

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE PbO_2 DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO TRIDIMENSIONAL DE CARBONO VÍTREO RETICULADO

R. M. FARINOS¹, L. A. M. RUOTOLO²

^{1,2}Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
e-mail ¹: rosimartines@hotmail.com
e-mail ²: plus@ufscar.br

RESUMO – Neste trabalho foi estudado em uma primeira etapa a técnica de eletrodeposição do PbO_2 sobre o substrato de CVR, verificando o efeito da densidade de corrente e do tempo de eletrodeposição sobre a qualidade e uniformidade do depósito obtido. Em uma segunda etapa os eletrodos foram analisados quanto à sua capacidade de degradar o corante AR-19 em um reator de fluxo. Os filmes de PbO_2 formados aplicando-se as maiores densidades de corrente (16 mA cm^{-2}) apresentaram um depósito mais espesso nas extremidades do eletrodo, porém no centro do eletrodo ainda haviam áreas em que era possível observar que não houve eletrodeposição, além de apresentarem uma morfologia diferente da conhecida na literatura. Observou-se que em densidades de correntes menores ocorreu um depósito mais uniforme. O melhor eletrodo em termos de uniformidade do depósito e de recobrimento foi obtido aplicando-se 10 mA cm^{-2} durante 30 minutos de eletrodeposição. A cinética de descoloração do corante dependeu das condições experimentais impostas e das condições em que o filme de PbO_2 foi eletrodepositado.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existem diversas categorias de poluentes orgânicos gerados pelas atividades do homem moderno. Muitos desses poluentes são não biodegradáveis, necessitando de tratamentos físico-químicos para degradação completa a CO_2 e H_2O ou então para a sua conversão em compostos orgânicos que sejam biodegradáveis (Bolton *et al.*, 1995). A tecnologia de oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos oferece uma alternativa versátil, uma vez que não envolve a utilização de produtos químicos, é de fácil manutenção e operação e o aumento de escala é bastante simples, além de ser ambientalmente compatível, uma vez que o principal “reagente” utilizado é o elétron. Processos eletroquímicos, através da utilização de reatores eletroquímicos que empregam ânodos dimensionalmente estáveis (ADE's), são capazes de gerar radical hidroxila, fracamente adsorvidos, capazes de oxidar a matéria orgânica. Dentre os eletrodos que fornecem excelentes resultados em termos de oxidação de moléculas orgânicas encontram-se aqueles que possuem um elevado sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Aliada ao baixo custo, à facilidade, à rapidez da preparação, à boa estabilidade química em altos valores de potenciais aplicados em soluções de diferentes valores de pH e à grande área superficial, o PbO_2 mostra ser um dos melhores candidatos a material

eletrolítico visando a eletrooxidação de orgânicos presentes em água residuárias (Panizza e Cerisola, 2009; Andrade *et al.*, 2008). No entanto, para uso efetivo da tecnologia eletroquímica para o tratamento de água residuárias, alguns obstáculos ainda devem ser superados, sendo o principal deles a restrição de transporte de massa de corrente da baixa concentração dos compostos nestes efluentes, o que afeta a eficiência de corrente (EC), levando a um consumo energético elevado (CE). Visando superar esta dificuldade e minimizar CE, estudou-se a formação de filmes de PbO_2 sobre substrato tridimensional de CVR para garantir uma maior área para reação de superfície e geração de turbulências (Britto-Costa, 2010).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de eletrodeposição do filme de PbO_2 sobre CVR foram realizados no sistema operacional esquematizado na Figura 1. O eletrólito foi preparado utilizando-se $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Pb(NO}_3)_2$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , e como surfactante foi usado Lauril Sulfato de Sódio (LSS) (Andrade *et al.*, 2008). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada.

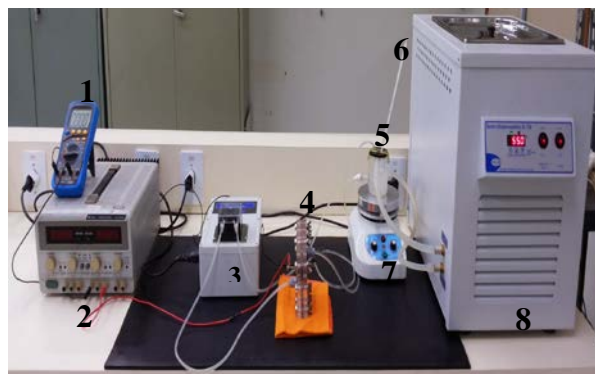


Figura 1– Foto do aparato experimental: 1) Multímetro; 2) fonte de corrente; 3) bomba peristáltica; 4) reator Eletroquímico; 5) reservatório de eletrólito 6) termômetro; 7) agitador magnético; 8) banho termostático.

O banho termostático foi usado para manter a temperatura do eletrólito a uma temperatura constante de 60°C . A vazão foi mantida constante em 25 mL min^{-1} . Para cada condição experimental, a corrente elétrica foi mantida constante. O eletrólito circulava por todo o sistema através da bomba peristáltica e retornava ao reservatório de eletrólito. A Figura 2 mostra uma visão mais detalhada do reator de fluxo, formado por placas retangulares de acrílico que eram justapostas, vedadas por meio de mantas de silicone e fixadas por meio de porcas e parafusos. À placa da direita da Figura 2 estava embutido o contato elétrico (6) de ADE $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}\text{O}_2$ (De Nora do Brasil). O contra eletrodo era revestido por uma tela de polietileno recoberta com tecido de poliamida (7) para evitar o curto circuito do sistema. À placa mais à esquerda da Figura 2 estava embutido o contra eletrodo (1), que se constituía de uma placa de aço inox AISI 316.

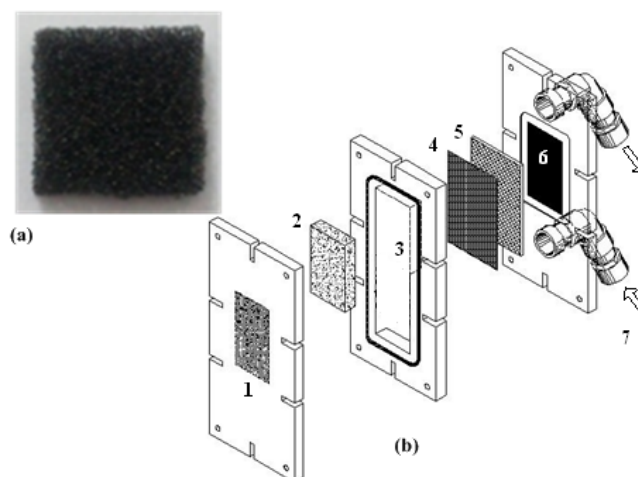


Figura 2 – (a) Foto do eletrodo tridimensional de CVR utilizado na síntese eletroquímica; (b) Reator Eletroquímico de fluxo; (1) contra eletrodo; (2) CVR/PbO₂; (3) placa central ; (4) tela de poliamida; (5) tela de polietileno e (7) entrada e saída do eletrólito.

Os filmes produzidos sobre o CVR (Figura 2a) foram realizados sob diferentes condições operacionais, com o objetivo de otimizar a melhor condição para obter o recobrimento do CVR. A porosidade do CVR utilizado era de 45ppi (poros por polegada) e suas dimensões de 0,5 cm (espessura) x 2,5 cm (largura) x 2,5 cm (comprimento). O CVR era acondicionado no interior da placa central da Figura 2b , por onde também escoava o eletrólito, que entrava pela base e saía pelo topo do reator. Após um tempo de síntese pré-estabelecido, a posição do CVR no reator era invertida para garantir o recobrimento nas duas faces do eletrodo. As variáveis de síntese estudadas, assim como seus valores, são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condição experimentais utilizadas

Eletrodo	i (mA cm ⁻²)	t (min)
CVR/PbO ₂ -1	10	20
CVR/PbO ₂ -2	10	30
CVR/PbO ₂ -3	13	15
CVR/PbO ₂ -4	16	20
CVR/PbO ₂ -5	16	30

O poder eletrocatalítico dos eletrodos foi avaliado através da descoloração do corante azul reativo 19 (AR-19). O procedimento experimental foi realizado no mesmo reator, porém, utilizando um eletrodo com uma dimensão menor. A vazão foi mantida constante em 30 mL min⁻¹. Estudou-se o efeito da densidade de corrente, sendo aplicados valores de 5, 10, 15 e 20 mA cm⁻². A montagem experimental era similar à utilizada para síntese, porém com o acoplamento do espectrofotômetro UV-Vis (Amersham Pharmacia). A Figura 3 mostra uma foto do sistema experimental utilizado para a descoloração.

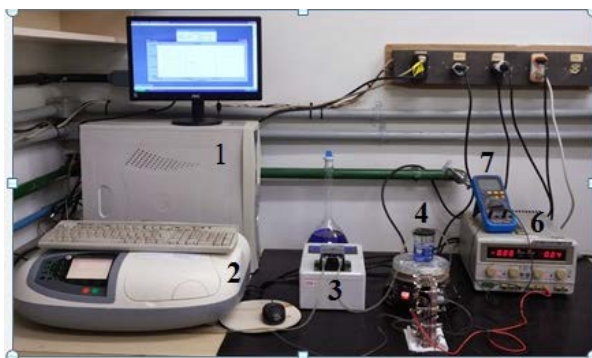


Figura 3 – Foto do sistema experimental usado para descoloração do corante: 1) Computador; 2) espectrofotômetro UV; 3) bomba peristáltica; 4) reservatório de eletrólito; 5) reator eletroquímico; 6) fonte de corrente; 7) multímetro.

O procedimento experimental consistia em se circular o eletrólito contendo o corante pelo reator eletroquímico e aplicar-se uma corrente constante. A absorbância da solução era medida on line no espectrofotômetro em um comprimento de onda de 600 nm e seus valores registrados a cada 30 segundos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a síntese dos eletrodos, os mesmos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens obtidas aplicando-se as correntes de 10 e 13 mA cm⁻² são mostradas na Figura 4.

Observa-se que a morfologia do depósito obtido quando se aplica as densidades de correntes de 10 mA cm⁻² e 13 mA cm⁻², é típica do β -PbO₂ e que o recobrimento depende da corrente e do tempo de síntese. Na Figura 5 é mostrado esquematicamente o recobrimento do eletrodo nas condições mostradas na Figura 4. A área branca representa que houve pouco ou nenhum recobrimento do eletrodo e as áreas mais claras indica que o filme de PbO₂ foi mais espesso.

Analizando o CVR/PbO₂-1, observa-se que houve um recobrimento preferencial nas bordas do eletrodo (faces externas do eletrodo) em uma pequena faixa, enquanto a região central não houve formação do filme de PbO₂. Quando se manteve a densidade de corrente constante e o tempo de deposição foi aumentado, notou-se que o recobrimento do eletrodo foi total (CVR/PbO₂-2) e que a espessura do filme de PbO₂ aumentou de 3,8 μ m à 8,1 μ m, formando um filme mais espesso nas bordas. Quando se aplicou 13 mA cm⁻², o efeito do aumento da espessura foi intensificado, porém o tempo de deposição não foi suficiente para garantir o recobrimento total do eletrodo (CVR/PbO₂-3).

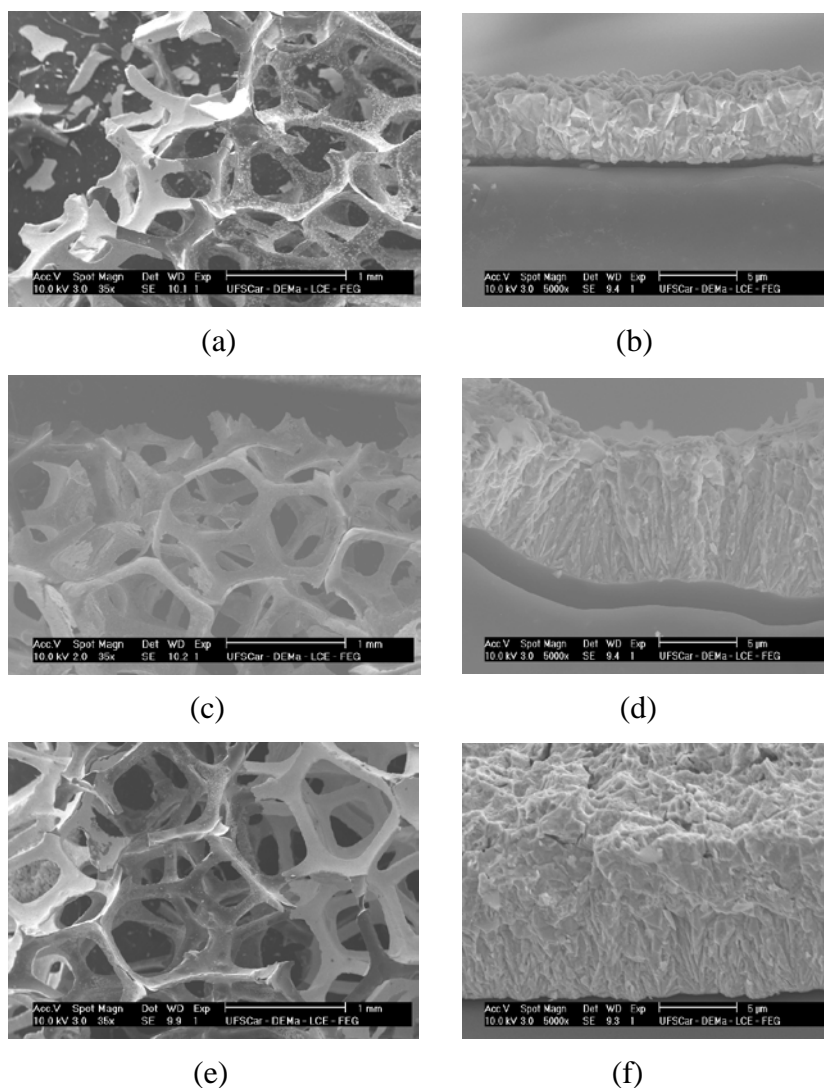


Figura 4 – Imagens MEV do filme de PbO_2 produzidos por eletrodeposição sobre CVR: (a) e (b) $i = 10 \text{ mA cm}^{-1}$ e $t = 20 \text{ min}$, (c) e (d) $i = 10 \text{ mA cm}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$; (e) e (f) $i = 13 \text{ mA cm}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$.

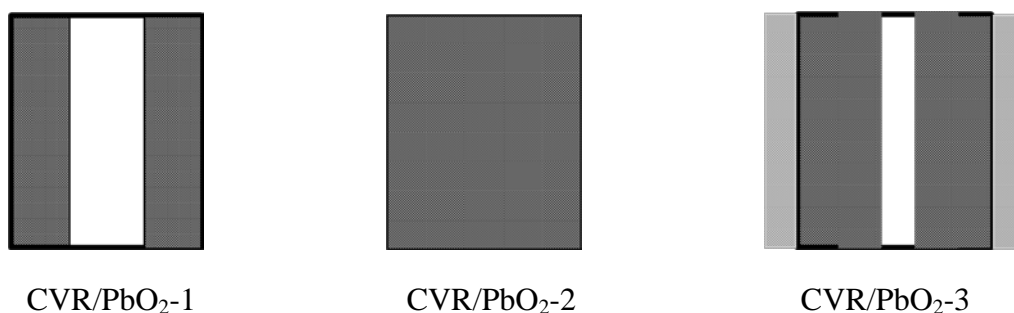


Figura 5 – Representação esquemática dos eletrodos de CVR recobertos com filme de PbO_2 nas condições experimentais da Figura 4.

A Figura 6 mostra as imagens MEV obtidas para os eletrodos preparados aplicando-se a densidade de corrente de 16 mA cm^{-2} . Como se pode observar, quando se aumentou a densidade de corrente houve uma mudança da morfologia do depósito formado (Figura 6d) que poderia estar relacionada com a formação de outras fases, como $\alpha\text{-PbO}_2$.

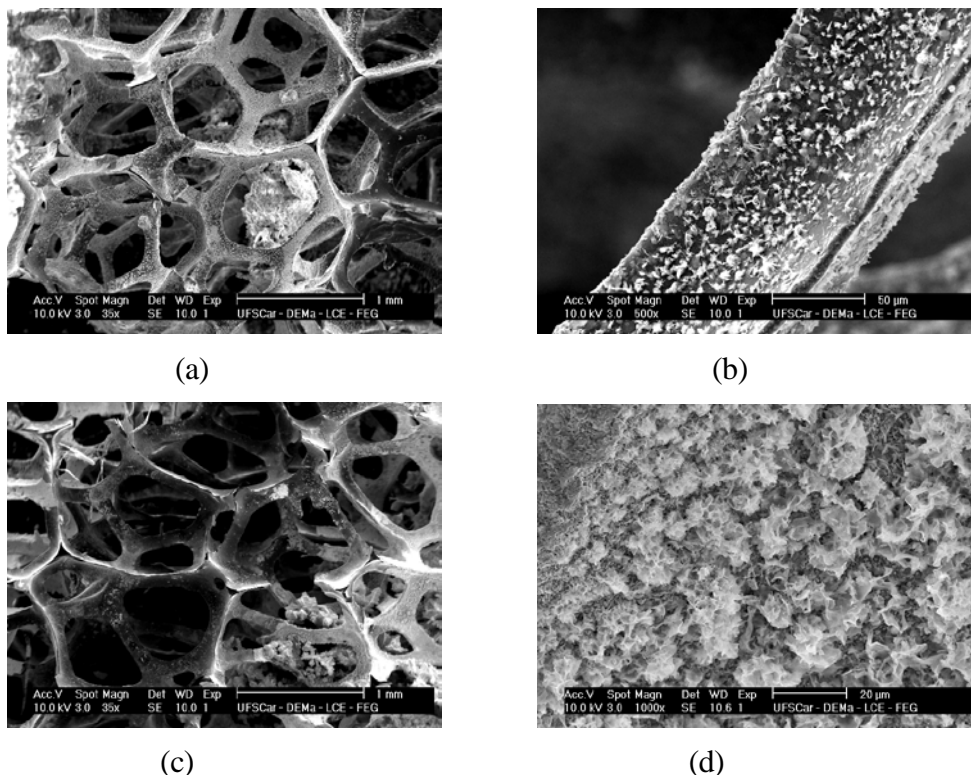


Figura 6 – Micrografia do filme de PbO_2 produzidos por eletrodeposição sobre CVR: (a) e (b) $i = 16 \text{ mA cm}^{-1}$ e $t = 20 \text{ min}$, (c) e (d) $i = 16 \text{ mA cm}^{-1}$ e $t = 30 \text{ min}$.

É importante observar que quando se aplica uma alta densidade de corrente com um tempo de deposição menor, uma grande parte do substrato permanece sem recobrimento, como pode ser observado na Figura 6a. O mesmo não acontece quando se aumenta o tempo de eletrodeposição e a maior parte do substrato é recoberto (Figura 6c).

Os eletrodos obtidos foram utilizados para análise de descoloração do corante AR-19. Na Figura 7 são mostrados alguns resultados típicos de descoloração, em que pode-se observar que a cinética de é de 1ª ordem, com decaimento exponencial da absorbância em função do tempo. Através desta curva foram determinadas as constantes cinéticas de descoloração (k_d) para cada eletrodo. Os resultados são mostrados na Figura 8.

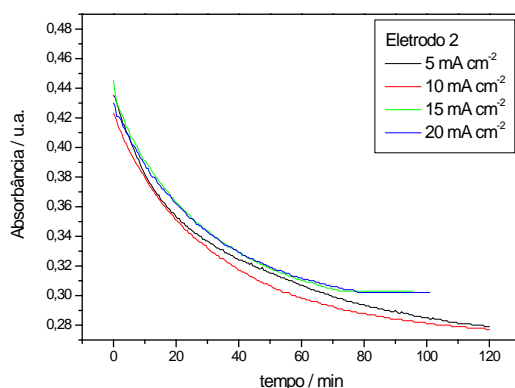


Figura 7 – Absorbância em função do tempo para o eletrodo CVR/PbO₂-2.

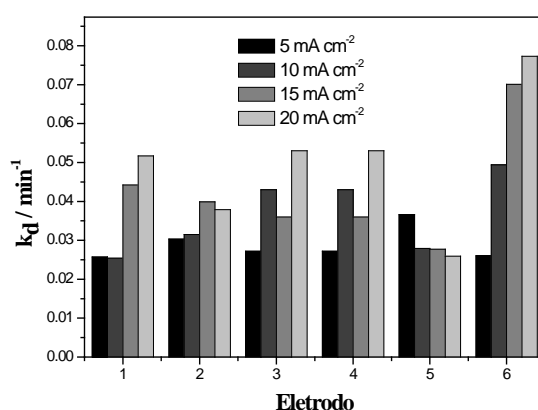


Figura 8 – Cinética de descoloração em função de cada eletrodo.

Analisando a cinética de descoloração, observa-se, como esperado que com o aumento da densidade de corrente, há um aumento na cinética de descoloração, com exceção do eletrodo CVR/PbO₂-5. Outra análise importante é que para uma mesma densidade de corrente, comparando os eletrodos CVR/PbO₂-1 e o CVR/PbO₂-4, nota-se que não houve uma diferença significativa na cinética de descoloração. Considerando as densidades de corrente de 15 e 20 mA cm⁻² aplicada no eletrodo CVR/PbO₂-6, observa-se que houve uma cinética de descoloração superior do que as observadas para os demais eletrodos, o que poderia estar relacionado com a morfologia desse eletrodo, que apresenta uma maior área superficial.

Comparando-se os eletrodos CVR/PbO₂-1 e CVR/PbO₂-2, os quais foram obtidos com a mesma densidade de corrente, porém com diferentes tempos de eletrodeposição, observa-se que não houve uma variação significativa de k_d para os dois eletrodos, o que indica que o fato do eletrodo 2 estar inteiro recoberto com o depósito de PbO₂ não causou o aumento cinético esperado pelo aumento da área eletroativa. Esse resultado indica que a maior parte da reação está ocorrendo em uma pequena região próxima ao contra eletrodo, indicando que uma grande parcela da área do eletrodo está pouco ativa ou inativa para reação eletroquímica. A Figura 9 é uma representação esquemática do que foi descrito:

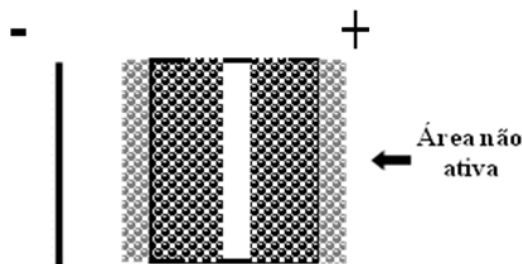


Figura 9 – Ilustração da reação concentrada próxima à região do contra eletrodo e a área não ativa.

A mesma constatação é feita, quando se comparam os eletrodos CVR/PbO₂-2 e CVR/PbO₂-3. O fato do eletrodo CVR/PbO₂-3 apresentar uma maior espessura do filme formado na borda do eletrodo, não resultou em uma maior cinética na descoloração, confirmando o resultado anterior, ou seja, que a reação eletroquímica está concentrada próxima a uma região do eletrodo próxima ao contra-eletrodo e que a espessura do filme não exerce influência sobre o processo, indicando que a reação eletroquímica ocorre somente na superfície do filme de PbO₂.

Apesar do eletrodo tridimensional de CVR/PbO₂, apresentar uma região eletroativa pequena, quando se compara a descoloração obtida com o CVR/PbO₂ com aquela obtida usando um eletrodo plano de PbO₂ eletrodepositado sobre uma placa de ADE (Figura 10), a descoloração ocorre muito mais rápida no CVR/PbO₂, o que indica que o efeito da área e da geração de turbulências leva à melhoria do processo.

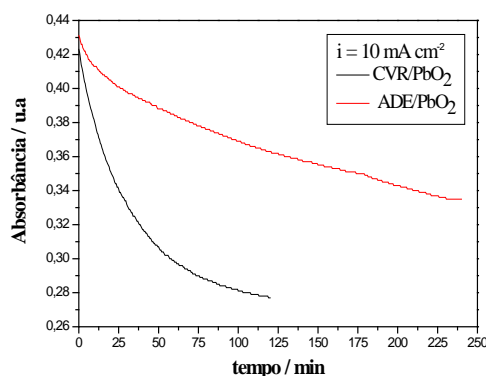


Figura 10 – Comparação entre o eletrodo tridimensional de CVR/PbO₂-2 e o eletrodo plano ADE/PbO₂.

4. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e levando-se em consideração os valores dos parâmetros estudados neste trabalho, a seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- O aumento da densidade de corrente modificou a morfologia do filme;

- O aumento da espessura do filme não causa uma melhoria da descoloração do corante;
- A descoloração ocorre preferencialmente na região do eletrodo próximo ao contra eletrodo.
- Comparando o eletrodo plano e o tridimensional, fica evidente que a descoloração do corante AR-19 ocorre mais rapidamente no CVR/PbO₂ devido à área superficial ativa ser maior, além da geração de turbulência.

5. REFERÊNCIAS

- ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J. GÁRCIA-GÁRCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the blue reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere* v.66, 2035-2043, 2008.
- BOLTON, J.R; BIRCHER, K.G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C.A. Figures-of merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, v.1, n.1, p.13-17, 1995.
- BRITTO-COSTA, P. H .Transferência de massa em Reator Eletroquímico de Carbono Vítreo Reticulado. Dissertação Mestrado- Universidade Federal de São de São Carlos, 2010.
- PANIZZA, M., CERISOLA, G., Electrocatalytic materials for the electro chemical oxidation of synthetic dyes, *Appl. Catal.*, B,75; 95, 2007.
- PANIZZA, M., KAPALKA, A., COMNINELLIS, C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis. *Electrochimica Acta*, p.53,2289-2295, 2008.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de doutorado (processo nº. 140757/2012-0) e à FAPESP pelo auxílio financeiro (processo nº 2012/04168-0).