,0 M. Foi constatado que os eletrodos dopados apresentaram atividade catalítica significativamente maior que a dos eletrodos não dopados.

VELICHENKO *et al.* (1998) estudaram a influência do uso de F⁻ e Fe³⁺ (juntos ou separados) como dopantes em eletrodos de PbO₂ (EDR), sobre substrato de Pt, na eficiência das reações de desprendimento de O₂ e O₃. A dopagem com ferro e flúor juntos favoreceu mais a formação de ozônio do que quando dopados

separadamente. Maiores quantidades de ferro puderam ser incorporadas ao filme na presença de flúor resultando em um aumento de sítios superficiais capazes de adsorver partículas de oxigênio segundo um mecanismo semelhante àquele mencionado anteriormente por FENG *et al.* (1994).

AMADELLI *et al.* (1999) examinaram o comportamento electrocatalítico de eletrodos de PbO_2 , sobre platina, dopados com flúor, em processos de desprendimento de oxigênio e ozônio. Comparando com eletrodos de PbO_2 puros, a dopagem com flúor resultou no aumento do sobrepotencial referente à RDO para uma dada corrente, favorecendo a formação de O_3 . Entretanto, para maiores níveis de dopagem, a eficiência de corrente de formação de ozônio é diminuída como consequência da formação de persulfatos.

VELICHENKO *et al.* (2000), com o objetivo de produzir eletrodos com melhor atividade catalítica e estabilidade em processos de altos potenciais, investigaram as condições para a produção de eletrodos de PbO_2 dopados com ferro e com ferro e flúor juntos, sobre substrato de Pt. Foi encontrado que a incorporação de ferro depende fortemente das condições experimentais empregadas. A incorporação de ferro foi cada vez menos favorecida em maiores correntes ou potenciais aplicados como consequência do potencial ser mais positivo que o potencial de carga zero no banho de eletrodeposição empregado (o potencial de carga zero é igual a 0,96 V). Estratégias para baixar a carga positiva de íons ferro em solução, tais como aumento de pH (hidrólise) e adição de íons flúor, foram empregadas e os resultados indicaram que então maiores quantidades de ferro foram incorporadas ao filme.

AMADELLI & VELICHENKO (2001), dopando eletrodos de PbO_2 com os cátions Fe^{3+} , Co^{3+} e Ni^{2+} e com o ânion F^- (simultaneamente), sobre substrato de Pt (EDR), encontraram boa atividade para a eletrogeração de ozônio, principalmente no caso dos filmes dopados com ferro e cobalto. À temperatura ambiente, a eficiência de corrente na eletrogeração de ozônio foi de 14%-16% e 15%-18% para os eletrodos de Fe-PbO_2 e Co-PbO_2 , respectivamente.

TREIMER *et al.* (2001) realizaram um estudo da resposta voltamétrica de tolueno e xileno utilizando eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ puros e dopados com Fe^{3+} e Bi^{5+} . As composições dos dopantes na rede do óxido foram de 1% e 33% para ferro e bismuto, respectivamente. Os resultados indicaram que os eletrodos dopados com ferro foram mais eficientes do que aqueles dopados com bismuto, como

conseqüência da maior adsorção de moléculas aromáticas nos sítios de Fe^{3+} . Vislumbra-se que essa adsorção ocorre via interações de elétrons π de compostos aromáticos com orbitais d semi-preenchidos de sítios de Fe^{3+} .

1.6 OBJETIVO

Sabendo-se que:

- a preocupação envolvendo questões relacionadas à preservação do meio ambiente vêm ganhando cada vez mais importância;
- corantes e compostos fenólicos têm recebido uma atenção especial, pelo fato de apresentarem alta toxicidade e de serem os principais resíduos de diversos tipos de indústrias (têxtil, refinarias de petróleo, plástico, tintas e vernizes, entre outras);
- os processos eletroquímicos têm se destacado como processos bastante eficientes no tratamento de efluentes orgânicos;
- a incorporação de átomos de certos metais à estrutura cristalina ou à superfície pode melhorar o desempenho desses eletrodos;
- e que não há menção na literatura de estudos sobre o desempenho de eletrodos de PbO_2 dopados com cobalto e flúor (juntos ou separadamente) ou da mesma forma com ferro (foi encontrado apenas um trabalho publicado) e flúor na oxidação eletroquímica de corantes e fenol,

nesse trabalho, têm-se como principal objetivo:

Produzir, caracterizar e avaliar o desempenho de anodos de $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ puro ou dopados (Fe, Co, F, Fe e F, Co e F) na oxidação eletroquímica do corante Azul Reativo 19 e de fenol em reatores do tipo filtro-prensa.

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 GRAU DE PUREZA DO MATERIAL UTILIZADO

Os substratos utilizados para a produção dos filmes de PbO_2 foram chapas de titânio (2,5 cm x 2,0 cm), de procedência Aldrich (99,7% de pureza), espessura de 0,25 mm, previamente jateadas com microesferas de vidro. Antes de sua utilização, elas foram desengraxadas em álcool isopropílico por 20 min e, então, decapadas em HCl concentrado em ebulição por 1 min (LIPP & PLETCHER, 1997).

Na produção dos filmes de PbO_2 foram utilizados os sais $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Acros, grau de pureza p.a.) e lauril sulfato de sódio (LSS) (Carlo Erba). Na produção dos eletrodos dopados com Fe e F, os sais utilizados foram $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e NaF (grau de pureza p.a.).

Os ácidos utilizados na produção dos eletrodos e na obtenção das curvas de Tafel foram HNO_3 e H_2SO_4 (Carlo Erba).

O corante AR 19 (Aldrich) e o fenol (Merck) utilizados nos testes eletroquímicos tinham grau de pureza p.a.

Para o preparo da solução utilizada na platinização do substrato titânio, utilizou-se H_2PtCl_6 (Aldrich) e HCl (Merck), de grau de pureza p.a.

O fenol (Merck) utilizado no preparo das soluções para análise em CLAE tinha grau de pureza p.a. Os demais reagentes utilizados para análise por CLAE (ácido fumárico, hidroquinona e benzoquinona) eram de procedência Acros, grau de pureza p.a. 99%.

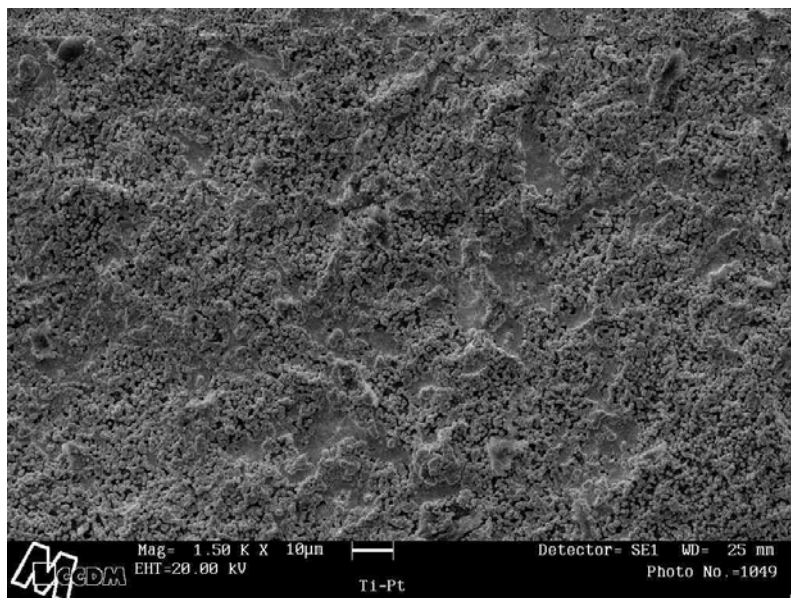
Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando água desionizada tipo Milli-Q[®].

2.2 PRODUÇÃO DE ELETRODOS DOPADOS E NÃO DOPADOS

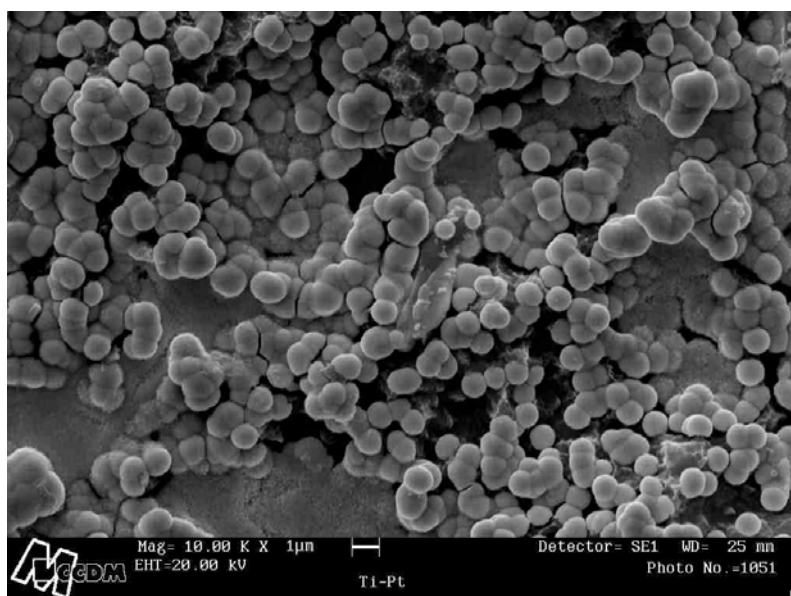
2.2.1 ELETRODOS PLANOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Sabendo-se da importância de se obter um substrato para os filmes de PbO_2 que, além de evitar a passivação do substrato de titânio, favorecesse a aderência dos filmes de PbO_2 à sua superfície, caracterizações superficiais do substrato de Ti-Pt utilizado neste trabalho foram devidamente realizadas [Andrade,

et al., 2004]. Os resultados mostraram que sua superfície era homogênea e bastante rugosa, o que, certamente, favorece a aderência dos filmes de PbO_2 obtidos por eletrodeposição (FIGURAS 2.1 a e 2.1b).



(a)



(b)

FIGURA 2.1 - Micrografia de MEV do substrato de Ti-Pt, com aumentos de (a) 1500 e (b) 10 000 vezes.

A primeira etapa do processo de produção dos eletrodos envolvia o jateamento e desengraxe das peças de titânio. A seguir, estas eram platinizadas por eletrodeposição, realizada em célula de único compartimento contendo H_2PtCl_6 20 g

L^{-1} + HCl 300 g L^{-1} , a 65 °C, aplicando 250 mA cm^{-2} , for 10 min, usando 2 folhas de Pt como contra eletrodo.

Assim, primeiramente, os eletrodos foram produzidos sobre um substrato de Ti-Pt (2,5 cm x 2,0 cm) fixando-se a concentração dos dopantes e variando-se a densidade de corrente: 5 mA cm^{-2} , 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} e 20 mA cm^{-2} (Experimento 1). As eletrólises foram realizadas por um tempo tal que, levando-se em conta as leis de Faraday, resultassem numa quantidade de material depositada de 50 mg cm^{-2} , considerando-se os processos como sendo 100% eficientes. Para a produção dos eletrodos dopados com Fe ou Co, usou-se uma célula eletroquímica convencional (FIGURA 2.2), contendo solução de $Pb(NO_3)_2$ 100 mM, $Fe(NO_3)_3$ ou $Co(NO_3)_2$ 10 mM e lauril sulfato de sódio 0,5 g L^{-1} , em HNO_3 0,1 M, a 65 °C, sob intensa agitação magnética. Os eletrodos dopados com Fe + F ou Co + F foram produzidos nas mesmas condições e com a adição de NaF 30 mM.

Outros experimentos foram realizados fixando-se a densidade de corrente em 20 mA cm^{-2} e variando-se a concentração dos dopantes: 1,0 mM, 10 mM e 100 mM (Experimento 2). Para uma melhor compreensão, as TABELAS 2.1 e 2.2 mostram a composição dos banhos utilizados e as condições empregadas nos experimentos 1 e 2.

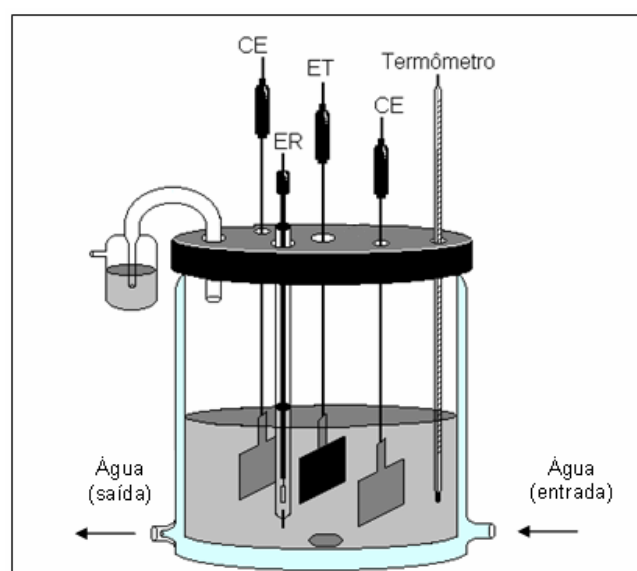


FIGURA 2.2 - Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada na obtenção de eletrodos dopados e não dopados. ER = ECS, CE = Ti (área geométrica ~ 10 cm^2), ET = Ti-Pt.

TABELA 2.1 - Condições empregadas no experimento 1.

Eletrodo	Composição do banho	$i / \text{mA cm}^{-2}$
<i>Ti-Pt/PbO₂</i>	$\left(\begin{array}{l} \text{HNO}_3 \text{ 100 mM +} \\ \text{Pb}^{2+} \text{ 100 mM +} \\ \text{LSS 0,5 g L}^{-1} \end{array} \right) = \mathbf{A}$	5
		10
		15
		20
<i>Ti-Pt/PbO₂-Fe</i>	A +	5
<i>ou</i>	$\text{Fe}^{3+} \text{ 10 mM ou}$	10
<i>Ti-Pt/PbO₂-Co</i>	$\text{Co}^{2+} \text{ 10 mM}$	15
		20
<i>Ti-Pt/PbO₂-Fe,F</i>	A + F⁻ 30 mM	5
<i>ou</i>	$\text{Fe}^{3+} \text{ 10 mM ou}$	10
<i>Ti-Pt/PbO₂-Co,F</i>	$\text{Co}^{2+} \text{ 10 mM}$	15
		20

TABELA 2.2 - Condições empregadas no experimento 2 ($i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$).

Eletrodo	Composição do banho
<i>Ti-Pt/PbO₂-Fe</i>	A +
<i>ou</i>	$\text{Fe}^{3+} \text{ ou } \text{Co}^{2+} \text{ 1 mM}$
<i>Ti-Pt/PbO₂-Co</i>	$\text{Fe}^{3+} \text{ ou } \text{Co}^{2+} \text{ 10 mM}$
	$\text{Fe}^{3+} \text{ ou } \text{Co}^{2+} \text{ 100 mM}$
<i>Ti-Pt/PbO₂-Fe,F</i>	A + F⁻ 30 mM
<i>ou</i>	$\text{Fe}^{3+} \text{ ou } \text{Co}^{2+} \text{ 1 mM}$
<i>Ti-Pt/PbO₂-Co,F</i>	$\text{Fe}^{3+} \text{ ou } \text{Co}^{2+} \text{ 10 mM}$
	$\text{Fe}^{3+} \text{ ou } \text{Co}^{2+} \text{ 100 mM}$

2.2.2 ELETRODOS DO TIPO MALHA ESTENDIDA EM ESCALA SEMI-PILOTO

Filmes de PbO₂ sobre substratos de Ti-Pt do tipo malha estendida também foram produzidos neste trabalho para investigar a eficiência dos eletrodos que apresentaram os melhores desempenhos na eletrooxidação de fenol no sistema em escala de laboratório. Tais eletrodos (9 cm x 13 cm) foram produzidos sob as mesmas condições experimentais descritas anteriormente (seção 2.2.1), mas com a

aplicação de ondas ultrassônicas com frequência de 30 kHz e 100 W de potência para suprimir a deficiência do transporte de matéria decorrente da agitação magnética para a produção de eletrodos de maior área. Assim, estes eletrodos foram produzidos em um banho ultrassônico e o volume de solução usado era de 5 L. A FIGURA 2.3 mostra uma fotografia de um eletrodo produzido nessas condições.

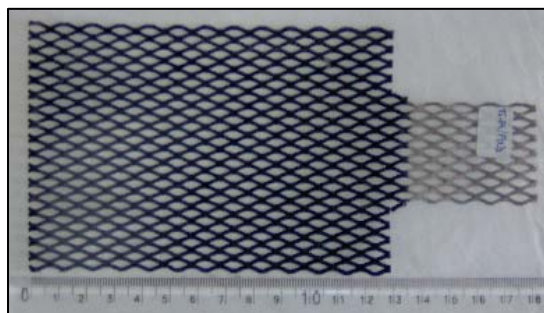


FIGURA 2.3 – Fotografia de um eletrodo de Ti-Pt/PbO₂ tipo malha estendida (9 cm x 13 cm) produzido usando um campo de ultrassônico (30 kHz, 150 W).

2.3 CURVAS DE TAFEL

Os eletrodos de PbO₂ foram caracterizados eletroquimicamente por meio da reação de desprendimento de oxigênio. Curvas de Tafel foram obtidas em solução de H₂SO₄ 0,5 M no modo galvanostático, ponto a ponto, e esperando-se pela estabilização do potencial por um tempo de 5 min. Antes do início das medidas, os eletrodos eram submetidos a um pré-tratamento anódico (50 mA cm⁻², 30 min) para a obtenção de resultados mais reprodutíveis [Ho *et al.*, 1994]

2.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DOS FILMES DE PbO₂

A determinação dos teores de Fe e Co presentes nos filmes produzidos foi feita por meio de análise por espectrometria de absorção atômica ($\lambda = 240,7$ nm). Para isso, os filmes foram dissolvidos em solução de HNO₃ 10%+ H₂O₂ 3% por um tempo de 5 min, à temperatura ambiente.

A caracterização física dos eletrodos foi feita através de técnicas usuais de caracterização de superfícies: microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX). Todas as caracterizações foram realizadas no

CCDM/UFSCar-UNESP - Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, localizado no campus da UFSCar.

As caracterizações físicas usando a técnica de difração de raios X foram realizadas para identificar as fases cristalinas presentes nos filmes de PbO₂, dopados e não dopados. A identificação das fases (estruturas cristalinas) foi feita usando algoritmos de comparação (Software Difrac Plus, da Bruker) tendo por base o banco de dados JPCDS, cuja atualização do ano de 2000 contém cerca de 124 000 estruturas registradas. A determinação dos parâmetros de rede da estrutura cristalina do PbO₂ foi realizada mediante a aplicação do método de Cohen adaptado para a estrutura cristalina tetragonal (parâmetros “a” e “c”), segundo um ajuste via mínimos quadrados não linear da expressão abaixo:

$$\sin^2 \theta = Q \sin^2(2\theta) + (\lambda/2)^2 [(h^2 + k^2)/a^2 + (l^2/c^2)]$$

onde θ é o ângulo de difração de Bragg das linhas registradas, h , k e l são os índices de Miller e λ o comprimento de onda da radiação utilizada (1,540562 Å). Q , a e c são os parâmetros a serem ajustados, sendo, Q está relacionado ao deslocamento da superfície das amostras em relação à posição de calibração do difratômetro e a e c são os respectivos parâmetros de rede da estrutura tetragonal. Neste trabalho, considerou-se $Q = 0$, pois todas as amostras foram ensaiadas com o difratômetro calibrado com a superfície da própria amostra, o que eliminou por completo possíveis deslocamentos das superfícies. A determinação das posições dos ângulos de Bragg foi determinada utilizando o software S20003 (RM / Desenvolvimento CCDM interno – 2003), que separa, intrinsecamente, as componentes $\kappa\alpha_1$ e $\kappa\alpha_2$, além de possíveis contribuições $\kappa\beta$.

2.5 APLICAÇÃO EM ELETRÓLISES

2.5.1 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE AR 19

No uso dos eletrodos em escala de laboratório (5 cm²) para a oxidação do corante AR 19, 100 mL de um efluente simulado contendo o corante na concentração 25 mg L⁻¹ (ppm) em sulfato de sódio 0,5 M (pH ajustado para 5) foram eletrooxidados (50 mA cm² e 25 °C) num reator do tipo filtro-prensa de um único

compartimento (fluxo de $2,4 \text{ L h}^{-1}$, correspondente a uma velocidade de escoamento dentro do reator de $0,67 \text{ cm s}^{-1}$), formado por 3 peças confeccionadas em acrílico, conforme mostrado na FIGURA 2.4.

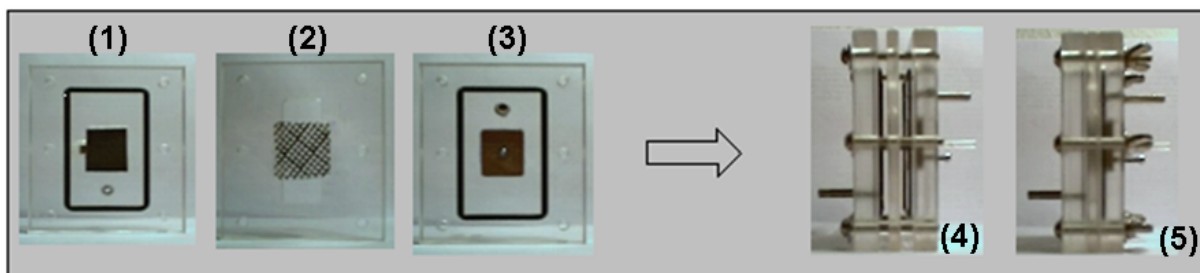


FIGURA 2.4 – Fotografia das peças e do reator utilizado na oxidação eletroquímica do corante Azul Reativo 19.

Nesta figura, a primeira peça (1) é onde está embutido o eletrodo de trabalho; a segunda (2), onde está embutido o promotor de turbulência (tela de poliestireno), serve como o canal de escoamento do eletrólito e, finalmente, a terceira (3) é onde estão embutidos o contra-eletrodo de níquel e um capilar de Luggin que serve para registrar o potencial contra um eletrodo de referência. Estas 3 placas eram então justapostas (4) e prensadas (5) com o auxílio de porcas e parafusos. A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo era de aproximadamente 0,5 cm.

A cor e o teor de carbono orgânico total (COT) das soluções foram monitorados ao longo das eletrólises. O monitoramento da cor foi feito através da técnica de espectrofotometria no visível ($\lambda = 600 \text{ nm}$), utilizando uma cuba de fluxo para análise “on line”, com leituras a cada 5 s. Uma representação esquemática da montagem experimental do sistema utilizado é mostrada na FIGURA 2.5.

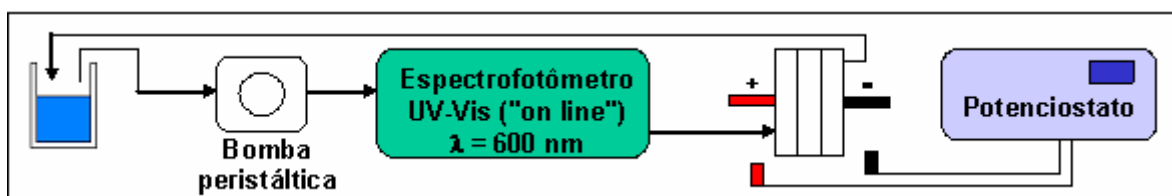


FIGURA 2.5 - Representação esquemática do sistema utilizado na eletrooxidação do corante AR 19.

Neste sistema, primeiramente uma bomba peristáltica succionava o corante de dentro do reservatório termostatzado e o mandava para análise no

espectrofotômetro, seguindo para o reator, onde era eletrooxidado, retornando ao reservatório e permanecendo em fluxo até o final do experimento.

As análises de COT foram feitas em amostras coletadas no início das eletrólises e após 1 h e 2 h de eletrólise.

2.5.2 OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FENOL

2.5.2.1 ELETRODOS EM ESCALA DE LABORATÓRIO

No uso dos eletrodos produzidos em escala de laboratório (4 cm^2) para a oxidação de fenol, um volume de 180 mL de um efluente simulado contendo fenol na concentração 500 ppm em H_2SO_4 0,5 M foi eletrooxidado (100 mA cm^{-2}) sob um fluxo de $\sim 50 \text{ L h}^{-1}$ num reator do tipo filtro-prensa, confeccionado em acrílico, bastante semelhante ao do que foi usado na eletrooxidação do corante (FIGURA 2.4). Nesse reator, mostrado na FIGURA 2.6, os compartimentos anódico e catódico eram independentes. A primeira peça (1), com orifícios de entrada e de saída para o anólito, é onde está embutido o eletrodo de trabalho. Na segunda (2), duas folhas de silicone serviram para acomodar a membrana catiônica (Nafion 117), a qual era colocada entre essas duas folhas, separando, assim, os compartimentos anódico e catódico. Finalmente, a terceira (3), com orifícios de entrada e de saída para o católito, é onde está embutido o contra-eletródo de níquel. Estas 3 placas eram então justapostas prensadas (4), com auxílio de porcas e parafusos. A distância entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletródo era de aproximadamente 0,4 cm.

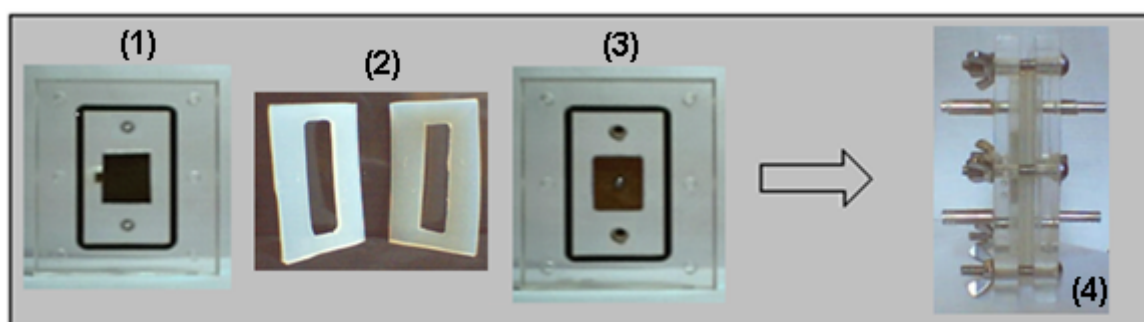


FIGURA 2.6 – Fotografia das peças e do reator em escala de laboratório utilizado na oxidação eletroquímica de fenol.

Esta separação entre os eletrodos foi adotada no sentido de minimizar interferência de possíveis reações catódicas. Como mencionado anteriormente, a separação dos compartimentos foi feita por meio de uma membrana catiônica Nafion 117 (Du Pont), já que apresenta boa estabilidade nas condições de eletrólise escolhidas. Em todos os experimentos, a temperatura da solução foi fixada em 40 °C, considerada um valor limite exigido em plantas de tratamento para verter às redes municipais, segundo a Resolução do CONAMA nº 357, Artigo 34, Parágrafo 4º, publicada no dia 17 de março de 2005. Nesses experimentos, a oxidação eletroquímica de fenol, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e não dopado, foi monitorada por meio de medidas da demanda química de oxigênio (DQO) e do teor de carbono orgânico total (COT).

Tanto a técnica de DQO como a de COT trazem informações relativas ao teor de matéria orgânica em solução. A primeira serve para estimar a quantidade de oxigênio necessária para transformar toda a matéria orgânica em CO₂ e H₂O. As amostras são aquecidas durante 2 h na presença de um agente oxidante forte (dicromato de potássio). Os compostos orgânicos que são oxidáveis reduzem o íon dicromato a Cr³⁺ que possui cor verde. O reagente utilizado para determinação da DQO contém também íons Ag⁺, que atuam como catalisador, sendo que íons Hg²⁺ são usados também para eliminar eventuais interferências de íons Cl⁻. A DQO (em mg L⁻¹) foi medida espectrofotometricamente a 620 nm. Já o COT mede a concentração em solução do carbono organicamente ligado. Neste método, o princípio básico é o da queima das amostras em pequenos fornos (600 °C), seguindo para um detector do tipo infravermelho onde são lidos os sinais referentes à banda de absorção de CO₂.

Uma representação esquemática do sistema utilizado na eletrólise é mostrada na FIGURA 2.7. Neste sistema, existem dois reservatórios termostatizados, (1) o anólito (efluente a ser tratado) e o (2) católito (solução contendo somente o eletrólito suporte), ambos de 200 mL de capacidade. Duas bombas de arraste magnético (5) conduzem os eletrólitos ao reator e somente a vazão do anólito era controlada com auxílio de um rotâmetro de PVC (6) de 0-100 L h⁻¹. O fluxo era mantido o mais elevado possível a fim de obter o máximo possível de transporte de matéria de todas as espécies à superfície do anodo do reator eletroquímico (3). Na saída de cada uma das bombas, colocava-se um bypass (7) que permitia um pequeno fluxo lateral e servia para eventuais medições de pH e temperatura, além

de aliviar parte da pressão da bomba. Finalmente, uma fonte de alimentação (4) fornecia a corrente para o sistema.

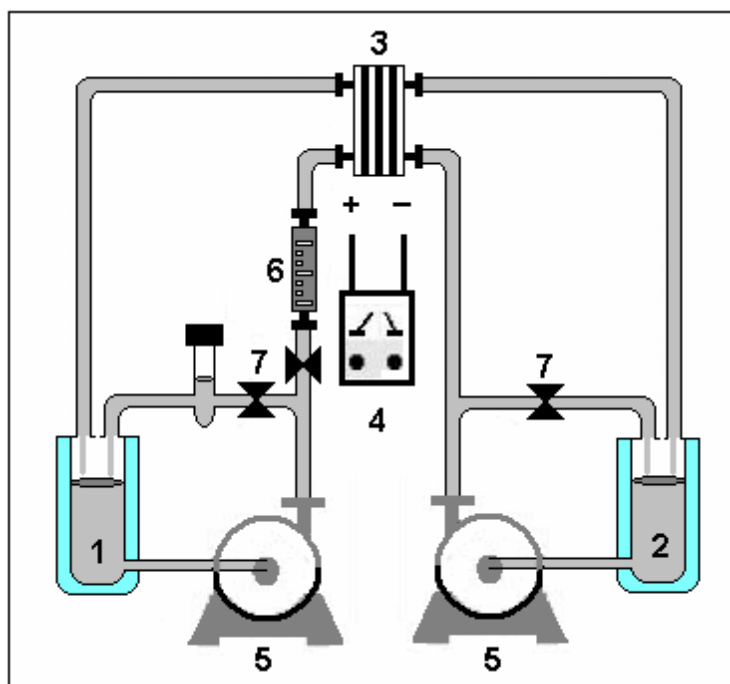


FIGURA 2.7 - Representação esquemática do sistema em escala de laboratório utilizado na eletrooxidação de fenol. (1) Reservatório do anólito, (2) reservatório do católito, (3) reator eletroquímico, (4) fonte de alimentação, (5) bombas magnéticas, (6) rotâmetro e (7) bypass.

2.5.2.2 ELETRODOS DO TIPO MALHA ESTENDIDA EM ESCALA SEMI-PILOTO

Neste sistema, um volume de 1000 mL de um efluente simulado contendo fenol na concentração 1000 ppm em H_2SO_4 0,5 M foi eletrooxidado (100 mA cm^2) num reator do tipo filtro-prensa (UA63.03), conforme detalhado na FIGURA 2.8. A distância entre os eletrodos e a membrana era de $\sim 0,3 \text{ cm}$, perfazendo uma distância entre o anodo e o catodo de $\sim 0,6 \text{ cm}$.

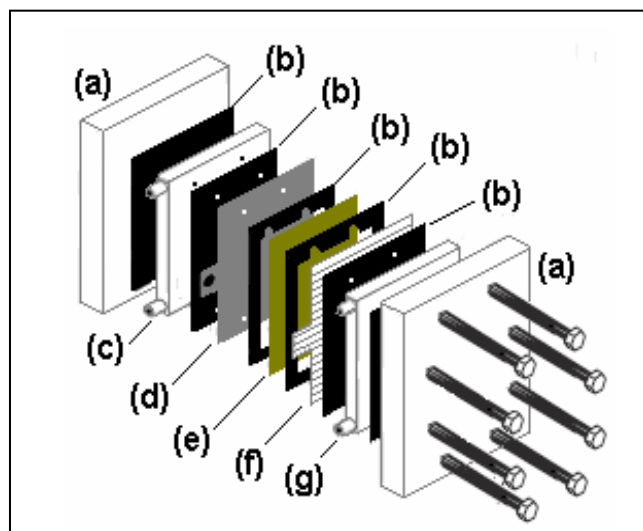


FIGURA 2.8 – Representação esquemática do reator eletroquímico em escala semi-piloto utilizado: (a) terminações, (b) juntas de silicone, (c) compartimento catódico, (d) contra-eletródo de Ti, (e) membrana de Nafion 117, (f) eletródo de trabalho (malha estendida) e (g) compartimento anódico.

Da mesma forma como no sistema descrito na seção anterior, os compartimentos anódico e catódico eram separados por meio de uma membrana catiônica Nafion 117 (Du Pont) e o de fluxo era de $\sim 120 \text{ L h}^{-1}$.

Este sistema, mostrado na FIGURA 2.9, pode ser igualmente representado conforme a FIGURA 2.7: dois reservatórios termostatizados, o anólito (efluente a ser tratado) e o católito, ambos de 1 L de capacidade; duas bombas de arraste magnético e um rotâmetro de PVC (6) de $0\text{-}300 \text{ L h}^{-1}$. O fluxo era mantido o mais elevado possível a fim de obter o máximo possível de transporte de matéria de todas as espécies à superfície do anodo do reator eletroquímico. Na saída de cada uma das bombas colocava-se um bypass. Finalmente, uma fonte de alimentação fornecia a corrente para o sistema.

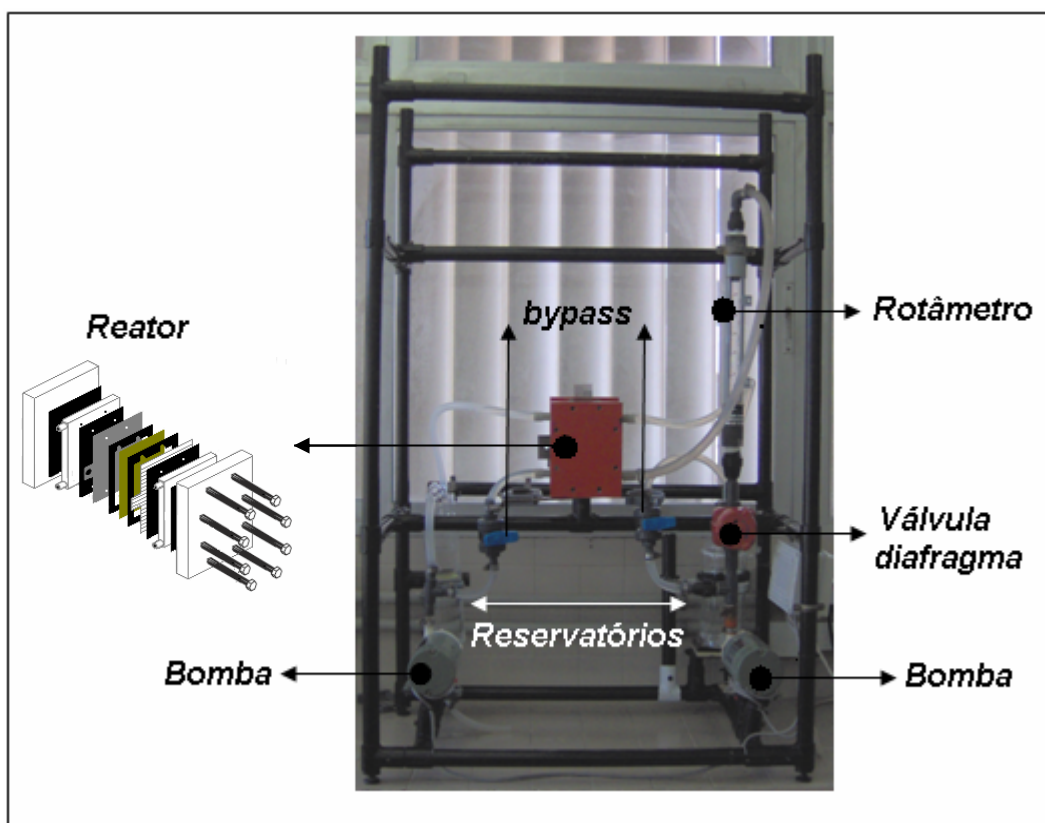


FIGURA 2.9 – Fotografia do sistema experimental em escala semi-piloto usado na eletrooxidação de fenol.

Nesses experimentos, a oxidação eletroquímica de fenol, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e não dopado, foi monitorada por meio de medidas da demanda química de oxigênio (DQO) e do teor de carbono orgânico total (COT), bem como por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As análises por CLAE foram feitas usando como fase móvel uma solução de tampão fosfato pH 3:metanol, 80:20 (v:v), a um fluxo de 1,0 mL min⁻¹, sendo que o comprimento de onda foi fixado em 210 nm para a análise de fenol, hidroquinona e benzoquinona e em 254 nm para a análise de ácido fumárico. A coluna cromatográfica utilizada foi uma Hipersil ODS C18. A FIGURA 2.10 mostra as curvas de calibração obtidas e um cromatograma de uma mistura dos compostos padrões utilizados.

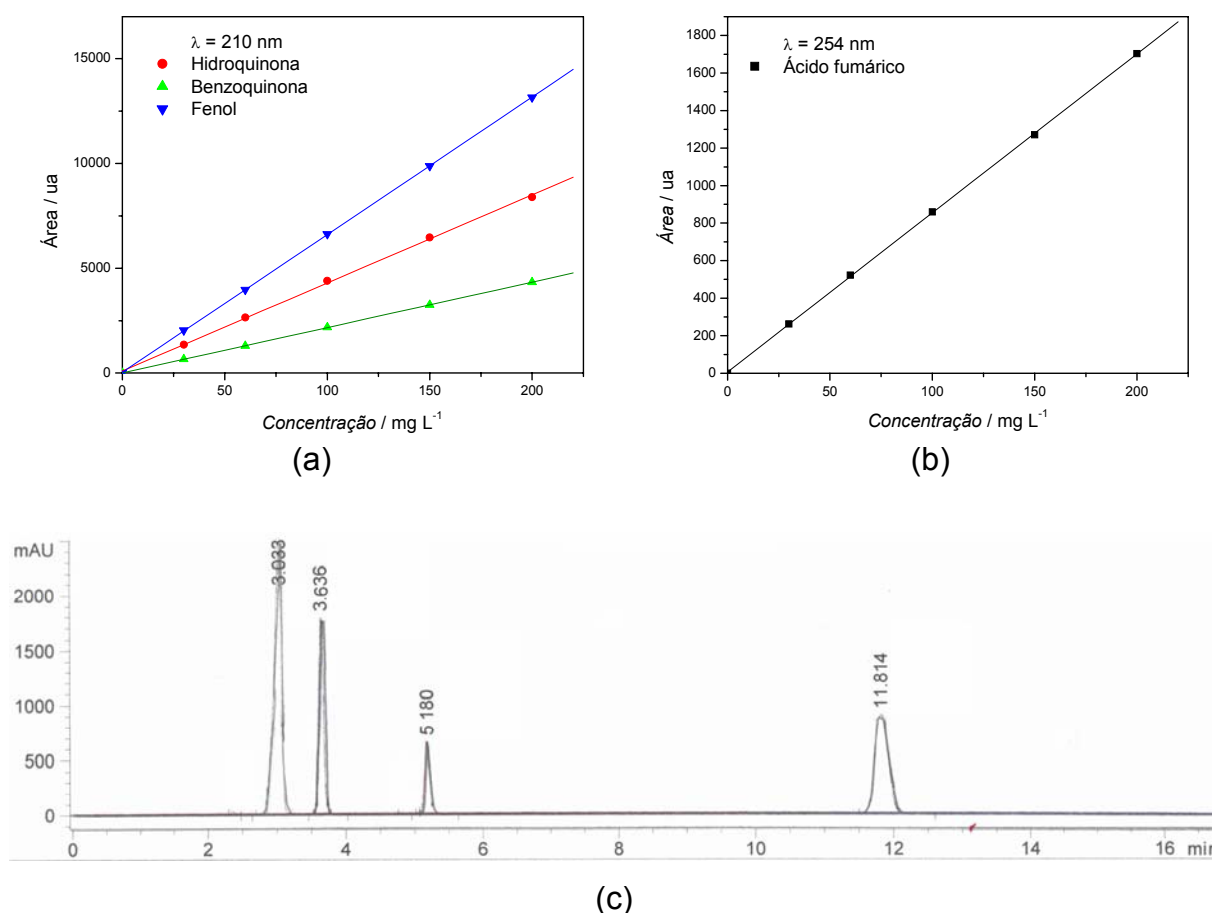


FIGURA 2.10 - Curvas analíticas de calibração para (a) *p*-benzoquinona, hidroquinona e fenol e (b) ácido fumárico; (c) cromatograma obtido de uma mistura dos compostos padrões de uma solução aquosa contendo ácido fumárico, hidroquinona, benzoquinona e fenol (nesta ordem de aparição dos picos).

De acordo com os resultados mostrados na figura acima, o método apresentou boa linearidade, pois foi capaz de gerar resultados proporcionais à concentração dos compostos de interesse, dentro de uma faixa analítica especificada, além de boa seletividade (já que os compostos puderam ser separados com sucesso) e rapidez de análise. O primeiro pico, localizado em um tempo de retenção de 3,033 min, é atribuído ao ácido fumárico, seguido por picos relativos à hidroquinona, benzoquinona e fenol, nos tempos de retenção de 3,636 min, 5,180 min e 11,814 min, respectivamente.

2.6 TESTES DE VIDA ÚTIL DOS ELETRODOS

Testes de vida útil foram realizados por meio de eletrólises exaustivas, no modo galvanostático, em uma célula de um único compartimento e com quatro eletrodos (FIGURA 2.2). Duas placas de eletrodos de DSA[®] (Ru) foram usadas como contra-eletródo e as condições experimentais empregadas nesses experimentos estão mostradas na TABELA 2.3.

TABELA 2.3 - Condições experimentais empregadas nos testes de vida útil.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	100
t / h	50
$\theta / ^\circ\text{C}$	40
V / mL	100
Eletrólito	H ₂ SO ₄ 0,5 M

Ao longo da eletrólise, a concentração de eventual chumbo em solução e o potencial de eletrodo foram monitorados por meio de espectrometria de absorção atômica e contra um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), respectivamente. Os eletrodos de PbO₂ (10 cm²) foram devidamente secos e pesados, antes e depois de cada experimento, para medição da eventual perda de massa. A escolha dos eletrodos para estes testes foi feita baseada naqueles que apresentaram os melhores desempenhos na eletrooxidação do corante AR 19 e do fenol, sendo que o mesmo teste foi feito para o eletrodo não dopado para efeito de comparação.

2.7 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

O equipamento utilizado no preparo dos filmes de PbO₂ por eletrodeposição, dopados e não dopados, foi um potenciostato/galvanostato da marca Ecochemie, modelo PGSTAT 20, com o programa Autolab versão 4.4.

As curvas de Tafel foram obtidas em um potenciostato/galvanostato da marca EGG-PAR, modelo 273.

Para as medidas de COT, nas eletrooxidações do corante AR19 e fenol, utilizou-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo 5000.

O cromatógrafo utilizado na quantificação e identificação de espécies por CLAE durante as eletrooxidações de fenol era da marca HP, modelo 1050M, com detector UV-vis.

Nas análises de DQO, foi usado um espectrômetro da marca HACH modelo DR/2010, usando-se o programa 435 para fazer a leitura da DQO em mg L^{-1} .

Para determinar a quantidade de dopantes nos filmes, foi usado um espectrômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo AA 640.

Para a caracterização física dos filmes obtidos quanto à sua morfologia, usou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Leica Cambridge, modelo Stereoscan 440, tendo sido feito um recobrimento condutor utilizando uma liga de ouro/paládio para cada análise. O equipamento utilizado nas análises por espectroscopia de energia de raios X dispersos (EDS), o qual é acoplado ao microscópio eletrônico, era da marca Oxford, modelo EXL-II.

Quanto à estrutura dos filmes, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX), por meio de um difratômetro da marca Siemens, modelo D5000. A velocidade e faixa de varredura usadas foram $1^\circ/\text{min}$ e 5° a 90° , respectivamente.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti-Pt/PbO₂-Fe e Ti-Pt/PbO₂-Fe,F

Os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe e Ti-Pt/PbO₂-Fe,F foram caracterizados quanto à sua composição química por meio de análises por absorção atômica, conforme método descrito na seção anterior. Verificou-se a influência da densidade de corrente aplicada na quantidade de Fe depositada no filme de PbO₂ na presença e na ausência de NaF. A FIGURA 3.1 mostra os resultados obtidos.

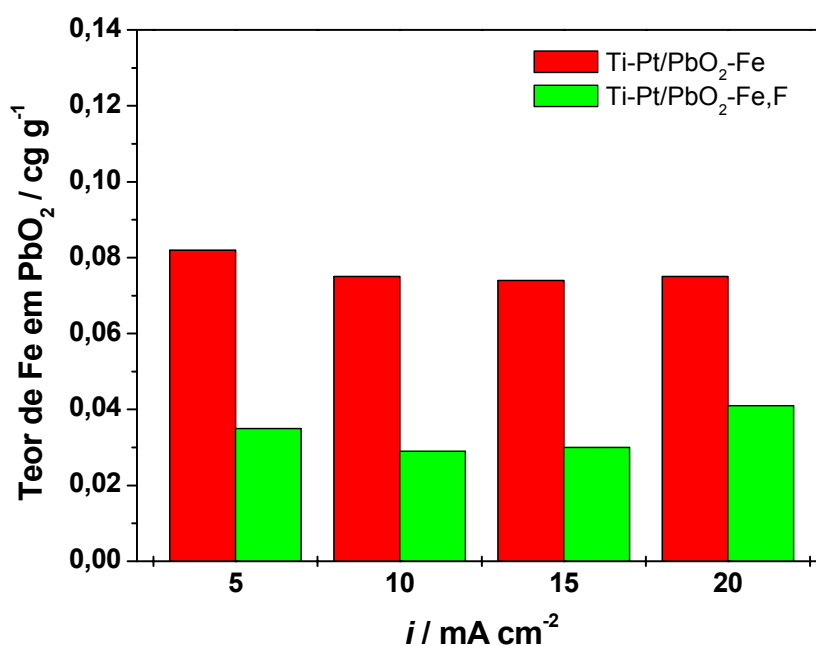


FIGURA 3.1 - Teor de Fe presente nos filmes de PbO₂ (30 - 50 mg cm⁻²) produzidos em função da densidade de corrente. Condições: eletrólito = Pb(NO₃)₂ 100 mM, Fe(NO₃)₃ 10 mM e lauril sulfato de sódio (LSS) 0,5 g L⁻¹, ou Fe(NO₃)₃ 10 mM e NaF 30 mM e lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹, em HNO₃ 100 mM; $\theta = 65$ °C; substrato = Ti-Pt (10 cm²).

Verifica-se, para o eletrodo dopado somente com Fe, que o aumento na densidade de corrente praticamente não alterou o teor de Fe na matriz do óxido. No caso do eletrodo dopado com Fe e F, pode-se observar que o teor de ferro presente foi significativamente reduzido quando comparado ao do eletrodo dopado somente com Fe. Além disso, o aumento da densidade de corrente também praticamente não interferiu na quantidade de Fe depositada na matriz do óxido. Por outro lado, apesar da densidade de corrente praticamente não alterar o teor de Fe

presente nos filmes produzidos, pode-se notar uma ligeira mudança na morfologia dos filmes produzidos sob as diferentes densidades de corrente, conforme mostrado na FIGURA 3.2.

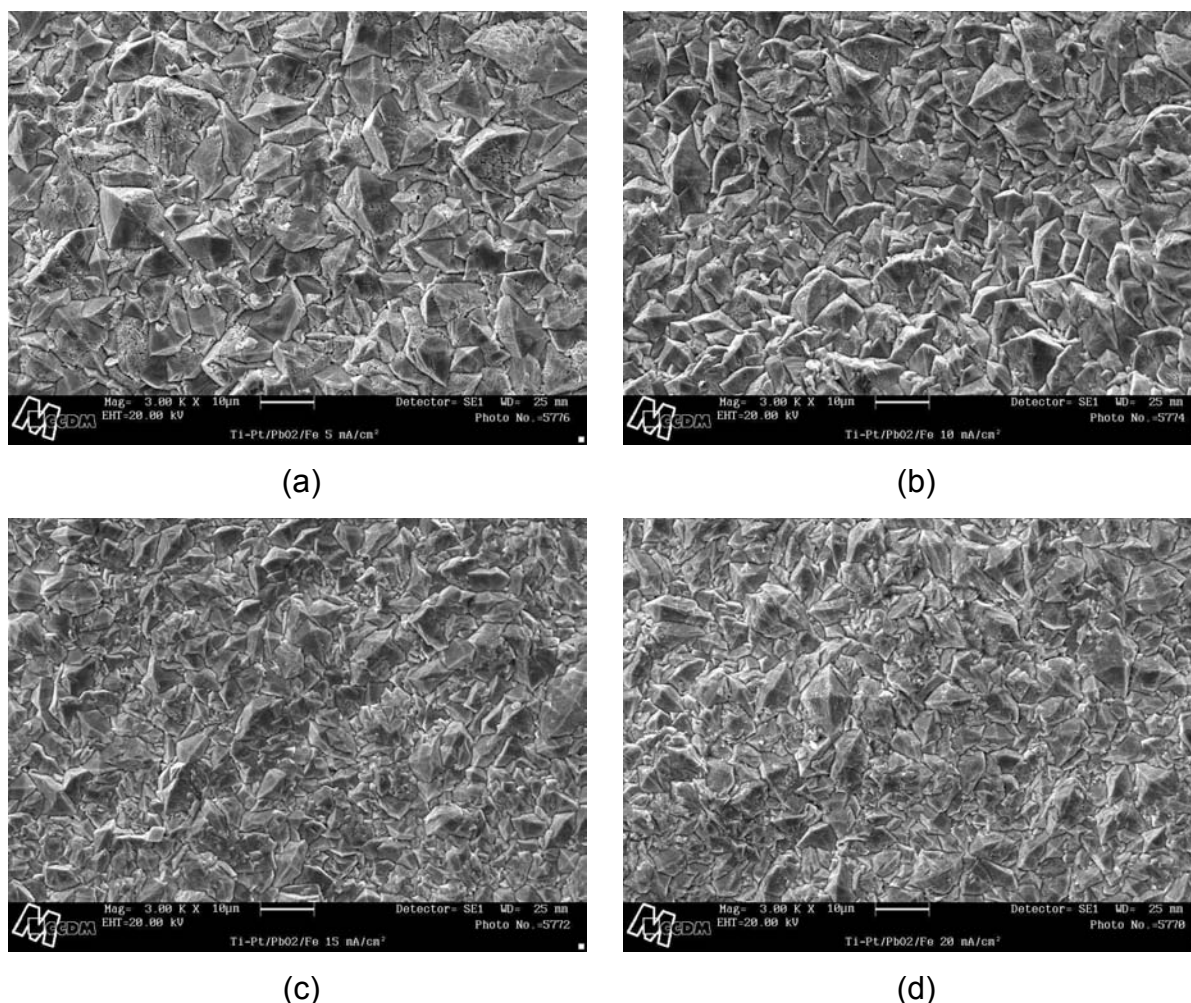


FIGURA 3.2 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

A análise dessas micrografias de MEV permite observar que se trata de superfícies homogêneas e bastante cristalinas. Com o aumento da densidade de corrente, pode-se visualizar uma redução no tamanho dos grãos formados na superfície dos eletrodos, ou seja, observa-se uma compactação dos filmes quando produzidos sob maiores densidades de corrente. Qualquer efeito da quantidade de dopante nos filmes pode ser negligenciado nesse caso, já que o teor de Fe incorporado nos filmes é praticamente o mesmo, conforme foi mostrado na FIGURA 3.1. Da mesma forma, pode-se notar modificações morfológicas quando se comparam as micrografias de MEV obtidas para os eletrodos produzidos nas

mesmas condições anteriormente descritas, porém sem dopagem, conforme mostrado na FIGURA 3.3.

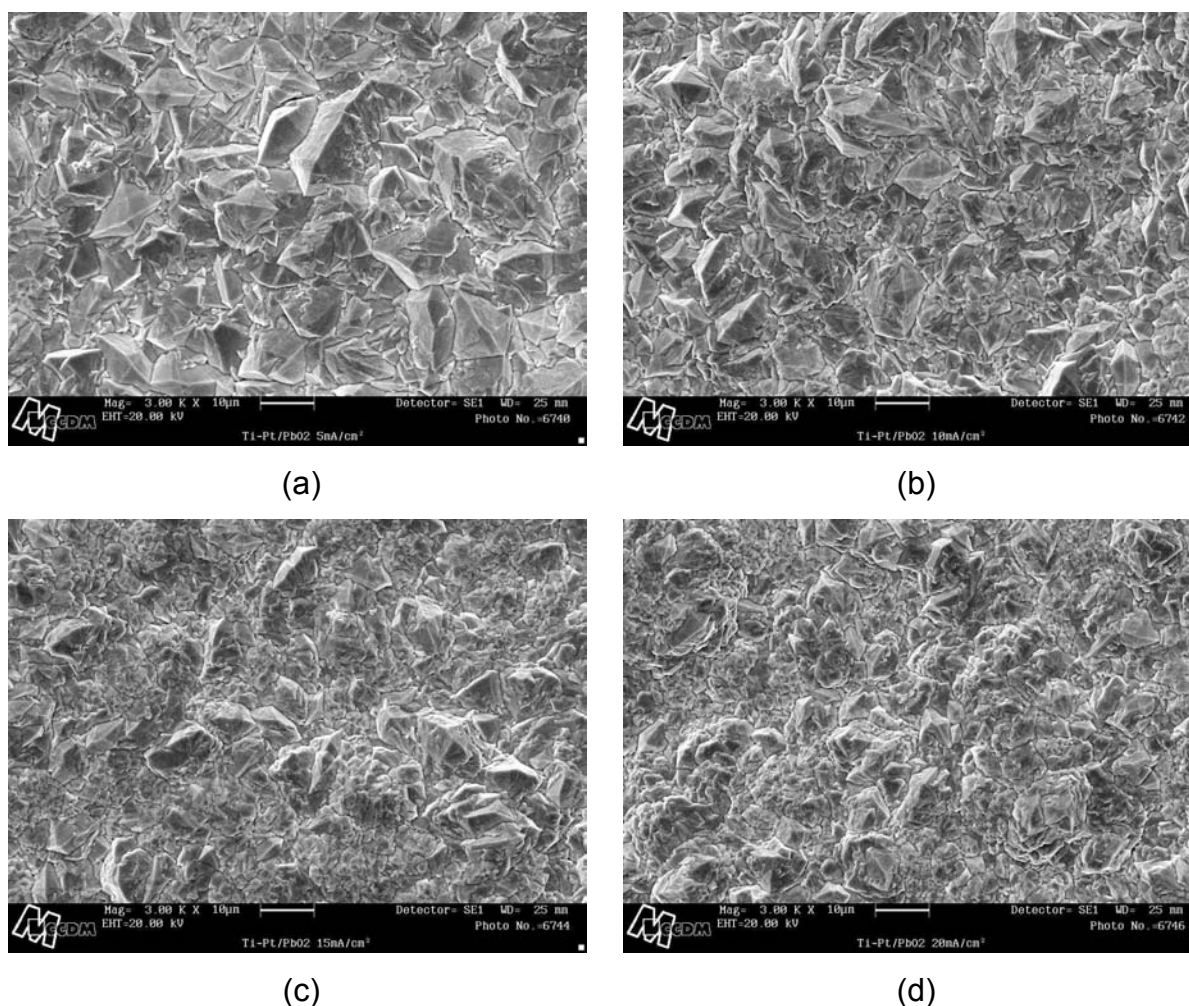


FIGURA 3.3 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂ produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

Conforme pode ser verificado nestas micrografias, a exemplo do que foi visto para os eletrodos dopados com Fe, neste caso também observa-se um efeito de compactação dos filmes quando produzidos em densidades de corrente maiores, o que reforça a idéia anteriormente mencionada sobre negligenciar o efeito dos teores de Fe presentes em cada material. No entanto, pode-se notar que a presença de Fe nos filmes leva a um aumento no tamanho dos grãos deixando a área superficial ligeiramente menor. SHEN & WEI (2003), estudando a influência da densidade de corrente na morfologia de filmes de PbO₂ produzidos sobre Pt, encontraram diferenças significativas. Para baixos valores de corrente (2 mA cm⁻²)

os filmes eram mais ordenados, compactos e densos, enquanto que, para maiores valores de corrente (20 mA cm^{-2}), os filmes eram menos ordenados e mais porosos. Tais observações foram atribuídas principalmente ao fato de que em correntes mais baixas a maior parte da corrente é usada somente para a formação do PbO_2 e, como consequência disso, os filmes poderiam ser mais bem formados. Para maiores densidades de corrente, a carga usada para a reação de despreendimento de oxigênio é aumentada, resultando em uma superfície mais irregular. Aqui não foi observado tal comportamento. As morfologias dos filmes produzidos nesta tese não apresentaram mudanças tão significativas com o aumento da densidade de corrente como as que foram observadas por esses autores; portanto, qualquer comparação também poderia ser de certa forma equivocada, já que os filmes produzidos nesta tese têm espessura teórica 10 vezes maior do que os anteriormente mencionados ($50 \mu\text{m}$ contra $\sim 5 \mu\text{m}$).

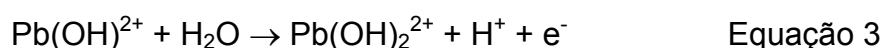
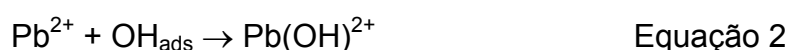
VELICHENKO *et al.* (2000) investigaram as condições para a produção de eletrodos de PbO_2 dopados com ferro e com ferro e flúor juntos, sobre substrato de Pt, e encontraram que, ao contrário do que foi relatado aqui, a incorporação de ferro foi cada vez menos favorecida em maiores correntes ou potenciais aplicados como consequência da superfície do eletrodo estar cada vez mais carregada positivamente. Em outras palavras, a superfície do eletrodo está sempre carregada positivamente e a espécie de ferro presente em solução está em seu estado de oxidação máximo, Fe^{3+} . Dessa forma, a explicação para a incorporação dessa espécie ao filme seria a de que o aumento da temperatura favoreceria a ocorrência da hidrólise dos íons Fe^{3+} em solução, levando à formação de hidroxí-complexos com cargas menos positivas, tais como $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (AMADELLI & VELICHENKO, 2001). Além disso, segundo estes autores, a adição de NaF também favorecia a incorporação de Fe na matriz do óxido. Nesta tese, as evidências mostraram que praticamente não houve interferência da densidade de corrente aplicada na quantidade de Fe incorporada aos filmes de PbO_2 e tampouco a adição de NaF resultou na melhora do processo, pelo contrário, inibiu. Segundo a literatura (AMADELLI & VELICHENKO, 2001; VELICHENKO *et al.*, 1998 e 2000), a adição de NaF ao banho deveria favorecer a deposição de Fe na matriz do óxido como consequência de uma redução da carga positiva do Fe^{3+} . Haveria uma complexação de íons Fe^{3+} com F^- para formação de um complexo de carga negativa, relativamente alta, do tipo $[\text{FeOH}_x\text{F}_y]^{(3-x-y)-}$, ou seja, se poderia baixar a carga positiva do Fe^{3+} presente em

solução, facilitando, assim, sua incorporação à matriz do óxido. Cabe destacar ainda que, de acordo com a TABELA 3.1, a adição de NaF à solução para a produção de eletrodos dopados com Fe e F, além de inibir a incorporação de Fe, reduziu a eficiência faradaica do processo de eletrodeposição dos filmes nas densidades de corrente investigadas nesta tese.

TABELA 3.1 - Eficiência faradaica em função das densidades de corrente aplicadas para a produção de eletrodos não dopados e dopados com Fe e com Fe e F. Condições descritas na FIGURA 3.1.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	Ti-Pt/PbO ₂	Ti-Pt/PbO ₂ -Fe	Ti-Pt/PbO ₂ -Fe,F
5	96%	70%	60%
10	100%	87%	77%
15	100%	90%	86%
20	100%	92%	93%

De acordo com estes resultados é possível concluir que a adição de F⁻ à solução, além de inibir a deposição de Fe, diminui a velocidade de formação do próprio filme de PbO₂ sobre o substrato, principalmente em menores correntes. Esses resultados revelam informações que vão totalmente de encontro à maioria dos modelos propostos na literatura (VELICHENKO *et al.*, 1998; AMADELLI *et al.*, 2001), segundo os quais maiores teores de Fe³⁺ incorporados ao filme seriam esperados na presença de F⁻ em solução. Para se poder tentar propor uma explicação adequada do porquê isso está ocorrendo, primeiramente é preciso entender como é o mecanismo de formação do filme, conforme mostra o esquema descrito abaixo (VELICHENKO *et al.*, 2003):



Em um primeiro estágio há a formação de radicais hidroxila, provenientes da descarga eletroquímica da água, que ficam adsorvidos quimicamente na superfície do eletrodo (Equação 1). Em seguida, os radicais hidroxila interagem quimicamente com espécies de Pb²⁺ presentes em solução, para

formação de um produto intermediário e solúvel de Pb^{3+} , $\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$, o qual não está fixado na superfície do eletrodo (Equação 2). Em seguida, esta espécie é oxidada eletroquimicamente para formação de um outro intermediário também solúvel de Pb^{4+} (Equação 3). Finalmente, no último estágio, ocorre a transformação química desse intermediário para formação final de PbO_2 (Equação 4).

De acordo com o mecanismo acima descrito, a eficiência na produção de filmes de PbO_2 depende da quantidade do produto intermediário formado durante a reação representada pela Equação 2. Os voltamogramas cíclicos relativos à produção de eletrodos na presença e na ausência de NaF, apresentados na FIGURA 3.4, mostram a ocorrência de três processos na superfície do eletrodo.

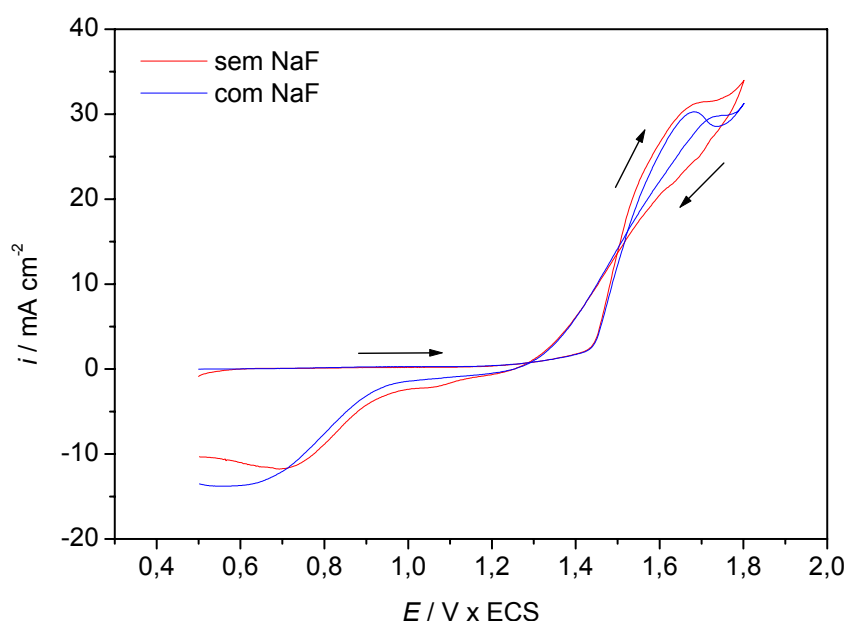


FIGURA 3.4 - Voltamogramas cíclicos (50 mV s^{-1}) relativos à produção de eletrodos na presença e na ausência de NaF. Eletrólito: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM e LSS $0,5 \text{ g L}^{-1}$, ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM e NaF 30 mM e LSS $0,5 \text{ g L}^{-1}$, em HNO_3 100 mM; $\theta = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (2 cm^2).

Na varredura anódica dos voltamogramas, o aumento exponencial da corrente observado a partir do potencial $\sim 1,45 \text{ V x ECS}$, representa a formação do filme de PbO_2 , enquanto que para potenciais superiores a $\sim 1,7 \text{ V x ECS}$ a reação de desprendimento de oxigênio passa a ser predominante. Na varredura catódica o pico de corrente catódica observado refere-se à redução do PbO_2 . Esses resultados são indicativos de que a eletrodeposição dos filmes de PbO_2 deve ocorrer preferencialmente em potenciais superiores a 1,45 V. Os potenciais de eletrodo medidos durante a eletrodeposição galvanostática dos eletrodos dopados até a

densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} apresentaram valores menores ou aproximadamente iguais a $1,45 \text{ V}$. Assim, acredita-se que a taxa de conversão eletroquímica da espécie Pb(OH)^{2+} a Pb(OH)_2^{2+} (Equação 3) está sendo menos efetiva em densidades de corrente mais baixas. Em outras palavras, como a espécie Pb(OH)^{2+} não está fixada na superfície do eletrodo, a taxa de transferência eletrônica para sua total transformação a Pb(OH)_2^{2+} não é suficiente alta e, como consequência disso, ela acaba sendo parcialmente removida da superfície para o seio da solução. Como os eletrodos são produzidos sob forte agitação, esse fenômeno pode também ser influenciado por esse fator. Aumentando-se a densidade de corrente, a velocidade de transferência eletrônica é cada vez maior e faz com que não haja tempo suficiente para que a espécie Pb(OH)^{2+} difunda em direção ao seio da solução. Cabe ressaltar que tal comportamento foi observado somente para o caso dos eletrodos dopados com Fe e com Fe e F. Conforme observado na TABELA 3.1, a eficiência de corrente na produção dos eletrodos não dopados só não foi de 100% para a densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} . Nesta densidade de corrente, o potencial de eletrodo medido na produção deste eletrodo era de $\sim 1,45 \text{ V}$ e nas demais densidades de corrente (10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} e 20 mA cm^{-2}) o potencial registrava valores entre $\sim 1,5 \text{ V} - 1,6 \text{ V}$. As melhores eficiências de corrente obtidas na produção dos eletrodos dopados foram a 20 mA cm^{-2} . Os potenciais medidos, nesta condição de densidade de corrente, eram de $\sim 1,6 \text{ V}$ para ambos eletrodos e as eficiências eram ainda menores do que 100%. Com base nisso, além daquilo que foi especulado anteriormente, espécies de Fe^{3+} e F^- podem também se adsorver em sítios superficiais do eletrodo e bloquear áreas de acesso para a formação dos filmes de PbO_2 . No caso dos eletrodos dopados com Fe e F, a adsorção do F^- pode ser considerada ainda mais efetiva pelo fato de este ser um ânion. Com isso, as eficiências de corrente na produção dos eletrodos dopados com Fe e F são ainda menores. Eletrodos dopados com Fe e com Fe e F produzidos na ausência de LSS e nas mesmas densidades de corrente mostraram que as eficiências de corrente eram bastante semelhantes às que foram obtidas para os eletrodos produzidos na presença do LSS, e, assim, qualquer efeito do aditivo nesses resultados pode ser negligenciado.

As análises superficiais para os eletrodos de PbO_2 dopados com Fe e F também foram realizadas por meio de MEV e estão mostradas na FIGURA 3.5.

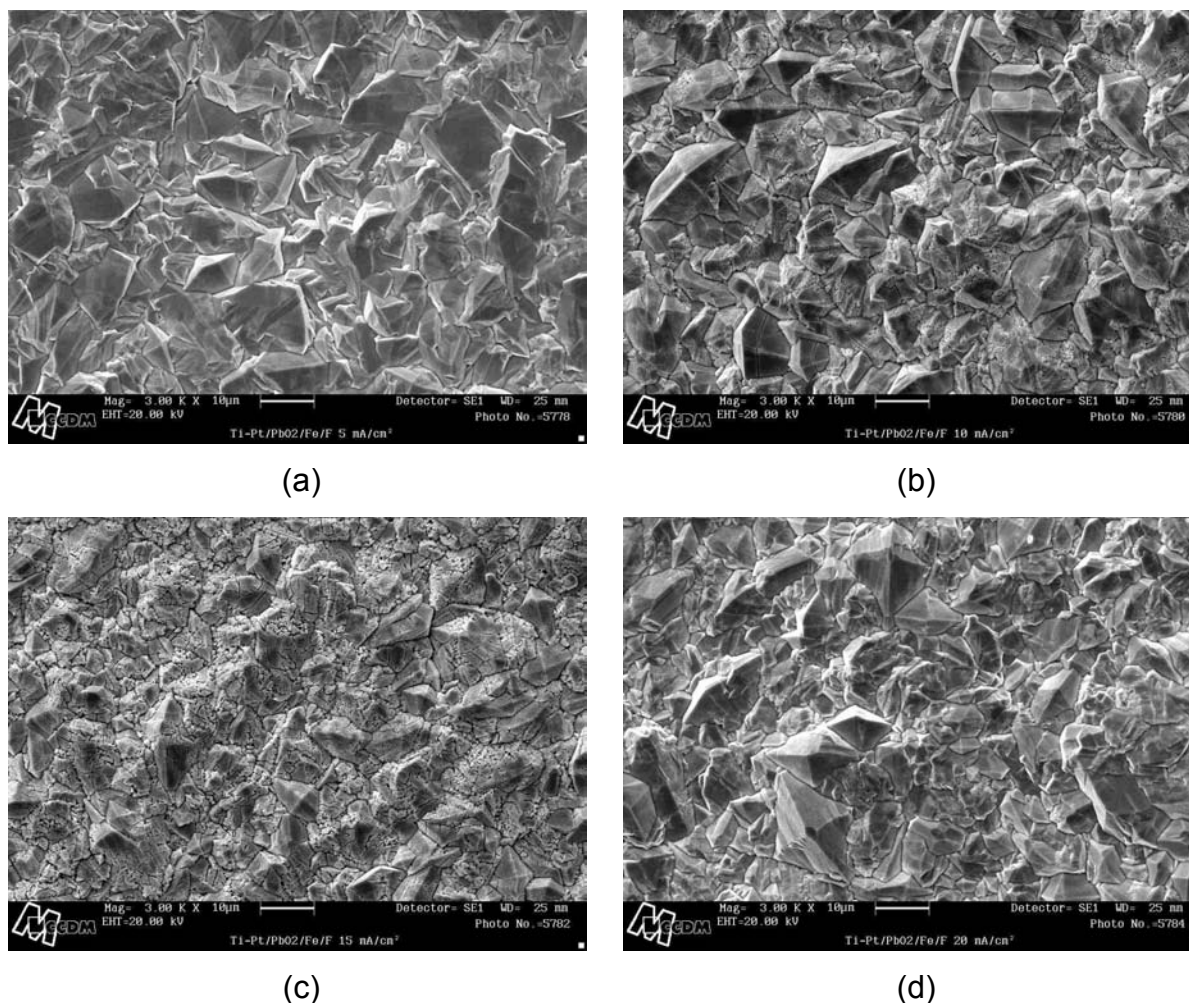


FIGURA 3.5 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F produzidos nas seguintes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

Verifica-se nas micrografias acima que as superfícies dos eletrodos dopados com Fe e F produzidos nas diferentes densidades de corrente não apresentam mudanças significativas com relação à sua morfologia. Da mesma forma como nos casos dos eletrodos anteriormente discutidos, as superfícies se apresentam bastante homogêneas e bastante cristalinas. Pode-se observar um ligeiro aumento no tamanho dos grãos quando se compara essas micrografias com aquelas para os eletrodos dopados somente com Fe (FIGURA 3.2). Tal aumento poderia ser atribuído à incorporação de F na superfície do eletrodo, segundo pôde ser confirmado comparando-se as micrografias de MEV para um eletrodo não dopado e outro dopado somente com flúor (FIGURA 3.6).

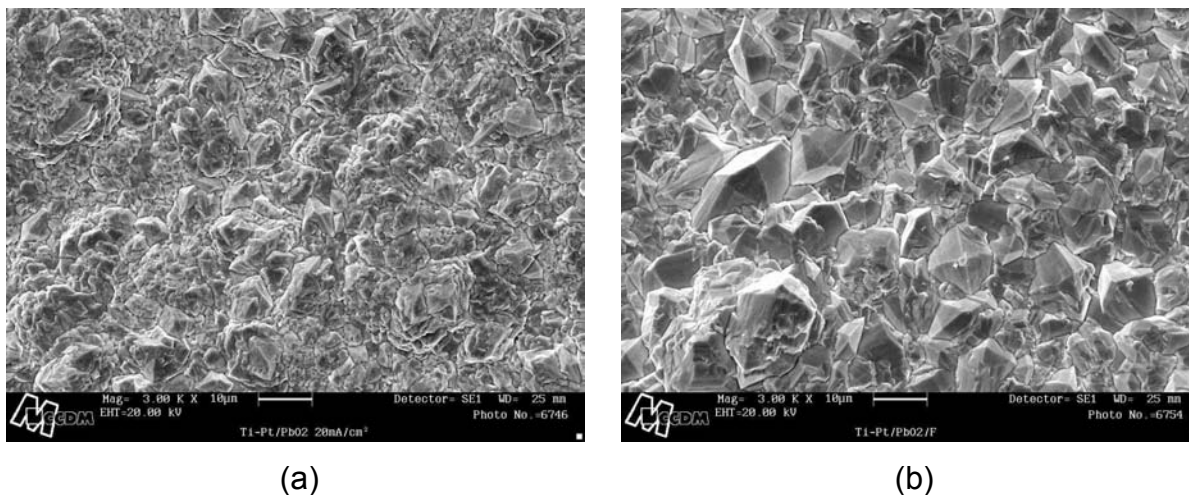


FIGURA 3.6 - Micrografias de MEV dos filmes de (a) Ti-Pt/PbO₂ e (b) Ti-Pt/PbO₂-F produzidos a 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

Nessas micrografias pode-se claramente observar o efeito da incorporação de F na morfologia dos filmes. Portanto, conclui-se que a presença de F nos filmes de PbO₂ leva a um aumento no tamanho dos grãos formados. Ai *et al.* (2003) relataram resultados semelhantes aos que foram encontrados aqui e concluíram que a presença de F⁻ na solução de eletrodeposição diminuía a velocidade de nucleação dos cristais de PbO₂ sobre Pt levando a um aumento do tamanho dos grãos sobre a superfície. Por outro lado, ao contrário do que foi observado nesta tese, VELICHENKO *et al.* (2000 e 2002) encontraram que a dopagem de eletrodos de PbO₂ com Fe ou com Co, simultaneamente com F, levava à formação de uma morfologia mais regular, com melhor orientação cristalográfica e com menor tamanho de grãos quando comparados aos dopados somente com os cátions. Esses autores atribuíram ao F a responsabilidade por tal comportamento, apesar de haver um aumento significativo nos teores dos cátions presentes na matriz dos óxidos na presença de F.

Os dados até aqui relatados, apesar de explicar uma parte importante dos resultados obtidos, são insuficientes para explicar a razão pela qual, ao contrário do esperado, menores quantidades de Fe estão sendo depositadas com a adição de flúor à solução. Cabe ressaltar que no presente trabalho faz-se uso de um aditivo aniônico, o lauril sulfato de sódio (LSS). Esse aditivo tem a função de, além de favorecer o crescimento da fase β -PbO₂ (como é de interesse), melhorar a aderência do filme à superfície, proporcionando uma melhora na sua resistência mecânica, e promover uma distribuição mais uniforme do filme sobre a superfície. Os trabalhos

encontrados na literatura, aqui já mencionados, não utilizam esse aditivo em seus estudos. Em função disso, para eliminar uma variável que pode estar interferindo na qualidade e na interpretação dos resultados, resolveu-se produzir eletrodos de PbO_2 nestas mesmas condições, isto é, na ausência desse aditivo. Os resultados obtidos estão mostrados na FIGURA 3.7.

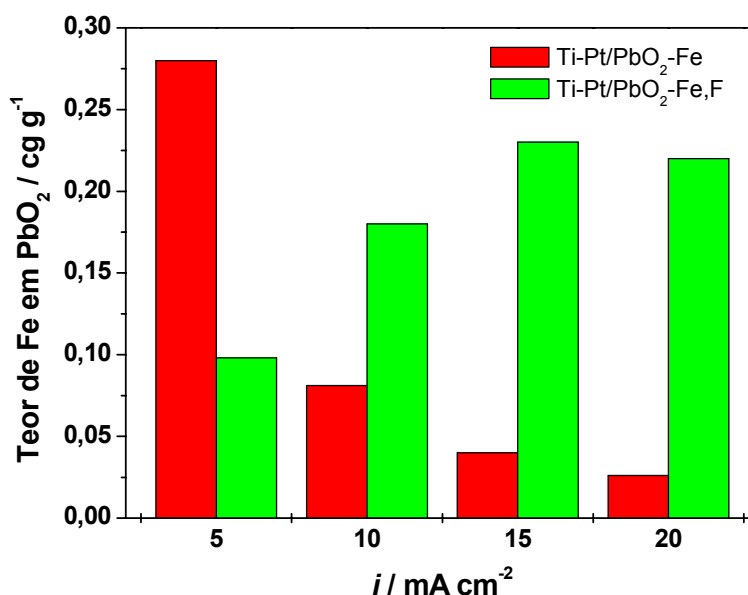


FIGURA 3.7 - Teor de Fe presente nos filmes de PbO_2 produzidos na ausência de LSS em função da densidade de corrente. Condições: eletrólito = $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM ou $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM e NaF 30 mM, em HNO_3 100 mM; $\theta = 65^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (10 cm^2).

De acordo com os resultados mostrados acima, pode-se verificar primeiramente que os teores de Fe são maiores que os obtidos na presença do aditivo (FIGURA 3.1). Por outro lado, no caso dos eletrodos dopados somente com Fe, ocorre uma redução no seu teor com o aumento da densidade de corrente, conforme esperado e já discutido (VELICHENKO, *et al.*, 1998). No caso dos eletrodos dopados com Fe e F, verifica-se um aumento no teor de Fe com o aumento da densidade de corrente e, exceção feita ao eletrodo produzido a 5 mA cm^{-2} , verifica-se que os teores de Fe presentes nos filmes são maiores quando comparados aos nos filmes produzidos na ausência de NaF. Isso confirma o mecanismo proposto na literatura. Assim, foi possível identificar o parâmetro pelo qual os resultados obtidos neste trabalho obedeciam a um mecanismo distinto daqueles já publicados na literatura. Claramente, a utilização do aditivo LSS no banho de eletrodeposição inibe

a incorporação de Fe na matriz do óxido por si só, ou quando complexado com F. Ou seja, a complexação esperada entre Fe^{3+} e F^- em solução para a formação do complexo $[\text{FeOH}_x\text{F}_y]^{(3-x-y)-}$ deve estar ocorrendo, efetivamente. Entretanto, devido ao tamanho desse complexo, sua incorporação deve estar sendo dificultada pela ação do aditivo, o qual deve ocupar grande parte dos sítios ativos na superfície do eletrodo. Em outras palavras, o aditivo LSS age como uma barreira estérica à incorporação de Fe e de F, na forma do complexo $[\text{FeOH}_x\text{F}_y]^{(3-x-y)-}$. A mesma idéia vale para o caso dos eletrodos dopados somente com Fe, no entanto, neste caso a barreira seria imposta para os hidróxi-complexos formados.

Apesar dos parâmetros investigados referentes à produção dos eletrodos na presença e na ausência do aditivo terem mostrado que maiores teores de Fe podem ser incorporados ao filme na ausência do aditivo, defende-se o seu uso levando em conta a baixa qualidade dos depósitos obtidos na sua ausência, conforme verificado pelas fotografias dos eletrodos mostradas na FIGURA 3.8.



FIGURA 3.8 - Fotografia dos eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F produzidos (sem a utilização do aditivo LSS) em diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² (d) 20 mA cm⁻² e (e) 20 mA cm⁻² com LSS.

De acordo com essas fotografias, verifica-se nitidamente que em nenhum caso foi possível obter eletrodos com filmes homogêneos e aderentes na ausência do aditivo. Esses eletrodos apresentavam baixa resistência mecânica, com filmes facilmente destacáveis de sua superfície (esses testes foram realizados com réplicas produzidas com ótima reprodutibilidade), além de manchas coloridas, sendo bastante diferentes daquele obtido na presença do LSS (FIGURA 3.8e). No caso dos eletrodos dopados somente com Fe, diferentemente do caso anterior, a superfície era bastante homogênea, mas, por outro lado, deixavam marcas de filme ao serem riscados sobre um papel, ou seja, também apresentavam baixa resistência mecânica. Os voltamogramas cíclicos referentes à produção de eletrodos dopados

com Fe e com Fe e F na ausência e na presença do aditivo, mostrados nas FIGURAS 3.9a e b, respectivamente, podem reforçar essa idéia.

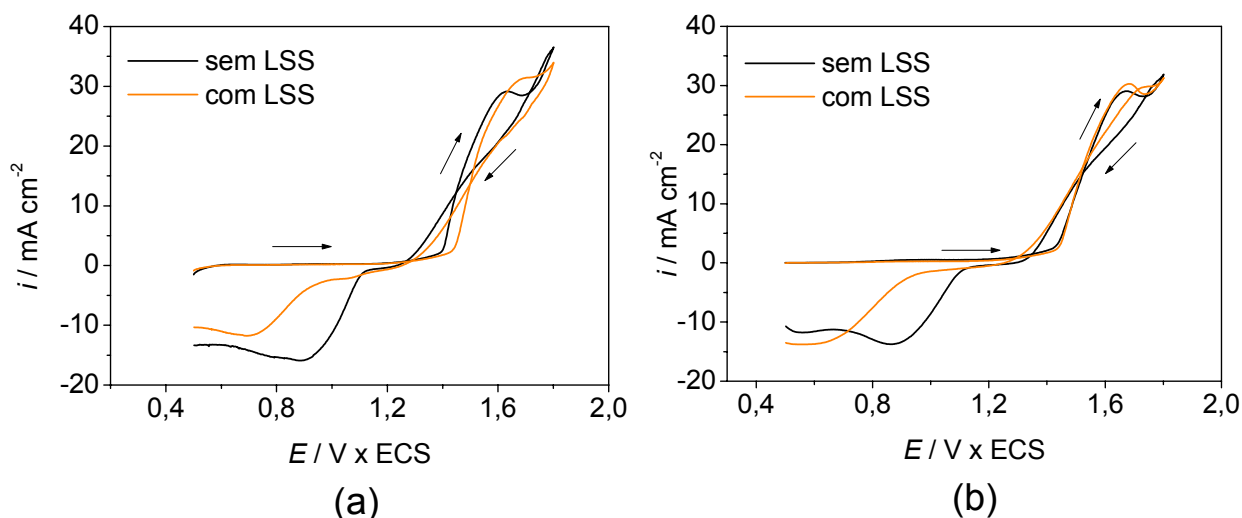


FIGURA 3.9 - Voltamogramas cíclicos (50 mV s^{-1}) relativos à produção de eletrodos na presença e na ausência de LSS. a) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM e b) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 10 mM e NaF 30 mM, em HNO_3 100 mM. $\theta = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (2 cm^2).

Verifica-se que, em ambos os casos, as varreduras anódicas apresentaram perfis praticamente idênticos tanto na ausência como na presença do aditivo. No caso das varreduras catódicas, foram observadas diferenças importantes nos perfis dos voltamogramas. O pico de corrente catódica observado refere-se à redução do filme de PbO_2 resultante de sua dissolução com formação de um filme ultrafino de PbO (CHANG & JOHNSON, 1989). A maior estabilidade eletroquímica dos filmes produzidos na presença do aditivo pôde ser confirmada nos voltamogramas levando-se em conta o maior sobrepotencial no sentido catódico, referente à dissolução dos filmes, ou seja, maior dificuldade de ocorrência desse processo.

Ainda no sentido de entender e de otimizar os parâmetros de produção de eletrodos que levam a distintas quantidades de dopante incorporadas aos filmes, verificou-se a influência da concentração de Fe^{3+} no banho de eletrodeposição na quantidade de Fe incorporada aos filmes de PbO_2 produzidos na ausência e na presença de NaF. A densidade de corrente foi fixada em 20 mA cm^{-2} em função da maior eficiência de corrente obtida na produção dos eletrodos (maior velocidade de eletrodeposição do PbO_2 - TABELA 3.1). A FIGURA 3.10 mostra os resultados obtidos.

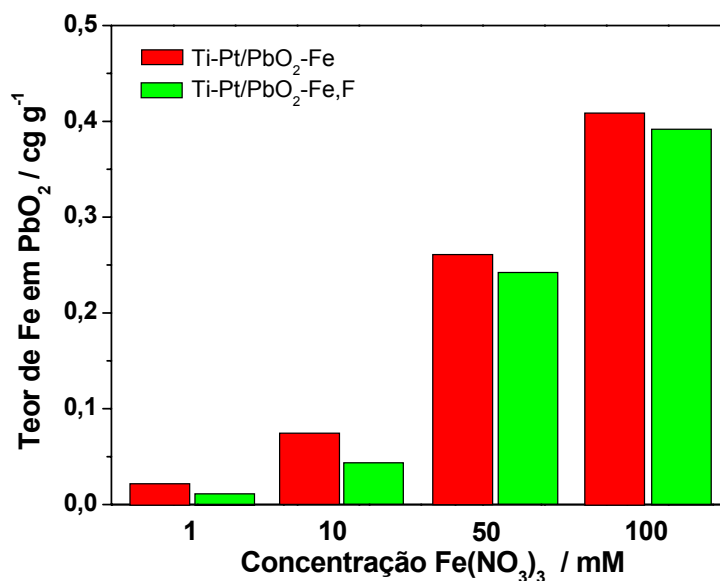


FIGURA 3.10 - Teor de Fe presente nos filmes de PbO_2 produzidos em função da concentração de Fe^{3+} em solução. Condições: eletrólitos = $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ x mM e LSS $0,5 \text{ g L}^{-1}$, na ausência e na presença de NaF 30 mM, em HNO_3 100 mM; $\theta = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (10 cm^2); $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

De acordo com os resultados mostrados nessa figura, verifica-se, tanto na ausência como na presença de NaF, um aumento no teor de Fe na matriz do óxido com o aumento da concentração de Fe^{3+} em solução. Esses resultados poderiam ser esperados levando-se em conta a maior disponibilidade de espécies Fe^{3+} para serem hidrolisadas em solução e, então, incorporadas ao filme. Mais uma vez, a presença de F^- em solução não acarretou em maiores teores de Fe incorporados ao filme, quando comparados aos dos eletrodos dopados na ausência do ânion. As FIGURAS 3.11 e 3.12 mostram as micrografias de MEV obtidas para os eletrodos dopados, nessas condições, com Fe e com Fe e F, respectivamente.

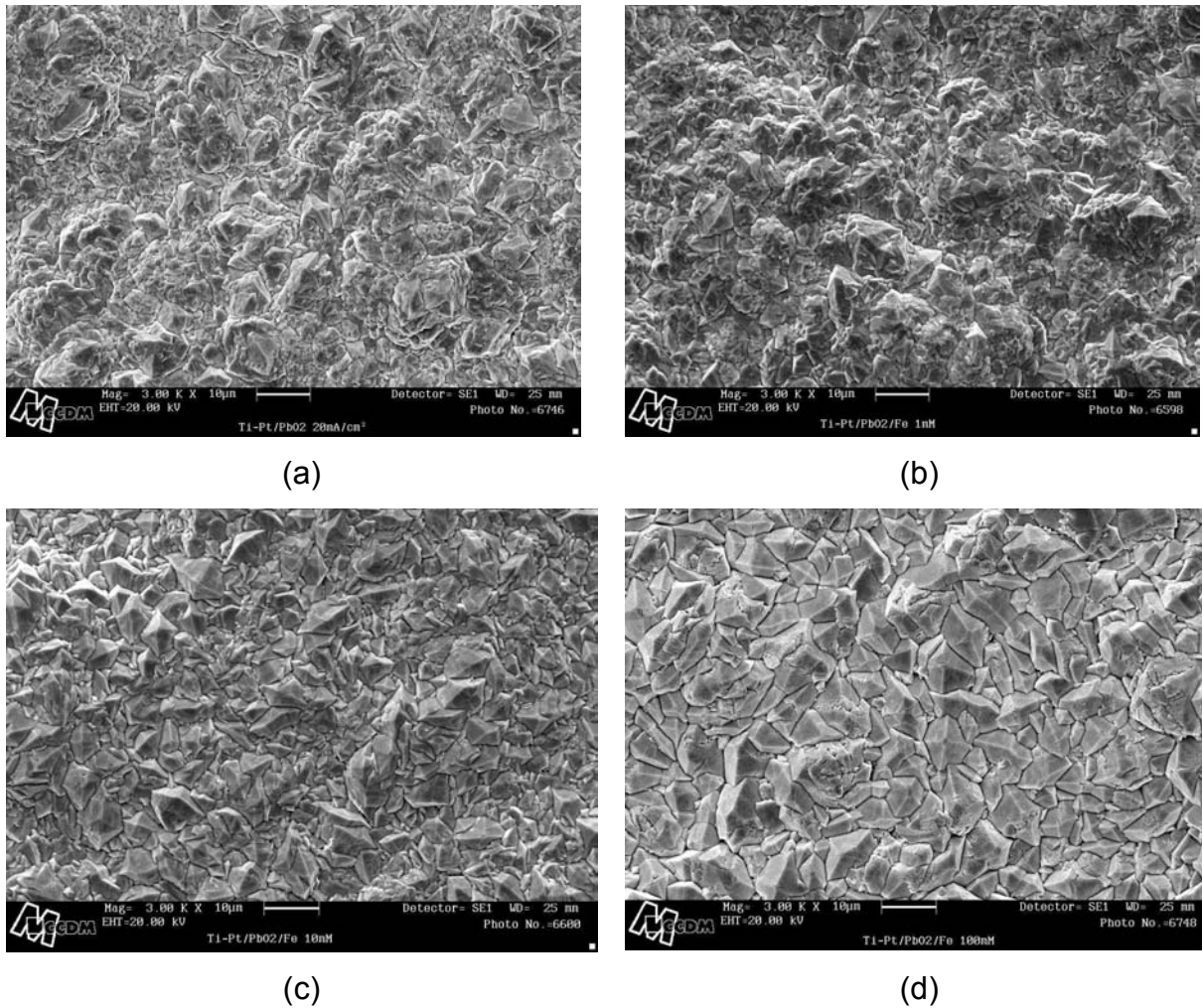


FIGURA 3.11 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe obtidos a 20 mA cm⁻² a partir de diferentes concentrações de Fe³⁺ no eletrólito: (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. Aumento de 3000 vezes.

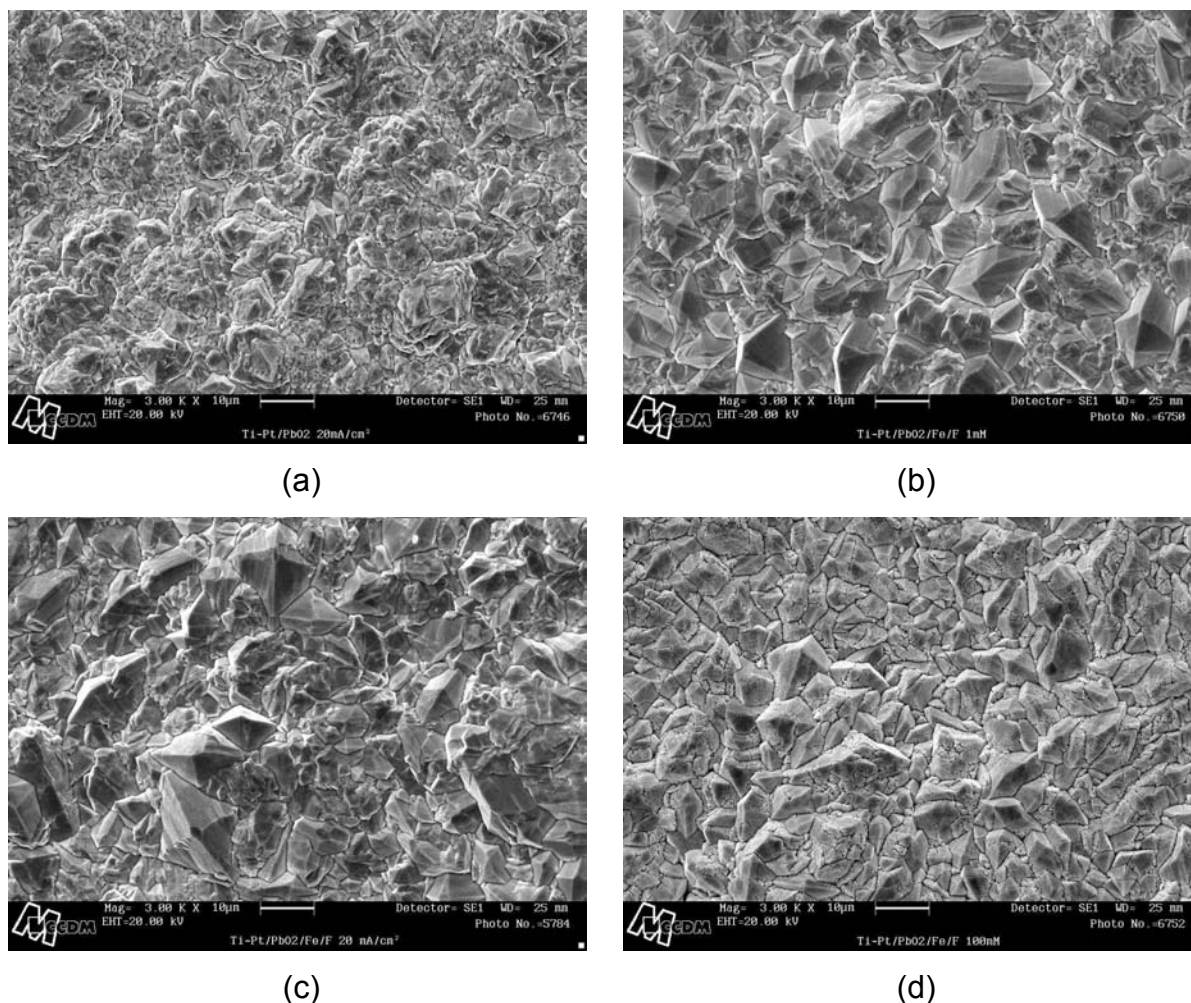


FIGURA 3.12 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F obtidos a 20 mA cm⁻² a partir de diferentes concentrações de Fe³⁺ no eletrólito, na presença de NaF 30 mM: (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. Aumento de 3000 vezes.

Conforme verificado por meio dessas micrografias, a variação da concentração de Fe³⁺ em solução (aumento do teor de Fe nos filmes) praticamente não altera a morfologia das superfícies dos eletrodos quando se compara àqueles que foram produzidos nas concentrações de Fe³⁺ 1,0 mM e 10 mM (FIGURAS 3.11b / 3.11c e 3.12b / 3.12c). Por outro lado, quando essas são comparadas à morfologia daqueles produzidos em maiores concentrações de Fe³⁺ (100 mM), pode-se observar que estes apresentaram grãos com melhor formação e organização (mais homogênea), bastante semelhante em ambos os casos (FIGURAS 3.11d e 3.12d). Portanto, pode-se concluir que a consequência direta do aumento do teor de Fe presente nos filmes de PbO₂, resultante do aumento da concentração de Fe³⁺ no banho de eletrodeposição, em termos morfológicos, é a formação de superfícies com

grãos melhor definidos. A presença de altas concentrações de Fe^{3+} no banho de eletrodeposição deve diminuir a velocidade do processo de nucleação para a formação dos filmes de PbO_2 sobre o substrato de Ti-Pt, levando à formação de grãos com tamanhos relativamente maiores e bem mais definidos. Os difratogramas de raios X obtidos para os eletrodos dopados com maiores teores de Fe, mostrados na FIGURA 3.13, ajudam a reforçar essas idéias.

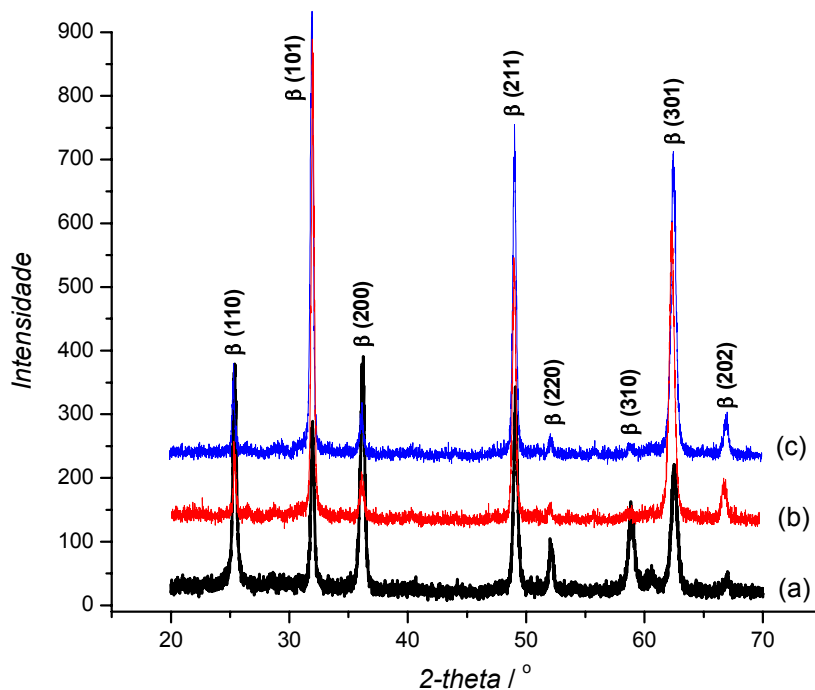


FIGURA 3.13 – Difratogramas de raios X obtidos para os eletrodos de: (a) Ti-Pt/PbO₂, (b) Ti-Pt/PbO₂-Fe 100 mM e (c) Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 100 mM, produzidos a 20 mA cm⁻².

Todos os picos de difratograma mostrados nessa figura foram atribuídos à estrutura tetragonal $\beta\text{-PbO}_2$, conforme esperado, e nenhum traço da fase $\alpha\text{-PbO}_2$ foi encontrado. É interessante notar nesta figura que as intensidades dos picos de difratograma variam quando se compara o eletrodo não dopado e os eletrodos dopados. Tal fato indica que estão ocorrendo mudanças na orientação preferencial cristalográfica dos filmes produzidos, ou seja, os filmes são texturizados com a dopagem. Os picos $\beta(101)$, $\beta(211)$, $\beta(301)$ e $\beta(202)$ possuem intensidades de pico maiores para os eletrodos dopados. Conforme foi mostrado nas FIGURAS 3.11d e 3.12d, as micrografias de MEV dos eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe 100 mM e Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 100 mM apresentavam grãos com formação significativamente melhor

quando comparadas à do eletrodo não dopado. O crescimento dos cristais na produção do filme de PbO_2 não dopado segue, preferencialmente, uma orientação do tipo bidimensional e pode ser evidenciada pelas maiores intensidades dos picos $\beta(110)$, $\beta(200)$ e $\beta(220)$, no difratograma. Por outro lado, os eletrodos dopados seguem, preferencialmente, crescimentos do tipo tridimensional, o que pode ser confirmado levando-se em conta tanto suas morfologias como as intensidades de pico anteriormente destacadas. Assim, acredita-se que as diferenças encontradas nos difratogramas da FIGURA 3.13 podem ser relacionadas àquilo que foi observado em suas respectivas micrografias. Os eletrodos dopados com ferro na ausência e na presença de flúor possuíam morfologias bastante similares (ambos com grãos bem definidos) e, por isso, os difratogramas de raios X foram praticamente sobrepostos um no outro. Além disso, pode-se notar também que a dopagem dos eletrodos não altera o tipo de estrutura dos filmes. No entanto, os picos $\beta(220)$ e $\beta(310)$ encontrados para o eletrodo não dopado, localizados nos ângulos de $52,1^\circ$ e $58,8^\circ$, respectivamente, praticamente não aparecem mais no difratograma conforme se dopa os eletrodos. A presença de Fe nos filmes não pôde ser percebida por essa técnica em função do método empregado não ser capaz de detectar tão baixos teores de dopante incorporados aos filmes, que foram de $\sim 0,4\%$ de Fe. Por outro lado, cálculos dos parâmetros de rede foram realizados e mostraram que não houveram mudanças significativas nesses valores. Este tipo de cálculo pode ser feito, por exemplo, para se saber se a incorporação dos dopantes dentro da matriz dos óxidos está efetivamente ocorrendo. A TABELA 3.2 mostra os valores calculados para os parâmetros de rede da estrutura cristalina do PbO_2 (forma tetragonal).

TABELA 3.2 – Parâmetros de rede a e c para o PbO_2 e para o PbO_2 dopado com Fe e com Fe e F, calculados a partir dos correspondentes difratogramas de raios X (FIGURA 3.13).

<i>Eletrodo</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
Ti-Pt/ PbO_2	$4,956 \pm 0,001$	$3,388 \pm 0,002$
Ti-Pt/ PbO_2 -Fe 100 mM	$4,962 \pm 0,003$	$3,381 \pm 0,005$
Ti-Pt/ PbO_2 -Fe,F 100 mM	$4,952 \pm 0,004$	$3,382 \pm 0,006$

Os efeitos electrocatalíticos causados pela incorporação de distintos teores de Fe nos filmes produzidos podem ser constatados por meio das curvas de Tafel referentes à reação de desprendimento de oxigênio (RDO), mostradas na FIGURA 3.14.

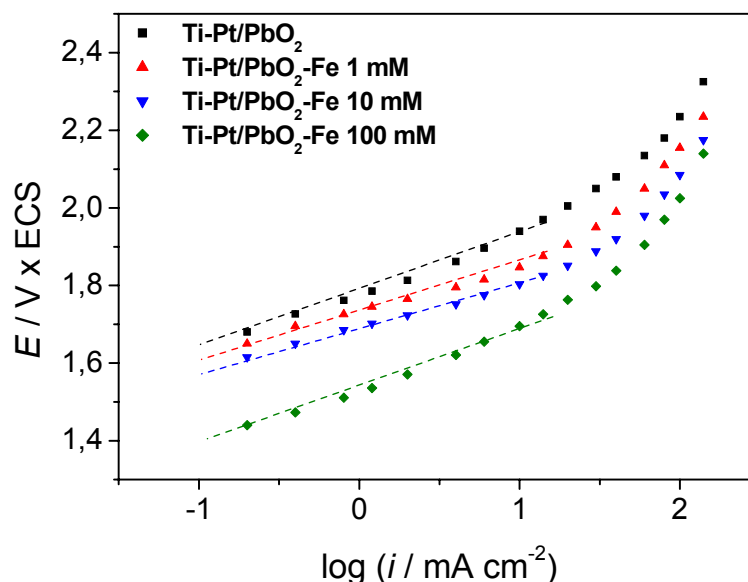


FIGURA 3.14 – Curvas de Tafel obtidas para eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe produzidos ($i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$) a partir de distintas concentrações de Fe³⁺ em solução. H₂SO₄ 0,5 M e $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $A = 5 \text{ cm}^2$.

Ressalta-se que os eletrodos escolhidos para esta análise são aqueles que foram produzidos de maneira tal que se podia ter controle sobre a quantidade de dopante incorporada nos filmes (nesse caso o Fe). Ou seja, como os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe produzidos variando-se a densidade de corrente praticamente não apresentavam variações nos teores de Fe incorporado aos filmes, não havia muito sentido em investigá-los. Daí a escolha em investigar eletrodos dopados com distintas concentrações de Fe³⁺ no banho de eletrodeposição e a 20 mA cm^{-2} .

Primeiramente chama-se a atenção para o fato de que as curvas de Tafel, mostradas na FIGURA 3.14, obtidas para os eletrodos dopados com Fe e não dopado, apresentam boa linearidade até a faixa de corrente de $\sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$ [$\log(i / \text{mA cm}^{-2}) = 1,30$], seguida por um desvio de linearidade para valores superiores a 30 mA cm^{-2} [$\log(i / \text{mA cm}^{-2}) = 1,48$]. O desvio de linearidade observado em maiores valores de corrente pode estar associado à resistência ôhmica combinada a mudanças no mecanismo da reação. Outro fator que poderia

também estar contribuindo para esse desvio seria a formação de um “tapete” de oxigênio gasoso, o que representa uma barreira para a transferência de elétrons a altos sobrepotenciais (MATSUMOTO & SATO, 1979; VARELA *et al.*, 2000). SCHUB & RESNIK (1985) e BISANG *et al.* (1994) desenvolveram modelos matemáticos para corrigir os erros relativos à resistência ôhmica e aos efeitos de parâmetros geométricos, respectivamente, em curvas de polarização para eletrodos porosos. O método proposto pelos primeiros autores revelou que o desvio da linearidade era devido apenas a efeitos de resistência não compensada. A influência da queda ôhmica (iR_{Ω}) em curvas de Tafel pode ser escrita como:

$$E - iR_{\Omega} = i_0 + b \log i$$

onde R_{Ω} é a resistência ôhmica total, E o potencial de eletrodo, i_0 a densidade de corrente de troca e b o coeficiente de Tafel. Assim, atribuindo-se valores a R_{Ω} , é possível realizar correções nas curvas de Tafel, utilizando-se critérios como o de mínimos quadrados até obter o melhor ajuste possível (DA SILVA *et al.*, 2004)

Os valores de resistência não compensada ($R_{sol} + R_{filme}$) obtidos por esse método foram da ordem de 1,6 Ω - 2,2 Ω e o critério adotado para o ajuste das curvas foi que o coeficiente de correlação (r) fosse maior que 0,999 (DA SILVA *et al.*, 2004). A FIGURA 3.15 mostra as curvas de Tafel após as correções por queda ôhmica.

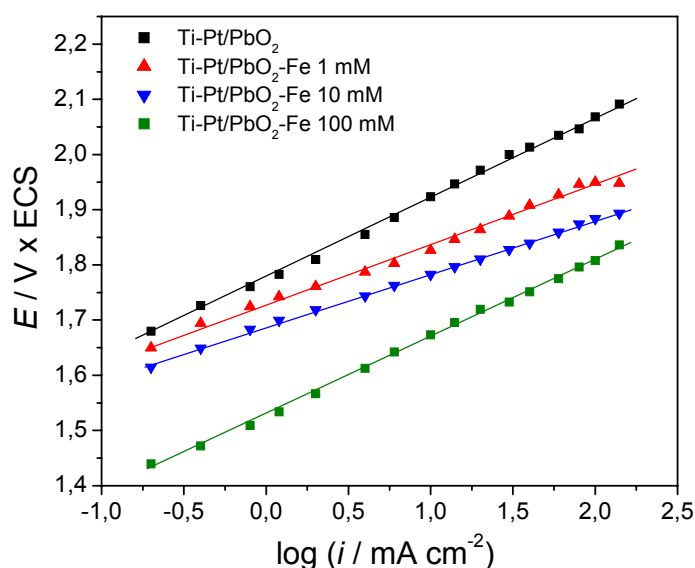


FIGURA 3.15 – Curvas de Tafel obtidas após correção por queda ôhmica para eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Fe produzidos. Condições da FIGURA 3.14.

Os coeficientes de Tafel apresentam valores bastante próximos entre si, variando entre 110 mV/década e 140 mV/década, típicos desse material (Ho *et al.*, 1994), obedecendo, portanto, um mesmo mecanismo que sugere a etapa de descarga primária da água como sendo a determinante da reação [MORITA *et al.*, 1978; TRASATTI, 1994], conforme mostrado abaixo:



onde S representa um sítio ativo superficial.

Assim, pode-se concluir que o efeito do aumento do teor de Fe nos filmes de PbO₂ na RDO é a redução do seu sobrepotencial, já que o mecanismo da RDO é o mesmo para todos os eletrodos, conforme pode ser claramente observado na FIGURA 3.15. Em princípio, tal efeito poderia estar diretamente ligado a efeitos morfológicos (aumento da área real). Entretanto, as micrografias de MEV mostradas nas FIGURAS 3.11 e 3.12 revelam aumentos dos grãos sobre a superfície dos filmes conforme se aumenta o teor de dopante neles incorporado. Estes aumentos no tamanho dos grãos superficiais nos filmes trazem informações importantes sobre a área real de cada material de eletrodo investigado, a qual está sendo, em princípio, reduzida conforme se aumenta o teor de dopante nos filmes. Por esse motivo, os resultados indicam que deficiências de oxigênio na matriz dos óxidos devem ser levadas em conta. Segundo FREY & WEAVER (1960), RUETSCHI & CAHAN (1958) e ABACI *et al.* (2005), a condutividade de filmes de PbO₂ varia com a quantidade de defeitos de oxigênio presente nos filmes. ABACI *et al.* (2005) estudaram o efeito electrocatalítico frente a RDO para eletrodos de PbO_x (1,74 < x < 1,92) e encontraram que quanto maior era a deficiência de oxigênio nos filmes, ou seja, quanto menor era o valor de x, maior era a atividade electrocatalítica dos filmes para a RDO e maiores também eram suas condutividades. Portanto, apesar de não apresentarmos evidências físicas de que a dopagem dos filmes de PbO₂ produzidos está levando a um aumento na deficiência de oxigênio (o que seria esperado), o aumento na atividade electrocatalítica de eletrodos Ti-Pt/PbO₂ dopados com maiores teores de Fe pode estar relacionado a este fenômeno.

No caso dos eletrodos dopados com Fe e F (FIGURA 3.16), verifica-se um comportamento bastante semelhante ao dos eletrodos dopados somente com Fe.

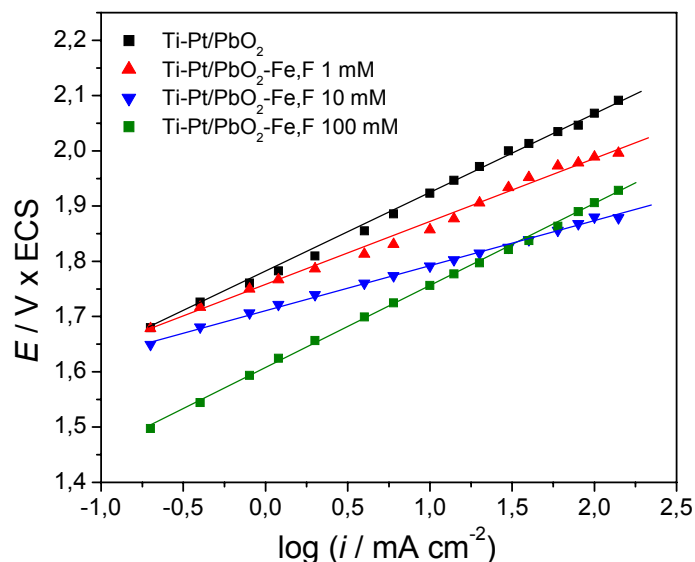


FIGURA 3.16 – Curvas de Tafel obtidas após correção da queda ôhmica para eletrodos de $\text{Ti-Pt/PbO}_2\text{-Fe,F}$ produzidos. Condições da FIGURA 3.14, exceto pela presença de NaF na solução.

A adição de flúor aos filmes resulta em um pequeno deslocamento no sobrepotencial para a RDO para valores mais positivos quando comparado aos dos eletrodos dopados na ausência de F^- . AMADELLI *et al.* (1999) encontraram resultados semelhantes aos relatados aqui e atribuíram tal deslocamento a mudanças na estrutura interfacial dos filmes, causadas pela incorporação de flúor na matriz do óxido. Tais mudanças causavam variações no mecanismo de adsorção-desorção de ânions sulfato provindos do eletrólito. Aqui, tal deslocamento parece se dever mais a um efeito da quantidade de Fe incorporada aos filmes do que qualquer efeito de F propriamente dito. Ou seja, como tem-se um pouco menos de Fe (FIGURA 3.10) incorporado nos filmes produzidos na presença de NaF (menor deficiência em oxigênio), o efeito esperado poderia ser, de fato, um pequeno deslocamento no sobrepotencial frente à RDO, conforme foi observado. Além disso, vale lembrar que a adição de flúor nesses filmes leva à formação de grãos de maior tamanho e, por isso, fatores referentes à área real dos eletrodos também devem ser levados em conta nesse deslocamento.

3.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE Ti-Pt/PbO₂-Co e Ti-Pt/PbO₂-Co,F

Os resultados obtidos para os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Co e Ti-Pt/PbO₂-Co,F mostraram um comportamento distinto daquele que foi observado para o caso dos teores de Fe nos eletrodos dopados com Fe e com Fe e F, conforme pode ser verificado na FIGURA 3.17.

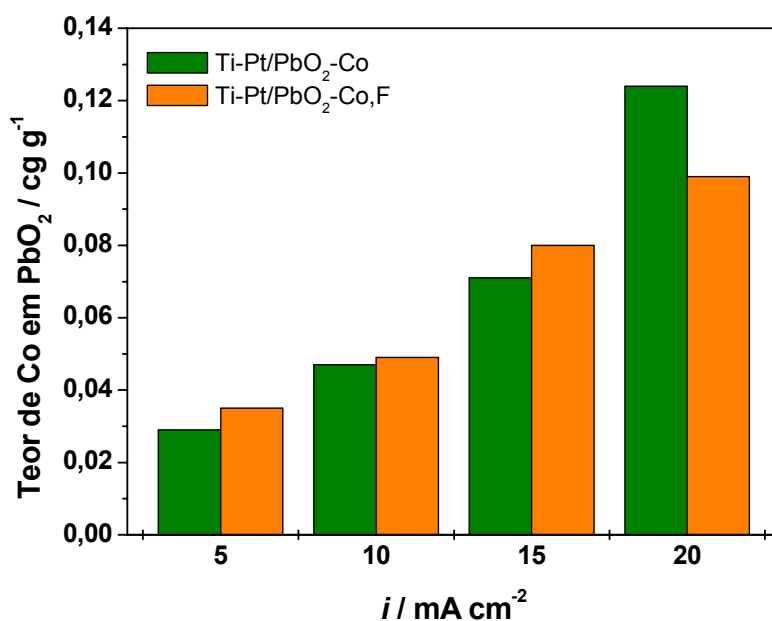


FIGURA 3.17 - Teor de Co nos filmes de PbO₂ produzidos na presença e na ausência de NaF em função da densidade de corrente. Condições: eletrólito = Pb(NO₃)₂ 100 mM, Co(NO₃)₂ 10 mM e lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹ ou Co(NO₃)₂ 10 mM e NaF 30 mM e lauril sulfato de sódio 0,5 g L⁻¹, em HNO₃ 100 mM; $\theta = 65$ °C; substrato = Ti-Pt (10 cm²).

Verifica-se, neste caso, que ambos os eletrodos apresentam um aumento no teor de Co na matriz do óxido com o aumento da densidade de corrente. Baseado nessa informação pode-se inferir que o processo de incorporação de Co aos filmes de PbO₂ deve envolver, primeiramente, a adsorção química de espécies Co²⁺ na superfície do eletrodo, seguida de sua oxidação eletroquímica, promovida pela ação de espécies ·OH_(ads), para formação de espécies Co³⁺ que são incorporadas à matriz do óxido. Segundo VELICHENKO *et al.* (2002), estas espécies estariam possivelmente na forma de Co₂O₃ ou Co₃O₄. No caso dos eletrodos

dopados com ferro, o mecanismo de incorporação foi explicado levando-se em conta a redução da carga positiva de íons Fe^{3+} promovida pela ação da hidrólise desses íons a qual era favorecida pelo aumento da temperatura. Já para os eletrodos dopados com cobalto este fenômeno de hidrólise é bem menos importante, uma vez que as espécies Co^{2+} possuem uma tendência bem menor de se hidrolisarem quando comparadas às de Fe^{3+} (BAES & MESMER, 1986). No caso dos eletrodos produzidos na presença de fluoreto, observa-se que os teores de Co presentes foram praticamente os mesmos, em todas as densidades de corrente, quando comparados aos nos eletrodos dopados somente com Co. A presença de NaF no banho eletrolítico parece não interferir significativamente na quantidade de Co presente no óxido. O mesmo efeito que foi descrito para o caso dos eletrodos dopados com Fe e F, isto é, o aditivo LSS atuando como uma barreira estérica para a incorporação de Fe, na forma do complexo $[\text{FeOH}_x\text{F}_y]^{(3-x-y)-}$, parece também estar presente no caso dos eletrodos dopados com Co e F, uma vez que maiores teores de Co não foram incorporados na presença de F^- .

Apesar da presença de NaF no banho eletrolítico não interferir significativamente na quantidade de Co presente no óxido, ela interfere na quantidade de PbO_2 formado, conforme pode ser verificado pelos dados mostrados na TABELA 3.3.

TABELA 3.3 - Eficiência faradaica em função das densidades de corrente aplicadas para a produção de eletrodos não dopados e dopados com Co e com Co e F. Condições descritas na FIGURA 3.17.

$i / \text{mA cm}^{-2}$	Ti-Pt/ PbO_2	Ti-Pt/ PbO_2 -Co	Ti-Pt/ PbO_2 -Co,F
5	96%	98,4%	85,6%
10	100%	100%	94,0%
15	100%	100%	97,0%
20	100%	100%	98,4%

A exemplo do que foi observado no caso dos eletrodos dopados com Fe, verifica-se que a adição de NaF à solução causa redução da eficiência faradaica do processo de eletrodeposição em densidades de corrente mais baixas (principalmente em 5 mA cm^{-2}), apesar de bem menos pronunciada. Também neste caso, a adsorção do íon fluoreto na superfície do eletrodo parece influenciar na

quantidade de PbO_2 eletrodepositada. Por outro lado, a presença de Co^{2+} em solução não interfere na velocidade do processo. As eficiências de corrente obtidas para os eletrodos dopados com Co foram maiores do que as obtidas para os eletrodos dopados com Fe (vide TABELA 3.1 e 3.3), sendo maiores também os potenciais de eletrodo registrados. Já com relação à morfologia, pode-se notar uma ligeira mudança superficial para os filmes produzidos nas diferentes densidades de corrente, conforme mostrado na FIGURA 3.18.

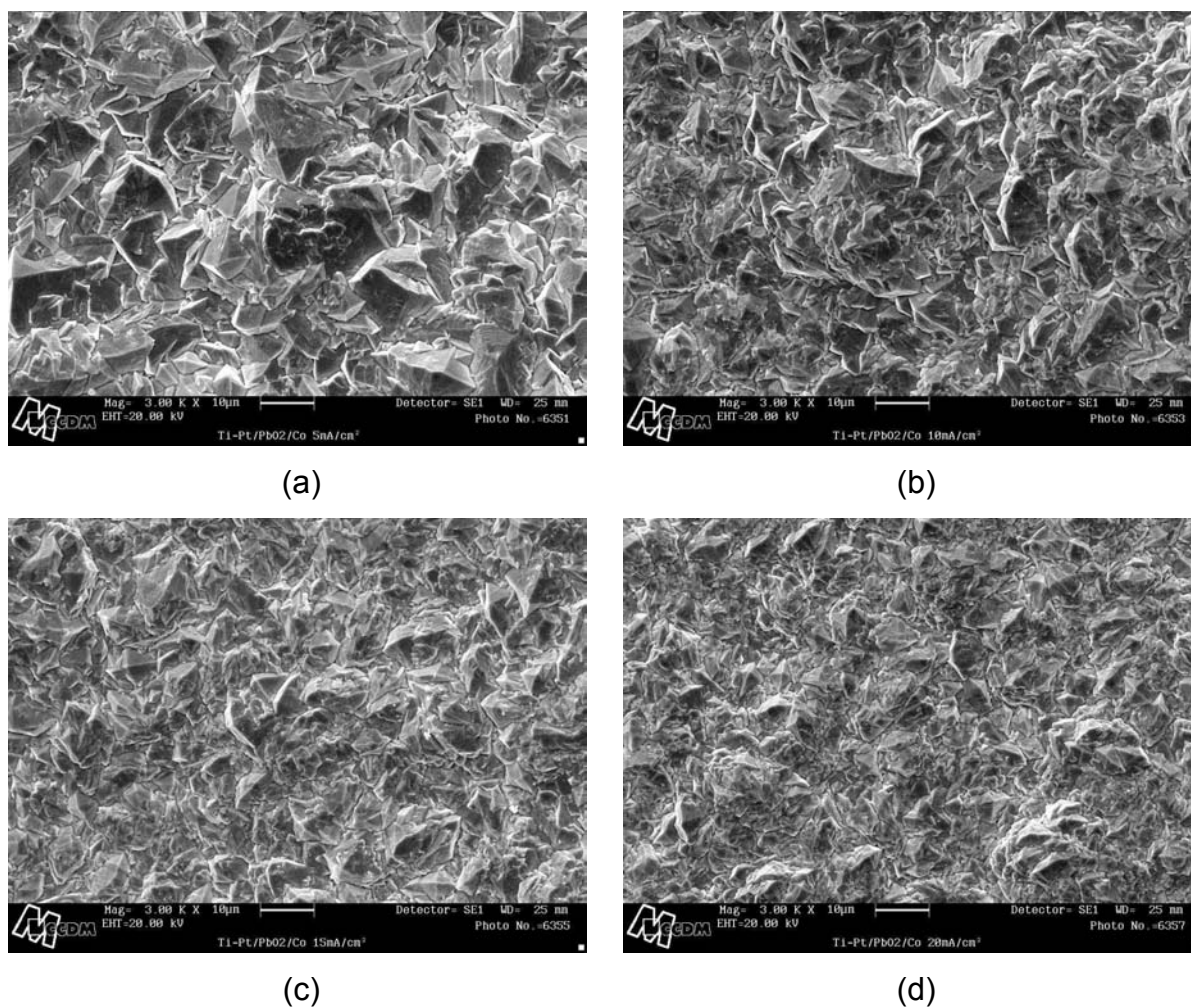


FIGURA 3.18 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Co produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

Verifica-se nessas micrografias que as superfícies dos eletrodos dopados com Co apresentam algumas mudanças com relação à sua morfologia à medida que a densidade de corrente aumenta. As superfícies continuam apresentando-se homogêneas e bastante cristalinas. Os distintos teores de Co

incorporados em cada filme juntamente com o efeito da densidade de corrente (FIGURA 3.17) poderiam justificar a compactação observada. A FIGURA 3.19 mostra as micrografias obtidas para os eletrodos dopados com Co e F.

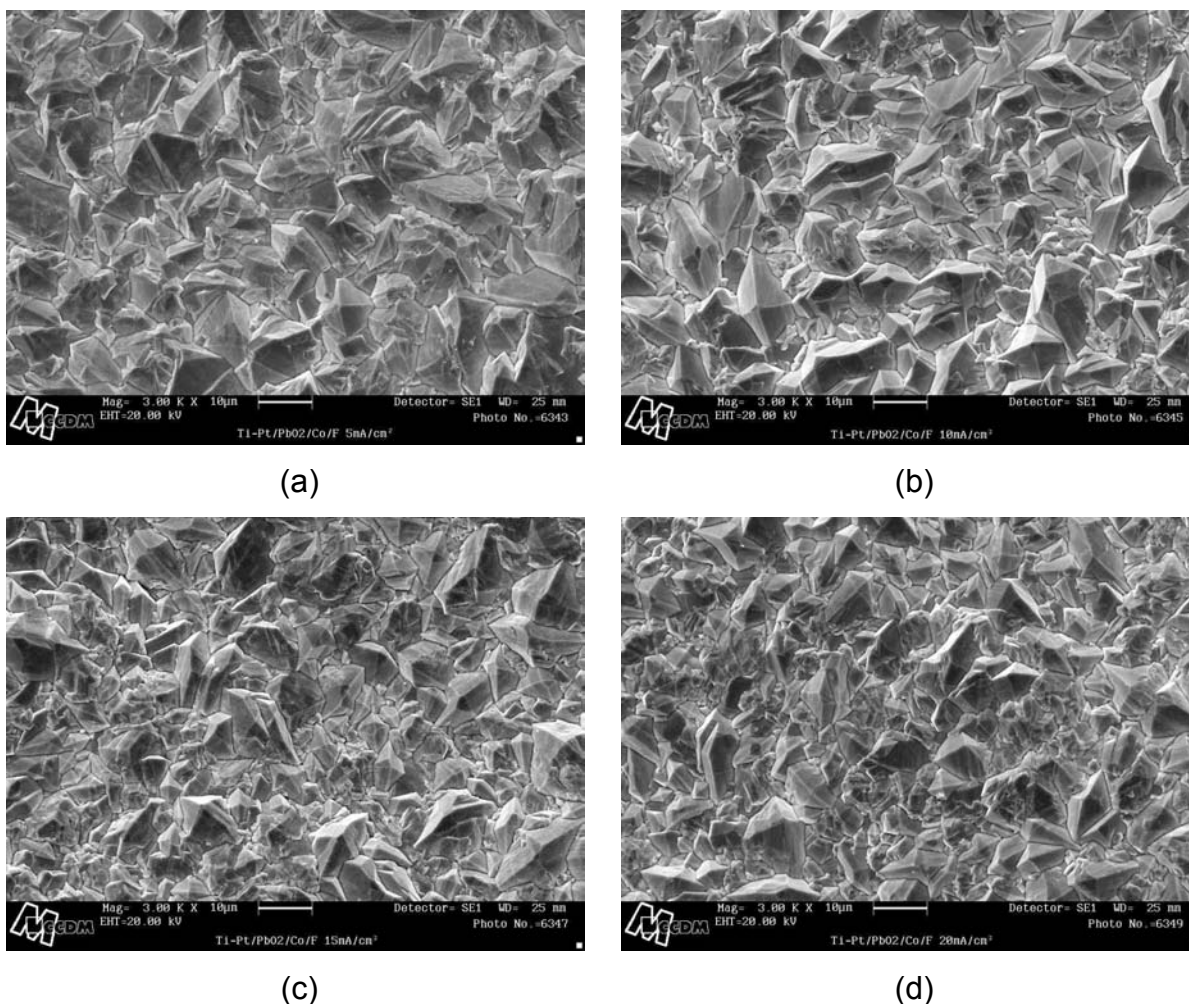


FIGURA 3.19 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Co,F produzidos nas diferentes densidades de corrente: (a) 5 mA cm⁻², (b) 10 mA cm⁻², (c) 15 mA cm⁻² e (d) 20 mA cm⁻². Aumento de 3000 vezes.

Para esses eletrodos dopados com Co e F, comportamento similar pode ser observado, além de um aumento no tamanho dos grãos quando comparados aos na superfície dos eletrodos dopados somente com Co. Assim, neste caso, a presença de F nos filmes parece ser uma justificativa razoável para as diferenças superficiais encontradas, já que os teores de Co presentes nos filmes (FIGURA 3.17) são praticamente iguais aos naqueles produzidos na ausência de NaF, para uma mesma densidade de corrente. Análises por MEV, mostradas na FIGURA 3.6, já mostravam o efeito morfológico causado pela incorporação de flúor nos filmes.

Da mesma forma como no caso dos eletrodos dopados com Fe e com Fe e F, verificou-se a influência da concentração de Co^{2+} no banho de eletrodeposição na quantidade de Co e de Co e F depositada nos filmes de PbO_2 produzidos na ausência e na presença de NaF, respectivamente, fixando-se a densidade de corrente em 20 mA cm^{-2} . A FIGURA 3.20 mostra os resultados obtidos.

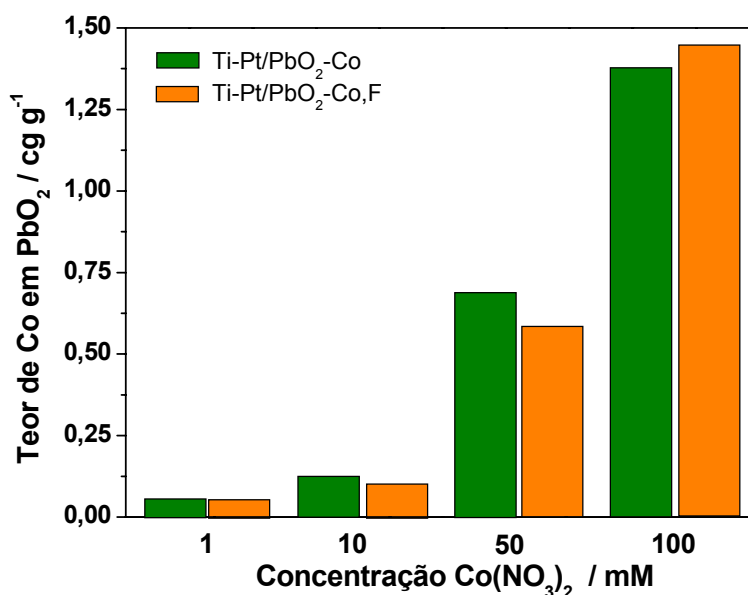


FIGURA 3.20 - Teor de Co nos filmes de PbO_2 produzidos em função da concentração de Co^{2+} em solução. Condições: eletrólitos: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 100 mM, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ x mM e LSS $0,5 \text{ g L}^{-1}$, na ausência e na presença de NaF 30 mM, em HNO_3 100 mM; $\theta = 65 \text{ }^\circ\text{C}$; substrato = Ti-Pt (10 cm^2); $i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$.

Os resultados apresentados nesta figura mostram que, tanto na ausência como na presença de NaF, houve um aumento no teor de Co na matriz do óxido com o aumento da concentração de Co^{2+} em solução. Neste caso, um aumento de 10 vezes na concentração do cátion em solução resultou em um aumento de pouco mais de 10 vezes no teor de Co presente nos filmes na ausência e na presença de NaF, chegando a aproximadamente 1,5%. Da mesma forma que no caso dos eletrodos dopados com Fe e F, a presença de F^- em solução praticamente não interferiu nos teores de Co incorporados ao filme, quando comparados aos nos eletrodos dopados na ausência do ânion, em função da ação do aditivo conforme anteriormente discutido. As FIGURAS 3.21 e 3.22 mostram as micrografias de MEV obtidas para os eletrodos dopados nessas condições, com Co e com Co e F, respectivamente.

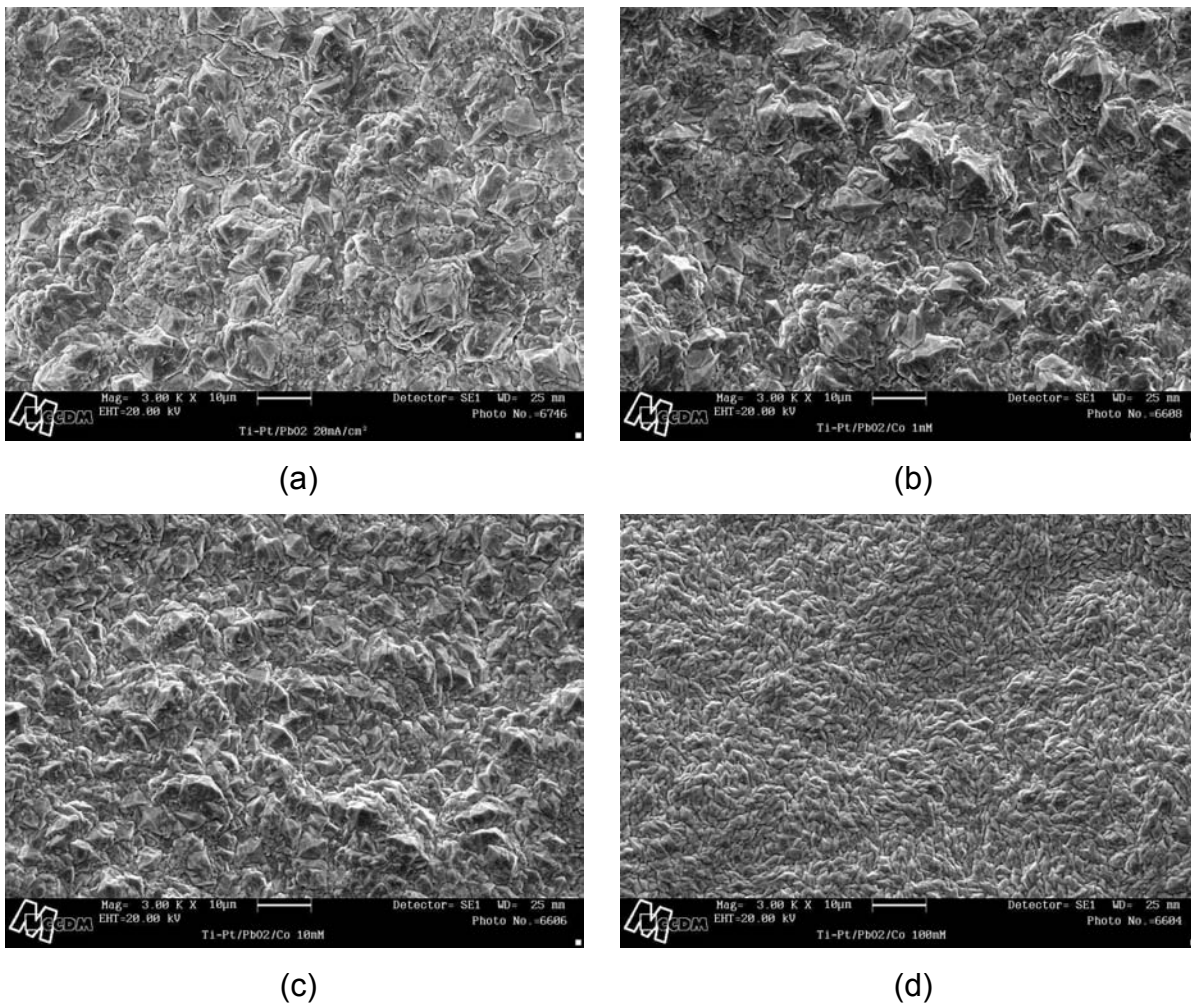


FIGURA 3.21 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Co obtidos a 20 mA cm⁻² a partir de diferentes concentrações de Co²⁺: (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. Aumento de 3000 vezes.

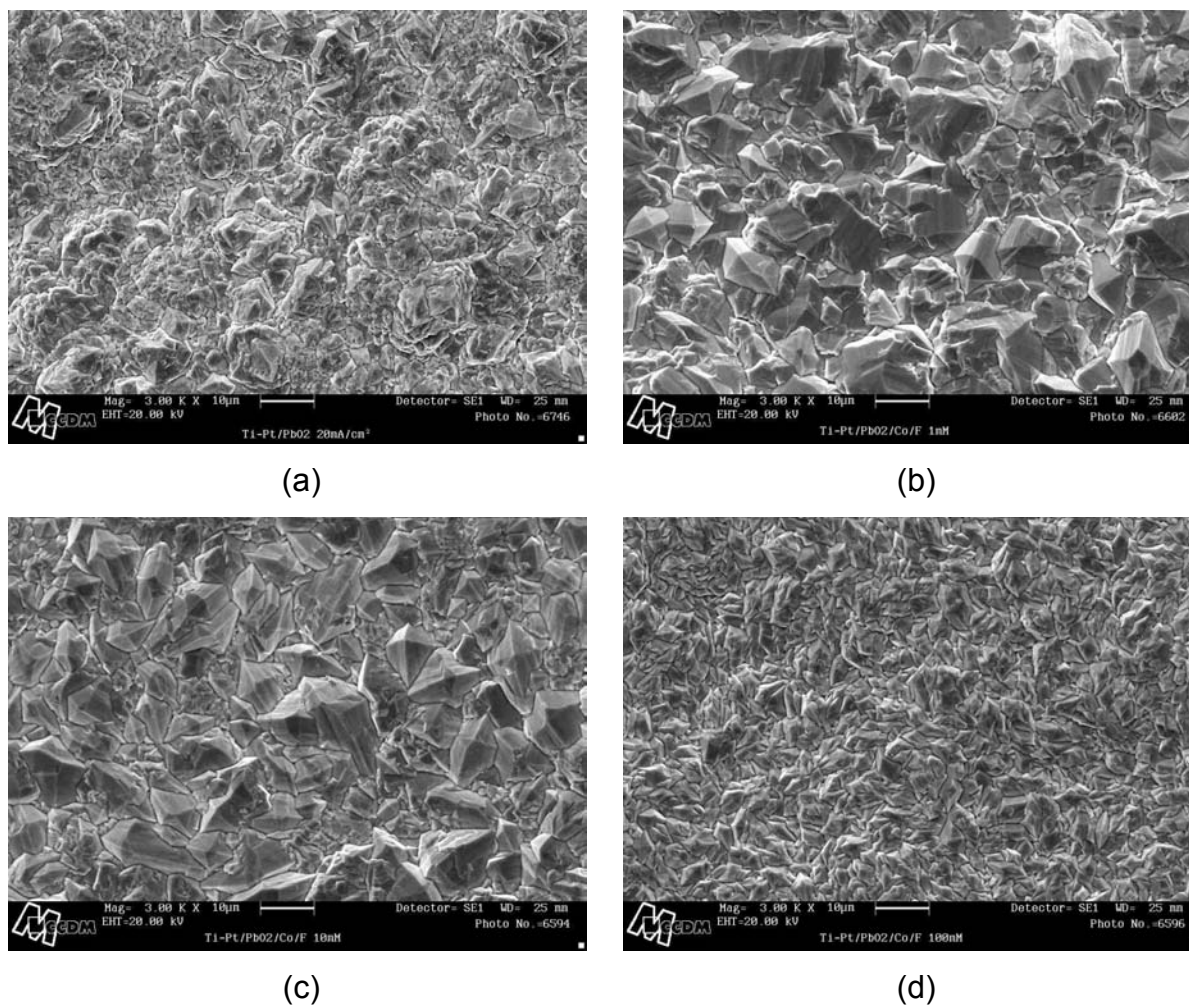


FIGURA 3.22 - Micrografias de MEV dos filmes de Ti-Pt/PbO₂-Co,F obtidos a 20 mA cm⁻² a partir de diferentes concentrações de Co²⁺: (a) não dopado, (b) 1,0 mM, (c) 10 mM e (d) 100 mM. [NaF] = 30 mM. Aumento de 3000 vezes.

De acordo com essas micrografias, a variação da concentração de Co²⁺ em solução (aumento do teor de Co nos filmes) leva a mudanças morfológicas nas superfícies dos eletrodos. Observa-se uma compactação dos filmes percebida pela evidente melhor formação e organização dos grãos, bastante semelhante em ambos os casos (FIGURAS 3.21d e 3.22d), da mesma forma como foi observado para o caso dos eletrodos dopados com Fe e Fe e F. Assim, neste caso, pode-se concluir que, em termos morfológicos, a consequência direta do aumento do teor de Co presente nos filmes de PbO₂, resultante do aumento da concentração de Co²⁺ no banho de eletrodeposição, é a formação de superfícies com grãos melhor definidos. A presença de altas concentrações de Co²⁺ no banho de eletrodeposição leva a um

aumento da velocidade do processo de nucleação na formação dos filmes de PbO_2 , o que causa uma redução significativa no tamanho dos grãos. No caso dos eletrodos dopados com Co e F (FIGURA 3.22), a exemplo do que foi encontrado para os eletrodos dopados com Fe e F, a presença de F leva a superfícies com grãos maiores (ver FIGURAS 3.11 e 3.12).

Os difratogramas de raios X obtidos para os eletrodos dopados com maiores teores de Co são mostrados na FIGURA 3.23.

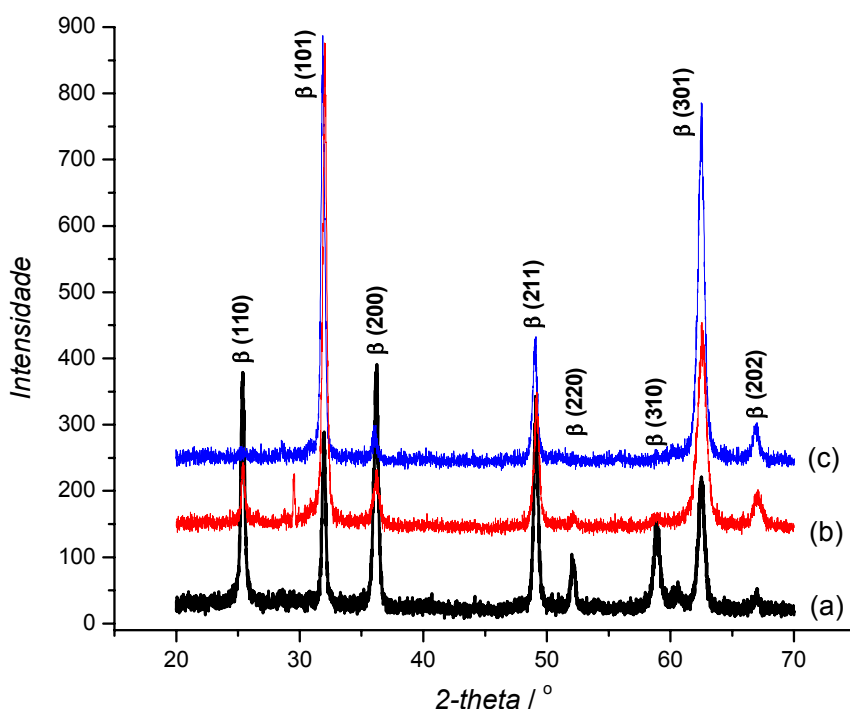


FIGURA 3.23 – Difratogramas de raios X obtidos para os eletrodos de: (a) Ti-Pt/PbO_2 , (b) $\text{Ti-Pt/PbO}_2\text{-Co}$ 100 mM e (c) $\text{Ti-Pt/PbO}_2\text{-Co,F}$ 100 mM, produzidos a 20 mA cm^{-2} .

Os picos de difratograma mostrados nesta figura foram atribuídos à estrutura tetragonal β - PbO_2 , conforme esperado, e o pico observado no ângulo de $\sim 30^\circ$ no difratograma para o eletrodo de $\text{Ti-Pt/PbO}_2\text{-Co}$ 100 mM pode ser decorrente de algum traço da fase α - PbO_2 . Assim, pode-se considerar que a dopagem dos eletrodos com Co praticamente não altera o tipo de estrutura dos filmes. No entanto, a exemplo do que foi obtido para os eletrodos dopados com Fe, os picos β (220) e β (310) encontrados para o eletrodo não dopado, localizados nos ângulos de $52,1^\circ$ e $58,8^\circ$, respectivamente, praticamente não aparecem nos difratogramas dos eletrodos

dopados. Também para o caso dos eletrodos dopados com Co, pode-se notar que as intensidades dos picos de difratograma variam quando comparados aos do eletrodo não dopado, indicando, portanto, mudanças na orientação preferencial cristalográfica dos filmes produzidos. Os picos $\beta(101)$, $\beta(301)$ e $\beta(202)$ possuem intensidades de pico maiores para os eletrodos dopados, o que pode ser justificado com base nas micrografias de MEV mostradas nas FIGURAS 3.21d e 3.22d, nas quais os grãos apresentavam formação significativamente melhor (orientação tridimensional) quando comparados aos presentes na superfície do eletrodo não dopado (orientação bidimensional). A presença de Co nos filmes também não pôde ser percebida por essa técnica em função do método empregado não ser capaz de detectar tão baixos teores de dopante incorporados aos filmes (~1,5% de Co). Os cálculos dos parâmetros de rede também foram realizados para esses eletrodos e mostraram não haver mudanças significativas nos seus valores. A TABELA 3.4 mostra os valores calculados para os parâmetros de rede da estrutura cristalina do PbO_2 (forma tetragonal).

TABELA 3.4 – Parâmetros de rede a e c para o PbO_2 e para o PbO_2 dopado com Co e com Co e F, calculados a partir dos correspondentes difratogramas de raios X (FIGURA 3.23).

<i>Eletrodo</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
Ti-Pt/ PbO_2	$4,956 \pm 0,001$	$3,388 \pm 0,002$
Ti-Pt/ PbO_2 - Co 100 mM	$4,960 \pm 0,007$	$3,350 \pm 0,001$
Ti-Pt/ PbO_2 - Co,F 100 mM	$4,959 \pm 0,005$	$3,394 \pm 0,009$

Os efeitos eletrocatalíticos causados pela incorporação de distintos teores de Co nos filmes produzidos na ausência e na presença de NaF podem ser constatados por meio das curvas de Tafel referentes à reação de desprendimento de oxigênio (RDO), mostradas na FIGURA 3.24. Estas curvas já são as resultantes da correção por queda ôhmica, feita como descrito anteriormente para o caso dos eletrodos dopados com Fe e com Fe e F (FIGURAS 3.15 e 3.16).

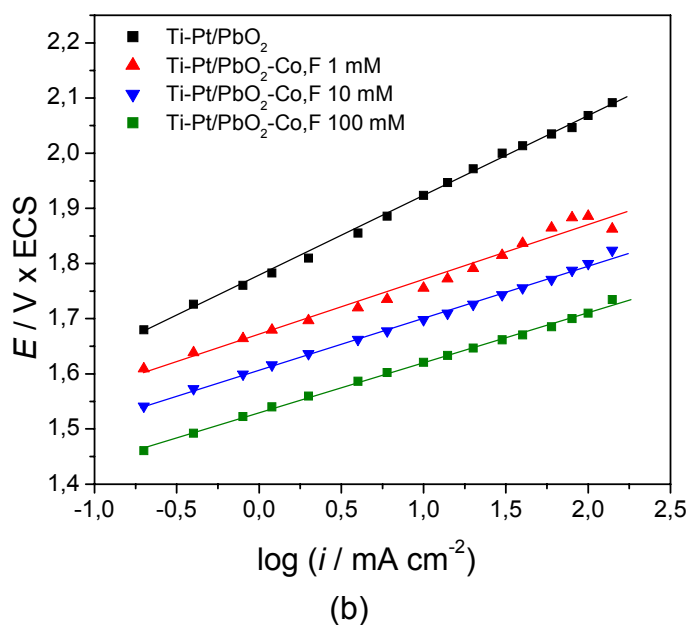
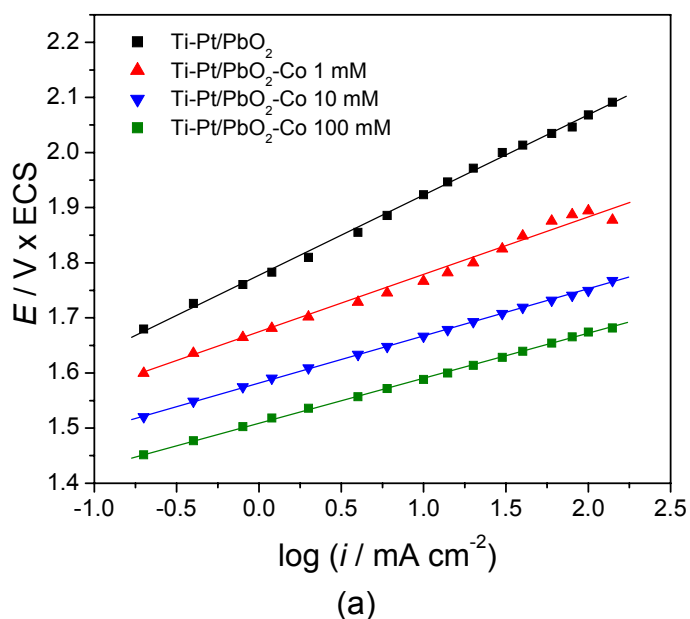


FIGURA 3.24 – Curvas de Tafel obtidas após correção da queda ôhmica para eletrodos de: (a) Ti-Pt/PbO₂-Co e (b) Ti-Pt/PbO₂-Co,F. Condições da FIGURA 3.14.

Essas curvas apresentam coeficientes de Tafel bastante próximos entre si, aproximadamente entre 110 mV/década e 140 mV/década, típicos desse material, obedecendo, portanto, ao mesmo mecanismo descrito anteriormente para os eletrodos dopados com Fe e com Fe e F. Também para este caso, apesar de não se apresentar evidências físicas de que a dopagem dos filmes de PbO₂ produzidos está levando a um aumento na deficiência de oxigênio, o aumento na atividade eletrocatalítica de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados com maiores teores de Co pode

estar relacionado a este fenômeno. Cabe lembrar que ABACI *et al.* (2005) encontraram que quanto maior era a deficiência de oxigênio nos filmes, maior era a atividade eletrocatalítica dos filmes para a RDO e maiores também eram suas condutividades.

3.3 ELETROOXIDAÇÃO DO CORANTE AR19

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com eletrodos dopados ou não na eletrooxidação do corante Azul Reativo 19 (AR 19) monitorada pela redução da cor (absorbância relativa) e pela redução da carga orgânica (COT), ambas em função da carga por unidade de volume de efluente. Lembrando que a eficiência de eletrodos na eletrooxidação de compostos orgânicos está, em princípio, inversamente relacionada à atividade eletrocatalítica para a RDO e, levando-se em conta que a atividade eletrocatalítica para esta reação dos eletrodos produzidos com maior teor de dopagem (Ti-Pt/PbO₂-Fe 100 mM, Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 100 mM, Ti-Pt/PbO₂-Co 100 mM e Ti-Pt/PbO₂-Co,F 100 mM) foi considerada muito alta (curvas de Tafel), optou-se por não testá-los. Os resultados obtidos e as fotografias tiradas ao longo das eletrólises para o eletrodo não dopado e para aqueles dopados com Fe nas concentrações de 1 mM e 10 mM estão mostrados na FIGURA 3.25.

As fotografias identificadas com estrelas referem-se ao efluente que atingiu condições para descarte.

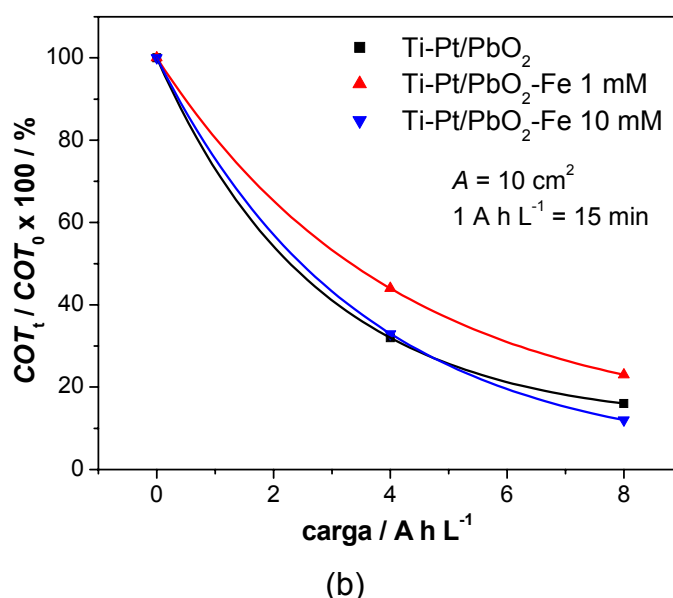
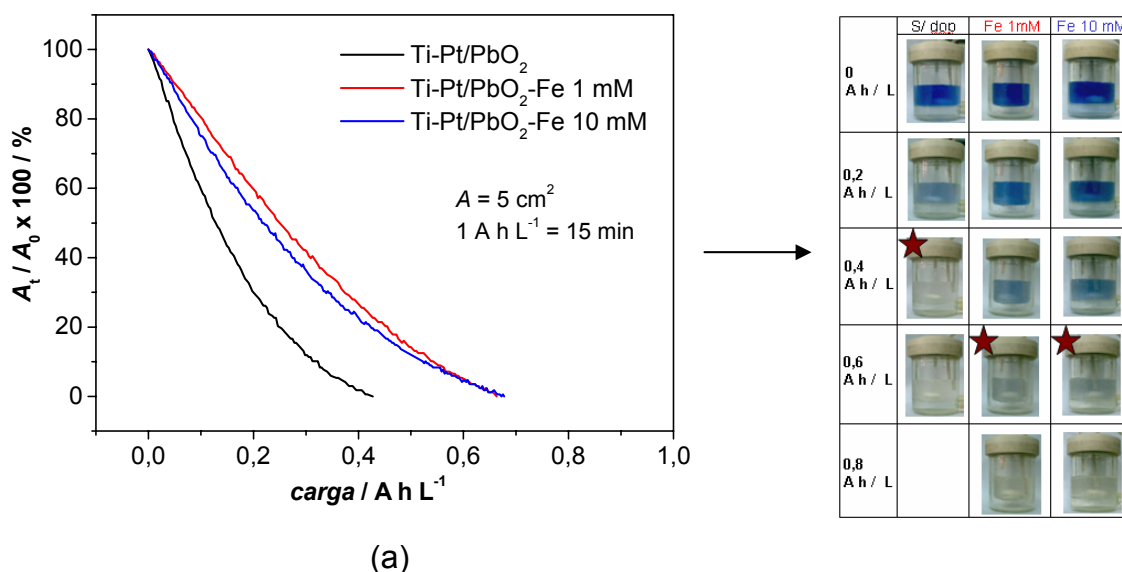


FIGURA 3.25 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 (25 ppm, 50 mA cm^{-2} , $2,4 \text{ L h}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopados com Fe.

Primeiramente, para o caso do eletrodo não dopado, de acordo com a FIGURA 3.25a, pode-se observar que após uma carga de apenas $0,3 \text{ A h L}^{-1}$ (tempo de aproximadamente 8 min) 90% da cor já havia sido eliminada, o que já enquadraria o efluente na faixa de cor permitida para descarte, de acordo com padrões adotados pela literatura (COOPER, 1993). Além disso, a formação de intermediários aromáticos, os quais poderiam apresentar toxicidade ainda maior, não foi detectada, conforme mostrado no espectro no UV-vis da FIGURA 3.26.

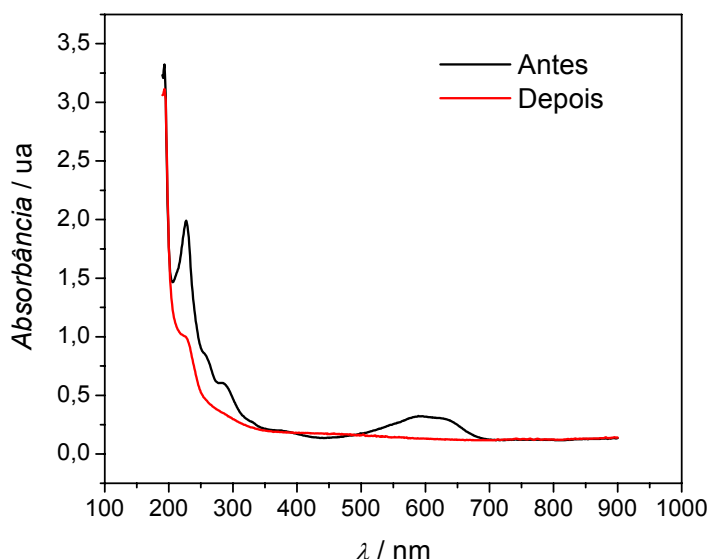


FIGURA 3.26 – Espectros no UV-vis antes e depois da eletrooxidação do corante AR 19 (20 min) na concentração de 25 ppm, usando o eletrodo Ti-Pt/PbO₂.

A análise desse espectro permite observar que as bandas localizadas na região de $230 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$, referentes a transições aromáticas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, diminuem sensivelmente ao final de 20 min de eletrólise, indicando, portanto, que uma fração do corante pode estar sendo degradada diretamente a CO₂ e ácidos alifáticos. A banda na região de $\sim 600 \text{ nm}$ (visível) desaparece completamente ao final do experimento.

Já para o caso dos eletrodos dopados com Fe 1 mM e 10 mM os tempos para eliminação de 90% da cor foram ambos de 13 min. Por outro lado, a redução da carga orgânica monitorada por COT, mostrada na FIGURA 3.25b, revelou que após uma carga de 8 A h L^{-1} (2 h de eletrólise) os teores puderam ser reduzidos a 16%, 23% e 12%, para os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂, Ti-Pt/PbO₂-Fe 1 mM e Ti-Pt/PbO₂-Fe 10 mM, respectivamente. Estudos qualitativos indicaram que a eliminação da cor do corante AR19 pode estar ligada a processos de oxidação indiretos promovidos pela ação de ozônio e/ou persulfatos eletrogerados. Tais estudos foram realizados aplicando-se uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} por 1 h a um eletrodo de $\beta\text{-PbO}_2$ não dopado e em dois eletrólitos suportes distintos, NaSO₄ e Na(NO₃)₂, ambos na concentração 0,5 M. No primeiro eletrólito havia a possibilidade de gerar eletroquimicamente oxigênio, ozônio e persulfatos, enquanto que para o segundo, em princípio, somente oxigênio e ozônio. Imediatamente após o término do processo, adicionou-se o corante às soluções e acompanhou-se a

redução da cor (por inspeção visual), em circuito aberto, promovida pela ação de eventual ozônio e/ou persulfato eletrogerado e dissolvido. Observou-se que para ambos os eletrólitos a solução rapidamente perdia sua tonalidade azul intensa, passando para uma cor mais clara, conforme pode ser verificado na FIGURA 3.27.

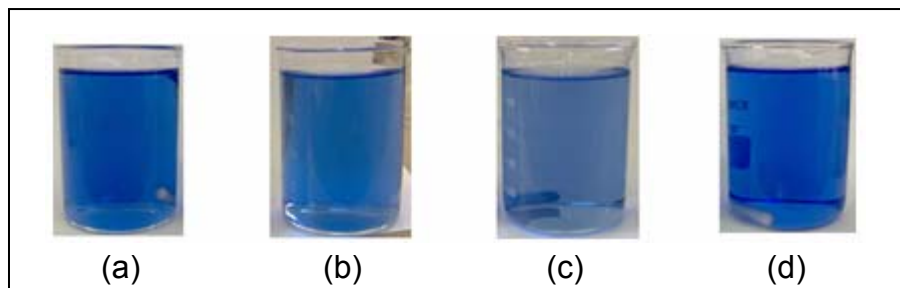


FIGURA 3.27 – Fotografia de amostras após 30 min da adição do corante AR 19 em diferentes eletrólitos suporte previamente submetidos às seguintes condições: (a) branco; (b) NaNO_3 0,5 M, 50 mA cm^{-2} , 1h; (c) Na_2SO_4 0,5 M, 50 mA cm^{-2} , 1h; (d) Na_2SO_4 0,5 M, borbulhamento de O_2 , 1 h.

Portanto, as diferenças encontradas no desempenho dos eletrodos referentes à eliminação da cor podem ser justificadas em parte pelo maior ou menor poder eletrocatalítico para a geração de ozônio/persulfatos. Neste caso, as duplas ligações do grupo cromóforo do corante AR 19 (antraquinona) são rompidas pela ação do ozônio, fazendo que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível. Em relação à redução da cor, qualquer influência por parte do O_2 dissolvido em solução pode ser negligenciada, já que o mesmo experimento anteriormente citado foi feito saturando-se solução de Na_2SO_4 0,5 M com O_2 por 1 h e nenhuma mudança foi observada (FIGURA 3.27d).

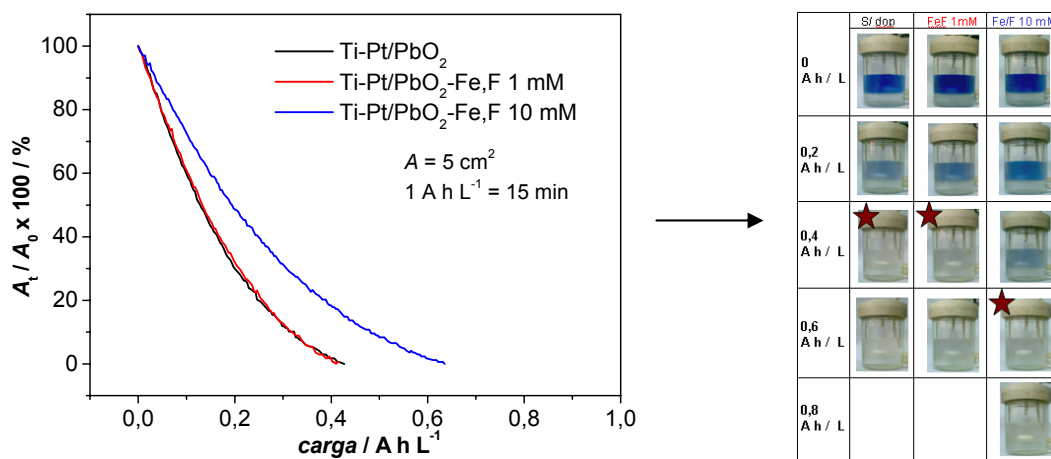
PERALTA-ZAMORA *et al.* (1999) estudaram a degradação do corante AR 19 (30 ppm; 300 mL de solução) usando métodos fotoeletroquímicos, fotoquímico (ZnO_2 e TiO_2) e ozonização. Para o método fotoquímico, encontraram resultados semelhantes aos apresentados aqui, sendo que 90% da cor já havia sido eliminada após aproximadamente 10 min de reação e praticamente toda a carga orgânica tinha sido mineralizada ao final de 2 h. Já para o caso do tratamento por ozonização, 90% da cor já havia sido eliminada após somente 4 min, entretanto a efetiva degradação do corante, monitorada pelo COT, não foi observada. Baseado nisso, a suposição de que a eliminação da cor do corante está mais ligada a processos indiretos ocasionados pela eletrogeração de ozônio/persulfato parece ser bastante razoável,

conforme foi anteriormente especulado. PELLEGRINI *et al.* (1999), investigando a eficiência do processo eletroquímico assistido fotocataliticamente na degradação do corante AR 19 (30 ppm) sobre eletrodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{O}_2$, obtiveram taxas de descolorações maiores que 95% em 60 min e redução de carga orgânica (COT) de 52% foi observada em um período de 120 min.

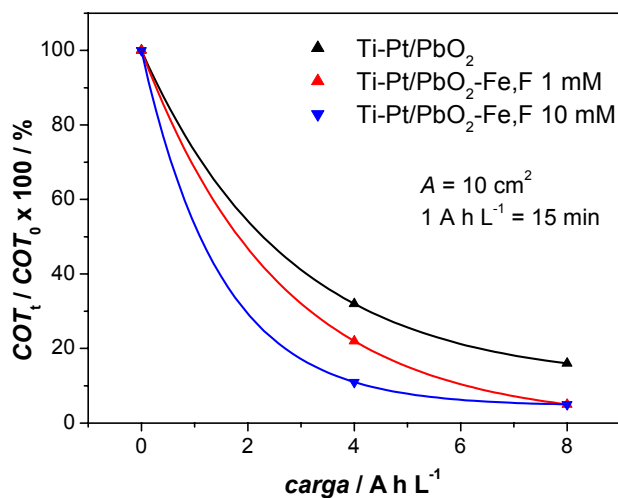
Os resultados apresentados acima mostram que a dopagem de eletrodos de PbO_2 com Fe levam a piores resultados no processo de descolorização do corante, mas, por outro lado, pode melhorar o processo de mineralização (para eletrodos com maiores teores de Fe). Considerando que, conforme discutido anteriormente, o processo de descolorização do corante está fortemente ligado a processos indiretos decorrentes da geração de ozônio/persulfatos, o processo de mineralização pode estar mais relacionado à ação de radicais hidroxila adsorvidos na superfície do eletrodo.

Com a adição de F nesses eletrodos, os tempos para eliminação da cor bem como para a mineralização do corante foram distintos, sendo que estes resultados estão mostrados na FIGURA 3.28. As fotografias identificadas com estrelas referem-se ao efluente que atingiu condições para descarte.

De acordo com a FIGURA 3.28a, os tempos para eliminação da cor não diferem muito quando comparados àqueles de eletrodos produzidos na ausência de F (FIGURA 3.25a). No entanto, o eletrodo de $\text{Ti-Pt/PbO}_2\text{-Fe,F 1 mM}$ chama um pouco a atenção por apresentar um perfil praticamente idêntico ao do eletrodo não dopado. Para os eletrodos dopados com Fe e F 1 mM e 10 mM, as cargas por unidade de volume de solução para eliminação de 90% da cor foram de $\sim 0,3 \text{ A h L}^{-1}$ (8 min) e $\sim 0,5 \text{ A h L}^{-1}$ (12 min), respectivamente, e para 8 A h L^{-1} , 95% da carga orgânica pôde ser eliminada para ambos eletrodos (FIGURA 3.28b). Esses resultados indicam que a incorporação de F juntamente com Fe pode estar levando a um efeito sinérgico na mineralização do corante, já que as quantidades de Fe presentes nesses filmes são 2 vezes menores do que naqueles dopados somente com Fe. Resultados obtidos para o eletrodo dopado somente com F, mostrados na FIGURA 3.29, reforçam essa idéia. Mais uma vez, nesta figura, as fotografias identificadas com estrelas referem-se ao efluente que atingiu condições para descarte.



(a)



(b)

FIGURA 3.28 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopados com Fe e F. Condições: idem FIGURA. 3.25.

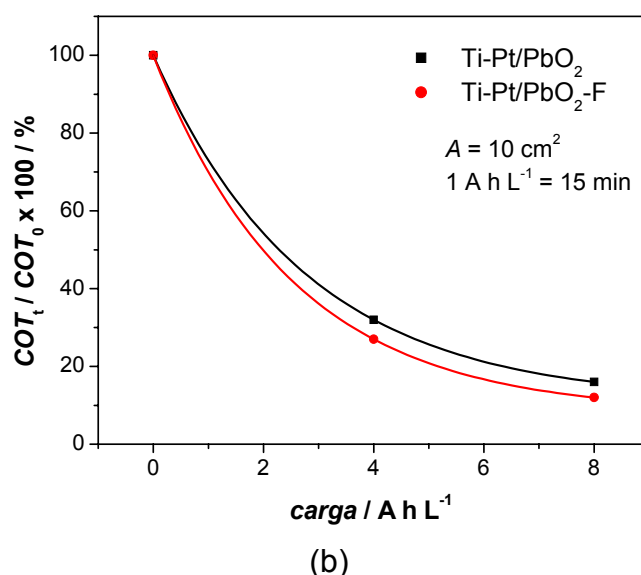
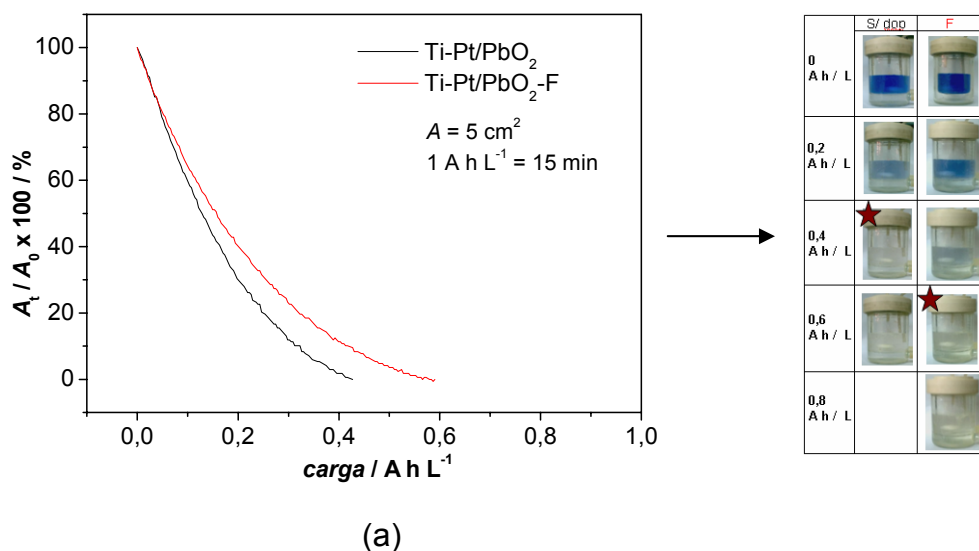


FIGURA 3.29 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopado com F. Condições: idem FIGURA 3.25.

Verifica-se na FIGURA 3.29a que somente a adição de F ao eletrodo não resulta em melhorias no processo de descolorização, já que o tempo para eliminação de 90% da cor (valor que vem sendo sempre usado como parâmetro) é um pouco maior. No entanto, conforme pode ser observado na FIGURA 3.29b, o eletrodo dopado com F apresenta melhor desempenho na mineralização da carga orgânica, apesar de que pouco significativo – 84% de eliminação do COT para o eletrodo não dopado contra 88% para o dopado com F. Talvez, esse resultado possa ser atribuído simplesmente a um efeito de área superficial, pois eletrodos

dopados com F apresentam um aumento substancial no tamanho dos grãos sobre a superfície (FIGURA 3.6), ou seja, sua área real é, no mínimo, menor. Como os experimentos foram realizados galvanostaticamente, a densidade de corrente real aplicada para eletrodos dopados com F poderia ser maior e, portanto, o efeito observado poderia ser decorrente disso. Raciocínio análogo poderia ser usado para o caso do eletrodo Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1 mM (FIGURA 3.28), se este apresentasse um desempenho semelhante ao do eletrodo dopado somente com F (FIGURA 3.29), fato esse não observado. A presença de baixos teores de Fe em eletrodos dopados na presença de flúor parece modificar as propriedades superficiais dos filmes a ponto de melhorar a adsorção do corante (pré-adsorção) sobre essas superfícies, o que estaria resultando em um maior tempo de residência da espécie na superfície dos eletrodos. Isso justificaria os melhores resultados encontrados para esses eletrodos com relação à redução da carga orgânica. Assim, de acordo com esses resultados, pode-se concluir que a dopagem de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ com Fe e F pode, efetivamente, melhorar seus desempenhos. Por outro lado, tal desempenho foi considerado bastante satisfatório levando-se em conta que a dopagem de eletrodos do tipo β -PbO₂ com Fe e F pôde melhorar ainda mais seu poder eletrocatalítico, superando, inclusive, o de um eletrodo de Nb/DDB (FRYDA *et al.*, 2002), também testado neste trabalho, com relação ao COT, para o qual, ao final da eletrólise, 82% da carga orgânica puderam ser eliminados contra 95% para os de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1mM e 10 mM. O tempo de eliminação da cor foi praticamente o mesmo para o eletrodo de Nb/DDB. Portanto, o uso de eletrodos do tipo β -PbO₂ dopados com Fe e F (e inclusive não dopados) pode ser considerado como uma alternativa interessante e econômica, tanto do ponto de vista de produção como do de eficiência, já que se trata de um processo rápido, limpo e eficaz.

Dentre as características mais comuns de efluentes que contêm corantes, destacam-se a forte coloração em baixas concentrações de corante, os baixos valores de DQO, de demanda biológica de oxigênio de 5 dias (DBO₅) e de COT (PERKOWSKI & LEDAKOWICZ, 2002). O efluente simulado neste trabalho possui tais características e, como o resultado obtido para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1mM no tratamento eletroquímico do corante AR 19 foi considerado bastante interessante, uma análise do consumo energético foi feita com o objetivo de se comparar o custo do método eletroquímico investigado neste trabalho com o de diferentes tecnologias empregadas no tratamento deste tipo de efluente. Nesse

sentido, LIZAMA *et al.* (2002) definiram o consumo energético como sendo a energia requerida, em kW h, para a remoção da cor inicial em uma ordem de magnitude por m^3 de água contaminada. Baseado nisso, encontrou-se que o consumo energético para eliminar 90% da cor (8 min) de uma solução de AR 19 (25 ppm) por meio do tratamento eletroquímico com o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1 mM ($I = 0,25$ A e $E_{\text{cel}} = 5$ V) foi de apenas 1,7 kW h m^{-3} . Considerando-se que o valor médio do kW h industrial no Brasil é aproximadamente R\$ 0,30, o custo estimado para o tratamento de 1 m^3 de um efluente nessas características seria de R\$ 0,51. Claro que este valor deve ser considerado apenas quando o único objetivo é eliminar a cor de um determinado efluente. De qualquer forma, LIZAMA *et al.* (2002), investigando o processo de descolorização de uma solução do corante AR 19 (50 pm) usando o método de fotocatalise (lâmpada de 125 W), encontraram que os consumos energéticos usando suspensões aquosas contendo TiO₂ ou ZnO como catalisador foram de 7,6 kW h m^{-3} ou 22,4 kW h m^{-3} , respectivamente. Estes valores são muito maiores quando comparados ao que foi encontrado neste trabalho. No entanto, deve ser ressaltado que, apesar do consumo energético do processo fotocatalítico que apresentou o melhor desempenho ser ~4,5 vezes maior, a concentração inicial do corante adotada pelos autores anteriormente mencionados era 2 vezes maior do que a utilizada aqui.

No caso dos eletrodos dopados com Co e com Co e F, os resultados mostraram-se um pouco diferentes daqueles para os eletrodos dopados com Fe e com Fe e F conforme pode ser verificado por meio das FIGURAS 3.30 e 3.31.

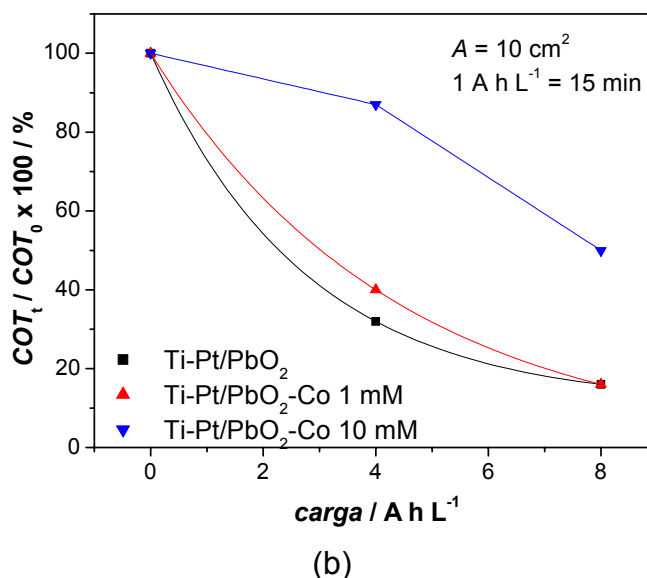
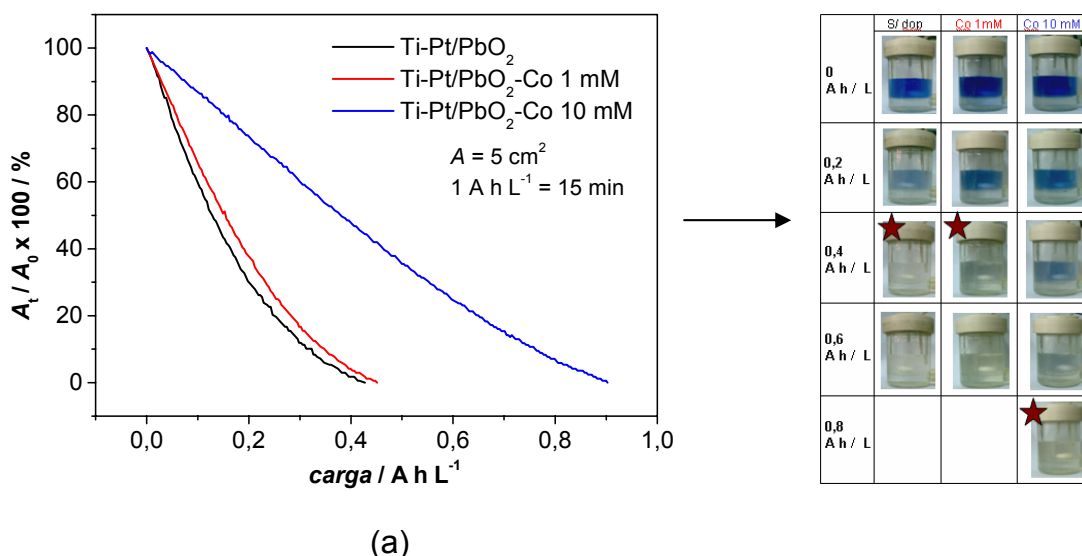


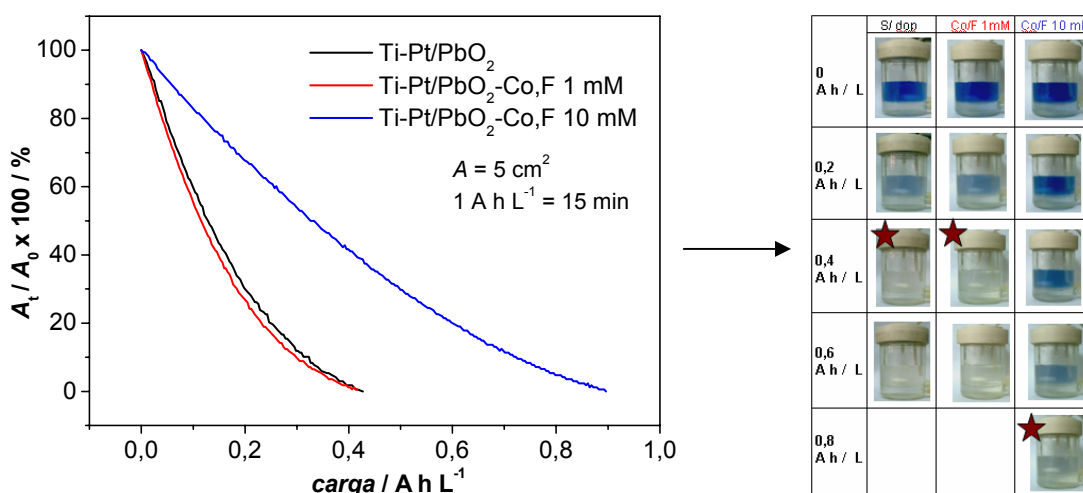
FIGURA 3.30 - Redução da cor em absorvância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopados com Co. Condições: idem FIG. 3.25.

De acordo com a FIGURA 3.30a, verifica-se que para o caso dos eletrodos dopados com Co 1 mM e 10 mM, as cargas consumidas por unidade de volume de solução para eliminação de 90% da cor foram de ~0,4 A h L⁻¹ (9 min) e 0,8 A h L⁻¹ (20 min), respectivamente. Os teores de Co presentes em cada um desses eletrodos foram de 0,04% para o primeiro e 0,12% para o segundo. Essa grande diferença observada para o tempo de eliminação da cor pode ser devida à reação de desprendimento de oxigênio. Ao se analisar, por exemplo, as curvas de

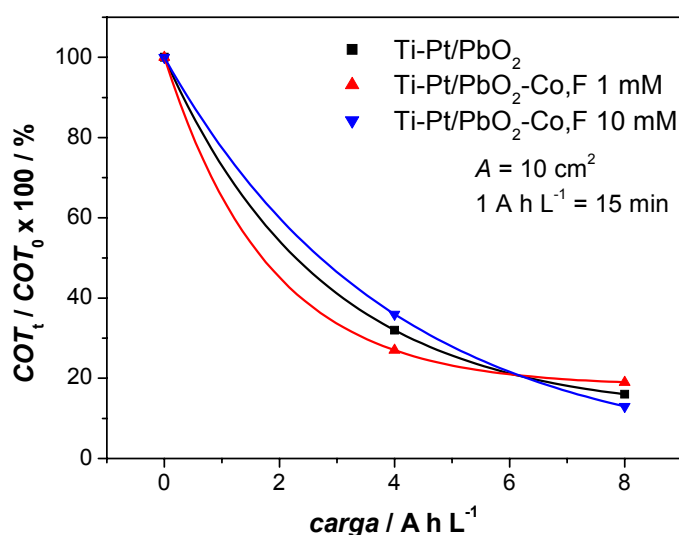
Tafel obtidas para esses eletrodos (FIGURA 3.24a), nota-se que, a uma densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} , a diferença no sobrepotencial para a RDO (corrigido por queda ôhmica) entre os dois eletrodos dopados chega a 130 mV. É interessante ressaltar também que a diferença no sobrepotencial para a RDO entre o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co 1 mM e o não dopado é de $\sim 170 \text{ mV}$, o que não explica a similaridade dos resultados para a remoção da cor. Ou seja, tais diferenças parecem dever-se a outros fatores (até então desconhecidos) que não o da atividade eletrocatalítica para a RDO. Cabe ressaltar que, como já mencionado anteriormente, a remoção da cor do corante parece mais se dever a processos indiretos ocasionados pela eletrogeração de ozônio/persulfatos. Assim, sabendo-se que a RDO é uma reação competitiva ao processo de formação de ozônio/persulfatos e levando-se em conta que o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co 10 mM apresenta maior atividade eletrocatalítica para geração de oxigênio (menor sobrepotencial referente à RDO), poderia ser esperado que, de fato, apresentasse um tempo maior para a remoção da cor, conforme foi verificado. Por outro lado, os resultados obtidos para o eletrodo de Co 1 mM não obedecem essa expectativa. Com relação à mineralização da carga orgânica (FIGURA 3.30b), os resultados mostram que o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co 1 mM e o não dopado, assim como no caso da remoção da cor, apresentaram praticamente o mesmo desempenho, sendo que, ao final da eletrólise, 84% da carga orgânica foram eliminados. Para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co 10 mM, somente 50% do COT puderam ser eliminados, confirmando seu baixo desempenho também no processo de mineralização.

Com a adição de F nesses eletrodos, as cargas (tempos) para eliminação de 90% da cor foram praticamente as mesmas, conforme pode ser verificado na FIGURA 3.31a. Apesar dos teores de Co nos filmes não terem sido os mesmos, 0,04% e 0,10% para os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM e 10 mM, respectivamente e, a exemplo do que foi observado para o caso dos eletrodos dopados com Fe e F, mais uma vez o efeito sinérgico ligado a fenômenos de adsorção promovidos pela ação de Co e F parece também ocorrer quando se trata da reação de mineralização, conforme pode ser verificado por meio da FIGURA 3.31b. A presença de F no eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 10 mM melhora significativamente sua eficiência na mineralização da molécula, deixando-o em iguais condições, inclusive, às de um eletrodo não dopado. Por outro lado, ela não é capaz de compensar o baixo desempenho para a remoção da cor.

Os resultados apresentados até aqui, referentes à eletrooxidação do corante AR 19 utilizando eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂ dopados e não dopados, mostraram-se bastante interessantes do ponto de vista de tratamento de efluentes. Apesar de alguns eletrodos apresentarem baixas eficiências para remoção da cor, por outro lado, quando combinados com F, apresentam boas eficiências na degradação da carga orgânica. Nesses casos, o tratamento eletroquímico proposto neste trabalho pode ser considerado como uma alternativa viável, uma vez que apresenta um desempenho, senão superior, pelo menos igual aos de métodos mais comumente utilizados.



(a)



(b)

FIGURA 3.31 - Redução da cor em absorbância relativa (a) e do COT (b) em função da carga consumida por unidade de volume de solução na eletrooxidação do corante AR 19 sobre eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopado e dopados com Co e F. Condições: idem FIGURA 3.25.

3.4 ELETROOXIDAÇÃO DE FENOL

3.4.1 ELETRÓLISES EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Inicialmente, a oxidação eletroquímica de fenol, utilizando os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ dopados e não dopado, foi avaliada por meio de medidas do decaimento da demanda química de oxigênio (DQO) e do teor de carbono orgânico total (COT). Nesses experimentos, um grande número de eletrodos foi investigado para escolher os melhores eletrodos para testes adicionais em um sistema de maior escala (área de 63 cm² e volume tratado de 1 L), quando também serão identificados e quantificados os principais intermediários formados durante a reação. Assim, primeiramente experimentos foram realizados em um reator filtro prensa, de compartimentos anódico e catódico separados, usando eletrodos de área geométrica de 4 cm² e volume de solução de 180 mL, conforme foi detalhado na seção referente à parte experimental. Nestes experimentos a carga circulada correspondeu a até 400% da carga teórica necessária para a completa mineralização de fenol. A FIGURA 3.32 mostra os resultados obtidos utilizando o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂ não dopado.

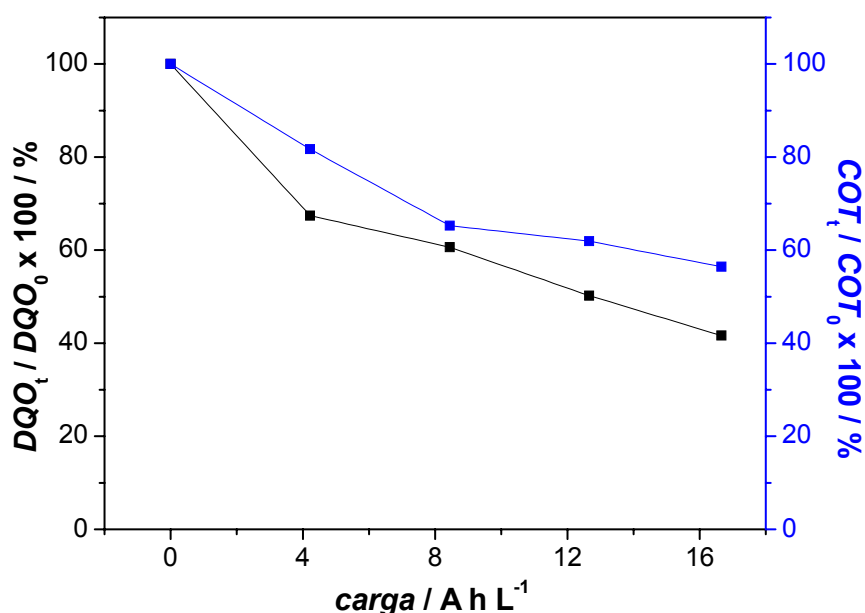


FIGURA 3.32 – Redução da DQO normalizada e do COT em função da carga consumida por unidade de volume de solução durante a eletrooxidação de fenol (500 ppm; DQO teórica de 1143 ppm) a 100 mA cm⁻², em H₂SO₄ 0,5 M, a 40 °C e a uma vazão de ~50 L h⁻¹.

De acordo com a FIGURA 3.32 verifica-se que, após aproximadamente 16 A h L⁻¹, cerca de 60% da DQO e de 45% do teor de COT puderam se eliminados. No início da reação, rapidamente a solução adquiria uma coloração amarela até uma carga de aproximadamente 12 A h L⁻¹ e a partir daí tornava-se praticamente incolor. Nesses experimentos, os intermediários reacionais não foram identificados; no entanto, é bastante conhecido que a formação de *p*-benzoquinona é bastante provável nesse processo, principalmente quando o meio for ácido (DE SUCRE & WATKINSON, 1981; SHARIFIAN & KIRK, 1986; KÖTZ *et al.*, 1991; STUCKI *et al.*, 1991; TAHAR & SAVALL, 1998 e 1999; SCHUMANN & GRÜNDLER, 1998; LAURINDO *et al.*, 2000; JONHSON *et al.*, 2000; INIESTA *et al.*, 2001a; TREIMER *et al.*, 2001; WU *et al.*, 2001; IDBELKAS & TAKKY, 2001). Assim, sabendo-se que a *p*-benzoquinona possui tal tonalidade de cor, pode-se supor que está sendo formada também. Cabe lembrar que a identificação dos intermediários reacionais será apresentada e discutida mais adiante, mas apenas para o caso dos eletrodos que apresentarem os melhores desempenhos neste sistema. Dessa forma, sabendo-se que compostos tóxicos, como o fenol, tendem a ser resistentes ao tratamento biológico por bactérias e levando-se em conta o resultado obtido para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂ não dopado, apresentado na FIGURA 3.32, tanto para a redução da DQO como para a do COT, pode-se considerar o processo eletroquímico empregado como sendo uma alternativa interessante, principalmente como um pré-tratamento de eliminação de tais compostos tóxicos, de tal forma que podem ser oxidados parcialmente e, posteriormente, completamente digeridos pela flora bacteriana no método biológico.

A partir da TABELA 3.5, onde estão resumidos os resultados obtidos para todos os eletrodos investigados na eletrooxidação de fenol com esse sistema, pode-se observar que o desempenho do eletrodo de Ti-Pt/PbO₂ pode ser ainda melhorado pela incorporação de dopantes tais como F, Co e Fe. A dopagem do eletrodo somente com F tem um efeito significativo na eliminação da DQO, no entanto o processo de mineralização da carga orgânica praticamente não se altera. O eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co 1 mM apresentou um comportamento semelhante ao do dopado com F e também superior ao do eletrodo não dopado, mostrando, portanto, que a dopagem do eletrodo com Co também tem influência direta nos processos investigados. Por outro lado, apesar da eficiência de mineralização ser praticamente a mesma, a dopagem do eletrodo com altos teores de Co (Ti-Pt/PbO₂-Co 10 mM) mostrou-se prejudicial, uma vez que o valor de DQO restante em solução

foi cerca de 20% maior quando comparado ao do eletrodo de menor dopagem (Ti-Pt/PbO₂-Co 1 mM). O fato de eletrodos produzidos com maiores teores de dopagem apresentarem maior atividade eletrocatalítica para a reação de desprendimento de oxigênio deve ter um efeito direto sobre o caminho seguido pela reação, o qual está privilegiando a oxidação seletiva de compostos orgânicos. Os bons resultados conseguidos para os eletrodos dopados somente com F ou com Co chamaram a atenção para o fato da possibilidade de um efeito sinérgico desses 2 dopantes quando incorporados juntos aos filmes. Assim, dopando-se os eletrodos com Co e F juntos e com diferentes teores de Co presentes nos filmes, conforme pode ser observado ainda nesta tabela, verifica-se uma variação muito pequena entre os eletrodos dopados com Co,F 1 mM e 2 mM nos valores percentuais de DQO restantes ao final da eletrólise: 25,8% e 24,3%, respectivamente. Os resultados obtidos para os eletrodos dopados com Fe e com Fe e F não apresentaram efeitos significativos de melhora no processo de eletrooxidação de fenol monitorado tanto via DQO como COT.

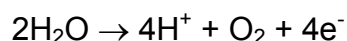
TABELA 3.5 – Valores percentuais remanescentes da DQO e do COT no anólito, concentrações restantes da DQO no católito, eficiência instantânea de corrente (ECI) e energia consumida (EC) por quilograma de DQO, ao final da eletrólise (16,7 A h L⁻¹). Condições: idem FIGURA 3.32.

Eletrodo	DQO_f (an) / %	COT_f / %	DQO_f (cat) / ppm	ECI / %	EC / kW h kg _{DQO} ⁻¹
Ti-Pt/PbO ₂	41,6	56,4	68	12,8	89,0
Ti-Pt/PbO ₂ -F	24,1	53,3	58	17,5	65,2
Ti-Pt/PbO₂-Co 1 mM	28,4	54,9	98	14,3	79,8
Ti-Pt/PbO₂-Co 10 mM	50,5	56,8	71	10,9	104,4
Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 1 mM	25,8	50,7	71	15,7	72,7
Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 2 mM	24,3	51,1	62	15,2	75,1
Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 5 mM	41,6	51,6	64	14,2	80,3
Ti-Pt/PbO ₂ -Co,F 10 mM	46,2	63,0	64	11,2	101,6
Ti-Pt/PbO₂-Fe 1 mM	36,7	57,7	76	14,2	80,3
Ti-Pt/PbO₂-Fe 10 mM	44,6	57,2	80	10,7	106,3
Ti-Pt/PbO ₂ -Fe,F 1 mM	42,1	61,1	85	11,2	101,6
Ti-Pt/PbO ₂ -Fe,F 10 mM	43,7	54,3	73	11,9	95,7

Pode-se verificar também, na TABELA 3.5, os valores calculados para a Eficiência de Corrente Instantânea (ECI) para cada eletrólise através da expressão (COMNINELLIS & PULGARIN, 1991):

$$ECI (\%) = \frac{[(DQO)_t - (DQO)_{t + \Delta t}] 4 F V}{32 I \cdot \Delta t} \times 100$$

onde $(DQO)_t$ e $(DQO)_{t + \Delta t}$ são as demandas químicas de oxigênio nos tempos t e $t + \Delta t$ (em $g L^{-1}$), respectivamente, e I é a corrente aplicada (em A), F é a constante de Faraday ($96485 C mol^{-1}$) e V é o volume do eletrólito (em L). A razão dos números $4/32$, presente nesta expressão decorre da transformação da carga que circulou no tempo Δt (por unidade de volume) em um valor de DQO equivalente, levando em conta a reação:



na qual, para cada 4 moles de elétrons, 32 g de oxigênio são gerados.

É importante salientar que essa última informação é de fundamental importância para uma completa compreensão da expressão, a qual não foi explicitada pelos autores. A razão $4/32$ era, na realidade, colocada na forma de $1/8$ e sequer era mencionado seu significado. Esta é uma expressão que vem sendo frequentemente utilizada (literatura dos últimos 15 anos) no sentido de fornecer informações relativas ao regime do sistema (transferência de carga / transporte de massa) e também da formação de filmes poliméricos na superfície do eletrodo, por exemplo. Assim, conforme pode ser observado na TABELA 3.5, os valores calculados para a ECI, após $16,7 A h L^{-1}$, estão variando entre 10,7% e 17,5%.

De um modo geral, o aumento nos teores de dopantes nos filmes de PbO_2 está levando a uma redução nos valores de ECI. Isso ocorre porque o aumento dos teores de dopante nos filmes reduz o sobrepotencial para a RDO (curvas de Tafel – FIGURAS 3.15, 3.16 e 3.24). Além disso, esses baixos valores de eficiência revelam que, neste tempo de eletrólise, grande parte da carga faradaica está sendo destinada à reação de desprendimento de oxigênio. O fato da superfície do eletrodo poder estar passivada, em decorrência da formação do filme polimérico, pode ser negligenciado, uma vez que as condições experimentais utilizadas são consideradas desfavoráveis para sua formação, em função do baixo pH e da

renovação constante da superfície do eletrodo promovida pela ação do fluxo de solução.

A energia consumida para a remoção de 1 kg da DQO foi também calculada, expressa em unidade de $\text{kW h kg}_{\text{DQO}}^{-1}$ [RAJKUMAR *et al.*, 2005]:

$$EC = \frac{[t U I / V] / 1 \times 10^3}{\Delta DQO / 1 \times 10^6}$$

onde ΔDQO é a diferença entre a DQO inicial e final (em mg L^{-1}), t o tempo de eletrólise, I a corrente aplicada (em A), U o potencial médio de célula medido durante cada eletrólise e V o volume do eletrólito (em L).

De acordo com a TABELA 3.5, pode-se verificar que os eletrodos que apresentaram as melhores ECI são aqueles onde os consumos energéticos são menores. RAJKUMAR *et al.* (2005) encontraram que o consumo energético referente à eletrooxidação de uma solução de fenol (500 ppm, área de eletrodo $27,7 \text{ cm}^2$, volume de 500 mL e 72 mA cm^{-2}) usando um eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ foi de $154 \text{ kW h kg}_{\text{DQO}}^{-1}$. No entanto, esse resultado somente foi conseguido após a adição de Cl^- (2500 ppm) como agente oxidante. Cabe ressaltar que, nesta tese, a adição de Cl^- em reações envolvendo eletrooxidação de fenóis foi desconsiderada em função da possibilidade de formação de cloro-fenóis, os quais apresentam toxicidade ainda maior. De qualquer forma, os melhores resultados para os eletrodos de PbO_2 mostrados aqui revelam que a EC é cerca de 2,4 vezes menor, o que torna o processo bem mais viável economicamente.

Assim como no caso da eletrooxidação do corante, neste caso também usou-se como padrão de comparação um eletrodo de DDB de mesma área geométrica. Conforme esperado tendo-se em conta outras eletrooxidações de fenol sobre eletrodos de DBB (INIESTA *et al.*, 2001; PANIZZA & CERISOLA, 2005), o eletrodo de DDB testado apresentou melhor desempenho, sendo que ao final dessa eletrólise ($14,8 \text{ A h L}^{-1}$) os valores percentuais restantes da DQO e do COT foram de 14,8% e 16,6%, respectivamente. O valor de ECI calculado para este eletrodo foi de 20,9%.

Os eletrodos de $\text{Ti-Pt/PbO}_2\text{-Co,F}$ 2 mM e 5 mM somente foram produzidos com o objetivo de confirmar a tendência observada na TABELA 3.5 que indicava que maiores teores de dopagem levavam a piores resultados. Tal tendência

foi confirmada e os teores de Co medidos nos eletrodos dopados com Co,F 1 mM, 5 mM e 10 mM foram de 0,04%, 0,08% e 0,10%, respectivamente.

É interessante lembrar que o sistema eletroquímico utilizado era separado por uma membrana catiônica (Nafion[®] 117). A membrana catiônica é um separador que isola duas soluções de diferentes composições e, portanto, se estabelece um gradiente de concentração que impulsiona o transporte de moléculas de uma solução à outra. O separador dificulta esse transporte, no entanto não o impede totalmente. Assim, uma pequena quantidade de fenol, presente no anólito, passa para o católito por difusão devido ao gradiente de concentração de fenol estabelecido entre os dois compartimentos. Por sua composição, a membrana catiônica facilita a passagem dos cátions que por sua vez transportam a corrente elétrica através da solução, mas, por outro lado, não impede totalmente que outros tipos de transporte possam ocorrer. Por esse motivo, a TABELA 3.5 apresenta os resultados das análises da DQO no compartimento do católito. Na maioria dos casos os valores de DQO no católito ficou em torno de 60 ppm e 80 ppm. Um outro fator importante e também pouco mencionado ou, até mesmo, não notado, é o da redução de volume do anólito com o tempo. Essa redução de volume se deve à perda de água no anólito decorrente da migração dos cátions H⁺, juntamente com suas esferas de hidratação, formados a partir da oxidação eletroquímica da água, além da sua perda por sua oxidação. Apesar disso, todos os cálculos realizados envolvendo as eletrólises foram feitos sem levar em conta essa redução de volume no anólito devido à impossibilidade de quantificação do volume perdido com o tempo. De qualquer forma, considera-se importante mencionar tais informações para um completo entendimento dos fenômenos existentes em um sistema como o que está sendo descrito.

No caso dos eletrodos dopados com Fe e com Fe e F, os resultados mostraram que o eletrodo dopado com Fe 1 mM apresentou maior eficiência na eliminação da DQO e do COT, no entanto esse desempenho é muito parecido ao do eletrodo não dopado. De um modo geral, os eletrodos dopados com Fe e com Fe e F apresentaram resultados semelhantes entre si e, portanto, resolveu-se optar pela investigação mais detalhada dos eletrodos dopados com Co e F no sistema de 63 cm² em função de seus melhores desempenhos, conforme já analisado.

3.4.2 ELETRÓLISES EM ESCALA SEMI-PILOTO

Inicialmente, os eletrodos de PbO_2 produzidos em escala semi-piloto foram feitos sobre uma malha estendida de Ti-Pt de 1 mm de espessura e área total geométrica projetada igual a 234 cm^2 , levando-se em conta os dois lados ($9 \text{ cm} \times 13 \text{ cm}$). Para tal, primeiramente utilizou-se uma célula de vidro termostatzada de capacidade de 1,2 L e agitação magnética, conforme adiantado na seção experimental. A FIGURA 3.33 mostra as fotografias dos eletrodos de Ti-Pt/ PbO_2 e Ti-Pt/ PbO_2 -Co,F 1mM produzidos nessas condições.

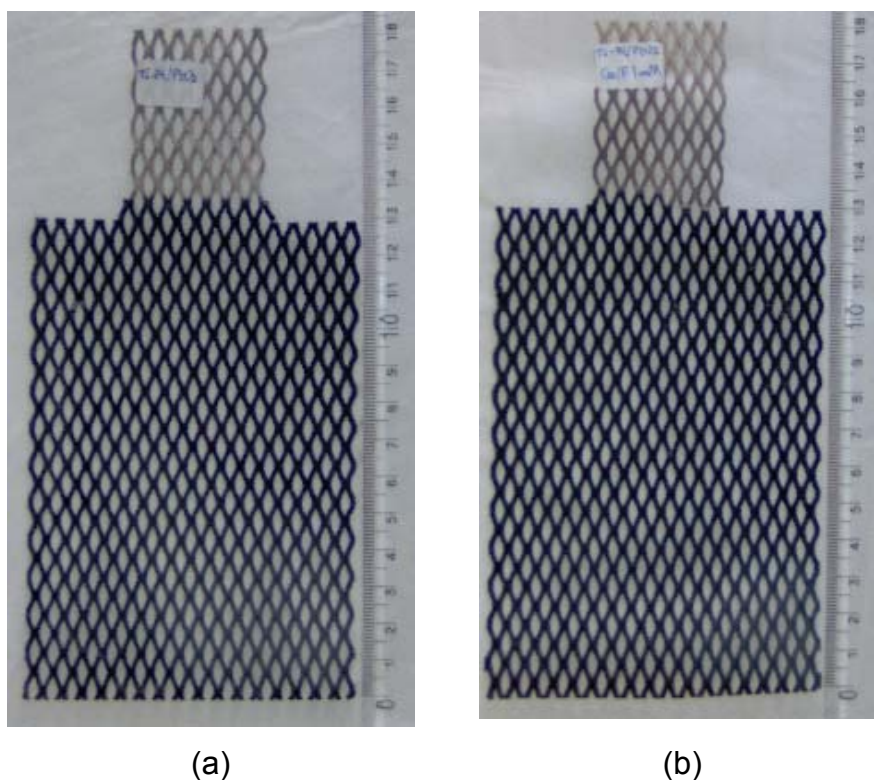


FIGURA 3.33 – Fotografia dos eletrodos de (a) Ti-Pt/ PbO_2 e (b) Ti-Pt/ PbO_2 -Co,F 1mM.

De acordo com as fotografias mostradas na figura acima, pode-se observar que os depósitos apresentam-se bastante homogêneos. No entanto, principalmente para o caso do eletrodo dopado com Co,F 1 mM, verificou-se problemas de aderência do filme sobre a superfície do substrato. Passando-se um papel sobre sua superfície, podia-se notar marcas de filme desprendidas do eletrodo e, portanto, problemas de resistência mecânica, o que é bastante desfavorável. Tais problemas são decorrentes das limitações do transporte de matéria neste sistema de eletrodeposição, no qual a agitação magnética estaria sendo insuficiente para

promover um adequado transporte de matéria. Os filmes foram produzidos de maneira idêntica à dos de 4 cm² e a quantidade de material eletrodepositado por unidade de área manteve-se em ~50 mg cm⁻² (11,7 g de PbO₂ depositados em 234 cm² de área de eletrodo).

Para sanar o problema de transporte de matéria, resolveu-se aplicar um campo ultrassônico ($f = 30$ kHz e $P = 150$ W) com o objetivo de diminuir a espessura da camada de difusão sobre a superfície rugosa do substrato de Ti-Pt e, assim, obter filmes mais compactos e aderentes. A quantidade de material eletrodepositado por unidade de área foi mantida em ~50 mg cm⁻². Testes com os eletrodos assim produzidos mostraram que os problemas de aderência foram efetivamente resolvidos. Desta forma, os eletrodos produzidos por esta técnica puderam ser finalmente testados no sistema de escala semi-piloto, conforme detalhado na seção experimental.

O monitoramento da solução por CLAE durante a oxidação eletroquímica de fenol, utilizando o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂, mostrou que os principais produtos formados eram hidroquinona, *p*-benzoquinona, ácido fumárico e CO₂. A quantidade de CO₂ formado foi avaliada por meio de medidas do decaimento do teor de COT. A FIGURA 3.34 mostra os resultados obtidos para a eletrooxidação de fenol utilizando este eletrodo.

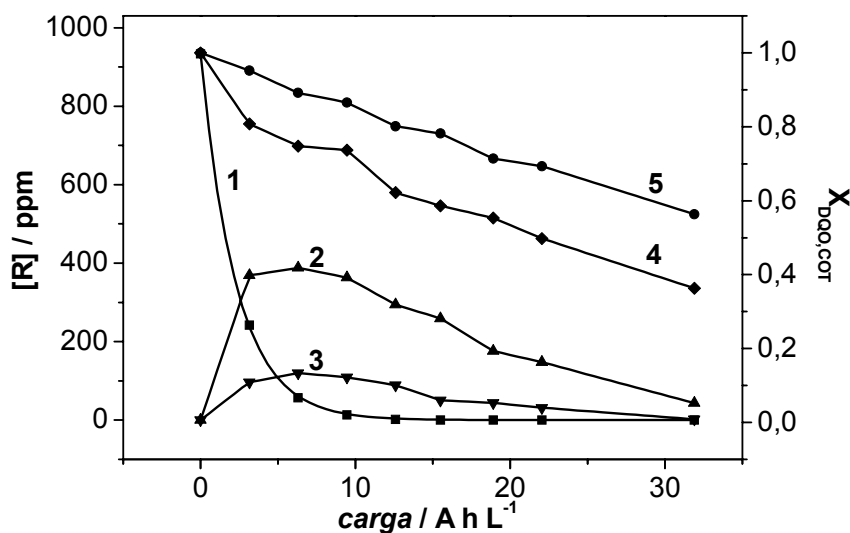


FIGURA 3.34 - Variação da fração do COT, da fração da DQO e das concentrações ([R]) de fenol, *p*-benzoquinona e hidroquinona durante a oxidação eletroquímica de fenol (1000 ppm): (1) fenol, (2) *p*-benzoquinona, (3) hidroquinona, (4) DQO, (5) COT. Eletrodo de Ti-Pt/PbO₂, $i = 100$ mA cm⁻², $V = 1$ L, $\theta = 40$ °C e vazão de ~120 L h⁻¹.

Verifica-se que o fenol é completamente oxidado após a passagem de uma carga de 15 A h L^{-1} . Paralelamente à sua oxidação, pode ser observada a formação de *p*-benzoquinona e hidroquinona. Alguma quantidade de ácido fumárico também foi detectada ao longo da eletrólise. A *p*-benzoquinona atinge um valor máximo de concentração após a passagem de uma carga de 8 A h L^{-1} e, após a passagem de uma carga de 32 A h L^{-1} (5 h de eletrólise), cerca de 90% dela haviam sido consumidos para formação de CO_2 e/ou ácidos alifáticos. A concentração de hidroquinona formada atinge um valor máximo de concentração após a passagem de uma carga de $\sim 8 \text{ A h L}^{-1}$, sendo praticamente consumida somente após 32 A h L^{-1} . Os resultados mostram que a velocidade de formação da *p*-benzoquinona é maior do que sua velocidade de degradação, podendo ser considerada, então, como a etapa limitante da reação de eletrooxidação de fenol.

TAHAR & SAVALL (1998), utilizando eletrodos de Ta/PbO₂, também observaram que a etapa limitante dessa mesma reação (em condições distintas: fenol 2000 ppm, 70 °C e 100 mA cm^{-2}) foi a degradação de *p*-benzoquinona. A formação de hidroquinona foi praticamente inexistente e toda a *p*-benzoquinona foi consumida após a passagem de $\sim 50 \text{ A h L}^{-1}$.

A degradação efetiva do fenol fez que ao final da eletrólise cerca de 66% e 45% da DQO e do teor de COT respectivamente, fossem eliminados. Os resultados obtidos para este sistema, relativo às medidas da DQO e do COT, foram bastante semelhantes aos que foram obtidos no sistema de 4 cm^2 (ver TABELA 3.5). Ao final da eletrólise todo o fenol já havia sido consumido, permanecendo em solução *p*-benzoquinona, hidroquinona e ácido fumárico nas concentrações de 43,1 ppm, 2,2 ppm e 8,65 ppm, respectivamente. Essas concentrações remanescentes, juntas, correspondem a 23% e 9% do restante da DQO e do COT totais em solução, respectivamente. Isso indica que, ao final da eletrólise, outros compostos orgânicos não identificados estão presentes em solução, muito possivelmente na forma de ácidos alifáticos uma vez que a formação de novos compostos aromáticos, além da *p*-benzoquinona e hidroquinona são muito pouco prováveis e, até o momento, desconhecida. Os cromatogramas desta reação não mostraram a presença e nem o aparecimento de picos de retenção em tempos típicos para esse tipo de composto, nas condições experimentais cromatográficas empregadas. Assim, de acordo com os resultados obtidos para este eletrodo, o mecanismo de degradação do fenol (FIGURA 3.35) ocorre via ataque eletrofilico dos radicais $\bullet\text{OH}$, provenientes da

descarga eletroquímica da água, ao núcleo aromático do fenol, levando, primeiramente, à formação de radicais fenóxi os quais são, então, oxidados a radicais catiônicos fenoxônio (GATTRELL & KIRK, 1990), com as posições *orto* e *para* ativadas. A partir daí, o anel é hidroxilado para a formação de hidroquinona, seguida pela oxidação e transformação dos grupos funcionais para a formação de *p*-benzoquinona. O equilíbrio químico esperado entre hidroquinona e benzoquinona pode ser minimizado pelo uso de sistemas com compartimentos anódico e catódico separados por membrana. Em seguida, os compostos aromáticos são transformados em ácido fumárico e a outros ácidos orgânicos alifáticos (não analisados), conforme discutido anteriormente. A formação de CO_2 e H_2O (mineralização) do fenol pode se dar tanto pela oxidação dos ácidos orgânicos como pela sua oxidação direta. Os intermediários aromáticos formados, hidroquinona e *p*-benzoquinona também podem ser mineralizados diretamente.

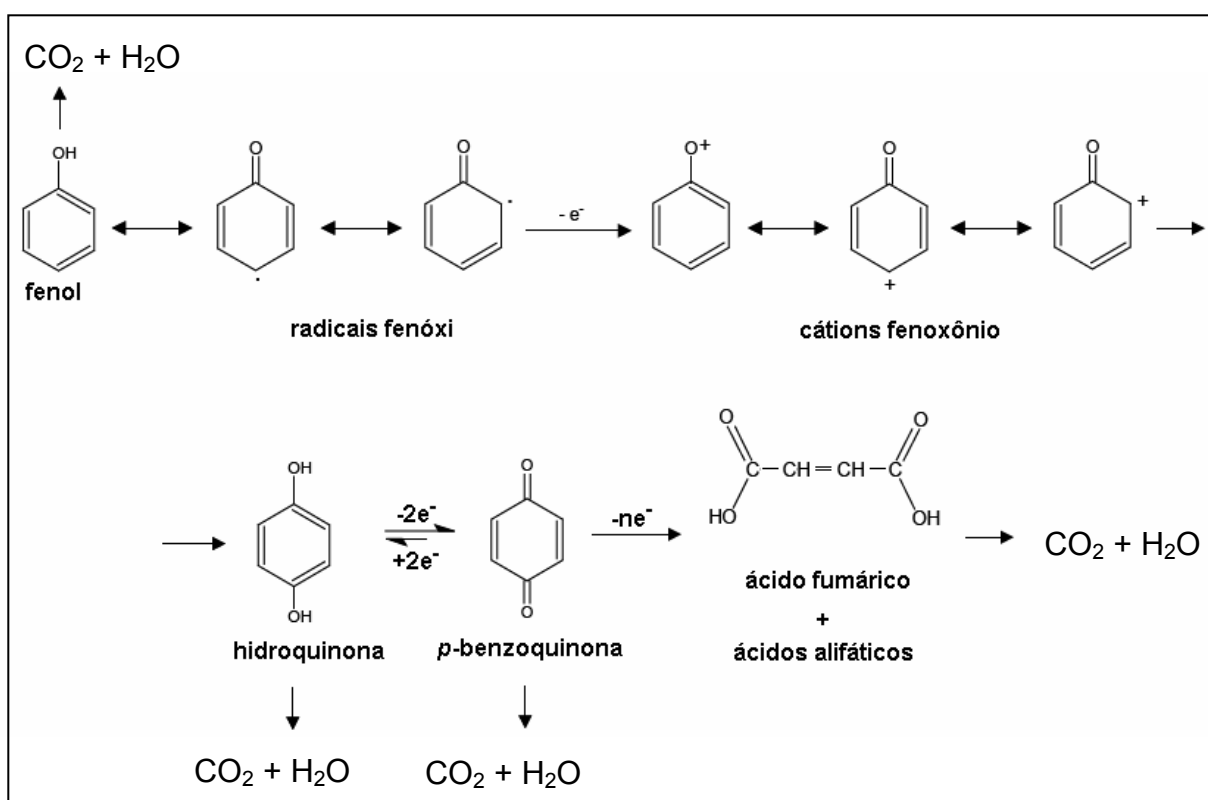


FIGURA 3.35 - Mecanismo da degradação eletroquímica de fenol.

A variação da concentração do fenol, apresentada na FIGURA 3.34, mostra claramente um decaimento do tipo exponencial de primeira ordem, típico de reações controladas por transporte de massa. Considerando-se que a equação de velocidade para essa reação pode ser escrita da seguinte forma:

$$dR = -k_{ap} [R] dt$$

Integrando de $[R]_0 \rightarrow [R]$ e de $0 \rightarrow t$, obtém-se $dR / [R] = -k_{ap} dt$

$$\text{Portanto, } \ln [R] / [R]_0 = -k_{ap} t \quad \text{Equação 1}$$

onde $[R]_0$ e $[R]$ são as concentrações de fenol iniciais e no tempo t e k_{ap} é a constante de velocidade aparente da reação. O uso da palavra aparente leva em conta a possibilidade das sucessivas etapas de oxidação ocorrerem no mesmo sítio catalítico sem a dessorção das espécies intermediárias. Como o número de elétrons trocados, direta ou indiretamente, após a adsorção da espécie R na superfície do eletrodo (transporte de massa) é desconhecido, é possível calcular o coeficiente aparente de transporte de massa, k_m , da curva $\ln [R] / [R]_0 \times t$ (carga), considerando:

$$k_{ap} = k_m (A / V) \quad \text{Equação 2}$$

onde A é a área do eletrodo e V o volume de solução eletrolisada. A FIGURA 3.36 mostra os resultados obtidos para o decaimento de fenol apresentado na FIGURA 3.34 na forma de $\ln [R] / [R]_0 \times$ carga.

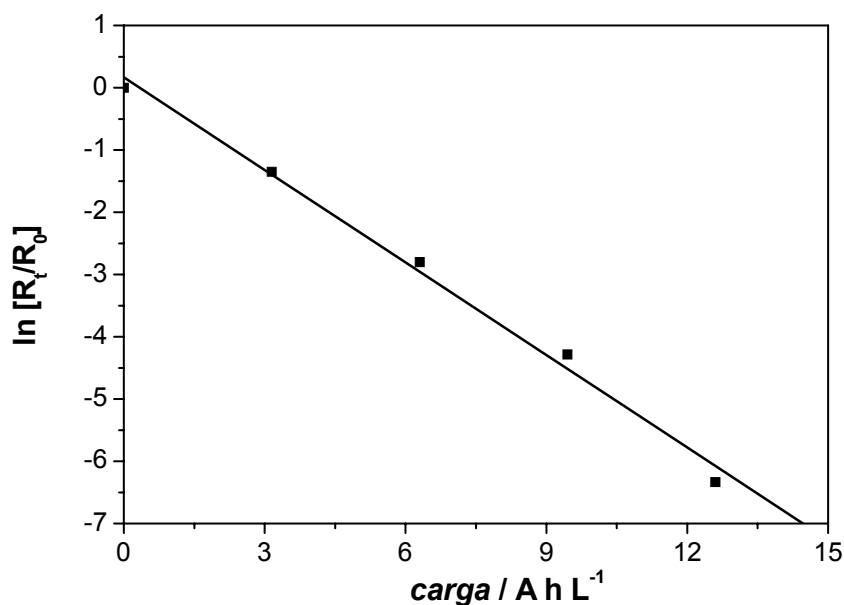


FIGURA 3.36 - Logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizada de fenol em função da carga para o processo de oxidação eletroquímica de fenol sobre Ti-Pt/PbO₂. Dados da FIGURA 3.34.

Verifica-se nessa figura uma boa relação linear, o que confirma as afirmações sobre o controle por transporte de massa. Os valores da constante de velocidade aparente e do coeficiente aparente de transporte de massa calculados do coeficiente angular dessa reta foram de $3,12 \text{ h}^{-1}$ e $13,8 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente. Os resultados obtidos por TAHAR & SAVALL apresentaram valores de $3,13 \text{ h}^{-1}$ e $6,9 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, portanto semelhantes aos aqui obtidos. No entanto, deve ser ressaltado que a relação área / volume nos experimentos relatados pelos autores anteriormente citados era cerca de duas vezes maior que a deste trabalho ($0,125 \text{ cm}^{-1}$ contra $0,063 \text{ cm}^{-1}$) o que, além das diferentes condições de experimento já abordadas, poderia explicar as diferenças de valores de k_{ap} encontradas. A eficiência de corrente instantânea e o consumo energético obtidos para esse sistema foram de 14,5% e $132 \text{ kW h kg}_{\text{DQO}}^{-1}$, respectivamente.

Utilizando o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM, os principais produtos formados na oxidação eletroquímica de fenol foram os mesmos encontrados para o eletrodo não dopado (FIGURA 3.37).

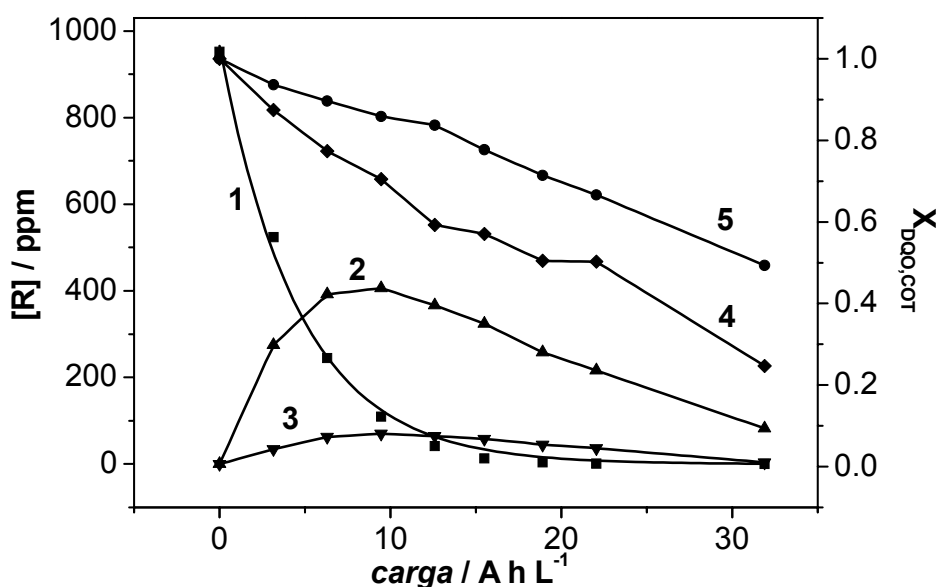


FIGURA 3.37 - Variação da fração do COT, da fração da DQO e das concentrações ([R]) de fenol, *p*-benzoquinona e hidroquinona na oxidação eletroquímica de fenol (1000 ppm): (1) fenol, (2) *p*-benzoquinona, (3) hidroquinona, (4) DQO, (5) COT. Eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM, Condições: idem FIGURA 3.34.

Conforme pode ser verificado na FIGURA 3.37, para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM, a exemplo do eletrodo não dopado, após a passagem de ~15 A h L⁻¹, praticamente todo o fenol foi oxidado. No entanto, ao final da eletrólise, permaneceram em solução *p*-benzoquinona, hidroquinona e ácido fumárico nas concentrações de 82,2 ppm, 3,9 ppm e 2,86 ppm, respectivamente. Neste caso, estas concentrações remanescentes juntas corresponderam a 28% e 17% da DQO e do COT totais em solução, respectivamente, indicando também que outros ácidos orgânicos alifáticos estão presentes em solução, porém em menor concentração. Para ambos os casos, o caminho da reação levou à formação de maiores quantidades de *p*-benzoquinona do que de hidroquinona. Essa evidência deve estar relacionada ao fato dessa oxidação, por transferência direta de 2e⁻, ser praticamente instantânea.

A exemplo do que foi obtido para o sistema de 4 cm², o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM mais uma vez apresentou melhor eficiência de degradação indicada pela redução da DQO e do COT: ~75% e 50% de eliminação, respectivamente. Mas, por outro lado, apesar de ainda pequenas, as concentrações de compostos aromáticos restantes em solução foram maiores quando comparadas às do eletrodo não dopado. Além disso, a eficiência de corrente instantânea foi aumentada e o consumo energético obtido para este eletrodo foi reduzido para 105 kW h kg_{DQO}⁻¹, ou seja, 20% menor quando comparado ao obtido para o eletrodo não dopado. Assim, o custo para a remoção de 1 kg de DQO de um resíduo contendo fenol numa concentração de 1000 ppm (DQO de 2286 ppm) seria de ~R\$ 30 (considerando o valor médio do kW h no Brasil como ~R\$ 0,30). A este custo, um volume de ~440 L de um efluente nestas condições poderia ser tratado parcialmente. Em princípio, este custo parece ainda ser mais elevado do que o associado a um tratamento biológico.

FUKUNAGA (2003), em seu trabalho de doutorado, estudou a degradação de um efluente aquoso real proveniente de uma indústria produtora de fenol, a Rhodia Brasil Ltda. (Paulínia-SP), através de eletrólise foto-assistida. Segundo informações contidas nesta tese, o tratamento do efluente gerado adotado por essa indústria passa, primeiramente, por um tanque de estabilização, onde fica por um tempo de 24 h a 30 h. Na etapa seguinte, o efluente segue para um reator de tratamento biológico, onde permanece por 5 a 6 dias. Neste tempo de tratamento, cerca de 100% da DQO é reduzida. A partir daí o efluente passa por um decantador

e, finalmente, é descartado. O sucesso da tecnologia de eletrólise foto-assistida empregada pela autora foi confirmado pela redução da DQO e do COT: 75% e 60%, respectivamente, em um tempo de 5 h. A composição inicial era: hidroquinona 20 ppm, fenol 110 ppm (~10 vezes menor do que a que foi adotada em nosso sistema), dimetil fenil carbinol (DMPC) 30 ppm, acetofenona 160 ppm e hidroperóxido de cumeno (HPOC) 90 ppm, DQO 3500 ppm e COT 1100 ppm (1,5 vezes maiores do que as do nosso sistema), além de traços ou baixas concentrações de acetol, tolueno, acetona, etil benzeno, óxido de mesitila, cumeno, sec-butil-benzeno, 2-metil benzofurano, alfa metil estireno (AMS), dímero saturado do AMS, dímero insaturado do AMS, cumil fenol e peróxido de cumeno. A *p*-benzoquinona não foi detectada.

É interessante salientar que, o custo do método biológico anteriormente descrito pode chegar a ~R\$ 0,50 por tonelada de efluente, um custo bastante pequeno frente àquele que foi estimado para o método eletroquímico (~R\$ 70 por m³ ou ton). No entanto, deve-se levar em conta que no tratamento biológico de efluentes, custos adicionais devem também ser considerados em função do tratamento da grande quantidade de lodo que é gerada. O custo do tratamento do lodo contaminado pode chegar a R\$ 550 por tonelada. Assim, sabendo-se da dificuldade do método biológico em degradar resíduos que contém compostos fenólicos, principalmente aqueles com altas concentrações, uma opção interessante seria a de conjugar o método eletroquímico com o biológico. Numa primeira etapa, uma parte significativa da DQO e do COT, além de fenóis, poderia ser removida rapidamente pelo método eletroquímico, o que facilitaria muito sua digestão pela flora bacteriana do método biológico, em uma segunda etapa. Dessa forma, os custos e tempo operacionais poderiam ser sensivelmente reduzidos e o efluente poderia ser tratado com eficiência e com a grande vantagem de não gerar lodo no método eletroquímico. Cabe lembrar que o custo energético de um método eletroquímico é baseado muito no potencial de célula de operação do reator utilizado. Estratégias podem ainda ser adotadas no sentido de baixar o valor desse potencial, como, por exemplo, diminuir a distância anodo-catodo dentro do reator. Nesses experimentos, o potencial médio de célula medido era de ~5,7 V e a distância anodo-catodo era de 0,6 cm. No caso do outro sistema utilizado para eletrooxidação de fenol, as condições experimentais eram praticamente as mesmas ([eletrólito suporte], *i* e θ) mas, a distância anodo-catodo era de 0,4 cm e o potencial de operação da célula foi consideravelmente menor, ~3,4 V.

Os valores da constante de velocidade aparente e do coeficiente aparente de transporte de massa calculados para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM a partir do coeficiente angular da reta apresentada na FIGURA 3.38 foram de 1,57 h⁻¹ e 6,92 x 10⁻⁵ m s⁻¹, respectivamente.

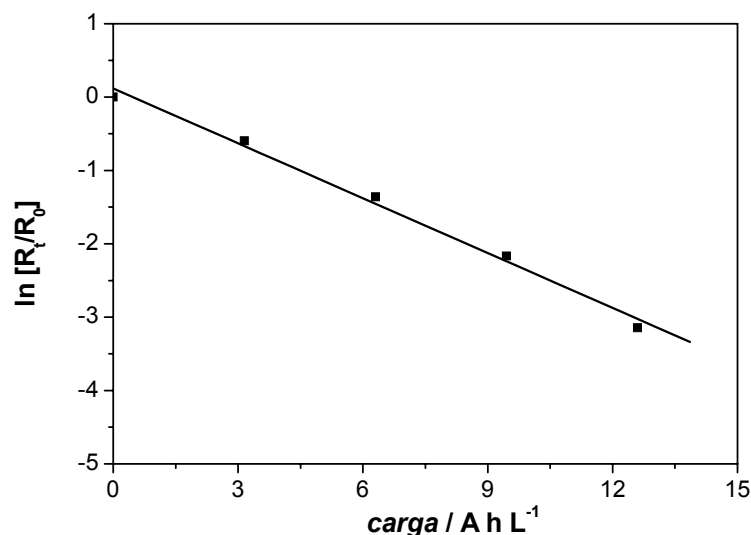


FIGURA 3.38 - Logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizada de fenol em função da carga para o processo de oxidação eletroquímica de fenol sobre Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM. Dados da FIGURA 3.37.

Os eletrodos de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 2 mM e 5 mM também foram submetidos aos mesmos testes de eletrooxidação anteriormente mencionados, visando investigar a real contribuição da quantidade de dopantes presentes do filme. A FIGURA 3.39 mostra os resultados obtidos para estes eletrodos.

Verifica-se que, para ambos os casos, o fenol é completamente oxidado após a passagem de ~15 A h L⁻¹. No caso do eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 2 mM, ao final da eletrólise permaneceram em solução p-benzoquinona, hidroquinona e ácido fumárico nas concentrações de 158,8 ppm, 12,4 ppm e 25,3 ppm, respectivamente. Da mesma forma, agora para o caso do eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 5 mM, essas concentrações foram 182,0 ppm, 19,0 ppm e 26,8 ppm, respectivamente. Os resultados evidenciaram que maiores teores de Co incorporados levam a eficiências de degradação inferiores. Para o caso do eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 2 mM, os decréscimos da DQO e do COT ficaram em torno de 52% e 40%, respectivamente, enquanto que para o Ti-Pt/PbO₂-Co,F 5 mM foram de ~49% e 37%, ou seja, bastante semelhantes. As concentrações de compostos aromáticos restantes em solução foram cada vez maiores quanto maior era o teor de

Co incorporado aos filmes, pelo fato do processo estar sendo limitado pela competição com a reação parasita de desprendimento de O_2 , conforme anteriormente discutido. A eficiência de corrente instantânea e o consumo energético obtidos para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 2 mM foram de 12,7% e 150 kW h kg_{DQO}⁻¹, respectivamente, e para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 5 mM, 11,6% e 165 kW h kg_{DQO}⁻¹, bastante semelhantes.

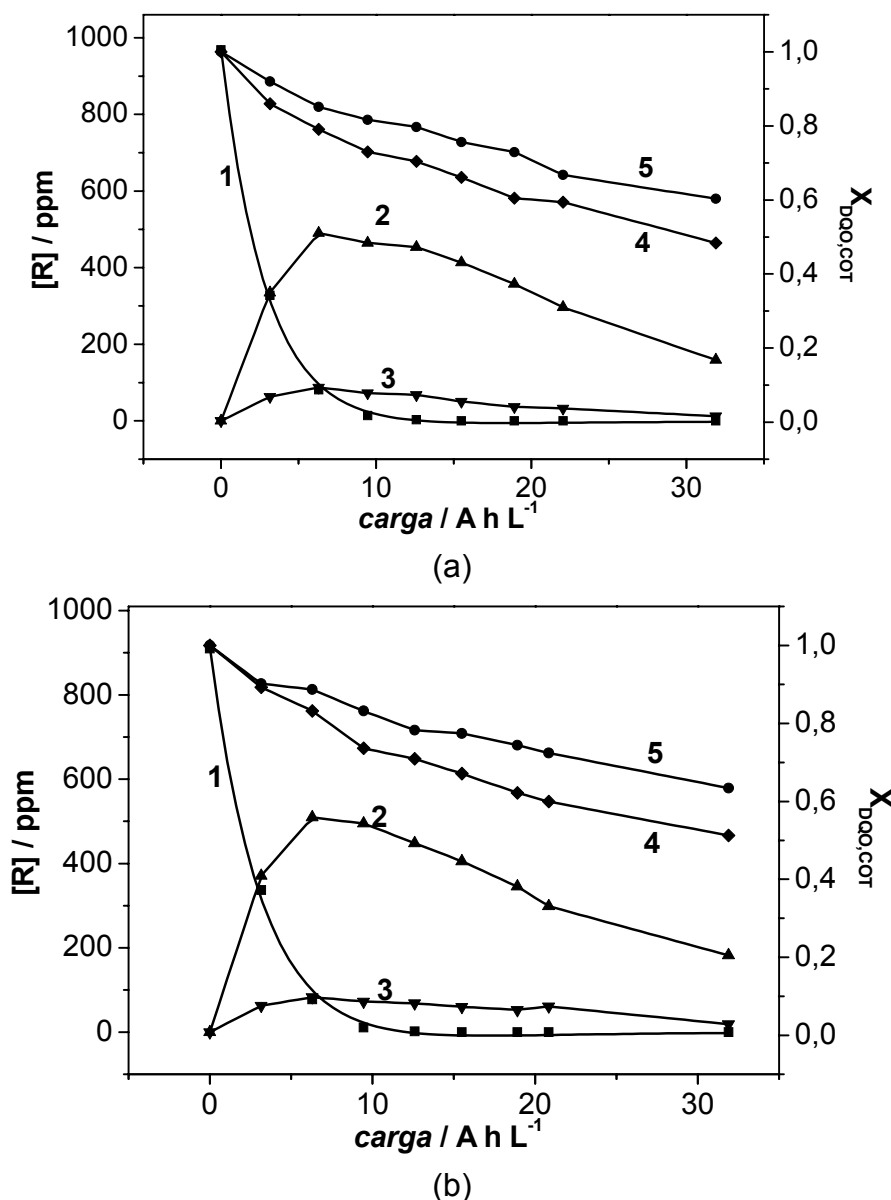


FIGURA 3.39 - Variação da fração do COT, da fração da DQO e das concentrações ([R]) de fenol, *p*-benzoquinona e hidroquinona na oxidação eletroquímica de fenol (1000 ppm): (1) fenol, (2) *p*-benzoquinona, (3) hidroquinona, (4) DQO, (5) COT. (a) Eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 2 mM e (b) Eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 5 mM. Condições: idem FIGURA 3.34.

Os valores das constantes de velocidade aparente e dos coeficientes aparentes de transporte de massa calculados a partir dos coeficientes angulares das retas apresentadas na FIGURA 3.40 estão mostrados na TABELA 3.6, onde também estão listados os resultados obtidos para todos os eletrodos investigados.

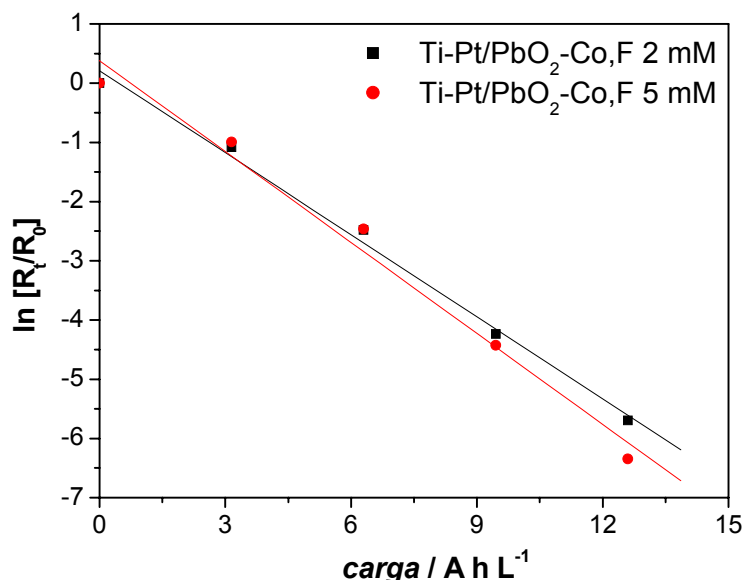


FIGURA 3.40 - Logaritmo neperiano do decaimento da concentração normalizada de fenol em função da carga para o processo de oxidação eletroquímica de fenol sobre Ti-Pt/PbO₂-Co,F 2 mM e 5 mM. Dados da FIGURA 3.39.

TABELA 3.6 – Resultados finais obtidos das eletrooxidações de fenol usando o sistema em escala semi-piloto referentes aos eletrodos escolhidos para este teste.

	Ti-Pt/PbO ₂ Não dopado	Ti-Pt/PbO ₂ - Co,F 1 mM	Ti-Pt/PbO ₂ - Co,F 2 mM	Ti-Pt/PbO ₂ - Co,F 5 mM
$k_{ap} / 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$	13,8	6,92	12,8	14,1
k_m / h^{-1}	3,12	1,57	2,91	3,21
[fenol] _f / ppm	-	-	-	-
[benzoquinona] _f / ppm	43,1	82,2	158,8	182,0
[hidroquinona] _f / ppm	2,2	3,9	12,4	19,0
[ac. fumárico] _f / ppm	8,65	2,86	25,3	26,8
[DQO] _{catolito} / ppm	214	174	241	263
COT_{final}	56,6%	49,3%	60,3%	63,4%
DQO_{final}	36,6%	24,6%	48,4%	51,2%
ECI	14,6%	18,2%	12,7%	11,6%
$EC / \text{kw h kg}_{DQO}^{-1}$	132	105	150	165

De acordo com a TABELA 3.6 pode-se observar que os valores de k_{ap} são bastante semelhantes entre si, exceção feita ao eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1mM o qual apresentou um valor relativamente menor. Vale lembrar que o cálculo de k_{ap} é feito levando-se em conta somente o decaimento da concentração de fenol ao longo das eletrólises. O eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1mM leva um tempo um pouco maior para a completa degradação do fenol, apesar de apresentar melhor eficiência de degradação efetiva, monitorada pelo COT e DQO.

Conforme foi mencionado na seção de introdução desta tese, segundo modelo proposto por COMNINELLIS (1994), a oxidação anódica de compostos orgânicos em eletrodos de óxidos metálicos (MO_x) ocorre via radicais hidroxila adsorvidos fisicamente na superfície do eletrodo (MO_x(·OH)). Esses radicais interagem com vacâncias de oxigênio presentes no anodo oxidado com possível transição para a estrutura do óxido anódico (adsorção química), formando, então, óxidos superiores (MO_{x+1}). Na presença de compostos orgânicos oxidáveis, os oxigênios ativos adsorvidos fisicamente causam predominantemente a mineralização completa desses compostos enquanto que os oxigênios ativos absorvidos quimicamente participam na oxidação seletiva de compostos orgânicos (formação de intermediários). Se levarmos em conta este mecanismo, a oxidação seletiva não deveria ocorrer para materiais onde o metal envolvido apresenta-se em seu estado de oxidação máximo, como, por exemplo, o PbO₂. No entanto, conforme também anteriormente discutido, os filmes de PbO₂ produzidos foram considerados óxidos não estequiométricos e, mais do que isso, sua estequiometria era modificada quanto maior o teor do dopante incorporado aos filmes. Assim, de acordo com os resultados apresentados na TABELA 3.6, onde ao final das eletrólises a concentração dos intermediários reacionais é cada vez maior com o uso de eletrodos dopados, a formação de óxidos superiores para eletrodos de PbO₂ parece ser bastante provável.

3.5 TESTES DE VIDA ÚTIL

Eletrodos são considerados viáveis para aplicações práticas desde que apresentem características como alta eficiência para a reação de interesse, custo baixo e fácil manuseio. Os eletrodos de PbO₂ produzidos neste trabalho satisfizeram

esses critérios, no entanto um fator muito importante e que também deve ser levado em conta quando se pensa na viabilidade de uso desses materiais é o de possuírem boa estabilidade física e química em meios quimicamente agressivos. Em função disso, testes de vida útil foram realizados para os eletrodos que apresentaram os melhores desempenhos na eletrooxidação do corante AR 19 e do fenol, ou seja, Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1mM e Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1mM, respectivamente. O tempo de vida útil neste caso pode ser definido como sendo o tempo no qual o potencial do anodo atingisse o valor do substrato de Ti-Pt (~1,8 V x ECS), nas mesmas condições experimentais empregadas. A mesma medida foi feita para o eletrodo não dopado para efeito de comparação, conforme detalhado na seção 2.6 da parte experimental. Os resultados dessas medidas estão mostrados na FIGURA 3.41.

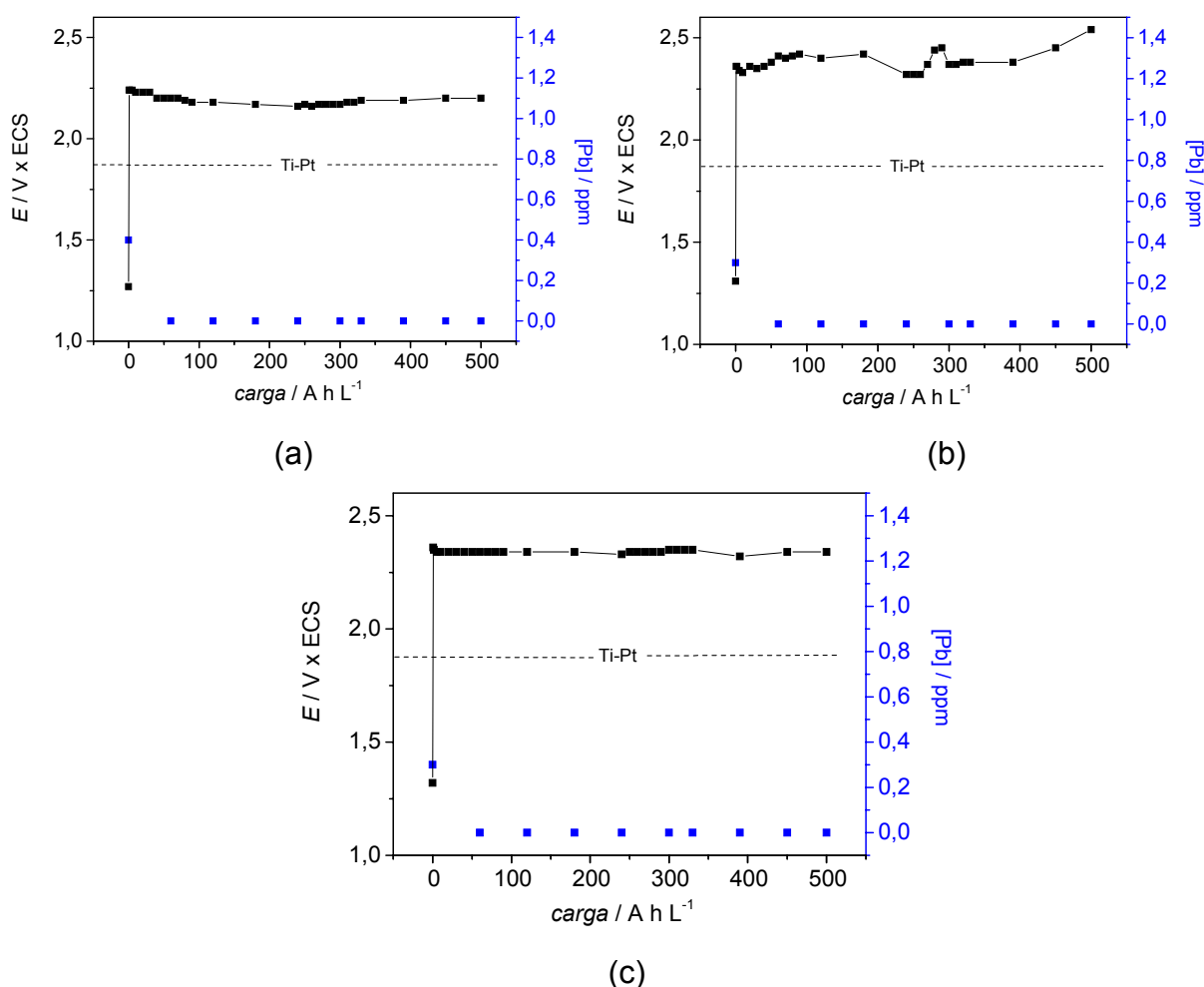


FIGURA 3.41 - Potencial de eletrodo e concentração de Pb em função da carga por unidade de volume de solução para: (a) Ti-Pt/PbO₂, (b) Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1mM e (c) Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1mM. Condições: 0,5 M H₂SO₄, 100 mA cm⁻², 40 °C e 100 mL. Tempo total de cada teste: 50 h.

De acordo com esta figura, pode-se verificar, primeiramente para o caso do eletrodo não dopado (FIGURA 3.41a), que este apresenta boa estabilidade eletroquímica, indicada pela estabilidade do valor do potencial. Além disso, o eletrodo apresentou boa estabilidade química uma vez que os teores de chumbo medidos em solução foram inexistentes. Este último resultado pode ser questionável quanto ao seu significado se levamos em conta que os experimentos foram realizados em célula de único compartimento. Dessa forma, espécies de chumbo geradas em solução poderiam estar sendo reduzidas no catodo e, portanto, não detectadas. Entretanto, devemos lembrar também que, da mesma forma que essas espécies geradas em solução poderiam ser reduzidas no catodo, elas poderiam também ser reincorporadas ao anodo por oxidação, caso o experimento fosse realizado em um sistema com compartimentos separados. Obviamente, em nosso sistema essa possível contribuição se daria de forma mais efetiva. No início de todas as eletrólises, ainda no potencial de circuito aberto, foram detectados ~0,3 ppm de Pb em solução, sendo completamente oxidados/reduzidos após o início das eletrólises. Essa concentração inicial de chumbo em solução se deve a alguma quantidade de espécies Pb^{2+} remanescentes na superfície dos eletrodos provindas do processo de eletrodeposição. De qualquer forma, a análise gravimétrica por pesagem revelou que, ao final da eletrólise, o eletrodo havia perdido apenas 0,58% da massa total de PbO_2 para a solução (na sua forma insolúvel), mostrando, portanto, boa estabilidade.

O resultado obtido para o eletrodo de Ti-Pt/ PbO_2 -Fe,F 1mM (FIGURA 3.39b) também mostrou boa estabilidade química e eletroquímica, no entanto alguma variação no potencial de eletrodo foi verificada neste caso. Ao final da eletrólise, o eletrodo havia perdido 4,15% da sua massa total (~7 vezes mais que a do eletrodo não dopado), mostrando, portanto, que a dopagem com Fe e F resulta em menor resistência à corrosão. Assim como no caso do eletrodo não dopado, não foi encontrado chumbo em solução. Ao final desse experimento, notou-se que após a dissolução desse filme, o substrato de Ti-Pt apresentava pequenas áreas de Ti diretamente expostas (FIGURA 3.42b). Essas áreas situavam-se em regiões preferenciais (principalmente nas extremidades) onde podia-se notar a ausência de filme depois de testado (FIGURA 3.42a). Possivelmente, o potencial de eletrodo nessas áreas era muito mais positivo, devido ao filme de TiO_2 exposto e poderia ser responsável pelo destacamento do filme. A variação no potencial de eletrodo medido

parece ser justificável por esse motivo. Isso indica que problemas relativos à qualidade do substrato de Ti-Pt produzido também são importantes. Vale lembrar que os substratos de Ti-Pt usados neste trabalho eram constantemente reutilizados após a dissolução dos filmes com uma solução altamente corrosiva.

Finalmente, o resultado obtido para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1mM (FIGURA 3.41c) também mostrou boa estabilidade química e eletroquímica. Ao final da eletrólise, o eletrodo havia perdido apenas 0,13% da sua massa total (~4,5 vezes menos que a do eletrodo não dopado), mostrando, portanto, que a dopagem com Co e F pode aumentar sensivelmente a resistência de filmes de PbO₂ à corrosão.

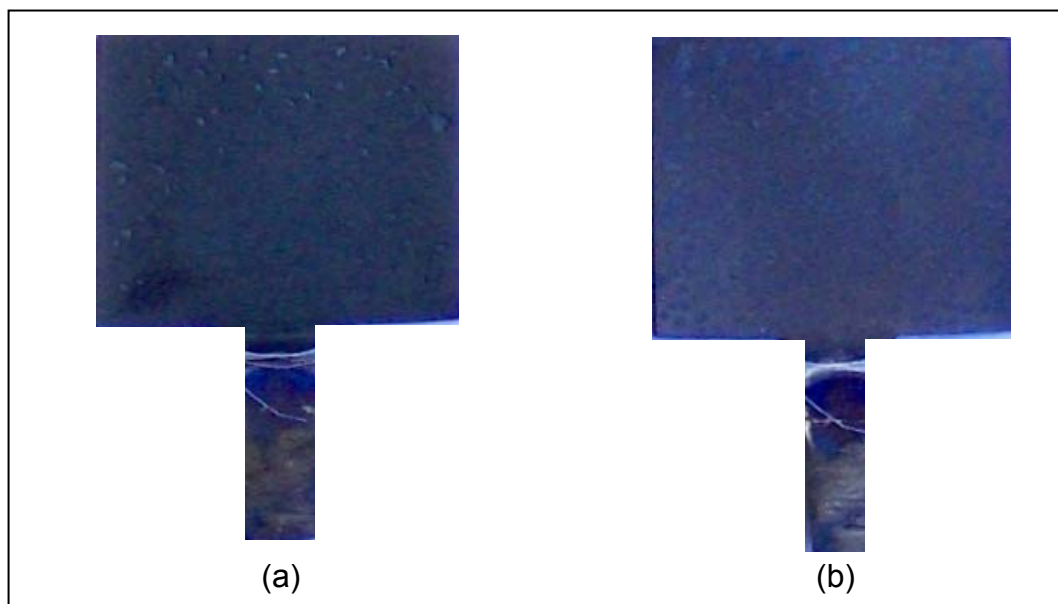


FIGURA 3.42 – Fotografia do eletrodo de (a) Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1 mM depois do teste de tempo de vida útil e (b) substrato de Ti-Pt deste eletrodo após dissolução do filme.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram entender e concluir de que forma os diversos parâmetros relacionados à produção de eletrodos de Ti-Pt/PbO₂ não dopados e dopados com F, Fe, Co, Fe + F e Co + F podem ser administrados. As propriedades física, química e eletroquímica dos filmes foram investigadas e isso permitiu uma avaliação dos tipos de comportamentos que podem ser esperados desses materiais quando o objetivo central do trabalho é o da aplicação do método eletroquímico no tratamento de efluentes que contêm corantes ou fenol. Abaixo são descritas as principais conclusões extraídas desta tese:

- A presença dos íons Fe³⁺ e Co³⁺, na presença ou na ausência de F⁻, nos banhos de eletrodeposição mostrou que é possível a incorporação dos mesmos nos filmes de PbO₂ produzidos. No caso dos eletrodos dopados com Fe o aumento da densidade de corrente não altera seu teor nos filmes em função da superfície do eletrodo está sempre carregada positivamente e a espécie de ferro presente em solução está em seu estado de oxidação máximo, Fe³⁺. Já para o caso dos eletrodos dopados com Co, este aumento na densidade de corrente leva a um aumento no teor de dopante nos filmes, pois, por não estar em seu estado de oxidação máximo, as espécies Co²⁺ presentes em solução podem ser oxidadas eletroquimicamente na superfície do eletrodo.
- Ao contrário do esperado, a adição de NaF aos banhos de eletrodeposição inibe a incorporação tanto de Fe como de Co aos filmes de PbO₂. Isso ocorre porque o flúor em solução complexa-se com Fe e com Co ([FeOH_xF_y]^{(3-x-y)-} e [CoOH_xF_y]^{(2-x-y)-} e, devido ao tamanho desses complexos, a incorporação é dificultada pela ação do aditivo (lauril sulfato de sódio) também presente no banho de eletrodeposição. Esse deve ocupar grande parte dos sítios ativos na superfície do eletrodo, agindo como uma barreira estérica para a incorporação dos dopantes aos filmes. Além disso, maiores teores de dopantes podem ser conseguidos com o aumento da concentração de Fe³⁺ e Co²⁺ no banho de eletrodeposição.

- As análises por MEV mostraram que tanto o aumento da densidade de corrente como o do teor de dopantes presentes nos filmes leva a uma compactação dos filmes, mas a presença de F nos filmes leva à formação de grãos de maior tamanho. A estrutura dos filmes (β -PbO₂), determinada por DRX, permanece inalterada com a dopagem.
- Maiores teores de dopantes incorporados aos filmes aumentam a atividade eletrocatalítica para a RDO e o mecanismo desta reação é sempre o mesmo, independente da quantidade de dopante nos filmes.
- Foi possível obter um melhoramento da eficiência da reação de eletrooxidação do corante AR 19. Os melhores resultados foram obtidos para o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1 mM onde em um tempo de 8 min (0,3 Ah L⁻¹), cerca de 90% da cor é eliminada e, após uma carga de 8 A h L⁻¹, praticamente todo o corante é mineralizado (95%). Isso mostra que a dopagem do PbO₂ com Fe e F é bastante interessante, principalmente quando esses resultados são comparados aos obtidos com um eletrodo não dopado (8 min e 84%) e com um de DDB (10 min e 82%).
- Pôde-se observar um melhoramento na eficiência da reação de eletrooxidação de fenol utilizando eletrodos de PbO₂ dopados tanto com Fe como com Co. Entretanto, melhoramentos significativos foram obtidos somente para os eletrodos dopados com Co, sendo que 75% da DQO e 50% da carga orgânica foram eliminados usando-se o eletrodo de Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM. A dopagem com maiores teores de dopante resulta em piores desempenhos, em função da reação paralela de desprendimento de O₂ ser cada vez mais pronunciada conforme se aumenta o teor de dopante na matriz do óxido.
- Os resultados obtidos tanto para a eletrooxidação do corante AR 19 como de fenol permitem afirmar que o método eletroquímico combinado com um método biológico seria uma opção mais interessante, tanto do ponto de vista de eficiência como de financeiro, se devidamente planejado. No caso do tratamento eletroquímico de corantes, a dificuldade da remoção da cor encontrada em tratamentos biológicos poderia ser rapidamente resolvida pelo uso do método

eletroquímico. Para o tratamento eletroquímico de resíduos fenólicos, quantidades significativas do fenol e da DQO podem ser removidas em um tempo razoavelmente curto, podendo os teores remanescentes ser completamente digeridos pela flora bacteriana, em um posterior tratamento biológico.

- Os resultados do teste de vida útil dos eletrodos não dopado e de Ti-Pt/PbO₂-Fe,F 1 mM e Ti-Pt/PbO₂-Co,F 1 mM mostraram que a estabilidade química e eletroquímica foram adequadas, indicando, portanto, viabilidade prática para seus usos no tratamento eletroquímico dos efluentes simulados investigados.

CAPÍTULO 5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABACI, S.; TAMER, U.; PEKMEZ, K. & YILDIZ, A. "Performance of different crystal structures of PbO_2 on electrochemical degradation of phenol in aqueous solution". *Appl. Surf. Sci.*, **240**:112, 2005.
- AI, S. Y.; GAO, M. N.; ZHANG, W.; SUN, Z. D. & JIN, L. T. "Preparation of fluorine-doped lead dioxide modified electrodes for electroanalytical applications". *Electroanal.*, **15**: 1403, 2003.
- ALVES, P. D. P.; SPAGNOL, M.; TREMILIOSI, G. & DE ANDRADE, A. R. "Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral médium" *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**: 626, 2004.
- AMADELLI, R.; ARMELAO, L.; VELICHENKO, A. B.; NIKOLENKO, N. V.; GIRENKO, D. V.; KOVALYOV, S. V. & DANILOV, F. I. "Oxygen and ozone evolution at fluoride modified lead dioxide electrodes". *Electrochim. Acta*, **45**: 713, 1999.
- AMADELLI, R. & VELICHENKO, A. B. "Lead dioxide electrodes for high potential anodic processes". *J. Serb. Soc.*, **66**: 835, 2001.
- ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N. & BIAGGIO, S. R. "Estudo do efeito dos sais precursores sobre as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de $Ti-SnO_2/Sb$ preparados por decomposição térmica". *Quim. Nova*, **27**: 866, 2004.
- ANDRADE, L. S. *Caracterização do Desempenho Eletrooxidante de Anodos de PbO_2 Via a Oxidação de Fenol*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, 2002. Dissertação de mestrado, 106 p.
- AWAD, Y. M. & ABUZAIID, N. S. "Electrochemical oxidation of phenol using graphite anodes". *Separation Sci. Tech.*, **34**: 699, 1999.
- AWAD, Y. M. & ABUZAIID, N. S. "Electrochemical treatment of phenolic waste water: efficiency, design considerations and economic evaluation". *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard Subst. Environ. Eng.*, **32**: 1393, 1997.
- AWAD, H. S. & GALWA, N. A. "Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO_2 electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors". *Chemosphere*, **61**: 1327, 2005.
- AZZAN, M. O.; TAHBOUD, Y. & AL-TARAZI, M. "Effect of counter electrode material on the anodic destruction of 4-Cl-phenol solution". *Process Safety Environ. Protection*, **77**: 219, 1999.
- BABAI, M. & GOTSFELD, S. "Ellipsometric study of the polymeric surface films formed on platinum electrodes by the electrooxidation of phenolic compounds". *Surf. Sci.*, **96**: 461, 1980.
- BAES C. F. JR. & MESMER, R. E. *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- BEMELMANS, C.; O'KEEF, T. & COLIE, E. "Evaluation of electrodeposited lead dioxide". *Bull. Electrochem.*, **12**: 591, 1996.
- BERTAZZOLI, R. & PELEGRINI, R. "Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico". *Quím. Nova.*, **25**: 477, 2002.
- BERTONCELLO, R.; CATTARIN, S.; FRATEUR, I. & MUSIANI, M. "Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite oxides of Pb and Ru on Ti". *J. Electroanal. Chem.*, **492**: 145, 2000.

- BISANG, J. M.; JUTTNER, K. & KREYSA G. "Potential and current distribution in porous-electrodes under charge-transfer kinetic control". *Electrochim. Acta.*, **39**: 1297, 1994.
- BOCK, C. & MACDOUGALL, B. "The anodic oxidation of *p*-benzoquinone and maleic acid". *J. Electrochem. Soc.*, **146**: 2925, 1999.
- BOCK, C. & MACDOUGALL, B. "The influence of metal oxide properties on the oxidation of organics". *J. Electroanal. Chem.*, **491**: 48, 2000.
- BONFATTI, F.; FERRO, S.; LAVEZZO, F.; MALACARNE, M. & DE BATTISTI, A. "Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate I. Role of the electrode material". *J. Electrochem. Soc.*, **146**: 2175, 1999.
- BROOMAN, E. W.; FENTON, J. M. & HAMEL, C. (EDS). *Electrochemical Technology Applied to Environmental Problems*. Pennington, Electrochemical Society, 1995.
- CALDARA, F.; DELMASTRO, A. & MAJA, M. "Properties of lead dioxide doped with antimony". *J. Electrochem. Soc.*, **127**: 1869, 1980.
- CAMESELLE, C.; PAZOS, M. & SANROMAN, M. A. "Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up". *Chemosphere*, **60**: 1080, 2005.
- CANIZARES, P.; DOMINGUEZ, J. A.; RODRIGO, M. A.; VILLASENOR, J. & RODRIGUEZ, J. "Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated carbon and steel anode". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**: 3779, 1999.
- CANIZARES, P.; LOBATO, J.; PAZ, R.; RODRIGO, M. A. & SAEZ, C. "Electrochemical oxidation of phenolic wastes with boron-doped diamond anodes". *Wat. Res.*, **39**: 2687, 2005
- CANTON, C.; ESPLUGAS, S. & CASADO, J. "Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light". *Appl. Catal. B: Environ.*, **43**: 139, 2003.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P. & MOTHEO, A. J. "Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes". *Appl. Catal. B: Environ.*, **62**: 193, 2006.
- CHEN, F. & ZHAU, J. C. "Preparation and photocatalytic properties of a novel kind of loaded photocatalyst of TiO₂/SiO₂/γ-Fe₂O₃". *Catal. Lett.*, **58**: 245, 1999.
- CHEN, X.; CHEN, G. & YUE, P. L. "Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes". *Chem. Eng. Sci.*, **58**: 995, 2003.
- CHEN, X.; GAO, F. & CHEN, G. "Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation". *J. Appl. Electrochem.*, **35**: 185, 2005.
- CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G. & LITTER, M. I. "Photodegradation of an azo dye of the textile industry". *Chemosphere*, **48**: 393, 2002.
- COMNINELLIS, CH. "Electrochemical treatment of wastewater containing phenol". *I. Chem. E. Symp. Ser.*, **127**: 189, 1992.
- COMNINELLIS, C. "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/ combustion of organic pollutants for waste water treatment". *Electrochim. Acta*, **39**: 1857, 1994.
- COMNINELLIS, C. IN: *Environmental Oriented Electrochemistry*, C.A.C. Siqueira (Ed). Amsterdã, Elsevier, 1994a. p.77.
- COMNINELLIS, C. & NERINI, A. "Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for waste water treatment". *J. Applied. Electrochem.*, **25**: 23, 1995.
- COMNINELLIS, C. & PULGARIN, C. "Anodic oxidation of phenol for waste water treatment". *J. Applied. Electrochem.*, **21**: 703, 1991.

- COMNINELLIS, C. & PULGARIN, C. "Electrochemical oxidation of phenol for waste water treatment using SnO₂ anodes". *J. Applied. Electrochem.*, **23**: 108, 1993.
- COOPER P. "Consequences of UK and EC environmental legislation on textile finishing" *J. Text. Instit.*, **84** (4): 553, 1993.
- DA SILVA, L. M.; FRANCO, V. F.; DE FARIA, L. A. & BOODTS, J. F. C. "Surface, kinetics and electrocatalytic properties of Ti/(IrO₂ + Ta₂O₅) electrodes, prepared using controlled cooling rate, for ozone production" *Electrochim. Acta*, **49**: 3977, 2004.
- DE SUCRE, V. S. & WATKINSON, A. P. "Anodic oxidation of phenol for waste water treatment". *Can. J. Chem. Eng.*, **59**: 52, 1981.
- DOS SANTOS, M. A. S. *A Bateria Chumbo-Ácido e a Eletroquímica da Placa Positiva*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, 1989. Dissertação de mestrado, pp. 139-145.
- EFLUENTES TÊXTEIS:
www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/textil/efluentes.htm
- ETWAREE, T.; SAVALL, A. & COMNINELLIS, C. "Comparison of the chemical and electrochemical oxidation of phenol for wastewater". *Recent Prog. Gen. Procedures.*, **6**: 215, 1992.
- DELMASTRO, A. & MAJA, M. "Some characteristics of PbO₂ doped with various elements". *J. Electrochem. Soc.*, **131**: 2756, 1984.
- FENG, J. & JOHNSON, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: Fe-doped beta-lead dioxide electrodeposited on noble metals". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 507, 1990.
- FENG, J. & JOHNSON, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: titanium substrates for pure and doped lead dioxides films". *J. Electrochem. Soc.*, **138**: 3328, 1991.
- FENG, J.; JOHNSON, D. C.; LOWERY, S. N. & CAREY, J. J. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: Evolution of ozone". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 2708, 1994.
- FERREIRA, M. *Estudo da Oxidação Eletroquímica de Fenol sobre Platina e Dióxido de Chumbo*. São Carlos, IQSC-USP, 1996. Dissertação de mestrado. 84 p.
- FERREIRA, M. *Estudo da Oxidação Eletroquímica de Substâncias Fenólicas*. São Carlos, IQSC-USP, 2001. Tese de doutorado. 131 p.
- FONTANETTI, A. R. *Produção e Caracterização de Eletrodos de Ti/SnO₂ com Adição de Antimônio Obtidos a partir de Precursores Poliméricos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, 1999. Dissertação de mestrado, 70 p.
- FREY D. A. & WEAVER H. E. "NMR measurements of the knight shift in conducting PbO₂" *J. Electrochem. Soc.*, **107**: 930, 1960.
- FRYDA, M.; HERRMANN, D.; SCHAFER, L.; KLAGES, C. P.; PERRET, A.; HAENNI, W.; COMNINELLIS, C. & GANDINI, D. "Properties of diamond electrodes for wastewater treatment". *New Diam. Front. Carb. Technol.*, **9**: 229, 1999.
- FU, W. T. & MARTENS, H. C. F. "Transport properties of bismuth-doped β -lead dioxide". *Solid State Comm.*, **115**: 423, 2000.
- FUKUNAGA, M. T. "Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através de eletrólise foto-assistida" Campinas, Programa de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, 2003. Tese de Doutorado, 104 p.
- GARK, S. K. & MODI, D. R. "Decolorization of pulp-paper mill effluents by white-rot fungi". *Crit. Rev. Biotech.*, **19**: 85, 1999.
- GATTRELL, M. & KIRK, D. W. "The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode". *Can. J. Chem. Eng.*, **68**: 997, 1990.

- GATTRELL, M. & KIRK, D. W. "A Fourier transform infrared spectroscopy study of the passive film produced during aqueous acidic phenol electro-oxidation". *J. Electrochem. Soc.*, **139**: 2736, 1992.
- GATTRELL, M. & KIRK, D. W. "A study of electrode passivation during aqueous phenol eletrolysis". *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 903, 1993.
- GATTRELL, M. & KIRK, D. W. "A study of the oxidation of phenol at platinum and preoxidized platinum surface". *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 1534, 1993a.
- GHERARDINI, L.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; COMNINELLIS, C. & VATISTAS, N. "Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol for wastewater treatment - Definition of normalized current efficiency (ϕ)". *J. Electrochem. Soc.*, **148**: D78, 2001.
- GORDON, J. S.; YOUNG, V. G. & JOHNSON, D. C. "Application of an electrochemical quartz microbalance to a study of the anodic deposition of PbO_2 and Bi- PbO_2 films on gold electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 652, 1994.
- HARRINGTON, T. & PLETCHER, D. "The removal of low levels of organics from aqueous solution using Fe(II) and hydrogen peroxide formed in situ at gas diffusion electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **146**: 2983, 1999.
- HERRERA, F.; KIWI, J.; LOPEZ, A. & NADTOCHENKO, V. "Photochemical decoloration of Remazol Brilliant Blue and Uniblue A in the presence of Fe^{3+} and H_2O_2 ". *Environ. Sci. & Techonol.*, **33**: 3145, 1999.
- HILL, R. J. "The crystal-structures of lead dioxides from the positive plate of the lead acid battery". *Mater. Res. Bull.*, **17**: 769, 1982.
- HO, J. C. K.; TREMILOSI, G.; SIMPRAGA, R. & CONWAY, B. E. "Structure influence on electrocatalysis and adsorption of intermediates in the anodic O_2 evolution at dimorphic alpha- PbO_2 and beta- PbO_2 ". *J. Electroanal. Chem.*, **1-2**: 147, 1994
- HODGSON, A.; SHELDON, J. B.; ALAN, J. H. & STEVENSON, B. "Effect of tertiary coagulation and flocculation technologies on bleached kraft mill effluent quality" *Environ. Conf.* **1**: 307, 1997.
- HUANG, C. R & SHU, H. Y. "The reaction-kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/ O_3 and UV/ H_2O_2 processes". *J. Hazard. Mat.*, **41**: 47, 1995.
- IDBELKAS, B. & TAKKY, D. "Electrochemical treatment of waste water containing phenol: a comparative study on lead dioxide and platinum electrodes". *Annales de Chimie-Science des Materiaux*, **26**: 33, 2001.
- INIESTA, J.; MICHAUD, P. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; ALDAZ, A. & COMNINELLIS, C. "Electrochemical oxidation of phenol at a boron-doped diamond electrode". *Electrochim. Acta*, **46**: 3573, 2001.
- INIESTA, J.; GONZALES-GARCIA, J.; EXPOSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. "Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO_2 anodes". *Water Res.*, **35**: 3291, 2001a.
- JOHNSON, S. K.; HOUK, L. L.; FENG, J. R.; HOUK, R. S. & JOHNSON, D. C. "Electrochemical incineration of 4-chlorophenol and the identification of products and intermediates by mass spectrometry". *Environ. Sci. Tech.*, **33**: 2638, 1999.
- JOHNSON, D.C.; FENG, J. & HOUK, L. L. "Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media". *Electrochim. Acta*, **46**: 323, 2000.
- KANNAN, N.; SIVADURAI, S. N.; BERCHMANS, L. J. & VIJAYAVALLI. "Removal of phenolic compounds by the electrooxidation method". *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard Subst. Environ. Eng.*, **30**: 2185, 1995.

- KAWAGOE, K. T. & JOHNSON, D. C. "Oxidation of phenol and benzene at bismuth-doped lead dioxide electrodes in acid solutions". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 3404, 1994.
- KÖTZ, R.; STUCKI, S. & CARCER, B. "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes". *J. Applied. Electrochem.*, **21**: 14, 1991.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G. & DURAN, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Quim. Nova*, **25**: 78, 2002.
- KURBUS, T., SLOKAR, Y.M., LE MARECHAL, A.M. "The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinilsulfone dye". *Dyes and Pigments*, **54**: 67, 2002.
- LACOURSE, W. R.; HSIAO, Y.; JOHNSON, D. C. & WEBER, W. H. "Electrocatalytic oxidation at electrodeposited bismuth(III)-doped beta-lead dioxide film electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **136**: 3714, 1989.
- LANGLAIS, B.; LEGUBE, B.; BEUFFE, H. & DORE, M. "Study of the nature of the by-products formed and the risks of toxicity when disinfecting a secondary effluent with ozone". *Wat. Sci. Technol.*, **25**: 135, 1992.
- LAREW, L. A.; GORDON, J. S.; HSIAO, Y.; JOHNSON, D. C. & BUTTRY, D. A. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of pure and bismuth-doped beta-lead dioxide film electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 3071, 1990.
- LAURINDO, E. A. *Produção de Eletrodos de Ti/PbO₂ por um Método Térmico Eletroquímico: Caracterização e Teste para Eletrooxidação de Fenol*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar, 1999. Dissertação de mestrado, 73 p.
- LAURINDO, E. A.; BOCCHI, N. & ROCHA-FILHO, R. C. "Production and characterization of Ti/PbO₂ electrodes by a thermal-electrochemical method". *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**: 429-433, 2000.
- LI, X. Y.; CUI, Y. H.; FENG, Y. J.; XIE, Z. M. & GU, J. D. "Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes". *Wat. Res.*, **39**: 1972, 2005.
- LIN, S. H. & LIU, W. Y. "Treatment of textile waste-water by ozonation in a packed-bed reactor". *Environ. Technol.*, **15**: 299, 1994.
- LIPP, L. & PLETCHER, D. "The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes". *Electrochim. Acta*, **42**: 1091, 1997.
- LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J. & MANSILLA, H. D. "Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions". *Catal. Today*, **76**: 235, 2002.
- MANUAIS AMBIENTAIS CETESB:
www.ana.gov.br/Destaque/d179-docs/PublicacoesEspecificas/Textil/Manual_ambiental_textil.pdf
- MATSUMOTO, Y. & SATO, E. "Oxygen evolution on La_xSr_xMnO₃ electrodes in alkaline solutions" *Electrochim. Acta*, **24**: 421, 1979.
- MATTOS-COSTA, F. I.; DE LIMA-NETO, P.; MACHADO, S. S. & AVACA, L. A. "Characterization of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium". *Electrochim Acta*, **44**: (8-9) 1515-1523, 1998.
- MORITA, M.; IWAKURA, C. & TAMURA, H. "Anodic characteristics of modified Mn oxide electrode - Ti-RuO_x-MnO_x". *Electrochim. Acta*, **23**: 331, 1978.
- MUSIANI, M.; FURLANETTO, F. & BERTONCELLO, R. "Electrodeposited PbO₂ + RuO₂: a composite anode for oxygen evolution from sulphuric acid solution". *J. Electroanal. Chem.*, **465**: 160, 1999.

- MUNA, G.W.; TASHEVA, N. & SWAIN, G. "Electro-oxidation and amperometric detection of chlorinated phenols at boron-doped diamond electrodes: A comparison of microcrystalline and nanocrystalline thin films". *Environ. Sci. Technol.*, **38**: 3674, 2004.
- NIELSEN, B. S.; DAVIS, J. L. & THIEL, P. A. "Surface properties of PbO₂ and Bi-modified PbO₂ electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **137**: 1017, 1990.
- SANTOS, O. A. A.; BARNABÉ, E. C.; COLPINI, L. M. S & PAULA, S. L. "Degradação de corantes têxteis na presença de TiO₂ e de Ag/TiO₂". Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise, *Angra Dos Reis - RJ*, p. 983, 2003.
- PAMPLIN, K. L. & JOHNSON, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: oxidation of Cr(III) to Cr(VI) at Bi(V)-doped PbO₂-film electrodes". *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 2119, 1996.
- PANIZZA, M. & CERISOLA, G. "Application of diamond electrodes to electrochemical processes". *Electrochim. Acta*, **51**: 191, 2005.
- PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. & BERTAZZOLI, R. "Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DAS type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its applications for the E1 bleach kraft mill effluent". *Environ. Sci. Technol.*, **35**: 2849, 2001.
- PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A. & BERTAZZOLI, R. "Comparative study of comercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solution". *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**: 60, 2002.
- PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J. & DURAN, N. "Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes". *Appl. Catal. B*, **22**: 83, 1999.
- PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J. & DURAN, N. "Degradation of reactive dyes - I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes". *Chemosphere*, **38**, 835 1999.
- PERKOWSKI, J. & LEDAKOWICZ, S. "Decomposition of anthraquinone dye in the aqueous solution by ozone, hydrogen peroxide or UV radiation". *Fibres & Textiles in Eastern Europe*. **72**, Jul/Set 2002.
- PETERS, R. H. "Textile Chemistry". Vol. 3; Elsevier; Amsterdam, 1975.
- PLESKOV, Y. V. "Electrochemistry of Diamond: A Review" *Russ. J. Electrochem.*, **38**: 1275, 2002.
- PLETCHER, D. & WALSH, F. C. *Industrial Electrochemistry*. 2^a ed. Londres, Chapman & Hall, 1993.
- POLCARO, A. M. & PALMAS, S. "Electrochemical oxidation of chlorophenols". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**: 1791, 1997.
- POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; REINALDI, F. & MASCIA, M. "On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment". *J. Appl. Electrochem.*, **29**: 147, 1999.
- QUIROZ, M. A.; REYNA, S.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. & DE BATTISTI, A. "Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes". *Appl. Catal. B: Environ.*, **59**: 259, 2005.
- RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. & SWAIN, G. M. "Electrochemistry and the environment". *J. Applied Electrochemistry*, **24**: 1077-1091, 1994.
- RAJESHWAR, K. & IBANEZ, J. G. *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. S. Diego, Academic Press, 1997.

- RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. & PALANIVELU, K. "Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment". *Chem. Engineer. & Technol.*, **28**: 98, 2005.
- RUETSCHI, P. & CAHAN, B. D. "Electrochemical properties of PbO₂ and the anodic corrosion of lead and lead alloys". *J. Electrochem. Soc.*, **105**: 369, 1958.
- RUETSCHI, P.; ANGSTADT & CAHAN, B. D. "Oxygen overvoltage and electrode potentials of alpha-PbO₂ and beta-PbO₂". *J. Electrochem. Soc.*, **106**: 547, 1959.
- SAVALL, A. "Electrochemical treatment of industrial organic effluents". *Chimia*, **49**: 23, 1995.
- SCHUB, D. M & REZNIK, M. F. "Method for the evaluation of the ohmic errors and the correction of polarization curves of metal-oxide anodes". *Sov. Electrochem.*, **21**: 795, 1985.
- SCHUMANN, U. & GRÜNDLER, P. "Electrochemical degradation of organic substances at PbO₂ anodes: monitoring by continuous CO₂ measurements". *Water Res.*, **32**: 2835, 1998.
- SEQUEIRA, C.A.C. (ED). *Environmental Oriented Electrochemistry*. Amsterdã, Elsevier, 1994.
- SHARIFIAN, H. & KIRK, D. W. "Electrochemical oxidation of phenol". *J. Electrochem. Soc.*, **133**: 921, 1986.
- SHEN, P. K. & WEI, X. L. "Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide". *Electrochim. Acta* **48**: 1743, 2003.
- SHMIDT, O. & FISHER R. W. "Calibration of the oxidation of electrochemical organic carbon compounds in solution". *GIT Labor-Fuchz.* **3**: 268, 1997.
- SHU, H. Y. & HUANG, C. R. "Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process". *Chemosphere* **31**: 3813, 1995.
- STUCKI, S.; KÖTZ, R.; CARCER, B. & SUTER, W. "Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and applications". *J. Applied. Electrochem.*, **21**: 99, 1991.
- TAHAR, N. B. & SAVALL, A. "Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode". *J. Electrochem. Soc.*, **145**: 3427, 1998.
- TAHAR, N. B. & SAVALL, A. "A comparison of different lead dioxide coated electrodes for the electrochemical destruction of phenol". *J. Mat. Electrochem. Syst.*, **2**: 19, 1999a.
- TAHAR, N. B. & SAVALL, A. "Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations". *J. Appl. Electrochem.*, **29**: 277, 1999b.
- TAKEN, R. L & LEWIS, J. (EDS.). *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*. Washington, NIOSH (publicação nº 83-107), 1993. pp. 83-107.
- TREIMER, S. E.; FENG, J. R.; SCHOLTEN, M. D.; JOHNSON, D. C. & DAVENPORT, A. J. "Comparison of voltametric responses of toluene and xylenes at iron(III)-doped, bismuth(V)-doped, and undoped β-lead dioxide film electrodes in 0.50 M H₂SO₄". *J. Electrochem. Soc.*, **148**: E459, 2001.
- THIAGARAJAN, N. & NAGALINGAM, N. "Electrodeposition of lead dioxide on titanium substrates". *Bull. Electrochem.*, **6**: 604, 1990.
- TRASATTI, S. IN: *The Electrochemistry of Novel Materials*. Nova York: VCH, 1994. p. 207.
- VARELA, H.; CÂMARA, G. A.; SCATENA, H. & GONZÁLEZ, E. R. "Oxygen evolution reaction on Mn₂O₃ electrodes supported on stainless steel". *Quim. Nova*, **23**: 721, 2000.

- VINES, R. F.; ATKINSON, R. H., & REID, F. H. "Platinum metals". IN: *Modern Electroplating*. F. A. Lowenheim (Ed.). 3^a ed. Princeton, John Wiley & Sons, 1974. p. 356.
- VELICHENKO, A. B.; GIRENKO, D. V.; KOVALYOV, S. V.; GNATENKO, A. N.; AMADELLI, R.; & DANILOV, F. I. "Lead dioxide electrodeposition and its application: influence of fluoride and iron ions". *J. Electroanal. Chem.*, **454**: 203, 1998.
- VELICHENKO, A. B.; AMADELLI, R.; ZUCCHINI, G. L.; GIRENKO, D. V. & DANILOV, F. I. "Electrosynthesis and physicochemical properties of Fe-doped lead dioxide electrocatalysis". *Electrochim. Acta*, **45**: 4341, 2000.
- VELICHENKO, A. B.; AMADELLI, R.; BARANOVA, E. A.; GIRENKO, D. V. & DANILOV, F.I. "Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties". *J. Electroanal. Chem.*, **527**: 56, 2002.
- VELICHENKO, A. B.; BARANOVA, E. A.; GIRENKO, D. V.; AMADELLI, R.; KOVALEV, S. V. & DANILOV, F.I. "Mechanism of electrodeposition of lead dioxide from nitrate solutions". *Russ. J. Electrochem.*, **39**: 615, 2003.
- WU, Z. C. & ZHOU, M. H. "Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process". *Environ. Sci. Tech.*, **35**: 2698, 2001.
- WU, J. N.; RUDY, K & SPARK, J. "Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase". *Advanc. Environ. Res.*, **4**: 339, 2000.
- YEO, I. & JOHNSON, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: effect of groups IIIA and VA metal oxides in electrodeposited β -lead dioxide electrodes in acidic media". *J. Electrochem. Soc.*, **134**: 1973, 1987.
- YEO, I.; KIM, S.; JACOBSON, R. & JOHNSON, D. C. "Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reaction: comparison of structural data with electrocatalytic phenomena for bismuth-doped lead dioxide". *J. Electrochem. Soc.*, **136**: 1395, 1989.
- ZANONI, B. V. M.; CARNEIRO, A. P. "O descarte dos corantes têxteis". *Ciência Hoje*, **29**: 6, 2001.
- ZHANG, H. & PARK, S. "Electrochemical oxidation of manganese(II) in HClO₄ solution". *J. Electrochem. Soc.*, **141**: 2422, 1994.