



Universidade Federal de São João del Rei
Departamento de Ciências Naturais
Pós-Graduação Multidisciplinar em Física,
Química e Neurociências

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO:

**CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE ÂNODOS A BASE
DE ÓXIDOS DE TITÂNIO E MANGANÊS PARA EVOLUÇÃO DE
OXIGÊNIO**

AUTOR: ANDERSON GUIMARÃES DE OLIVEIRA
ORIENTADORA: HONÓRIA DE FÁTIMA GORGULHO- UFSJ
CO-ORIENTADORA: MÁRCIA CALDEIRA BRANT(CDTN)

São João del Rei-MG
Maio de 2003

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

OLIVEIRA, ANDERSON GUIMARÃES
Caracterização Eletroquímica de Ânodos a
Base de Óxidos de Titânio e Manganês pa-
ra Evolução de Oxigênio.[Minas Gerais]
2003.

V , 138 p. 29,7 cm (UFSJ, M.SC.,
Química, 2003)

Dissertação Universidade Federal de
São João del Rei, Multidisciplinar em
Física, Química e Neurociências

1. DSA 2. Óxido de manganês
3. Reação de Geração de Oxigênio

I. UFSJ II. Título (série)

Dedico esta tese às pessoas que de alguma forma contribuíram para o bom êxito desse trabalho, em especial:

A minha mãe Nadir

A minha esposa Claudia Bianca

E as minhas filhas Layla e Layza

“ Comece fazendo aquilo que é fácil, depois passe para o que parece difícil e, quando menos esperar, estará fazendo o impossível”.

São Francisco de Assis

Agradecimentos

Este trabalho só pôde ser realizado mediante a ajuda de muitas pessoas que contribuíram das mais diferentes formas. É impossível citar todos os nomes, mas o meu agradecimento fica aqui documentado. Gostaria, entretanto de formular alguns agradecimentos nominais:

A minha orientadora Prof. Dra. Honória de Fátima Gorgulho, pela orientação, atenção, apoio e amizade durante a realização do trabalho.

A co-orientadora Márcia Brant pelos ensinamentos e apoio no trabalho.

Ao Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG, em especial ao Prof. Dr. Túlio Mantencio.

Ao técnico do Laboratório de Química Denilson, pela amizade e ajuda sempre que solicitado e a todos os meus colegas do Laboratório de Química pela colaboração no decorrer deste trabalho.

Ao CDTN que viabilizou a realização de várias etapas deste trabalho, principalmente ao Dr. Vilmar, à Dr^a. Ana Maria e ao técnico Pio.

Ao laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG, na pessoa do Prof. Dr. Nivaldo e do técnico Alexandre.

Aos funcionários e professores do DCNAT/FIQUINE que auxiliaram direta ou indiretamente na realização desta dissertação, em especial aos professores José Mauro, Patrícia, Valdir Mano, José Luiz Aarestrup e à secretária da pós-graduação Inês.

Aos meus amigos de estudo que de alguma forma contribuíram para o bom desempenho do trabalho.

A Escola Preparatória de Cadetes do Ar – EPCAR pelo apoio e liberação para a realização do mestrado e aos meus amigos do Laboratório de Química desta escola.

Ao Laboratório de Materiais da UFSJ, na pessoa dos professores Dr. Paulo e Dr. Sabariz e técnico Francisco

Ao Laboratório de Materiais da FAENQUIL (Lorena) na pessoa do Prof. Dr. Hugo que nos forneceu as placas de titânio.

À oficina de Arte e Mangia, na pessoa do Sr Donizete e Rômulo pela soldagem dos eletrodos.

Resumo

Ânodos à base de óxidos de manganês e titânio foram estudados objetivando sua aplicação como eletrocatalisadores na evolução de oxigênio. Dois tipos diferentes de suportes foram usados como substratos: titânio e aço inoxidável. Uma mistura de óxidos de $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_s$ foi depositada sobre as placas de titânio por decomposição térmica de diferentes soluções precursoras: i- solução aquosa de HCl , ii- solução álcool etílico e iii- solução de etilenoglicol. As soluções precursoras afetaram a morfologia e a adesão ao substrato. Sendo que o filme obtido em meio aquoso apresentou a melhor morfologia e adesão ao substrato de titânio. Para o filme obtido em etilenoglicol foi obtido baixa adesão ao substrato o que comprometeu suas características eletroquímicas. No substrato de aço a metodologia de preparação dos filmes foi o método Pechini. Estes filmes foram caracterizados por forte adesão ao suporte. Os filmes foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microsonda para análise química. Foi verificado que os filmes são compostos principalmente por γ - Mn_2O_3 além de β - Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . A caracterização dos eletrodos foi feita por voltametria cíclica e

esj1.2(41.7(act-5.8ro(41.7(sj1.ic)(o2(41.7it-5.8a)-1.7(d(41.7()-1.7(i(m))6.8ped(41.7âm)124(nic)(gia72(.46.5(C
iles(preo)-5.5carodo, tanooe(m)1696()-5.3(ç o)-5.3 co am
téosdzae.dmat

Abstract

Manganese and titanium mixed oxides anodes were investigated as electrocatalyst for oxygen evolution reaction. Two different supports were used as substrate: titanium and stainless steel. Mixed oxide layer of $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ were deposited on Ti platelets by thermal decomposition on different precursor solutions: i- aqueous solutions of HCl, ii- alcohol solutions and iii- ethylene glycol solutions. Precursor solutions influenced the morphology of the layer and its adherence to the support. The coated prepared by aqueous solutions showed the best morphology and adherence to the support. However, the coated obtained by ethylene glycol solutions showed low adherence affecting its electrochemical behavior. The methodology used to prepare the coated on the stainless steel was the Pechini's method. This coated exhibited high adherence to the support. The films were characterized by X-ray diffractions, scanning electron microscopy and probe microanalyses. The films were mainly composed of $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ besides $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ e Mn_3O_4 . The electrodes were investigated by cyclic voltammetry and spectroscopy impedance. With these measurements, it was found: i-the anodic voltammetric charge related to the inner and outer surfaces; ii- porosity factors; iii- roughness; iv- morphological factors and v- voltammetry capacity charge. These electrochemical parameters showed that all the prepared films, using titanium or stainless steel support, were characterized by high porosity. The largest active surface, obtained from voltammetric charge, was obtained for the film prepared by Pechini's method on stainless steel substrate. When comparing the electrodes prepared over Ti-support it's noticed that the best active surface was found for the film obtained from aqueous precursor and that the titanium oxide is necessary to improve this property. The electrocatalytic activity has been analyzed by the polarization curves and Tafel relationships. The best performance for oxygen evolution was found for Pechini's method on stainless steel substrate. The efficiency found for oxygen evolution was 99 % for the anode prepared by Pechini's method on stainless steel substrate and 97 % for the electrodes prepared on Ti-support, which film was obtained from aqueous precursor.

Lista de Notações

- coeficiente de transferência de carga elétrica
- α = (1 - α) coeficiente de transferência de carga elétrica
- G energia livre de Gibbs
- G^0_{Ox} energia de ativação padrão para o processo de oxidação
- G^0_{Red} energia de ativação padrão para o processo de redução
- G_{Ox} energia de ativação para o processo de oxidação
- G_{Red} energia de ativação para o processo de redução
- sobrepotencial
- comprimento de onda dos raios-X
- ângulo de difração dos raios-X/ ângulo de Bragg
- resistividade
- densidade
- M densidade de carga no metal
- S densidade de carga na solução
- rugosidade aparente
- ϵ porosidade
- v velocidade de varredura
- frequência angular
- energia do fóton
- potencial eletrostático/eletroativo
- gradiente da variação do potencial eletrostático
- diferença de fase nas medidas de impedância
- fator morfológico
- a distância da separação dos átomos no mesmo eixo
- \hat{A} coeficiente de Warburg
- A amplitude
- A área do eletrodo
- Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) substrato metálico/óxido de manganês + óxido de titânio
(solvente usado na solução precursora, no caso polimérico)

Aço/MnO_x(Poli) substrato metálico/óxido de manganês (solvente usado na solução precursora, no caso polimérico)

ADE Ânodo Dimensionalmente Estável

b coeficiente da inclinação de Tafel

C capacitância

C_d capacitor representando a dupla camada elétrica

C_e capacitância externa (sítios acessíveis)

C_j concentração da espécie

C_j gradiente da variação da concentração

C_i capacitância interna (sítios não acessíveis)

C_t capacitância total entre dois eletrodos

C_{ox} concentração das espécies oxidadas

C*_{ox} concentração analítica das espécies oxidadas

C_{dl} capacitância da dupla camada elétrica

C_{Red} concentração das espécies reduzidas

C*_{Red} concentração analítica das espécies reduzidas

C_{ref} capacitância de referência

C_(x,t) concentração da espécie em uma dimensão

CE processo químico seguido de um processo eletroquímico

cte uma constante

D coeficiente de difusão da espécie

D_j coeficiente de difusão da espécie para três dimensões

d distância perpendicular entre os planos adjacentes dos átomos/Lei de Bragg

dE pulso de potencial aplicado / diferencial do potencial

ddp diferença de potencial

DSA Dimensionally Stable Anodes

E potencial aplicado / potencial da reação em equilíbrio

E⁰ potencial padrão termodinâmico

E_{1/2} potencial de meio pico

E_f potencial final

E_q mecanismo quase reversível

E_i potencial inicial

E_s potencial do primeiro vértice (inversão)

E_{ad} potencial aplicado durante as medidas de impedância

E_{ir} mecanismo irreversível
 E_{pa} potencial do pico anódico
 E_{pc} potencial do pico catódico
EC processo eletroquímico seguido de um processo químico
EED Espectrometria de Energia Dispersiva
ENH Eletrodo Normal de Hidrogênio
 E_r mecanismo reversível
ER eletrodo de referência
ES eletrodo secundário ou contra eletrodo
ET eletrodo de trabalho
ECE processo eletroquímico seguido de químico e depois um eletroquímico
ECEC processo eletroquímico seguido de químico e depois um eletroquímico e químico
ECS eletrodo de calomelano saturado
EPH eletrodo padrão de hidrogênio
ESC eletrodo saturado de calomelano
 f frequência da onda eletromagnética
 F constante de Faraday
 h constante de Planck
 i corrente
 i_0 corrente de troca
 i_c corrente capacitiva
 $i(t)$ corrente em função do tempo
 $i_{anódica}$ corrente anódica
 $i_{catódica}$ corrente catódica
 i_{Ox} corrente de oxidação
 i_p corrente de pico
 i_{pa} corrente do pico anódico
 i_{pc} corrente do pico catódico
 i_{Red} corrente de redução
 I_v corrente voltamétrica
 $I\%$ porcentagem do óxido de manganês no filme
 $II\%$ porcentagem do óxido de titânio no filme
 $j \sqrt{1}$

J densidade de corrente

J_j fluxo de espécies / densidade de corrente para três dimensões

J_p densidade da corrente de pico

J_{ox} densidade de corrente das espécies oxidadas

J_{red} densidade de corrente das espécies reduzidas.

$J_{(x,t)}$ fluxo de espécies / densidade de corrente para uma dimensão

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

K constante de velocidade

K_{2p} transição de elétrons 2p → 1s

K_{3p} transição de elétrons 3p → 1s

K_d constante da velocidade da reação direta

K_i constante da velocidade da reação inversa

K_{Ox} constante de velocidade da reação de oxidação

K_{Red} constante de velocidade da reação de redução

k_{Ox} e k_{Red} fatores pré-exponenciais

k⁰ constante de velocidade padrão

l espessura total do eletrodo

MEV Microscopia (microscópio) Eletrônica de Varredura

MO forma do óxido no ânodo

MO_x filme de óxido formado sobre o metal

n número inteiro

n fator definido para ajuste dos dados de impedância

n número de elétrons

n⁻ número de elétrons

Ox espécie oxidada

O_{vac} concentração superficial de vacâncias de oxigênio

P espécies eletroativas ou não

P' espécie não eletroativa

Q espécies eletroativas ou não.

q cargas

q carga quando v tende ao infinito (altas velocidades de varredura)

q₀ carga quando v tende a zero (baixas velocidades de varredura)

q_a carga anódica

q_c carga catódica,
 q_e carga externa (sítios acessíveis)
 q_i carga interna (sítios não acessíveis)
 q^M carga no metal
 q^S carga na solução
 $Q_{\text{voltamétrica}}$ carga voltamétrica
 r reversível
 R resistência total
 R constante dos gases
 R_1 resistência da solução
 R_2 resistência da transferência de carga
 R_3 resistência do filme em si
 R_4 resistência da interface filme/substrato
 R_5 resistência da interface substrato metálico/fio de aço inox
 R' resistência tomada no eixo real do diagrama de impedância
 RC circuito elétrico de uma resistência em série com um capacitor
 R_F resistência farádica
 R_i resistência iônica dentro dos poros
 R_s resistência não compensada
 R_z resistência obtida da parte real da representação da impedância
 R_{tc} resistência de transferência de carga
 RDO Reação de Desprendimento de Oxigênio
 Red espécie reduzida
 RRC circuito elétrico com resistência em série e em paralelo com capacitor
 RRO Reação de Redução do Oxigênio
 t tempo
 T temperatura em Kelvin
 $Ti/MnO_x + TiO_2(HCl)$ substrato metálico/óxido de manganês + óxido de titânio
(solvente usado na solução precursora, no caso ácido clorídrico)
 $Ti/MnO_x + TiO_2(Eti)$ substrato metálico/óxido de manganês + óxido de titânio (solvente
usado na solução precursora, no caso etilenoglicol)
 $Ti/MnO_x + TiO_2(Alc)$ substrato metálico/óxido de manganês + óxido de titânio
(solvente usado na solução precursora, no caso álcool etílico)

Ti/MnO_x (HCl) substrato metálico/óxido de manganês (solvente usado na solução precursora, no caso ácido clorídrico)

V velocidade do fluxo de espécies

V_j velocidade do fluxo das espécies em três dimensões

V_x velocidade hidrodinâmica

V_(x,t) velocidade do fluxo das espécies em uma dimensão

VC voltametria cíclica

V_{Ox} velocidade da reação de oxidação

V_{Red} velocidade da reação de redução

x distância da espécie ao eletrodo

xyz distâncias dos planos adjacentes para a derivação da Lei de Bragg

Y₀ parâmetro fornecido pelo ajuste da reta de impedância

z carga da espécie

z_j carga da espécie em três dimensões

Z número atômico

|Z| valor absoluto do vetor impedância

Z_i impedância do eletrodo

Z_i(ω) impedância em função da frequência angular

Z_w impedância de Warburg

Z_{img} parte imaginária da impedância representada no plano complexo

Z_{real} parte real da impedância representada no plano complexo

Lista de Figuras

Figura 1.1-Diagrama de Pourbaix dos óxidos de manganês em relação ao pH e ao potencial vs ENH e Hg/HgO [53].

Figura 2.1: Modelo proposta para a dupla camada elétrica por Bockris, Devanathan e Muller [5].

Figura 2.2: Diagrama esquemático da célula de três eletrodos acoplada a um potenciostato.

Figura 2.3: Série de etapas dos prováveis mecanismos das reações eletroquímicas.

Figura 2.4: Perfil de concentração das espécies envolvidas, em relação à distância do eletrodo. Em **A** representa o perfil de um mecanismo Er, enquanto em **B**, representa o perfil de um mecanismo EC.

Figura 2.5: Representação do transporte de massa por migrações e perfil da variação do potencial em relação à distância ao eletrodo [79].

Figura 2.6: Representação do transporte de massa por difusão e perfil de concentração das espécies envolvidas, em relação à distância ao eletrodo [79].

Figura 2.7: Representação do transporte de massa por convecção e perfil da velocidade de fluxo em relação da distância ao eletrodo [79].

Figura 2.8: A ilustração representa o potencial como expressão da energia do elétron. No potencial (a) há a redução da espécie na superfície do eletrodo. No (b) há oxidação assim que tocar o eletrodo [75].

Figura 2.9: Em (a) representação de uma porção da superfície i vs t vs E para reação nernstiana. O eixo do potencial está em unidades de $60/n$ mV. Em (b) representa uma varredura linear de potencial através desta superfície [74].

Figura 2.10: (a) Onda triangular que corresponde ao sinal de excitação (b) Gráfico $i \times t$ que corresponde ao sinal resposta e em (c) o voltamograma cíclico que corresponde a manifestação do sinal [78].

Figura 2.11: Típico voltamograma identificando os principais parâmetros [78].

Figura 2.12: Voltamograma característico de um mecanismo Er [78].

Figura 2.13: Perfil de concentração das espécies eletroativas em função da distância do eletrodo [78].

Figura.2.14: Voltamogramas característicos de mecanismos quase reversíveis e irreversíveis [75].

Figura 2.15: Voltamogramas em relação a velocidade de varredura em **a** altas velocidades de varredura; em **b** velocidades intermediárias e em **c** baixas velocidades de varredura [75].

Figura 2.16: Voltamograma típico de um mecanismo do tipo ECE.

Figura 2.17: Voltamograma característico de corrente capacitiva, representa um ADE num suporte metálico de Ti como 80% de IrO_2 e 20% de Ta_2O_5 , tendo como eletrólito uma solução de H_2SO_4 a 20°C numa velocidade de varredura de 50 mV/s [73].

Figura 2.18: Etapas de formação de um núcleo de metal estável sobre um substrato. Em i) ocorre o transporte da espécie solvatadas da solução até a superfície do eletrodo; em ii) ocorre a transferência de carga; em iii) ocorre a perda total ou parcial da solvatação para formar um adátomo; em iv) acontece a difusão superficial do adátomo; em v) ocorre o agrupamento dos adátomos, formando um núcleo de tamanho suficiente para ser estável e por fim em vi) ocorre o crescimento dos núcleos com a incorporação de adátomos em sítios favoráveis da estrutura atômica do metal [75].

Figura 2.19: Representam as diferentes etapas da deposição de uma camada metálica sobre um eletrodo: 1 – Superfície plana e limpa; 2 – Formação do primeiro núcleo estável; 3 – Crescimento dos primeiros núcleos e formação de outros; 4 – Avanço da nucleação e crescimentos; 5 – Início da sobreposição; 6 – Sobreposição completa; 7 – Camada completa, mais larga [75].

Figura 2.20: Voltamograma característico do processo de adsorção sobre os eletrodos [78].

Figura 3.1: Esquema representativo do eletrodo, mostrando placa metálica de titânio ou aço inoxidável, acoplada a uma linha de aço inoxidável.

Figura 3.2: Representam os planos adjacentes num cristal para a derivação da Lei de Bragg.

Figura 3.3: Forma esquemática de um típico difratômetro em pó.

Figura 3.4: Difratoogramas referentes ao teste feito no eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$ afim de se obter as melhores condições de medidas. Em A as medidas foram realizadas aos passos de $0,05^\circ$ num tempo de coleta de 1 s; em B aos passos de $0,1^\circ$ num tempo de 1 s e em C aos passos de $0,1^\circ$ num tempo de 15 s.

Figura 3.5: Esquema representativo da célula eletroquímica de 3 eletrodos, usada para a realização das medidas eletroquímicas

Figura 3.6. Dependência da corrente capacitiva voltamétrica, i_c , e a velocidade de varredura, v . (A) eletrodo Ti/RuO_2 em $0,5 \text{ mol/dm}^3$ de NaOH . i_c medida a: (1) $0,85 \text{ V/ENH}$; (2) $0,96 \text{ V/ENH}$; (B) Eletrodo Ti/Pt/ -PbO_2 em $3,0 \text{ mol/dm}^3$ de H_2SO_4 e (C) Eletrodo $\text{Ti/Co}_3\text{O}_4$ em $1,0 \text{ mol/dm}^3$ de NaOH [88].

Figura 3.7: Voltamogramas cíclicos do filme $\text{Aço/ MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ em 1 mol.dm^{-3} de NaOH de 5 a 100 mV/s , as setas indicam a região de corrente capacitiva.

Figura 3.8: Voltamogramas cíclicos do filme $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ em 1 mol.dm^{-3} de NaOH de 5 a 200 mV/s , o número 1 indica as regiões tomadas como capacitiva.

Figura 3.9- Representação da impedância no plano complexo para um resistor em série com um capacitor, R_s representa a resistência não compensada e C_{dl} a capacitância da dupla camada.

Figura 4.4: Micrografia de MEV de alta resolução da placa de titânio tratada -aumento de 600 vezes numa escala de 20 μm , em A por elétrons secundários e em B por elétrons retroespalhados.

Figura 4.5: Difratoograma de raios-X da placa de aço inoxidável-304 lixada e tratada quimicamente.

Figura 4.6: Micrografia de MEV de alta resolução da placa de aço inoxidável-304 num aumento de 600 vezes numa escala de 50 μm em A por elétrons secundários e em B por elétrons retroespalhados.

Figura 4.7: Espectro de EED da placa de aço inoxidável tratada quimicamente.

Figura 4.8: Difratoograma dos filmes das amostras A -Ti/MnO_x + TiO₂(HCl); B - Ti/MnO_x + TiO₂(Eti) e C - Ti/MnO_x + TiO₂(Alc). Os pontos numerados correspondem: 1). -Mn₂O₃(211); 2)TiO₂-anatase(101); 3)TiO₂-rutilo(110); 4) . -Mn₂O₃(222); 5) . -Mn₂O₃(110); 6). -Mn₂O₃(400); 7)TiO₂-rutilo(111); 8). -Mn₂O₃(332); 9). -Mn₂O₃(431); 10)TiO₂-rutilo(211); 11). -Mn₂O₃(440); 12)Mn₃O₄(511); 13)TiO₂-rutilo(002); 14). -Mn₂O₃(145); 15). -Mn₂O₃(622); 16). -Mn₂O₃(631); 17) TiO₂-rutilo(301).

Figura 4.9: Difratoograma do pó obtido do eletrodo de Ti/MnO₂(HCl). Os pontos numerados correspondem: 1) . -Mn₂O₃(211); 2)TiO₂-rutilo(110); 3). -Mn₂O₃(211); 4). -Mn₂O₃(110); 5). -Mn₂O₃(400); 6)TiO₂-rutilo(111); 7). -Mn₂O₃(332)0; 8). -Mn₂O₃(431); 9)TiO₂-rutilo(211); 10). -Mn₂O₃(440); 11)Mn₃O₄(511); 12). -Mn₂O₃(145); 13). -Mn₂O₃(622); 14). -Mn₂O₃(631); 15)TiO₂-rutilo(301).

Figura 4.10: Difratoograma dos filmes dos eletrodos A - Aço/MnO_x (Poli) e B - Aço/MnO_x+TiO₂ (Poli). Os pontos numerados correspondem: 1). -Mn₂O₃(211); 2)Mn₅O₈(-111); 3)Mn₃O₄; 4). -Mn₂O₃(222); 5). -Mn₂O₃(110); 6). -Mn₂O₃(400); 7). -Mn₂O₃(402); 8). -Mn₂O₃(431); 9)Mn₂O₃(116); 10). -Mn₂O₃(440); 11). -Mn₂O₃(620); 12). -Mn₂O₃(541); 13). -Mn₂O₃(622); 14). -Mn₂O₃(444).

Figura 4.11: Micrografias de MEV dos eletrodos a base de Ti num aumento de 1000 vezes, por elétrons secundários.

Figura 4.12: Micrografia de MEV de alta resolução do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$,

Figura 4.23: Micrografias de MEV por elétrons secundários e voltamogramas referente dos 50 ciclos voltamétricos do eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli)”. A foto **A** foi tirada antes dos ciclos e a foto **B** após os ciclos). Os voltamogramas foram feitos com eletrólito solução de NaOH 1 mol/L, e velocidade de varredura igual a 100 mV/s.

Figura 4.24: Voltamogramas referente dos 50 ciclos voltamétricos do eletrodo **A** - Ti/MnO_x + TiO₂(Eti); **B** - Ti/MnO_x + TiO₂(HCl); **C** - Ti/MnO_x(HCl);”. Os voltamogramas foram feitos com eletrólito solução de NaOH 1 mol/L, e velocidade de varredura igual a 100 mV/s.

Figura 4.25: Voltamogramas cíclicos dos filmes **I** - Ti/MnO_x (HCl), **II** Ti/MnO_x + TiO₂(HCl), **III** -Ti/MnO_x + TiO₂(Alc) relacionado ao tempo de vida: A antes da eletrólise e B após a eletrólise.

Figura 4.26: Voltamogramas do Aço/ MnO_x + TiO₂(Poli) relacionado ao tempo de vida. A- antes da eletrólise. B – após 20 horas. C- após 40 horas e D – após 50 horas.

Figura 4.27: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV.s⁻¹, em eletrólito de NaOH 1,0 mol.dm⁻³: A- Ti/MnO_x + TiO₂(HCl); B - Ti/MnO_x + TiO₂(Alc), C -Ti/MnO_x + TiO₂(Eti), D - Suporte metálico de titânio puro.

Figura 4.28: Voltamograma obtido a 100 mV.s⁻¹, em eletrólito de NaOH 1,0 mol.dm⁻³ L, dos eletrodos em A– suporte metálico de Aço puro e em B - Aço/MnO_x + TiO₂ (Poli).

Figura 4.29: Diagrama de impedância para o eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli). A amostra 1 = 1,9 x 10⁻³ g e a amostra 2 = 2,2 x 10⁻³ g. Na mesma figura é mostrado a ampliação do espectro de impedância na região de mais alta frequência.

Figura 4.30: Diagrama de impedância para os eletrodos Ti/MnO_x(HCl) e Ti/MnO_x + TiO₂ (HCl) sobre substrato de titânio. Na mesma figura é mostrado a ampliação do espectro de impedância na região de mais alta frequência.

Figura 4.31: Resistências presentes no sistema eletroquímico: R_1 - resistência da solução; R_2 - resistência da transferência de carga; R_3 - resistência do filme em si (contorno de grãos, poros e resistência iônica); R_4 - resistência da interface filme/substrato e R_5 resistência do substrato metálico e do aço inoxidável.

Figura 4.32: Curva da carga voltamétrica anódica em função da velocidade de varredura para os eletrodos de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$, $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$, $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$.

Figura 4.33: Curva da carga voltamétrica anódica em função da velocidade de varredura para o eletrodos $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$.

Figura 4.34: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis do eletrodo de $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$.

Figura 4.35: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos do eletrodo de $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$.

Figura 4.36: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$. Em A (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis; e em B (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos.

Figura 4.37: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$. Em A (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis; e em B (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos.

Figura 4.38: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$. Em A (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis; e em B (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos.

Figura 4.39: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica do eletrodo Ti/MnO_x (HCl). Em A (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis; e em B (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos. da reta corresponde à carga total dos sítios ativos.

Figura 4.40: Gráfico i_c vs v do eletrodo de Aço/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2$ (Poli), indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.

Figura 4.41: Gráfico i_c vs v do eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (HCl), indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.

Figura 4.42: Gráfico i_c vs v do eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (Eti), indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.

Figura 4.43: Gráfico i_c vs v do eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (Alc), indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular da reta em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.

Figura 4.44: Gráfico i_c vs v do eletrodo de Ti/MnO_x (HCl), indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular da reta em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.

Figura 4.45: Voltamogramas do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (HCl) dopados com Fe e Ni. Verificou-se o efeito desses metais na resposta eletroquímica usando solução de $\text{NaOH} - 1\text{mol.dm}^{-3}$ como eletrólito à uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Em **A** $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (HCl) + Fe + Ni, em **B** $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (HCl), em **C** - $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (HCl) + Fe e em **D** - $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (HCl) + Ni.

Figura 4.46: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos do precursor polimérico pincelado em diferentes substratos: Pt, Ti e Aço; tendo como eletrólito uma solução de NaOH -

$1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ e a velocidade de varredura igual a $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. **A** = Aço/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$; **B** Pt/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ e **C** Ti/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$.

Figura 4.47: Curvas de polarização para os eletrodos sobre o substrato de titânio, em meio alcalino a $1,0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaOH a uma varredura de $1,0\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 4.48: Curvas de Tafel para os eletrodos sobre o substrato de titânio, em meio alcalino a $1,0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaOH a uma varredura de $1,0\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 4.49 – Curva de polarização para o eletrodo Aço/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$, em meio alcalino a $1,0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaOH a uma varredura de $1,0\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 4.50: Curva de Tafel para o eletrodo Aço/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$, em meio alcalino a $1,0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaOH a uma varredura de $1,0\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 4.51: Curva de polarização e Curva de Tafel para o eletrodo Ti/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ em meio salino a $0,5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaCl em pH 8, a uma varredura de $1,0\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 4.52: Curva de polarização e curva de Tafel para o eletrodo Aço/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ em meio salino a $0,5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaCl em pH 8, a uma varredura de $1,0\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Figura 4.53: Gráfico do potencial em função do tempo para os eletrodos durante eletrólise aplicando uma corrente de $0,1\text{A}$ durante 30min , gerando uma carga de 180C .

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Dados referentes a calibração do forno com fluxo de gás

Tabela 4.1: Relação dos eletrodos preparados, substratos e solvente precursor

Tabela 4.2: Valores médios obtidos para a massa e espessura dos eletrodos

Tabela 4.3: Valores do tempo de vida dos eletrodos

Tabela 4.4: Resistividade dos eletrodos a altas e baixas frequência

Tabela 4.5: Relação entre a carga voltamétrica e a velocidade de varredura

Tabela 4.6: Medidas da carga anódica externa e interna e a porosidade dos filmes

Tabela 4.7: Medidas da capacitância da dupla camada, fator morfológico e rugosidade aparente

Tabela 4.8: Valores de resistência obtida da análise da variação da potencial de evolução com a corrente

Tabela 4.9: Valores da inclinação de Tafel (b) obtida das curvas de $\text{Log}(i/A)$ por E (V vs ECS), para os eletrodos sobre titânio em meio alcalino

Tabela 4.10: Valores da inclinação de Tafel (b) obtida das curvas de $\text{Log}(i/A)$ por E (V x ECS) para o Aço/ MnO_x + TiO_2 (Poli) em meio alcalino

Tabela 4.11: Valores da inclinação de Tafel (b) obtida das curvas de $\text{Log}(i/A)$ por E (V vs ECS) para os eletrodos de Ti/ MnO_x + TiO_2 (HCl) e Aço/ MnO_x + TiO_2 (Poli) em meio salino.

Índice

Capítulo 1.....	1
Introdução.....	1
1.1 Óxidos de Manganês.....	6
1.2 Histórico e Aplicações dos ADE.....	12
1.3 Objetivos e Justificativas.....	16
Capítulo 2.....	17
Voltametria Cíclica.....	17
2.1 Conceitos Fundamentais em Eletroquímica.....	17
2.1.1 Célula Eletroquímica	18
2.1.2 Processos não-Faradaicos.....	20
2.1.2.1 Modelos para a Dupla Camada Elétrica.....	21
2.1.2.2 Capacitância da Dupla Camada.....	24
2.1.3 Processos Faradaicos.....	25
2.1.4 O Potenciostato.....	25
2.1.5 Oxigênio.....	26
2.1.6 Janela de Voltagem.....	27
2.1.7 Mecanismos e Interfaces.....	28
2.1.7.1 Processo de Transporte de Massa.....	30
2.1.7.2 Processo de Transferência de Carga.....	34
2.2 Conceitos Teóricos da Voltametria Cíclica.....	35
2.2.1 Mecanismo Er.....	39
2.2.2 Mecanismos não-Reversíveis.....	43
2.2.3 Mecanismo EC.....	45
2.2.4 Mecanismo ECE.....	46
2.2.5 Corrente Capacitiva.....	47
2.2.6 Mecanismo Envolvendo Adsorção.....	48
Capítulo 3.....	50
Procedimentos Experimentais.....	50
3.1 Preparação dos Eletrodos.....	50
3.1.1 Suporte Metálico.....	51
3.1.2 Tratamento dos Suportes.....	51
3.1.3 Soluções Precursoras.....	52

3.1.4	Preparação dos Filmes de Óxidos.....	53
3.2	Caracterização Físico-Química dos Filmes.....	56
3.2.1	Raios-x.....	56
3.2.1.1	Conceitos Teóricos.....	56
3.2.1.2	Medidas de Raios-x.....	59
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	61
3.2.2.1	Conceitos Teóricos.....	61
3.2.2.2	Análises do MEV e EDS.....	64
3.3	Caracterização Eletroquímica.....	65
3.3.1	Metodologia para Obtenção de Carga Anódica.....	66
3.3.2	Obtenção da Capacitância.....	70
3.3.3	Obtenção do Fator de Rugosidade.....	74
3.3.4	Medidas do Tempo de Vida e Potencial de Equilíbrio.....	75
3.3.5	Medidas de Impedância em Circuito Aberto.....	75
3.3.5.1	Conceitos Teóricos.....	75
3.3.5.2	Análise de Impedância.....	80
3.4	Caracterização da Atividade Eletrocatalítica.....	80
3.4.1	Obtenção de Curvas de Polarização.....	86
3.4.2	Eletrólise de Solução Salina.....	86
Capítulo 4.....		89
Resultados e Discussões.....		89
4.1	Eletrodos Preparados.....	89
4.2	Caracterização dos Substratos.....	91
4.3	Caracterização dos Filmes.....	95
4.3.1	Raios-x.....	95
4.3.2	Análise Morfológica.....	97
4.3.3	Caracterização Elétrica e Eletroquímica.....	107
4.3.3.1	O Eletrodo no Meio Experimental.....	107
4.3.3.2	Tempo de Vida dos Eletrodos.....	109
4.3.3.3	Análises dos Voltamogramas e Medidas de Impedância.....	111
4.3.3.4	Cargas Voltamétricas.....	117
4.3.3.5	Capacitância dos Eletrodos.....	124

4.3.3.6 O Eletrodo de Aço/MnO _x + TiO ₂ (Poli).....	130
4.3.3.7 Curvas de Polarização e Tafel.....	132
4.3.3.8 Geração de Oxigênio em Águas Salinas.....	139
Capítulo 5	140
Conclusões.....	140
Referências Bibliográficas.....	142

Capítulo 1

Introdução

A energia proveniente de combustíveis fósseis tem sido, até o momento, a base da economia mundial. Entretanto, a geração de energia via estes combustíveis contribui com 75% das emissões de poluentes, em especial de CO₂. Atualmente, existe grande interesse da comunidade científica na busca de fontes para geração de energia mais barata, eficiente e não poluidora, bem como no aperfeiçoamento das já existentes [1]. Na área da eletroquímica, as pesquisas em pilhas e baterias têm possibilitado a substituição de alguns materiais por outros menos nocivos ao ambiente, o prolongamento da vida destes dispositivos e, também, a sua reciclagem [2-4].

Um exemplo é a célula combustível que converte energia química em energia elétrica a partir de uma reação eletroquímica. Dentre os principais combustíveis investigados para este tipo de célula, o hidrogênio é o mais importante. O oxigênio (ou o próprio ar) é usado como comburente. O hidrogênio possui propriedades superiores a outros combustíveis como: impacto benéfico sobre o meio ambiente (a água é o único produto final); pequeno peso atômico que leva a uma grande densidade de energia por unidade de massa (superior a qualquer outro) e uma energia disponível para o trabalho útil maior do que para qualquer outro combustível [4,5]. Muitas vezes, entretanto, este combustível não pode ser empregado, devido às dificuldades em sua estocagem e seu transporte. Assim, a produção do hidrogênio no local de funcionamento da célula é uma das soluções.

Este gás tem sido usado a muitas décadas em aplicações industriais, sendo produzido principalmente pela técnica de eletrólise da água [5,6]. A decomposição eletrolítica da água em grande escala industrial, com eletrólitos alcalinos e eletrodos de níquel, é realizada à temperatura de 80 °C até 260 °C alcançando uma eficiência de 100 %. Porém, a corrente é baixa (0,2-0,3 A.cm⁻²) e o potencial da célula é maior que o potencial termodinâmico, de 1,8 a 2,2 V tendo como referência o Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH), pois envolve a soma do potencial do par redox H₂/O₂ com os sobrepotenciais dos eletrodos e o de queda ôhmica [6]. Os sobrepotenciais dos eletrodos refletem a limitação imposta pelas velocidades das reações eletródicas. Assim, tanto a

reação de desprendimento de hidrogênio quanto a de desprendimento de oxigênio devem ser catalisadas pela superfície dos eletrodos, com o intuito de minimizar estes sobrepotenciais [6]. O maior consumo de energia ocorre devido a alta irreversibilidade das reações de desprendimento de O₂ que exige um alto sobrepotencial [5,6].

A Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) que se passa no ânodo em meio alcalino é descrita como:



Entretanto este processo não ocorre em uma única etapa e existem vários mecanismos propostos para esta reação. Estes dependem do material do eletrodo e das condições experimentais. Para tornar a RDO mais eficiente e diminuir os sobrepotenciais dos eletrodos tem-se investido em pesquisas de novos materiais que sejam melhores eletrocatalisadores da reação de desprendimento do oxigênio [7-11].

Dentre os novos tipos de eletrodos, os mais citados na literatura são os ânodos dimensionalmente estáveis - ADE - (Dimensionally Stable Anodes, DSA). Estes consistem de um suporte metálico, de Ta, Nb ou na maioria das vezes o Ti, sobre o qual é depositado uma mistura de óxidos de metais nobres. Geralmente esta camada consiste de um óxido estabilizador como, por exemplo, o TiO₂ (que melhora as propriedades mecânicas da mistura) e de um catalisador como, por exemplo, o RuO₂. A mistura de óxidos, contendo dois ou mais componentes, possibilita efeitos sinérgicos, melhorando as propriedades eletrocatalíticas do material de eletrodo [12].

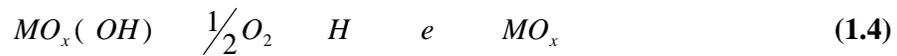
O filme de óxido superficial (MO_x) formado sobre o metal não se comporta como um óxido muito bem definido, isto é, não é estequiométrico e apresenta lacunas de oxigênio em sua estrutura. A natureza das espécies MO_x formadas na superfície são dependentes da concentração superficial de vacâncias de oxigênio, O_{vac}. De acordo com Comminellis *et al.* [13] a superfície dos filmes de óxidos, MO_x, pode interagir física ou quimicamente com os radicais hidroxilas formados durante a eletrólise. Em meio alcalino, o processo é descrito por estes autores como:



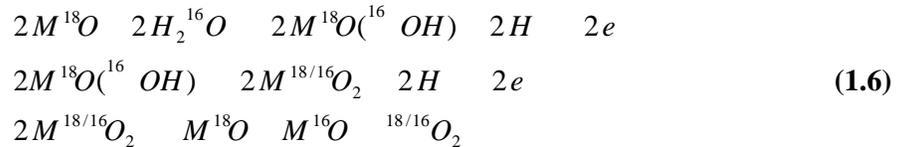
O radical adsorvido é considerado como um “oxigênio ativo” que pode interagir com a superfície. A interação química faz com que este oxigênio seja incorporado no retículo do óxido formando óxidos superiores:



Tanto o oxigênio do radical adsorvido quanto o incorporado no retículo do óxido podem levar à formação de O₂:



A evidência desta última etapa foi observada para a superfície de PtO_x utilizando ¹⁸O como marcador [13]. Ficou demonstrado que o O₂ evoluído da superfície do eletrodo continha ¹⁸O proveniente do retículo do óxido. O mecanismo proposto foi:



onde *MO* indica a forma do óxido no ânodo. Estes resultados foram também confirmados para outros filmes de óxidos como os de RuO₂, IrO₂, NiCo₂O₄ e NiOOH [12-15].

Os materiais de eletrodo mais estudados para aplicação no desprendimento de oxigênio são as ferritas [16]. Estes compostos são espinélios em que os sítios tetraédricos podem ser ocupados por Li, Fe, Ni, Mn, Zn, Co, Cu e os sítios octaédricos por Fe³⁺. Os eletrodos a base de óxidos de cobalto têm sido os mais citados na literatura como ânodos para o desprendimento de oxigênio [7,8,10,17-22]. A atividade catalítica destes óxidos tem sido associada à quantidade e à natureza dos cátions trivalentes, Co³⁺. Godinho *et al.*

aparecimento do par $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ em sítios octaédricos e tetraédricos. Isto é, antes da dopagem a distribuição dos cátions seria $\text{Co}^{2+}_{0.14}\text{Fe}^{3+}_{0.86}[\text{Co}^{2+}_{0.86}\text{Fe}^{3+}_{1.14}]\text{O}^{2-}_4$ e depois se tornaria $\text{Fe}^{3+}_{0.81}\text{Co}^{3+}_{0.19}[\text{Co}^{2+}_{0.70}\text{Fe}^{3+}_{0.89}\text{Co}^{3+}_{0.11}\text{Ni}^{2+}_{0.30}]\text{O}^{2-}_4$. Desta forma, estes autores propõem que a presença do Co^{3+} em sítios tetraédricos localizados na superfície favorece a atividade catalítica, pois permite a interação com outras espécies.

Não é apenas o uso de dopantes que pode alterar a atividade catalítica dos filmes de óxidos, mas também as condições de preparação e os precursores, como tem sido demonstrado por diferentes pesquisadores [18,19,23-25]. Os parâmetros estruturais e químicos dos filmes têm grande importância no desempenho do catalisador. As camadas de filme podem apresentar-se compactas ou com rachaduras, amorfas ou cristalinas, dependendo do precursor, do tempo e da temperatura de calcinação, do solvente em que o precursor foi dissolvido e do procedimento adotado. Além disso, como o filme precisa sustentar altas densidades de corrente, tanto a condutividade quanto a resistência a corrosão são parâmetros importantes. Os filmes são normalmente semicondutores e podem ter suas propriedades elétricas melhoradas pela adição de dopantes. Por exemplo, nos eletrodos de RuO_2 o Sn tem sido adicionado com a finalidade de melhorar a condutividade. Entretanto, a condutividade do filme é menos importante que a da interface filme/substrato. Quando um substrato de titânio é usado, tem-se observado a formação, na interface, de uma fina camada de óxido de titânio [12,26]. O filme de TiO_2 é isolante e interfere no desempenho do eletrodo. Por outro lado, o TiO_2 tem sido adicionado aos filmes para aumentar a resistência mecânica. No caso da adição de TiO_2 no RuO_2 , verificou-se, com o aumento da temperatura, a interdifusão entre as camadas do substrato e do filme, resultando em maior contato entre estes e portanto na diminuição da resistência ôhmica e no aumento da resistência à corrosão. A elevada resistência mecânica é um dos fatores que fizeram destes eletrodos um dos mais eficientes e a razão do sucesso alcançado pelo ADE comercial. No caso do eletrodo de $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ a interdifusão acima não ocorre e a dopagem com RuO_2 é usada para melhorar as propriedades elétricas dos filmes [25].

A geração eletroquímica do hidrogênio em células solares também tem sido estudada [27]. Este dispositivo tem sido desenvolvido para usar a energia solar na conversão de gás carbônico e hidrogênio em metano e água:



Para que o H_2 seja gerado em locais onde água doce não é disponível tem sido proposto o uso de água do mar. Entretanto, a probabilidade de gerar preferencialmente gás cloro (Cl_2) ao invés de oxigênio no ânodo é grande. Apesar do menor potencial de equilíbrio para o desprendimento de oxigênio em comparação com a evolução do cloro (a evolução do oxigênio é termodinamicamente mais favorável que a evolução do cloro) quase todos os materiais de ânodos geram predominantemente o cloro na eletrólise da água do mar [27,28]. A RDO é uma reação complicada, consistindo de diversas reações elementares, enquanto a evolução do cloro é mais simples [5,6]. A eletrólise da água salina foi analisada por Hashimoto *et al.* [27,29-32] com o uso de eletrodos do tipo ADE, tendo sido observado que o óxido de manganês é um dos mais promissores materiais.

A eficiência destes filmes pode ser melhorada pela dopagem com outros metais, como W e Mo. Nestes casos, o método mais conveniente para a preparação do eletrodo é o de pincelamento e decomposição térmica. Hashimoto *et al.* [27,29-32] verificaram que óxidos de manganês contendo aproximadamente 10 % em mol de W ou Mo têm uma eficiência de aproximadamente 91 % em eletrólise a $200 A.m^{-2}$ em $0,5 mol.dm^{-3}$ de NaCl a pH 8 e $30^\circ C$. Eletrodos contendo MnO_2 depositado sobre uma camada de IrO_2 num substrato de titânio mostraram 96 % de eficiência para a RDO em eletrólise a $1.000 A.m^{-2}$ em $0,5 mol.dm^{-3}$ de NaCl. O eletrodo $(Mn_{1-x}Mo_x)O_{2+x}$ apresentou 100 % de eficiência, enquanto que o eletrodo $Mn_{0,83}W_{0,17}O_{2,17}$ um valor de 99,7 %. Foi também verificado que esta eficiência diminui durante a eletrólise devido a esfoliação do filme. Esses autores afirmaram em seus trabalhos que tanto o α - Mn_2O_3 , obtido por decomposição térmica do nitrato de manganês, quanto o β - MnO_2 , obtido por deposição eletroquímica, apresentam eficiência de 90 % no desprendimento de oxigênio. Estes autores também observaram que o filme obtido pela deposição eletroquímica apresentou maior área superficial e melhor adesão ao substrato, diminuindo a resistência ôhmica e aumentando a atividade. A maior adesão ao substrato e maior tempo de vida de eletrodos de MnO_2 foi obtida com a otimização das condições de deposição eletrolítica (temperatura, pH e tempo). Outro importante fato observado para estes eletrodos foi a formação de uma camada isolante de TiO_2 entre o filme e o substrato que acarretou no aumento do potencial de reação e em um menor tempo de vida dos eletrodos. Para resolver este problema, uma camada de IrO_2 foi colocada sobre o substrato e a deposição de óxido de manganês foi feita sobre esta última [31]. Entretanto, o filme de manganês apresentou escamação sobre esta superfície após eletrólise em meio salino.

1.1 Óxidos de Manganês

As propriedades eletroquímicas dos óxidos de manganês têm sido investigadas já a mais de um século. Isto se deve ao interesse na obtenção de dispositivos mais baratos para produção de baterias primárias ou secundárias, tanto aquosas quanto não aquosas [33-35]. Outra importante aplicação industrial dos óxidos de manganês é a oxidação catalítica, pois eles, em combinação com outros metais de transição, atuam na oxidação de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos [36]. O estudo destes óxidos, visando uma variedade de aplicações, tem sido incentivada nos últimos anos devido não somente às suas vantagens econômicas, mas também pelas vantagens ambientais.

Os óxidos de manganês são conhecidos por constituírem materiais micro e mesoporosos, cuja composição e estrutura são altamente influenciadas pelas condições de preparação [37]. Basicamente a estrutura dos polimorfos de MnO_2 consiste no empilhamento de hexágonos, onde o íon Mn^{+4} está associado a 6 oxigênios em octaedro (MnO_6), tendo em comum o retículo aniônico [38]. As diferentes formas de empilhamento dos hexágonos favorecem a diversificação da estrutura deste óxido (diferentes polimorfos) como ocorre no grupo das pirolusitas (-MnO_2 – forma mais estável) e ramsdelitas que se caracterizam por serem espécies estequiométricas. As formas não estequiométricas são estáveis e podem conter diferentes números de oxidação como por exemplo nas nsutitas (-MnO_2), no espinélio de Mn_3O_4 e no sexquióxido de Mn_2O_3 . Estas espécies (MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3) possuem uma larga faixa de fases cristalinas estáveis que podem ser convertidas uma nas outras pela variação da temperatura e da pressão de O_2 [39-52].

A fase espinélio Mn_3O_4 pode ser representada como $(\text{Mn}^{2+})_A(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+})_B\text{O}_4$ em que A e B referem-se respectivamente aos sítios tetraédricos e octaédricos ocupados [48,53,54]. Alguns autores encontraram para essa fase o estado de oxidação (IV) e (II) e descreveram este óxido como $2\text{MnO}.\text{MnO}_2$. Esta fase pode ser obtida na faixa de temperatura de 1100°C e 1200°C , e é isomorfa à fase $\text{-Mn}_2\text{O}_3$ não sendo facilmente discriminadas por difração de raios-X. Para diferenciá-las tem sido usada a espectroscopia de infra-vermelho (espectroscopia de IV) [42]. A fase $\text{-Mn}_2\text{O}_3$ é caracterizada pela presença de lacunas () nos sítios tetraédricos e pode ser descrita como base na forma espinélio $(\text{Mn}_{0,6}^{3+} \text{ }_{0,34})_A(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+})_B\text{O}_4^{2-}$ em que A e B

representam respectivamente sítios tetraédricos e octaédricos ocupados [41]. Esta fase é considerada metaestável e ocorre durante o processo de redução do δ - Mn_2O_3 para o espinélio Mn_3O_4 .

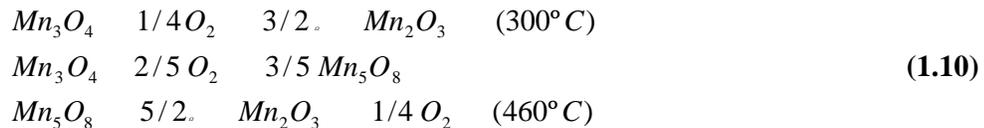


A fase δ - Mn_2O_3 é um sexquióxido que pode ser obtido pela decomposição térmica do MnO_2 a temperaturas ao redor de 500 ° C :



A estrutura deste óxido é em geral descrita como do tipo bixbiita, simetria cúbica, entretanto alguns autores descrevem que este óxido quando puro possui uma estrutura cúbica muito distorcida pelo efeito “Jahn-Teller” [51].

Normalmente, a fase δ - Mn_2O_3 não é obtida de forma pura, mas em equilíbrio com as fases γ - MnO_2 , Mn_3O_4 e β - Mn_2O_3 . O tratamento térmico em atmosfera de oxigênio pode levar o espinélio às seguintes transformações:



Dentre as diferentes formas de óxido de manganês a fase δ - Mn_2O_3 , apesar de possuir maior resistência elétrica que a fase estequiométrica γ - MnO_2 , é caracterizada por uma maior área superficial e pelo seu potencial catalítico para oxidação de gases e substâncias orgânicas. Esta fase é estável em temperatura acima de 500° C, o que é desejável em alguns tipos de catálise [41-49].

A forma mais comum de se obter este óxido é a partir da decomposição térmica do nitrato de manganês. A superfície desse material foi estudada por Ardizzone *et al.* [52] que identificaram exclusivamente o Mn(III) e uma razão de Mn/O concordante com o corpo do material.

O estudo da decomposição de NO e N₂O sobre os óxidos MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄ e MnO₂ mostrou que somente Mn₂O₃, Mn₃O₄ são ativos, sendo o Mn₂O₃ o mais ativo na catálise, atividade que foi atribuída à liberação de oxigênio durante a reação [37].

O equilíbrio termodinâmico dos óxidos de manganês com relação ao pH e ao potencial a 25°C está descrito pelo diagrama de Pourbaix, mostrado na Figura 1.1:

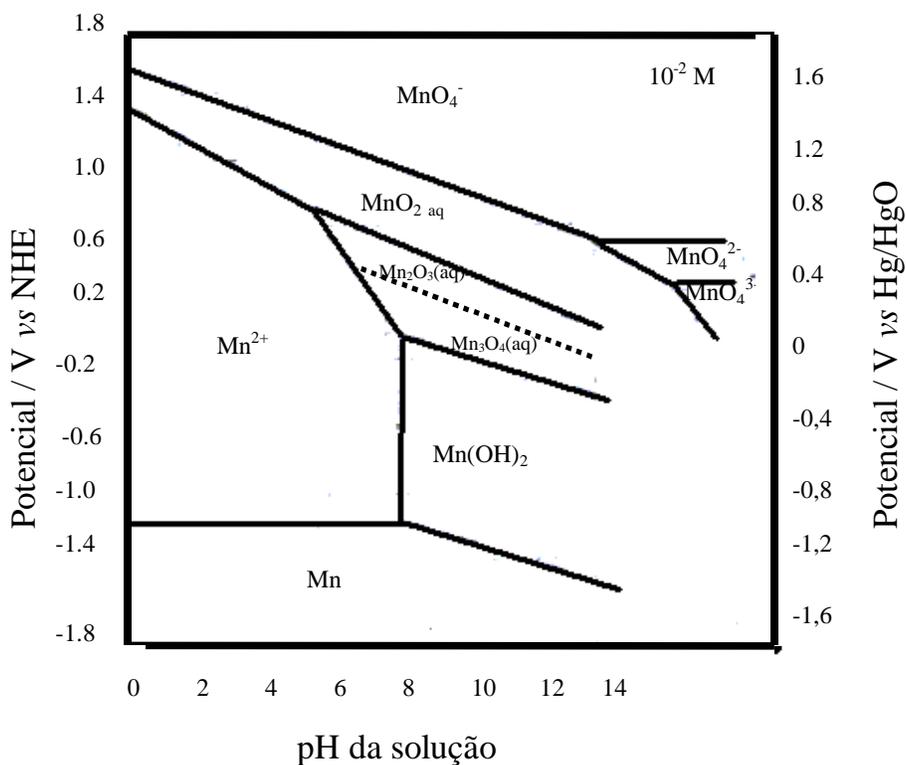
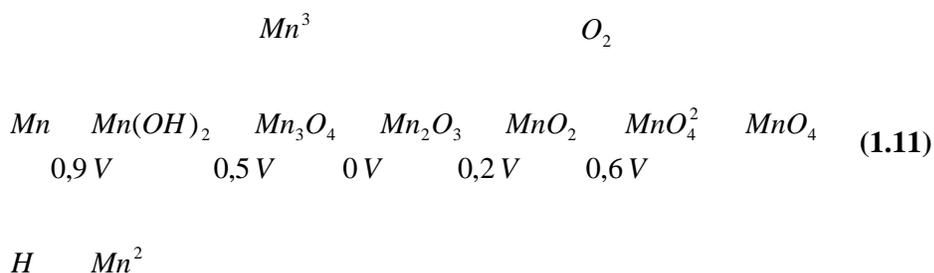


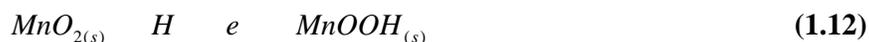
Figura 1.1-Diagrama de Pourbaix dos óxidos de manganês em relação ao pH e ao potencial vs ENH e Hg/HgO [53].

O comportamento eletroquímico do manganês em meio alcalino foi recentemente caracterizado por Takenouti *et al.* [53]. Estes autores demonstraram que durante a variação de potencial de -1,1 V vs Hg/HgO até 0,6 V vs Hg/HgO os seguintes equilíbrios estão envolvidos:

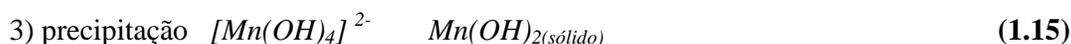
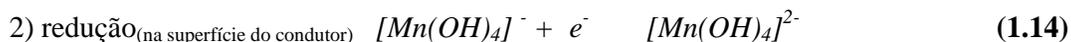
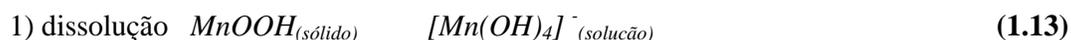


Durante os ciclos de potencial em Voltametria Cíclica (VC) ocorre a formação de uma camada de óxido na superfície do manganês que leva à sua passivação. O processo de passivação ocorre inicialmente com a formação de $Mn(OH)_2$, o que está de acordo com o diagrama de Pourbaix (Figura 1.1). Verifica-se nesta etapa a formação de Mn^{2+} solúvel e a eliminação de H_3O^+ . A segunda parte do processo ocorre a $-0,5 V$ vs Hg/HgO com a formação de Mn_3O_4 e a terceira parte em $0,0 V$ vs Hg/HgO com o aparecimento do Mn_2O_3 . Nesta faixa de potencial ocorre a dissolução de Mn^{3+} seguido em $0,2 V$ vs Hg/HgO pela formação do MnO_2 . Nesta etapa o Mn é dissolvido como MnO_4^{2-} e MnO_4^- . No período de pré-passivação as espécies $Mn(OH)_2$ e Mn_3O_4 são progressivamente formadas até que toda a superfície seja coberta, o que acontece quando o potencial de $0,0 V$ vs Hg/HgO é atingido. A formação de Mn_3O_4 também é descrita como uma mistura de $2MnOOH + Mn(OH)_3$, em concordância com outros autores [54]. A formação do MnO_2 é seguida pela inserção de OH^- e, acima de $0,6 V$ vs Hg/HgO, pela dissolução com geração de O_2 . Apesar dos processos serem a princípio reversíveis, como mostrado no esquema 1.11, o processo inverso (de redução) ocorre somente até a formação de Mn_2O_3 .

A irreversibilidade do processo de oxirredução dos óxidos de manganês foi investigada por McBreen [55], em 1975, o qual foi um dos pioneiros na utilização da técnica de voltametria lenta no estudo da redução em meio alcalino para eletrodos de MnO_2 . Seu trabalho resultou na identificação de várias espécies de óxidos de manganês formados durante a redução, possibilitando, pela primeira, vez uma explicação para a irreversibilidade deste eletrodo. Para a amostra α - MnO_2 foi observado uma expansão do retículo para potenciais até $-0,30 V$ vs Hg/HgO, o que indicou uma redução homogênea. Esta amostra foi ciclada a potenciais de até $-0,30 V$ vs Hg/HgO e foi observado que a estrutura se mantinha, apresentando reversibilidade. Porém, ao reduzir para potenciais mais negativos foi observado a formação de Mn_3O_4 seguida de $Mn(OH)_2$. A etapa descrita como homogênea, em que ocorre a expansão do retículo pela inserção de H^+ é:



De acordo com McBreen [55] a formação da espécie Mn_3O_4 causa a irreversibilidade do eletrodo, pois não pode ser oxidada eletroquimicamente. Para que esta espécie seja oxidada é necessário, antes, sua redução a $Mn(OH)_2$. Esta redução ocorre somente a potenciais mais negativos que $-0,80 \text{ V vs Hg/HgO}$. A segunda etapa, heterogênea, de redução foi identificada para a faixa de composição que vai de $MnO_{1,5}$ até MnO_1 , e tem sido denominada de etapa de “dissolução-precipitação”. Nesta fase, o processo depende da solubilidade das espécies Mn^{3+} e Mn^{2+} no eletrólito [56-58]. Kozawa, *et al.* [59], em 1986, demonstrou através de métodos polarográficos que a solubilidade do Mn(II) para a mesma concentração de KOH, é de 8 a 10 vezes maior que para o Mn(I). Em 9 mol.dm^{-3} de KOH as solubilidades são respectivamente $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol.dm}^{-3}$ e $4,7 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$. Assim a forma $MnOOH$ sofre dissolução no eletrólito liberando Mn^{3+} para a solução. Esse íon é, em seguida, reduzido na superfície do condutor (grafite ou negro de acetileno) para formar Mn^{2+} , o qual é precipitado na forma de $Mn(OH)_2$. Este mecanismo pode ser representado por:



O estágio da redução homogênea foi reportado por Chabre e Pannetier [38] como sendo mais complexo do que o mostrado pelo trabalho de McBreen [55]. Eles estudaram intensamente as diferentes estruturas dos polimorfos de MnO_2 . O estágio homogêneo de redução foi atribuído a três diferentes processos individuais relacionados com os diferentes sítios que o Mn^{4+} pode ocupar na estrutura do óxido. De acordo com esses estudos, a fase nsutita (γ - MnO_2 não estequiométrica) é composta de domínios pirolusita (α - MnO_2) e ramsdelita (β - MnO_2 estequiométrica). Como consequência dessa distribuição os íons Mn^{4+} podem ocupar 3 (três) tipos sítios, ramsdelita e pirolusita e um terceiro localizado na superfície das partículas. Estas posições são energeticamente diferentes e, portanto, seriam reduzidas em diferentes potenciais, ainda que próximos. O ataque protônico ocorreria primeiro nos sítios da superfície e, em seguida, nos oxigênios

piramidais dos sítios ramsdelita, formando localmente a estrutura da grutita. Após todos os sítios ramsdelita serem ocupados, o oxigênio planar dos sítios pirolusita seriam atacados pelo próton, o que acarretaria a destruição da estrutura, iniciando-se assim a segunda etapa de redução.

Mais recentemente, Donne *et al.* [56-58], em 1997, reuniram os modelos cristalográficos desenvolvidos por Chabre e Pannetier [38] e o trabalho de Mcbreen [55] para estudar a redução em amostras de dióxido de manganês produzido por método eletroquímico. De acordo com estes autores a redução deve ocorrer em três estágios:

- 1) Redução de Mn^{+4} localizado na região de defeitos estruturais. Essas regiões incluem os contornos de grão entre os domínios ramsdelita e pirolusita e regiões ao redor de lacunas de cátions na estrutura. Esses sítios são energeticamente mais favorecidos do que os domínios ramsdelita e pirolusita, portanto são reduzidos em potenciais mais positivos.
- 2) O segundo estágio é atribuído à redução de Mn^{4+} nos domínios ramsdelita.
- 3) Os últimos sítios a serem atacados seriam os de domínio pirolusita e esta redução ocorre por volta de até $-0,30\text{ V vs Hg/HgO}$. Este estágio não ocorre inteiramente no estado sólido, mas envolve a formação de um intermediário solúvel que é proposto estar na forma: $[Mn(OH)_6]^{-4}$. Para potenciais mais negativos este intermediário se reduz a $Mn(OH)_2$. Porém, a presença desta espécie aumenta a resistividade do meio e a redução de Mn^{3+} para Mn^{2+} não é completa.

Estes autores incluem em seus relatos que a redução do α - MnO_2 leva à formação de Mn_3O_4 que é inativa eletroquimicamente. Quando o óxido de manganês é ciclado muitas vezes no processo de oxidação, que ocorre em potenciais positivos, é formado o óxido de manganês na fase α - MnO_2 . Assim, quando esta espécie sofre redução e conseqüente formação de Mn_3O_4 , o material de eletrodo se torna inativo.

Um dos fatores que limitam o uso dos óxidos de manganês é a sua baixa resistência a corrosão em comparação com outros óxidos. Esse comportamento está relacionado, primeiramente, com a atividade eletroquímica que discutimos nos parágrafos anteriores e, em segundo, devido a sua baixa resistência mecânica.

Soluções sólidas de Ti e Mn foram estudadas por Hashimoto *et al.* [60] visando obter um material mais resistente. Estes autores verificaram que ligas de Ti-Mn

apresentam uma velocidade de corrosão que decresce com o conteúdo de Ti. Em meio alcalino foi demonstrado que a concentração de Ti ao redor de 12% leva ao mínimo de corrosão. Nestas condições são formados oxi-hidróxidos de Ti^{4+} e Mn^{2+} , os quais protegem a superfície do material por serem pouco porosos.

A dopagem de TiO_2 com Mn foi estudada por Cheng e Wu [61] verificaram o aumento da resistência do material com o aumento do conteúdo de Mn. Este comportamento foi explicado com base na semelhança entre os raios iônicos destes metais (0,7 Å) que favorecem a substituição do Ti do rutilo por Mn:



Os sítios Mn_{Ti} se comportam como centros aceitadores de elétrons e evitam a formação de bandas de condução (elétrons livres).

Por outro lado, Nartey *et al.* [62] que estudaram o comportamento do eletrodo de MnO_2 dopado com TiO_2 para aplicação em pilhas alcalinas, obtiveram resultados bem promissores. Estes autores observaram que o material dopado aumentava o ciclo de vida das células (40 ciclos) e a área ativa do óxido. Estes resultados se mostraram dependentes do material e da forma de preparação do eletrodo.

1.2 Histórico e Aplicações dos ADE

Os ADE já são bastante empregados em

instabilidade dimensional do ânodo. Isto levou a indústria a buscar novos materiais, com melhores atividades catalíticas e maior estabilidade[63].

Quem diretamente contribuiu para o nascimento do ADE foram seus inventores: Henry Beer e P.C.S. Hayfield em 1961. Vittorio e Oronzio De Nora, foram os empresários que realizaram o planejamento e inseriram os recursos financeiros no projeto de Beer. Assim o primeiro experimento sobre as propriedades fundamentais dos ADE iniciaram-se em Milão dentro dos laboratórios das Instituições R & D. As pesquisas permaneceram em segredo no setor industrial por 7 anos desde a sua invenção. A patente foi registrada em 1965 e os eletrodos de óxidos revelaram imediatamente suas potencialidades, e em 1968 já eram usados na indústria de cloro-álcali com sucesso, mas não eram oficialmente conhecidos pela sociedade eletroquímica.

O início das publicações aconteceu em 1970 quando De Nora escreveu os primeiros relatos na literatura, descrevendo apenas as propriedades fundamentais dos eletrodos, mas não revelando a sua composição. O primeiro texto completo da área foi publicado em 1980 por Beer e em 1988 por Hayfield, constavam de uma série de três artigos sobre os ADE. Uma revisão sobre a área, incluindo novos avanços, ocorreu em 1994 por Trasatti [63]. O nome ADE é marca registrada da companhia Diamond Shamrock, mas o termo é empregado para definir qualquer eletrodo com as características acima mencionadas .

O primeiro passo seguido por Beer foi a introdução de um metal precioso (liga pura), o eletrodo, em lâmina de titânio. Este, mesmo em pequenas quantidades, é facilmente moldado em formas complexas. Entretanto, o titânio metálico apesar de apresentar uma certa atividade, era instável na célula do cloro-álcalis. Então, Beer começou a preparar eletrodos por decomposição térmica de precursores que combinavam, principalmente, compostos de óxidos. Estes são semicondutores, têm sua condutividade aumentada pela adição de um componente metálico e produzem camadas ativas e estáveis em meios neutros, ácidos ou alcalinos [64].

Os eletrodos de grafite são sólidos e volumosos, enquanto que os ADE, tendo o titânio como suporte, estão na forma de redes interligadas de metal expandido, o que permite ao gás, produzido na célula cloro-álcalis, escapar para cima sem bloquear a superfície do eletrodo, diminuindo a queda ôhmica. A maior estabilidade química do ADE aumenta o tempo de vida dos eletrodos. A indústria de cloro-álcalis com o seu uso reduziu a manutenção das células, obtendo menor custo operacional e maior lucro.

Comparando um ADE com o eletrodo de grafite pode-se dizer que o potencial aplicado ao ADE é cerca de 1,07 V menor do que o aplicado ao grafite e, no caso da geração de cloro e a durabilidade é bem maior, em torno de 10 anos. Eles apresentam excelentes propriedades mecânicas, elétricas e eletroquímicas e possuem elevada área superficial (rugosidade), atividade catalítica, condutividade e estabilidade [63].

O sucesso industrial do ADE levou a muitas pesquisas desde 1971, envolvendo aspectos de química de superfície, física de superfície, química do estado sólido, física do estado sólido, técnicas eletroquímicas, espectroscopia e técnicas estruturais como por exemplo os raios-X. Portanto as investigações fundamentais cresceram exponencialmente. Estes eletrodos produzidos a princípio para a evolução de cloro, são usados em outras atividades envolvendo reações electrocatalítica como a RDO, a Reação de Redução de Oxigênio (RRO), a evolução de H₂, a geração de ozônio e até mesmo a oxidação de orgânicos [63,65,66].

As pesquisas sobre as propriedades eletro-orgânicas dos ADE, por síntese de substâncias orgânicas ou tratamento de efluentes (combustão de compostos orgânicos), só começaram a crescer na década de noventa. A estabilidade química e eletroquímica desses ânodos é bastante satisfatória nas condições experimentais da oxidação de compostos orgânicos, pois suportam elevados potenciais anódicos em meios normalmente ácidos. A mineralização completa de substâncias orgânicas potencialmente tóxicas, visa a aplicação em química ambiental procurando materiais anódicos resistentes à corrosão, que promovam a combustão completa ou parcial destas substâncias. A principal vantagem do processo eletroquímico do tratamento de efluentes é a sua compatibilidade ambiental por ser um método limpo, pois o único reagente utilizado é o elétron [67-73].

Outros estudos e aplicações do ADE são [63]:

- como materiais promissores para a eletroquímica de supercapacitores, pois as superfícies de óxidos guardam uma grande quantidade de carga elétrica, devido às elevadas áreas superficiais.
- substituição dos cátodos de O₂ comuns em baterias metal-ar.
- para uso na eletrólise de sal fundido, devido a sua grande resistência mecânica.
- usados como ânodos em células para eletrodeposição de Zn; devido a sua resistência elétrica sobre a RDO, favorecendo a deposição.

- para uso em proteção catódica de concreto de pontes e outras estruturas, devido à possibilidade de produzir estes ânodos de formas diferentes, complexas e variadas.

Há vários métodos de preparação destes eletrodos de óxidos, como exemplificado anteriormente. O método empregado e a composição química do filme influenciam fortemente as propriedades catalíticas dos ADE.

Os principais métodos de preparação[64-73]:

1- Pincelamento e decomposição térmica (método convencional). São utilizados sais precursores dissolvidos em um determinado solvente. A solução é pincelada sobre o suporte metálico usando um pincel. O solvente é evaporado em estufa e, em seguida, os sais são decompostos em forno com fluxo de oxigênio.

2- Método sol-gel. A camada eletro-ativa é preparada a partir de sais contendo metais na forma de alcoóxidos metálicos, água para promover a hidrólise e álcool como solvente. Esta técnica tem sido considerada a mais vantajosa devido a formação de filmes com poros maiores, e conseqüentemente com uma elevada área superficial. Além disto os filmes são obtidos a baixas temperaturas. Entretanto os reagentes (organometálicos) são caros quando comparado aos demais métodos.

3- Método por transporte de vapores químicos. Esta técnica emprega altas temperaturas de calcinação e um gás transportador, que transporta os compostos voláteis dos óxidos para uma zona de menor temperatura onde estes são depositados sobre o suporte metálico, formando o filme.

4- Método eletroquímico. O suporte metálico é usado como ânodo para o crescimento da camada de óxido desejada através da eletrólise. O filme de óxido é eletroquimicamente depositado sobre o suporte metálico.

5- “Spray pyrolysis”. Neste método, sais precursores dissolvidos em álcool são borrifados sobre um suporte, a uma temperatura elevada. O solvente é evaporado em estufa e, em seguida, os sais são decompostos em forno com fluxo de oxigênio [69].

1.3 Objetivos e Justificativas

Apesar dos diferentes dados apresentados nesta introdução sobre os sexquióxidos de manganês, em especial o α - Mn_2O_3 , poucas são as referências em que este material é estudado de forma sistemática explorando as diferentes formas de preparação. O interesse deste trabalho foi utilizar estes óxidos para a produção de eletrodos do tipo ADE para a reação de desprendimento de O_2 .

Como discutido anteriormente, o uso de TiO_2 como dopante apresenta vantagens com relação ao aumento da resistência mecânica e a desvantagem de aumentar a resistência elétrica do filme, porém as condições de preparação representam uma forte variável que pode ser usada para otimizar os resultados. Uma das variáveis deste trabalho foi o uso de dois diferentes suportes metálicos o aço e o titânio.

De acordo com o exposto, o sistema $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2$ possui excelentes vantagens econômicas devido a ocorrência de uma densidade de corrente maior, além do uso do aço inoxidável como suporte, o que justificam sua investigação de maneira mais intensa.

Como esta dissertação esta organizada

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo II é apresentada uma abordagem geral da técnica de Voltametria Cíclica e os princípios eletroquímicos envolvidos. O capítulo III estão descritos os materiais a serem empregados, os procedimentos experimentais e as técnicas de caracterização apresentadas. Os resultados e a discussão dos mesmos são apresentados no capítulo IV. Finalmente, no capítulo V, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

Capítulo 2

Voltametria Cíclica

2.1 Conceitos Fundamentais em Eletroquímica

Os processos eletroquímicos permitem: obter informações termodinâmicas e cinéticas das reações; gerar intermediários instáveis; detectar traços de substâncias orgânicas, inorgânicas ou elementos; gerar eletricidade; sintetizar uma grande variedade de substâncias; depositar metais em uma matriz; proteger estruturas contra corrosão e ainda estudar processos bioquímicos “in vivo”. Estas investigações têm gerado um grande número de métodos eletroquímicos, que para suas aplicações requerem o conhecimento dos princípios fundamentais das reações de eletrodo e das propriedades elétricas das interfaces eletrodo/solução [74,75].

O controle de uma reação eletroquímica envolve além das variáveis como solvente, substrato, temperatura, pressão, pH e tempo, outros parâmetros como o potencial do eletrodo, a densidade de corrente, a condutividade da solução, o material do eletrodo, a adsorção e o design da célula.

Para compreender o processo eletroquímico deve-se ter em mente que [75]:

- a) O sistema eletroquímico é multifásico, ou seja, é um sistema heterogêneo onde o transporte de cargas se dá tanto por movimento de íons (nos eletrólitos) como de elétrons (nos eletrodos e condutores metálicos).
- b) A reação eletroquímica se dá somente na interface eletrodo/eletrólito, característica de uma reação heterogênea.

2.1.1 Célula Eletroquímica

Uma célula eletroquímica consiste de no mínimo dois eletrodos conectados entre si por um condutor e imersos numa solução denominada eletrolítica, que é formada por um solvente e um eletrólito forte. Os eletrodos e o eletrólito são os componentes básicos onde ocorrem os fenômenos eletroquímicos.

Os eletrodos podem ser metálicos ou semicondutores, líquidos ou sólidos, enquanto que o eletrólito pode ser um líquido, um sal fundido ou um sólido condutor [74].

O eletrólito é introduzido para elevar a condutividade (reduzindo a resistência elétrica da célula); minimizar a dupla camada e controlar a migração dos íons. A escolha de um eletrólito tem por base sua alta solubilidade em um dado solvente e a falta de atividade em direção a substância eletroativa, sendo portanto indiferente e inerte às reações eletroquímicas estudadas.

A escolha do solvente capaz de sustentar a estabilidade das espécies iônicas é determinada por diversos fatores como: alta condutância, elevada solubilidade do eletrólito e da substância eletroativa, maior constante dielétrica (com alto grau de polaridade para solvatar os íons e tornar a solução com baixa resistência). O solvente mais utilizado em trabalhos eletroquímicos é a água, por ser um meio fácil de solubilizar a maioria dos analitos e eletrólitos suportes [76].

No interior de uma solução eletrolítica, cátions e ânions compensam mutuamente suas cargas, mantendo a eletroneutralidade do sistema. Se cátions migrarem e adsorverem em um dos eletrodos (cátodo); os ânions deverão migrar para o outro eletrodo (ânodo).

Se uma diferença de potencial (ddp ou dE) aparecer entre os dois eletrodos surgirá uma corrente externa que fluirá pelo condutor (fluxo de elétrons) e uma corrente interna devido ao fluxo de íons. A corrente interna dependerá da mobilidade dos íons, portanto a condutividade dependerá da velocidade dos movimentos desses íons.

Essa ddp é a soma de todas as ddp 's geradas nas interfaces em que a corrente circula. O valor do potencial no eletrodo não é absoluto, isto é, não se pode medir as contribuições individuais de cada eletrodo, então a ddp medida é a manifestação coletiva da célula. A ddp é a medida da diferença de potencial entre cátodo e ânodo [76].

É necessário um eletrodo de referência para medir o potencial da célula. O eletrodo de referência é o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) ou eletrodo normal de hidrogênio (ENH) que tem todos os componentes com atividade igual a unidade ($\text{Pt}/\text{H}_2(a=1)/\text{H}^+(a=1, \text{aquoso})$) [74]. A esse eletrodo foi atribuído o valor potencial igual a zero (0). O hidrogênio foi escolhido por ser o mais comum em soluções, já que se forma pela dissociação da água [76]. Assim todos os demais eletrodos foram confrontados com esse eletrodo padrão, determinando seus potenciais e construindo a tabela dos potenciais de redução.

O potencial calculado é dito termodinâmico (E^0) e refere-se a equação de Nernst, entretanto há uma diferença entre o experimental e o termodinâmico. Na célula galvânica o potencial gerado é o menor do que o E^0 calculado pela equação de Nere célu aa

ca oé

interferir nas linhas de corrente entre os mesmos. Neste tipo de construção toda alteração no potencial da célula será atribuída ao ET. O dispositivo usado para medir ou monitorar a diferença de potencial entre o ET e o ER tem uma alta impedância, impedindo a passagem de corrente no ER, ficando o potencial constante. A característica essencial do eletrodo de referência é a não variação do seu potencial sobre uma passagem infinitesimal de corrente [74]. Como exemplos de eletrodos de referência, além do ENH, podemos citar:

- ECS (eletrodo de calomelano saturado) é o mais usado nos experimentos de eletroquímica, o seu potencial *vs* ENH é de 0,242 V a 25 ° C. O par redox da semi-reação química deste eletrodo está representado na equação química abaixo:



Os eletrodos de referência apresentam um potencial estável; uma reversibilidade nas reações do par redox; um mínimo efeito nernstiano devido a mudança de concentração e um rápido retorno para o potencial reversível. Os ER são quimicamente estáveis nas soluções eletrolíticas, mostrando pequenas variações de potencial com mudança da temperatura e minimizando o efeito da queda ôhmica na célula entre o ET e o ES [76].

2.1.2 Processos não-Faradaicos

O processo não-faradaico é aquele que engloba fenômenos onde a eletricidade é consumida na adsorção/dessorção ou na eletrificação da interface. Ocorre quando não há transferência de carga através da interface eletrodo/solução, mas existe um fluxo de elétrons devido a alterações na área da dupla camada do eletrodo, no potencial ou na composição da solução. Esse fluxo de elétrons gera uma corrente denominada corrente não-faradaica, corrente capacitiva ou de carga, não ocorrendo uma reação eletroquímica [74-75].

Esse comportamento eletrodo/interface da solução é análogo ao de um capacitor de placas paralelas separadas por um material dielétrico. Quando um potencial é aplicado através do capacitor, cargas (q) se acumulam sobre o metal, gerando um excesso de elétrons sobre uma placa, e uma deficiência de elétrons na outra placa. Assim, num dado potencial

existe uma carga sobre o eletrodo q^M (carga metal) e uma carga na solução q^S . A carga no metal pode ser positiva ou negativa em relação a da solução. As cargas no metal q^M representam excesso ou deficiência de elétrons em uma fina camada da superfície. As cargas na solução q^S consistem de um excesso de cátions ou ânions nas vizinhanças da superfície do eletrodo. As carga q^M e q^S são freqüentemente divididas pela área do eletrodo e expressa por densidade de carga, σ^M e σ^S . Pelo princípio da eletroneutralidade, a densidade de carga acumulada no metal é igual, porém de sinal contrário a carga acumulada na solução $\sigma^M = -\sigma^S$ [5]. Assim, há uma organização das espécies carregadas ou orientação de seus dipolos na interface eletrodo/solução o que é denominado de dupla camada elétrica.

Por exemplo, considerando um soluto iônico dissolvido na água, observa-se que o comportamento do íon presente no interior da solução é governado por forças isotrópicas, enquanto que o comportamento do íon perto da superfície do eletrodo é governado por forças anisotrópicas. Assim, se a concentração desse íon for mapeada em função de sua posição, verifica-se-á que no interior da solução ela é sempre constante. Mas, próximo à superfície do eletrodo (dependendo da componente total das forças anisotrópicas superficiais), haverá um aumento ou diminuição da concentração dos íons, gerando uma distribuição desigual das cargas elétricas (corrente não-faradaica), portanto aparece uma ddp entre a superfície do eletrodo e o interior da solução.

2.1.2.1 Modelos para a Dupla Camada Elétrica

O primeiro modelo para descrever a estrutura física da dupla camada elétrica foi proposto por Helmholtz em 1853 e corresponde ao modelo de um capacitor de placas paralelas, conforme discutido anteriormente. A placa que corresponde a solução não tem uma existência física concreta correspondendo a um alinhamento de íons do mesmo sinal localizado a uma distância da superfície eletródica.

Outro modelo foi proposto por Gouy em 1910 e Chapman em 1913 [5], denominado modelo da camada difusa ou modelo de Gouy - Chapman. Neste modelo os íons que formam a placa do capacitor do lado da solução eletrolítica não estão efetivamente alinhados a uma distância fixa do eletrodo, mas formam parte de uma camada volumétrica difusa.

Devido às interações eletrostáticas, esses íons têm as suas concentrações aumentadas ou diminuídas nas vizinhanças do eletrodo, quando comparadas com aquelas no interior da solução. Para o tratamento matemático desse modelo os íons foram considerados cargas puntuais, para que as interações entre eles e a superfície do eletrodo fossem puramente eletrostáticas, resultando numa distribuição não uniforme de cargas. O perfil de concentração iônica foi, então calculado pela distribuição de Boltzmann, sendo o solvente considerado como um meio contínuo. Uma comparação dessa teoria com o experimental, mostra que esse modelo é concordante para regiões restritas de potenciais e em soluções diluídas, fornecendo resultados inferiores aos do modelo de Helmholtz [5,74].

Em 1924, Stern [5] sugeriu que o problema da teoria de Gouy-Chapman incidia sobre a necessidade de se considerar que a distribuição difusa dos íons inicia-se na superfície do eletrodo. Entretanto, devido a presença do solvente e das camadas de solvatação, os íons somente poderiam aproximar-se da superfície até uma certa distância, chamado de plano externo de Helmholtz. Esta proposta de Stern não pôde ser explorada com maior profundidade por falta de um modelo que permitisse obter a capacitância como função do potencial. Entretanto, Grahame [5] obteve uma boa aproximação experimental e teórica, indicando que a interpretação de Stern sobre a aplicabilidade da teoria de Gouy-Chapman era essencialmente correta. Grahame especulou que os íons de uma solução eletrolítica aproximariam do eletrodo de duas formas diferentes: alguns com fraca interação com o eletrodo devido a sua hidratação, enquanto outros, fracamente hidratados teriam interações mais fortes com a superfície eletródica. Este íons deslocariam as moléculas do solvente e ficando em contato direto com o eletrodo, ocorrendo uma adsorção específica. O plano onde estão centrados as cargas desses íons é o plano interno de Helmholtz.

O diagrama de um modelo amplamente aceito nos tempo atuais para a estrutura da dupla camada, Figura 2.1, foi proposto por Bockris, Devanathan e Muller [5]. Além dos íons adsorvidos na camada difusa, o modelo também considera a presença de espécies especificamente adsorvidas.

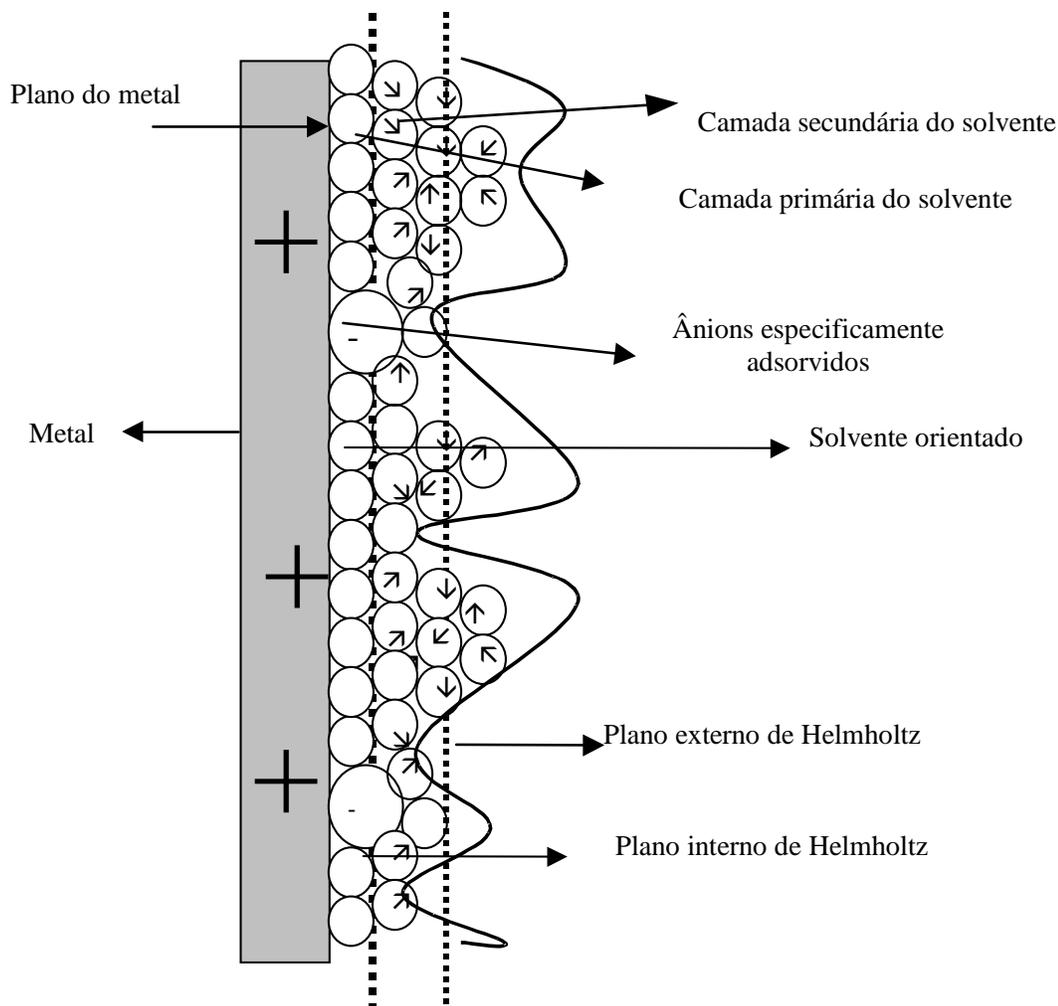


Figura 2.1: Modelo proposta para a dupla camada elétrica por Bockris, Devanathan e Muller [5].

A camada interna, próxima ao eletrodo, contém moléculas de solventes orientados e íons ou moléculas, que são especificamente adsorvidas. A camada interna é também chamada de compacta ou Helmholtz ou Camada de Stern. Plano que passa pelo centro de carga dos íons especificamente adsorvidos é chamado de plano interno de Helmholtz. A interação dos íons solvatados com a carga do metal são praticamente eletrostáticas, gerando uma estrutura insensível a agitação térmica. Íons solvatados aproximam-se do metal a uma distância maior do que os íons adsorvidos. O lugar do centros elétricos dos íons solvatados é chamado de plano externo de Helmholtz ou camada não adsorvida. Este íons solvatados são mantidos por fracas interações com o metal, o que origina um arranjo um tanto quanto irregular [5,74,75].

A estrutura da dupla camada exerce profunda influência na velocidade das reações eletroquímicas, pois provoca uma queda da ddp na interface eletrodo/solução. Esta ddp é da ordem de alguns mV, podendo ser desprezada ou não, de acordo como os objetivos dos experimentos. Esta orientação de cargas formando a dupla camada elétrica, pode consumir mais corrente elétrica, do que o processo farádico que se deseja estudar, dependendo da concentração do material eletroativo, do potencial aplicado e da velocidade de formação. Esta corrente, acúmulo de cargas e o potencial aplicado são representados pela capacitância da dupla camada elétrica.

2.1.2.2 Capacitância da Dupla Camada

Uma célula eletroquímica de 2 eletrodos pode ser representada por um circuito elétrico composto por um resistor (resistência da solução) e por um capacitor C_d (dupla camada da interface do eletrodo de trabalho). A capacitância do outro eletrodo, no caso o de referência C_{ref} , poderia ser incluída, formando com o C_d uma associação em série. A capacitância total C_t dos dois eletrodos seria:

$$C_t = \frac{C_d C_{ref}}{C_d + C_{ref}} \quad (2.2)$$

como $C_{ref} \gg C_d$, implica que $C_t \approx C_d$ e C_{ref} portanto pode ser desprezado [74].

O comportamento do sistema, representado pelo circuito elétrico R-C em série, depende do tipo de perturbação elétrica, por exemplo, na técnica de potencial linear de varredura, o potencial inicial E_i é incrementado linearmente com o tempo a uma velocidade de varredura (ν).

2.1.3 Processos Faradaicos

Os processos faradaicos compreendem a transferência de cargas através da interface eletrodo/solução, ocorrendo portanto, reações de oxirredução, que são governadas pela Leis de Faraday [74].

Nas células eletroquímicas as reduções ocorrem no eletrodo denominado cátodo e as oxidações no eletrodo denominado ânodo. Similarmente, a corrente em que elétrons atravessam a interface do eletrodo para as espécies em solução é denominada corrente catódica. Enquanto que a corrente onde os elétrons fluem das espécies em solução para o interior do eletrodo é a corrente anódica.

2.1.4 O Potenciostato

O potenciostato é um aparelho que tem a função de controlar o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência. Ele é capaz de manter constante ou variar o potencial de uma maneira controlada.

O valor do potencial requerido no ER é controlado no interior do potenciostato, e quando o circuito é fechado, um voltímetro de alta impedância (que impede a corrente fluir entre o eletrodo de trabalho e de referência) mede o potencial. Este valor é comparado com o valor requerido pelo eletrodo de referência, e qualquer sinal de diferença é sinal de erro. Se o sinal de erro for zero o sistema está sobre o controle potencioestático. Se o sinal de erro for diferente de zero, o potenciostato causa uma mudança na energia da célula (alterando a corrente) fazendo com que o sinal de erro retorne rapidamente ao valor inicial [76].

A Figura 2.2 representa um potenciostato acoplado a uma célula eletroquímica de três eletrodos. As principais condições necessárias para a realização dos experimentos eletroquímicos são indicadas como: presença de eletrodos de trabalho, contra-eletrodo, eletrodo de referência; purificação da célula com um gás inerte; adicionar uma solução com eletrólito, analito e solvente; local para saída para o gás e um controle da temperatura (termostático).

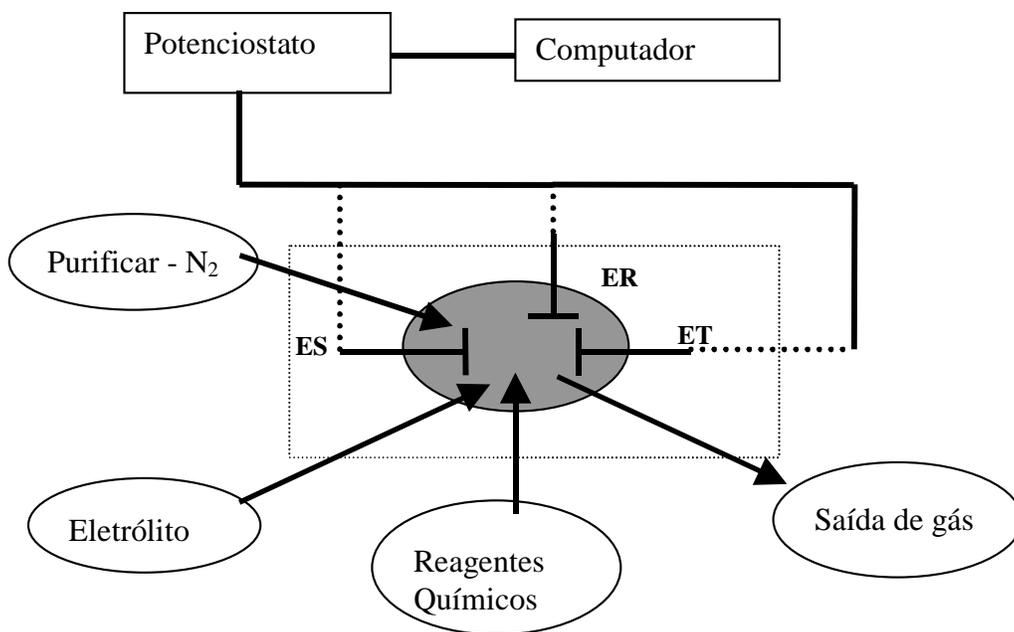


Figura 2.2: Diagrama esquemático da célula de três eletrodos acoplada a um potenciostato.

2.1.5 Oxigênio

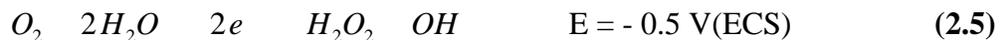
O gás oxigênio é uma espécie eletroativa, que dissolvido na solução eletrolítica, pode sofrer um processo de redução, causando uma interferência no processo eletroquímico a ser estudado. A redução do oxigênio pode gerar um sinal resposta, que mascara o sinal do analítico, ou os produtos desta reação pode interferir diretamente na reação eletroquímica [76].

Em soluções aquosas a redução do oxigênio ocorre em dois estágios de potencial dependendo do pH do meio:

Em condições ácidas:



Em pH básico ou neutro:



Portanto é importante a remoção do oxigênio da solução, através da adição de um gás inerte e não redutível, como o nitrogênio, no interior da célula. Em soluções alcalinas o oxigênio pode ser eliminado pela adição de pequena quantidade de sulfeto de potássio, que o reduz quantitativamente.

2.1.6 Janela de Voltagem

A janela de voltagem é uma faixa de potencial onde ocorre as reações a serem analisadas. Esta janela depende dos eletrodos, do solvente e do eletrólito suporte. Uma reação não desejada deve ocorrer num potencial além do limite desta janela [76-77].

As soluções aquosas são as mais usadas em processos eletroquímicos. A água pode sofrer reações de oxirredução gerando o hidrogênio ou gerando oxigênio dependendo do valor do potencial aplicado. Assim, estas duas reações estabelecem uma janela de potencial, tendo um limite catódico onde ocorre redução dos íons hidrônios a hidrogênio:



e um limite anódico onde ocorre a oxidação da água, gerando oxigênio:



Portanto, as soluções aquosas, considerando somente o solvente, apresentam uma janela de potencial de $-0,45$ a $+0,65$ V (ECS).

2.1.7 Mecanismos e Interfaces

Considerando uma reação de oxirredução genérica como sendo $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, que causa a conversão de uma espécie oxidada (Ox) em uma espécie reduzida (Red) pode-se propor uma série de etapas (mecanismos) para que tal reação ocorra, como exemplificado na Figura 2.3 [74-78].

A corrente faradaica que flui a qualquer tempo, é uma medida direta da velocidade da reação eletroquímica que ocorre no eletrodo. Esta dependência está relacionada a dois processos: da velocidade com que as espécies eletroativas vão do corpo da solução até o eletrodo (transporte de massa) e da velocidade com que os elétrons são transferidos do eletrodo para as espécies da solução e vice-versa (transferência de carga) [75]. Esta velocidade pode ainda ser governada por outros processos como: a reação química que pode acontecer antes ou depois da transferência de carga ou pela adsorção, dessorção ou eletrodeposição [74-77].

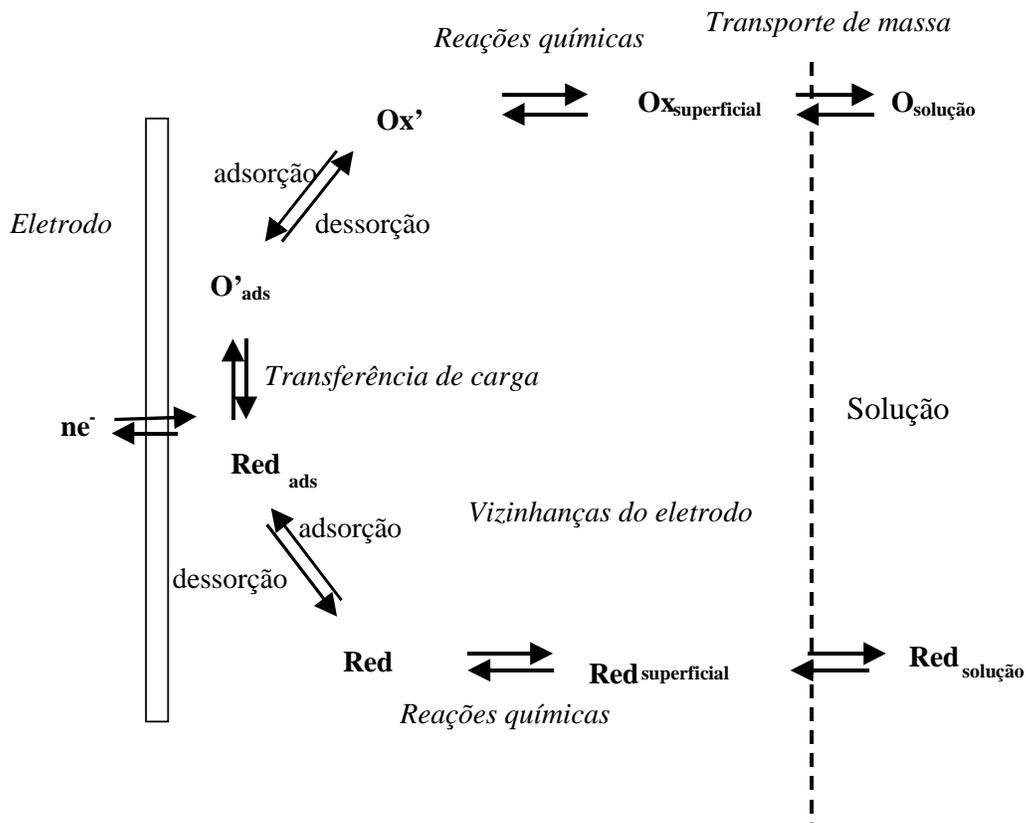
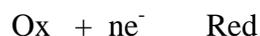


Figura 2.3: Série de etapas dos prováveis mecanismos das reações eletroquímicas.

Abaixo são citados alguns exemplos dos principais mecanismos que serão descritos pela notação EC, considerando o E como processo eletroquímico (transferência de carga) e o C como processo químico (reação química); Ox espécie química oxidada, Red espécie química reduzida e P espécie química eletroativa ou não.

1 – Mecanismos Er: onde ocorre somente uma reação eletroquímica, sendo o processo reversível (r):



2- Mecanismo EC: ocorre uma transferência de carga seguida de uma reação química, que produz uma espécie não eletroativa:



3- Mecanismo CE: ocorre primeiro uma reação química produzindo uma espécie eletroativa para em seguida acontecer a transferência de carga:



4- Mecanismo ECE: ocorre uma transferência de carga, seguida de uma reação química que produz uma espécie eletroativa que gera uma segunda transferência de carga:



5- Mecanismos ECEC: ocorre uma transferência de carga, seguida de uma reação química que produz uma espécie eletroativa podendo então ocorrer uma segunda transferência de carga, seguida de uma reação química que produz uma espécie não eletroativa:



Pode surgir vários mecanismos, envolvendo uma série de etapas, das quais a reação global é dependente, porém somente uma das etapas é limitante na velocidade da reação.

O perfil de concentração de cada uma das espécies envolvidas pode ser traçado em relação a distância do eletrodos [78]. Na Figura 2.4, o gráfico A representa o mecanismo Er, mencionado anteriormente, indicando que nas proximidades do eletrodo, devido a reação de redução, as espécies oxidadas estão em menores quantidades, pois se transformaram nas espécies reduzidas, que conseqüentemente existe em maior quantidade. O gráfico B já representa um mecanismo EC, onde além da reação eletroquímica do gráfico anterior, existe o surgimento da espécie P, que é a reação química das espécies reduzidas em uma substância não-eletoativa. Em ambos os casos considera-se inicialmente somente a presença da espécies Ox na solução.

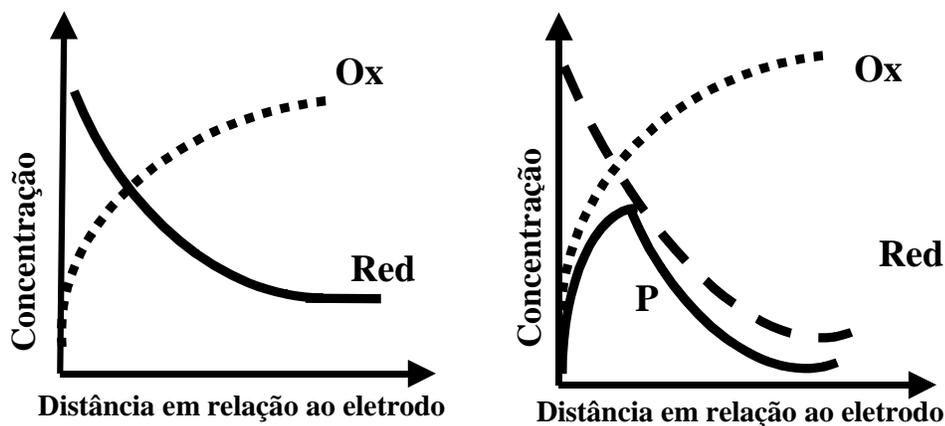


Figura 2.4: Perfil de concentração das espécies envolvidas, em rel

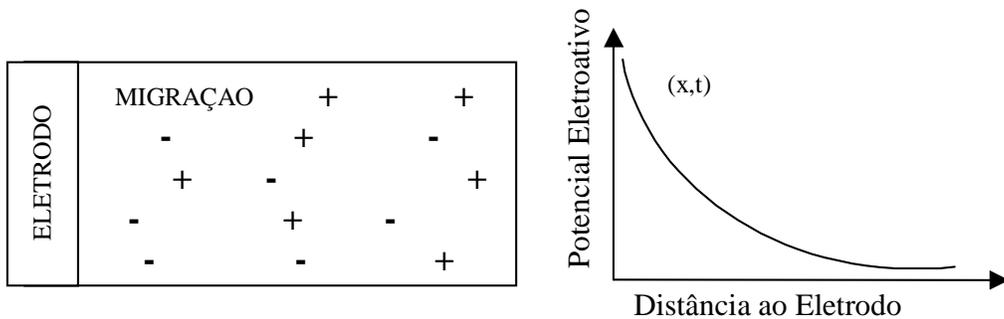


Figura 2.5: Representação do transporte de massa por migrações e perfil da variação do potencial em relação à distância ao eletrodo [79].

2- Difusão: consiste no movimento de espécies eletroativas em solução sob a influência de um gradiente de concentração ou gradiente de potencial químico. Quando a reação ocorre, as concentrações ao redor do eletrodo diminui, produzindo um gradiente de concentração que é o responsável pelo movimento de espécies da região de maior para a de menor concentração (Figura 2.6).

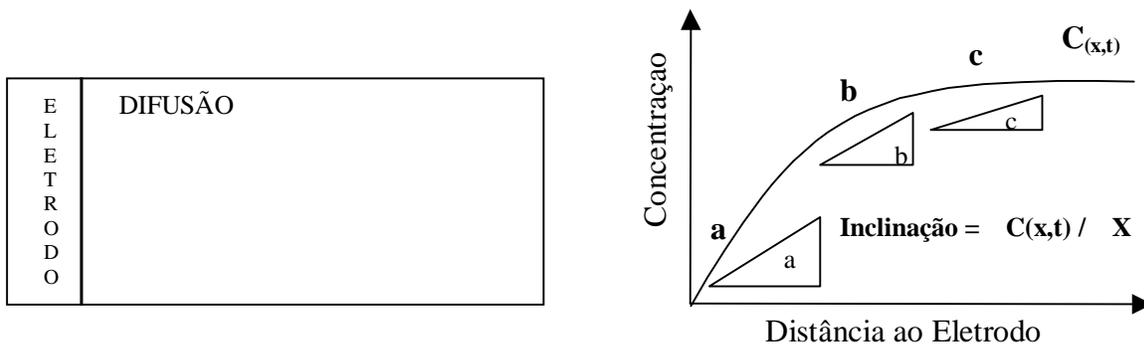


Figura 2.6: Representação do transporte de massa por difusão e perfil de concentração das espécies envolvidas, em relação à distância ao eletrodo [79].

2- Convecção: consiste no movimento de parcelas do eletrólito devido à transporte hidrodinâmico, agitação mecânica, agitação térmica. Este processo pode ser natural ou por convecção forçada (Figura 2.7).

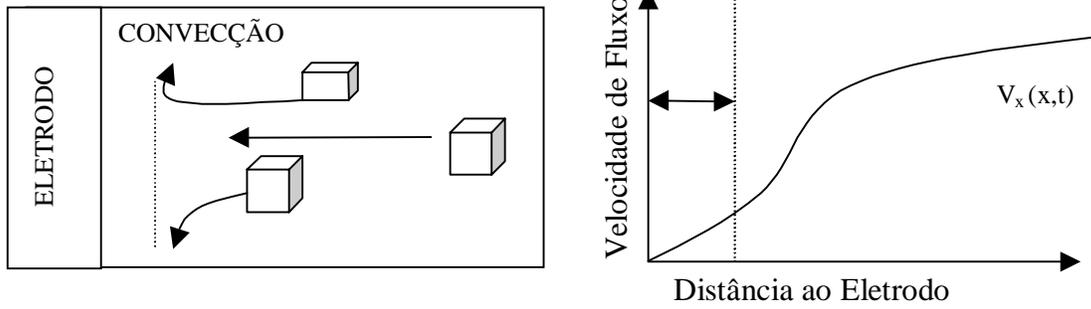


Figura 2.7: Representação do transporte de massa por convecção e perfil da velocidade de fluxo em relação da distância ao eletrodo [79].

O transporte de massa ou fluxo para um eletrodo é governado em termos matemáticos pela equação de Nernst-Planck, em três dimensões [74]:

$$J_j = \underbrace{-D_j \nabla C_j}_{\text{Difusão}} - \underbrace{(z_j F / RT) D_j C_j \nabla \phi}_{\text{Migração}} + \underbrace{C_j V_j}_{\text{Convecção}} \quad (2.10)$$

Em uma dimensão:

$$J_{(x,t)} = -D \left(\frac{C_{(x,t)}}{x} \right) - (zF/RT) D C_{(x,t)} \left(\frac{\phi_{(x,t)}}{x} \right) + C_{(x,t)} V_x \quad (2.11)$$

onde $J_{(x,t)}$ é o fluxo das espécies, i é a relação entre a corrente e a área do eletrodo ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$), D é coeficiente de difusão da espécie ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); $C_{(x,t)}$ é o valor da concentração da espécie; $\phi_{(x,t)}$ corresponde ao potencial eletrostático; z à carga da espécie; x é a distância da espécie ao eletrodo; t é o tempo e V_x consiste na velocidade hidrodinâmica (cm s^{-1}).

Nesta equação, pode-se notar, pela diferencial parcial, que o fluxo do material em direção ao eletrodo é proporcional tanto a inclinação da curva de concentração, quanto aos perfis de ϕ ou de V_x , mostrados nos gráficos da direita das Figuras 2.5, 2.6, 2.7. Note que este fluxo pode evoluir a diferentes tempos e diferentes posições. Por exemplo, no tempo representado pelo perfil de concentração, conforme Figura 2.6, lado direito da representação da difusão, o fluxo de difusão na posição **a** é maior do que na posição **b**, que é maior do que

o **c**, isto devido a inclinação do perfil de concentração ser maior na posição **a**. Esta inclinação dá uma boa indicação do fluxo de difusão na superfície do eletrodo [79].

O transporte por convecção é facilmente eliminado deixando a solução sem agitação e evitando gradientes de temperatura. Assim o fluxo de velocidade sempre cai a zero na superfície do eletrodo. O transporte por migração pode ser eliminado pela adição de um eletrólito suporte na proporção de cem vezes a concentração do material eletroativo. Com isto atingi-se a homogeneização do campo elétrico em toda a solução. Se a solução é neutralizada a única forma dos íons aproximarem dos eletrodos é por difusão, já que sempre haverá, em qualquer sistema eletroquímico, gradientes de concentração.

Assim a velocidade de difusão é proporcional ao gradiente de concentração que é a diferença de concentração entre dois pontos dividida pela distância entre eles. Isto é matematicamente escrito pela 1ª Lei de Fick [74]:

$$J_{(x,t)} = -D \frac{dC_{(x,t)}}{dx} \quad (2.12)$$

onde **C** é a concentração das espécies difundidas e **D** o coeficiente de difusão.

A corrente é também controlada pelo transporte de massa ou por um processo de estado estável, podendo ser determinada pelo fluxo associado a inclinação da curva do perfil de concentração, que matematicamente é:

$$i(t) = nFA \frac{dC_{(x,t)}}{dx} \quad (2.13)$$

onde **n** é o número de elétrons (faradays/mols), **A** é a área do eletrodo e **F** é a constante de Faraday.

2.1.7.2 Processo de Transferência de Carga

Uma vez que a espécie eletroativa tenha atingido o eletrodo resta saber se a reação ocorrerá ou não. Isto dependerá do potencial aplicado e da cinética de transferência de elétrons. Há uma relação existente entre o potencial aplicado (E) ao eletrodo e a energia livre (G) dos elétrons na interface dada pela equação:

$$G = nFE \quad (2.14)$$

Uma fonte externa empurra os elétrons para dentro ou para fora do eletrodo, até ser contrabalançada por repulsões provocada pelo excesso de cargas na interface. Deste modo, um excesso de cargas negativas, gerado por um potencial negativo, eleva a energia dos elétrons no eletrodo (energia livre torna-se positiva), com um valor maior do que a energia dos elétrons nas espécies em solução. Isto permite que estas espécies sejam reduzidas, os elétrons fluirão do eletrodo para a solução, no instante que as espécies em solução tocarem o eletrodo. Do mesmo modo, um excesso de cargas positivas (ou deficiência de elétrons), gerada por um potencial positivo diminui a energia potencial dos elétrons no eletrodo. (energia livre torna-se negativa). Sendo a energia dos elétrons do eletrodo de menor valor do que das espécies em solução, a oxidação destas espécies é favorecida ao entrarem em

A Figura 2.8 ilustra o potencial como expressão da energia do elétron. E° representa o potencial padrão termodinâmico, que é o valor de potencial onde o par redox está em um equilíbrio dinâmico. Em potenciais mais negativos do que E° , ocorre a redução das espécies em solução. Entretanto, em potenciais mais positivos ocorre a oxidação das espécies em solução. Os limites mostrados correspondem a valores para os quais o solvente, eletrólito de suporte ou os eletrodos serão oxidados ou reduzidos, correspondem aos limites da janela de potencial.

2.2 Conceitos Teóricos da Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é um método versátil para o estudo inicial do comportamento de espécies eletroativas, tendo elevada aplicabilidade na química orgânica, inorgânica e bioquímica. É uma técnica relativamente simples e de fácil interpretação dos resultados. Permite a realização de vários experimentos com uma rápida obtenção de dados [74-76].

É uma técnica de extensão da voltametria de varredura linear. Consiste em aplicar um potencial a um eletrodo, que é variado de modo a gerar uma onda triangular. Este é aplicado primeiro em uma direção até um certo valor de potencial, onde o sentido de aplicação é invertido. Enquanto o potencial é varrido, mede-se a corrente proveniente do eletrodo, resultando no Voltamograma (gráfico do potencial em função do tempo).

A eficiência dos resultados da voltametria cíclica está relacionada à capacidade de observação rápida o comportamento redox de espécies químicas, durante a variação de potencial. Dentro da imensa gama de aplicações podemos ressaltar o estudo de: reações de transferência de cargas em sistemas biológicos; de radicais livres gerados eletroquimicamente; dos efeitos de ligantes nos potenciais redox do metal central; dos fenômenos das interfaces solução/eletrodos (superfícies eletródicas); dos fenômenos de adsorção e corrosão; das reações bioquímicas “in vivo” e dos mecanismos de reações do par redox [74,75].

O comportamento eletroquímico de um sistema pode ser obtido através de uma série de passos para diferentes potenciais com registro de curvas corrente-tempo produzindo uma superfície i vs t vs E , mostrada na Figura 2.9(a).

Entretanto, o acúmulo e análise dos dados da superfície anterior i vs t vs E são demorados e cansativos, tendo em vista o número de experiências necessárias para construir uma curva bem resolvida em termos de i e E . Também não é fácil identificar a presença de diferentes espécies, observando simplesmente as ondas, no registro único da curva i x t . Porém, informações podem ser obtidas em um simples experimento variando o potencial com tempo e registrando-se diretamente o potencial em função da corrente. Isto está representado pelo plano qualitativo que cruza a figura tridimensional (Figura 2.9(b)). Assim, uma opção é variar o potencial linearmente com o tempo, sendo o sinal aplicado uma rampa de voltagem.

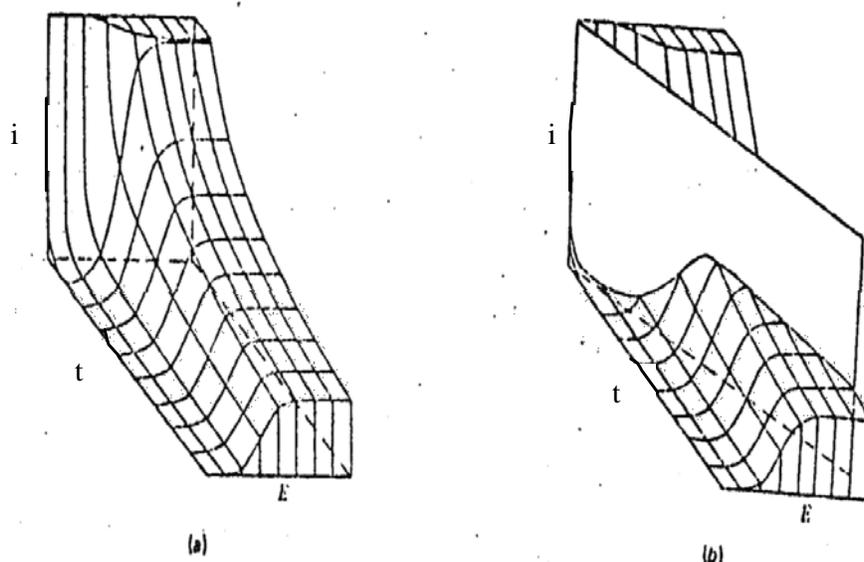


Figura 2.9: Em (a) representação de uma porção da superfície i vs t vs E para reação nernstiana. O eixo do potencial está em unidades de $60/n$ mV. Em (b) representa uma varredura linear de potencial através desta superfície [74].

Na voltametria cíclica, por exemplo, é aplicado ao eletrodo de trabalho um potencial linear na forma de onda triangular, que é o sinal de excitação, como mostrado na Figura 2.10(a). Dois valores de potenciais pré-fixados, E_i (potencial inicial) e E_s (potencial do primeiro vértice) correspondem aos potenciais de inversão, pois quando são atingidos, inverte-se o sentido da varredura. A corrente resultante no eletrodo de trabalho é medida durante a variação do potencial, podendo ser considerada como um sinal resposta ao sinal de excitação, mostrado na Figura 2.10(b). O sinal de excitação triangular varre o potencial do

eletrodo entre E_i e E_s , podendo ter ciclo único ou fazer sucessivas varreduras, originando os ciclos múltiplos. Monitorando continuamente a variação da corrente que atravessa a célula em função do potencial aplicado, podemos obter a manifestação (representação) da corrente em função do potencial, mostrado Figura 2.10(c), que é denominada de voltamograma.

A instrumentação mínima para realizar tal experimento consiste em uma célula de três eletrodos, um potenciostato, um gerador de ondas triangulares de potencial, um conversor de corrente para potencial, um registrador ou interface com o computador. O gerador de rampas produz o sinal desejado (E vs t), geralmente na forma de um triângulo isósceles. O potenciostato aplica este sinal no eletrodo e no eixo X do registrador ou osciloscópio, quando a corrente for obtida, é imediatamente convertida em diferença de potencial e aplicada ao eixo Y do mesmo registrador ou osciloscópio, gerando assim o voltamograma. No caso de uma interface com o computador todos os dados são automaticamente convertidos.

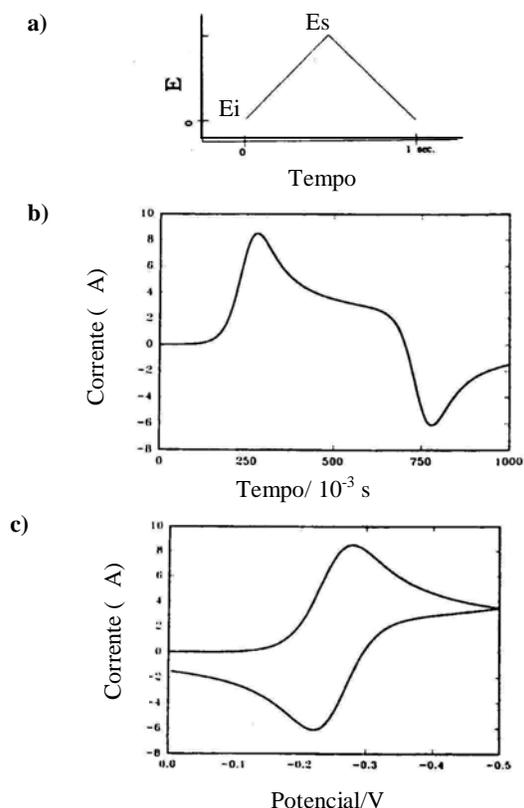


Figura 2.10: (a) Onda triangular que corresponde ao sinal de excitação (b) Gráfico i x t que corresponde ao sinal resposta e em (c) o voltamograma cíclico que corresponde a manifestação do sinal [78].

O potencial inicial (E_i) deve ser escolhido de modo a não promover nenhuma reação eletroquímica no sistema, e caso haja fluxo de corrente, esta será devida somente à formação da dupla camada elétrica. Este potencial é então variado a uma certa velocidade (entre $0,04 \text{ V s}^{-1}$ e 1000 V s^{-1}) na direção anódica ou catódica, favorecendo a transferência de carga. A corrente devida a oxidação (ou redução) de uma espécie eletroativa é medida. Após ultrapassarmos o potencial onde uma ou mais reações ocorrem, a direção da varredura é invertida (em E_s) e a redução ou oxidação dos produtos ou intermediários formados na varredura direta é registrada. Esta capacidade de detecção de produtos e intermediários, faz com que a voltametria cíclica seja amplamente empregada na elucidação de mecanismos de reações eletroquímicas [78].

A Figura 2.11, representa um típico voltamograma, mostrando os principais parâmetros a serem observados: o potencial inicial (A); o potencial de inversão (C); a velocidade de varredura (mV s^{-1}); a direção da varredura; a magnitude das correntes do pico anódico (i_{pa}) e do pico catódico (i_{pc}); os potenciais do pico catódico (E_{pc}), do potencial do pico anódico (E_{pa}) e o potencial de meio pico ($E_{1/2}$). Note que a corrente redução de é tomada como positiva (convenção), a varredura catódica vai da esquerda para a direita. Para qualquer voltamograma cíclico a direção da varredura inicial deve ser indicada. Ao alcançar o potencial, onde a reação eletroquímica é favorável, a corrente sobe, gerando os picos do voltamograma. A criação de um gradiente e o consumo de espécies eletroativas, faz com que a corrente diminua [78].

O potencial aplicado é função do tempo:

$$E = E_i + vt \quad (2.15)$$

para a varredura direta:

$$E = E_i + vt \quad (2.16)$$

e para a varredura inversa

$$E = E_s - vt \quad (2.17)$$

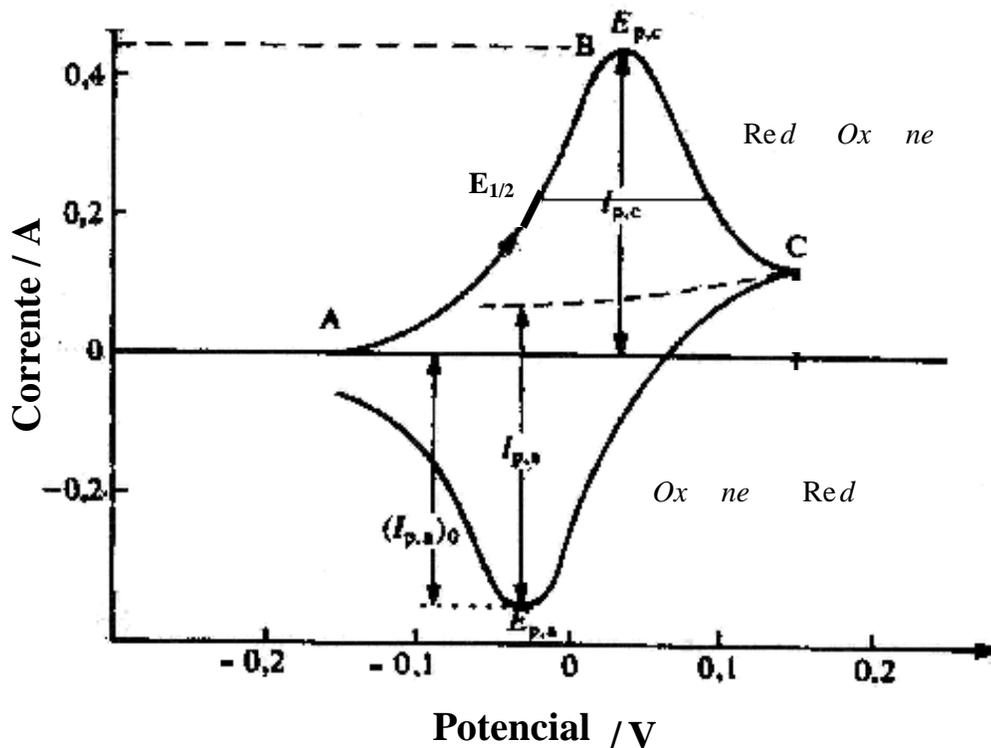


Figura 2.11: Típico voltamograma identificando os principais parâmetros [78].

Nos próximos itens serão descritos os principais mecanismos de transferência de carga e reação química tratados pela voltametria cíclica.

2.2.1 Mecanismo Er

O mecanismo mais simples é a transferência de carga de um elétron entre a solução eletrolítica e o eletrodo de trabalho. Considerando um experimento típico, em que ocorre esse mecanismo, onde a equação redox é representada por: $Ox + e^- \rightleftharpoons Red$. O potencial padrão do par redox é igual a $E^\circ = -0,25$ V, $E_i = 0,0$ V, $E_s = -0,5$ V e a velocidade de varredura é de $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. A Figura 2.12 corresponde ao voltamograma deste experimento e a Figura 2.13 representa o perfil da concentração das espécies eletroativas oxidadas ou

reduzidas em relação à distância do eletrodo em cada uma das situações demarcadas no voltamograma como A, B, C, D, E [78].

No potencial inicial, a corrente se inicia próxima a origem, fluindo uma corrente residual. O potencial é varrido no sentido negativo (de redução), promovendo a conversão da forma oxidada na forma reduzida, em proporções que estão de acordo com a equação de Nernst. Quando o potencial se aproxima de E° , a redução começa a ocorrer e flui uma corrente farádica (ponto A) da Figura 2.12. Quando o potencial atinge o ponto B, pico catódico, a corrente atinge um valor máximo, reduzindo todas as espécies eletroativas ao redor do eletrodo, fazendo com que a concentração das espécie oxidadas diminua, a difusão começa a limitar o processo. Como consequência há uma queda da corrente, do ponto B ao C do voltamograma, já que não há espécies eletroativas suficientes para manter a reação redox, cada nova espécie que chega é rapidamente reduzida. O mecanismo Er é caracterizado pela rápida velocidade de transferência de carga, consequentemente ele é totalmente controlado pelo processo de transporte de massa.

Os gráficos de perfil de concentração dos pontos A, B e C (Figura 2.13) mostram o aumento das espécies reduzidas e em contrapartida a diminuição das espécies oxidadas nas proximidades do eletrodo. O ponto C do voltamograma corresponde ao potencial de inversão. A varredura agora prossegue para o sentido positivo, favorecendo as reações de oxidação, ocorrendo os mesmos processos descritos anteriormente, onde a corrente agora dita anódica cresce até um limite no ponto E, que representa o pico anódico. Então a corrente começa a aumentar até ponto F. Nos perfis de concentração dos pontos D, E e F, observa-se o processo inverso as espécies reduzidas voltam a se oxidar, tendo uma maior concentração nas proximidades do eletrodo [78].

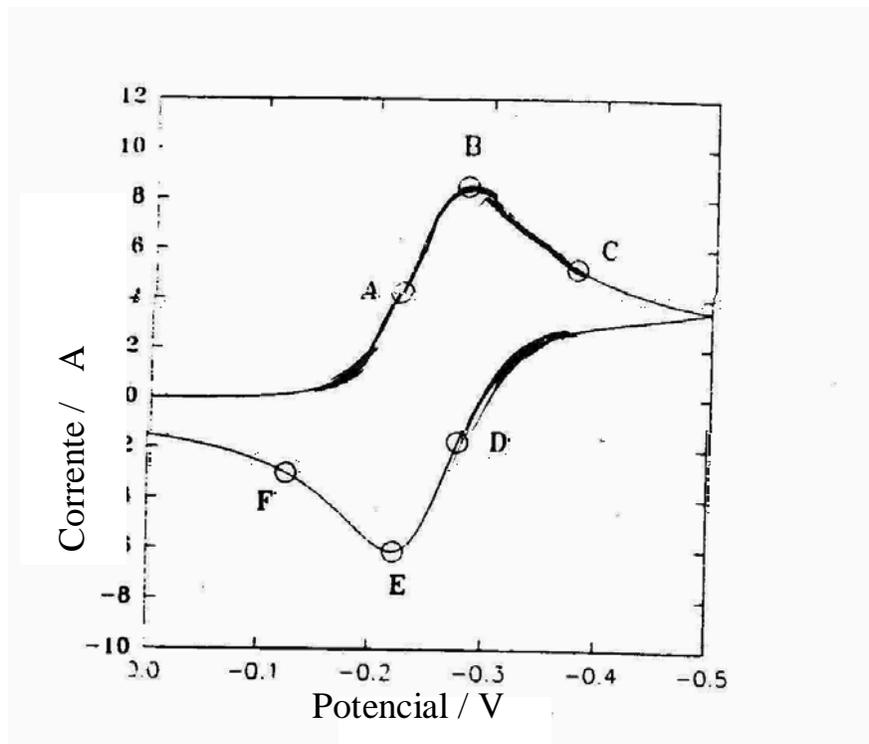


Figura 2.12: Voltamograma característico de um mecanismo Er [78].

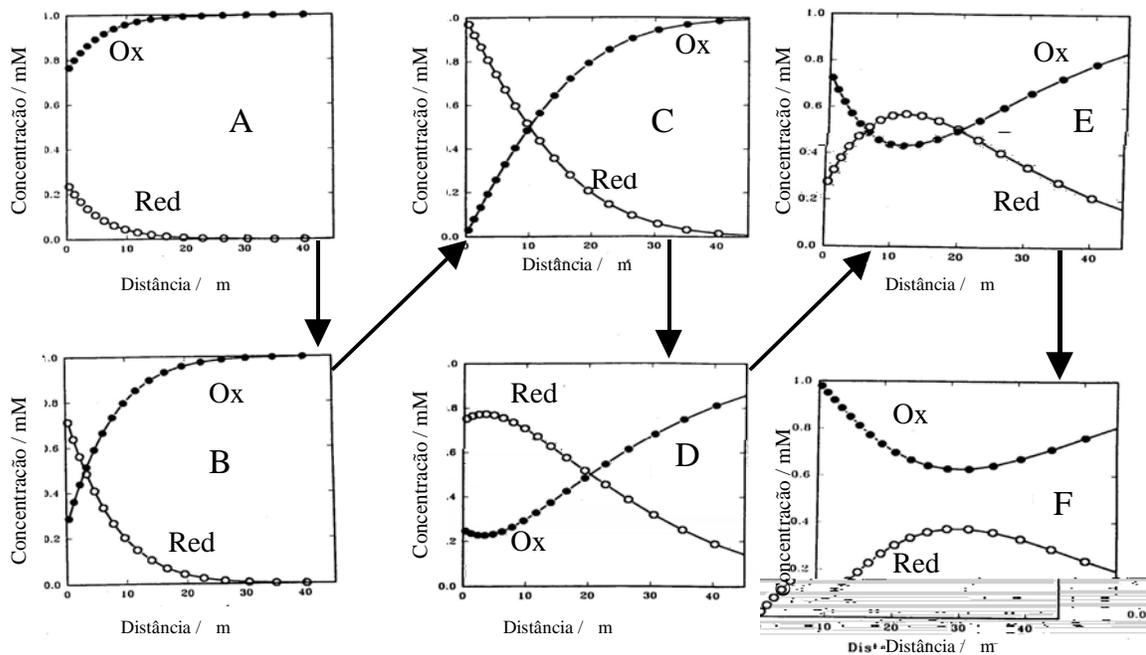


Figura 2.13: Perfil de concentração das espécies eletroativas em função da distância do eletrodo [78].

A transferência eletrônica é rápida e suficiente para manter as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas em equilíbrio na superfície do eletrodo. Devido ao eletrodo estar em equilíbrio com a solução, é possível o emprego da equação de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (2.18)$$

onde E é o potencial da reação em equilíbrio, E^0 é o potencial padrão termodinâmico do par redox, n o número de elétrons envolvidos na reação, R é a constante dos gases, F a constante de Faraday, T a temperatura, C_{ox} e C_{red} são concentrações das espécies oxidadas e reduzidas respectivamente. Inserindo a equação 2.16 em 2.18, temos:

$$E_i - vt = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (2.19)$$

O valor da corrente de pico (i_p) para um mecanismo Er, pode ser determinado pela expressão:

$$i_p = 0,4463 n F A \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_{ox} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.20)$$

onde A é a área do eletrodo, D o coeficiente de difusão e v a velocidade de varredura. Lembrando que fluxo de corrente de pico $J_p = i_p/A$, temos a equação de Randles-Sevcik, que descreve a corrente de pico para um sistema reversível, a 25 ° C [74,78]:

$$J_p = 2,65 \cdot 10^5 n^{3/2} C_{ox} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.21)$$

O potencial do par redox, é possível de ser determinado pelo voltamograma no caso de um mecanismo reversível por:

$$E_{par\ redox}^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.22)$$

onde E_{pa} é o potencial do pico anódico e E_{pc} o potencial do pico catódico.

Alguns critérios podem ser utilizados para confirmar esta simples transferência de elétrons num mecanismo reversível, a 25°C, como [74,78]:

- 1- A diferença entre o potencial do pico catódico E_{pc} e do pico anódico E_{pa} é em torno de 57 a 60 mV (dependendo da permuta de potencial). No atual experimento o valor é 58 mV. Este valor é raramente observado devido o efeito da resistência da solução/eletrodo. Para transferência de multielétrons o pico de separação é $57\text{ mV} / n$ a $58\text{ mV} / n$, onde n é o número de elétrons.
- 2- A diferença entre o pico inicial de varredura e o meio pico potencial da varredura direta é $56\text{ mV}/n$.
- 3- A razão entre a corrente do pico anódico e a corrente do pico catódico é igual a unidade. ($i_{pa}/i_{pc} = 1$).
- 4- A corrente de pico é proporcional a velocidade de varredura. Este critério é importante para distinguir processos controlados por difusão de processos de adsorção de espécies eletroativas no eletrodo. Um gráfico do $\log i_p \times \log v$ é linear, se a inclinação da reta for de 0,5 o pico corresponde a difusão, mas se for de 1,0 é a adsorção. Valores intermediários sugerem uma mistura dos dois processos difusão-adsorção.

2.2.2 Mecanismos não-reversíveis

Os mecanismos não-reversíveis correspondem aos processos onde a velocidade de reação é limitada tanto pelo transporte de massa, quanto pela transferência de elétrons, neste caso o mecanismo é denominado quase reversível (E_q), mas se for limitado apenas pela transferência de carga podemos dizer que o mecanismo é irreversível (E_{ir}). Num processo irreversível, os picos catódicos e anódicos são mais largos e encontram-se mais deslocados um em relação ao outro, ocorre ainda uma diminuição da corrente de pico.

Este deslocamento está relacionado com a necessidade de se aplicar um potencial maior do que o solicitado pela termodinâmica da reação, deslocando o pico anódico para potenciais maiores, e o pico catódico para potenciais menores, como mostrado na Figura 2.14.

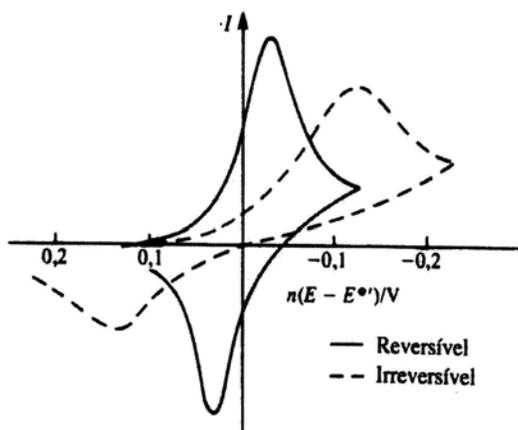


Figura.2.14: Voltamogramas característicos de mecanismos quase reversíveis e irreversíveis [75].

Num processo irreversível cada transferência de elétrons ocorre em uma única direção, não se estabelece um equilíbrio eletroquímico, sendo necessário considerar a cinética do par redox.

Qualitativamente, o ponto de separação do processo quase reversível e irreversível é alcançado, quando não há sobreposição entre o pico anódico e catódico. Tomando como exemplo uma reação de oxirredução $Ox + e^- \rightleftharpoons Red$, se o processo está em equilíbrio pode-se associar a esta reação duas constantes de velocidade um K_d (constante da reação direta) e um K_i (constante da reação inversa). Se $K_d \approx K_i$ a reação eletroquímica é quase reversível, mas se $K_d \gg K_i$ ou $K_d \ll K_i$ a reação eletroquímica é irreversível.

Dois critérios básicos podem ser utilizados para designar um processo como irreversível, analisando voltamogramas a 25° C. São eles [74,78]:

- 1- A diferença entre o potencial do pico catódico E_{pc} e do pico anódico E_{pa} é maior do que 57 a 60 mV.

2- A diferença entre o pico inicial de varredura e o meio pico potencial da varredura direta é aproximadamente $48 \text{ mV}/\alpha n$, onde α é o coeficiente de transferência de carga elétrica

A densidade da corrente de pico J_p para um processo irreversível é expressa pela equação:

$$J_p = 3,0 \cdot 10^5 n \alpha C_{red} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.23)$$

2.2.3 Mecanismo EC:

A oxidação ou redução de espécies eletroativas podem estar acoplada a uma reação química de uma espécie não-eletroativa. Este mecanismo é reconhecido por uma diminuição ou ausência do pico reverso. A reação química que se procede após a transferência de elétrons remove a forma reduzida da solução. Este efeito desloca o pico catódico para valores mais positivos e aumenta um pouco a corrente [78].

A velocidade de varredura influenciará na forma do voltamograma. Em altas velocidades de varredura o voltamograma apresentará característica de um mecanismo reversível (Figura 2.15(a)), pois a reação química não tem tempo suficiente para ocorrer devido a rápida mudança no potencial de varredura. A velocidades intermediárias, o pico de oxidação é observado com intensidade menor que na ausência da reação química, pois somente uma parte dessas espécies teve tempo suficiente para se reduzirem (Figura 2.15(b)). Somente a baixas velocidades verifica-se o efeito da reação química do mecanismo EC, devido à total ausência do pico reverso (Figura 2.15(c)), o que indica que todas as espécies reduzidas foram convertidas em uma espécie P, não eletroativa. A espécie P não será oxidada durante a varredura de retorno. Podemos concluir que a reação química para formação da espécie P, depende do valor de da sua constante de velocidade K e da velocidade de varredura.

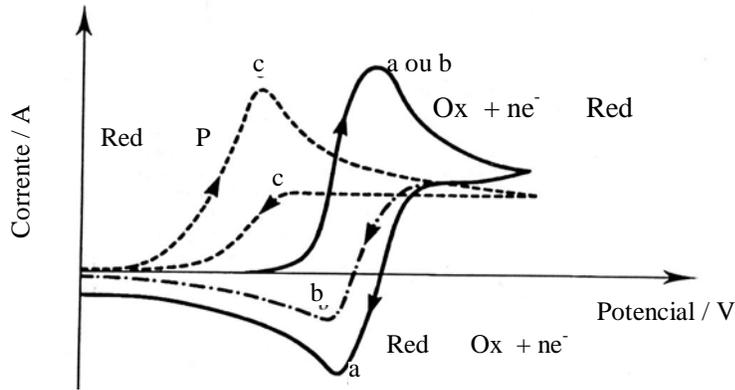


Figura 2.15: Voltamogramas em relação a velocidade de varredura em **a** altas velocidades de varredura; em **b** velocidades intermediárias e em **c** baixas velocidades de varredura [75].

2.2.4 Mecanismo ECE

Esse tipo de mecanismo é comum em sistemas orgânicos onde ocorre duas transferências eletrônicas e uma reação química. Uma proposta para tal mecanismo está representado na Figura 2.16 [79].

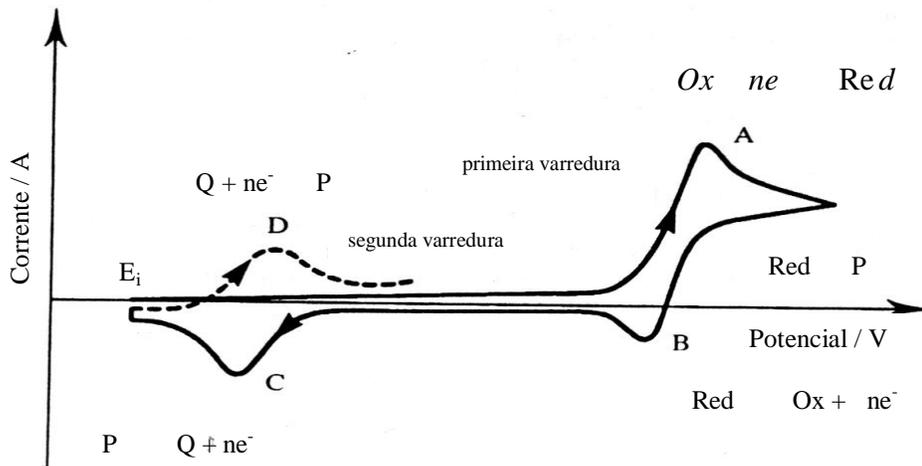


Figura 2.16: Voltamograma típico de um mecanismo do tipo ECE.

A varredura do potencial inicia-se em E_i . Na primeira varredura aparece somente o pico catódico A, com a inversão aparece um pico anódico B, menor que o pico A o que indica ser um processo não reversível, então uma reação química está ocorrendo, as espécies reduzidas estão se transformando em uma espécie P, que é eletroativa, pois aparece o pico anódico C, onde P se oxida em Q. Assim, na segunda varredura aparece um pico catódico D, que corresponde a reação inversa àquela ocorrida no pico C. Se A e B fossem totalmente reversíveis, C e D não apareceriam, portanto C e D constituem um outro sistema de transferência de carga.

2.2.5 Corrente Capacitiva

Uma distorção do voltamograma cíclico pode aparecer quanto a interface eletrodo/solução se comporta como um circuito elétrico de um capacitor em série com a resistência da solução. Este processo ocorre quando não há na solução uma espécie eletroativa, tendo somente o eletrólito, solvente e eletrodos. É um caso característico dos eletrodos dimensionalmente estáveis, como mostrado na Figura 2.17 [78]:

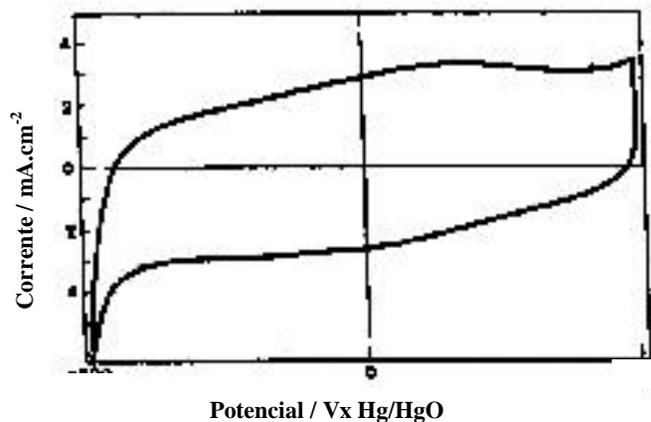


Figura 2.17: Voltamograma característico de corrente capacitiva, representa um ADE num suporte metálico de Ti como 80% de IrO_2 e 20% de Ta_2O_5 , tendo como eletrólito uma solução de H_2SO_4 a 20°C numa velocidade de varredura de 50 mV/s [73].

Este voltamograma indica um comportamento capacitivo. Pode ocorrer distorções no voltamograma advindos de resistência em série ao circuito.

2.2.6 Mecanismos envolvendo adsorção

Uma espécie eletroativa pode ter frequentemente uma interação significativa com a superfície do eletrodo.[75,79]. Assim existe a possibilidade de uma espécie estar adsorvida quando ocorre a transferência de elétrons. Na Figura 2.18 são representados as diferentes etapas para a formação de núcleos sobre um substrato metálico, que são detalhadas pela Figura 2.19, mostrando a formação do núcleo no substrato.

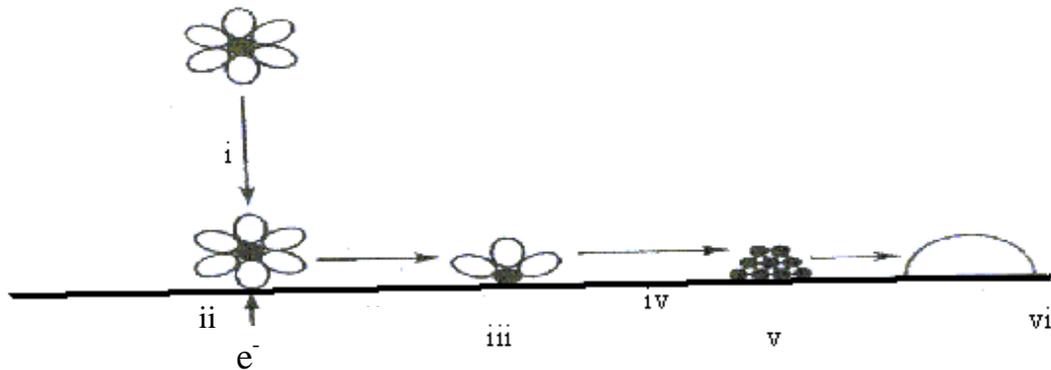


Figura 2.18: Etapas de formação de um núcleo de metal estável sobre um substrato. Em **i**) ocorre o transporte da espécie solvatadas da solução até a superfície do eletrodo; em **ii**) ocorre a transferência de carga; em **iii**) ocorre a perda total ou parcial da solvatação para formar um adátomo; em **iv**) acontece a difusão superficial do adátomo; em **v**) ocorre o agrupamento dos adátomos, formando um núcleo de tamanho suficiente para ser estável e por fim em **vi**) ocorre o crescimento dos núcleos com a incorporação de adátomos em sítios favoráveis da estrutura atômica do metal [75].

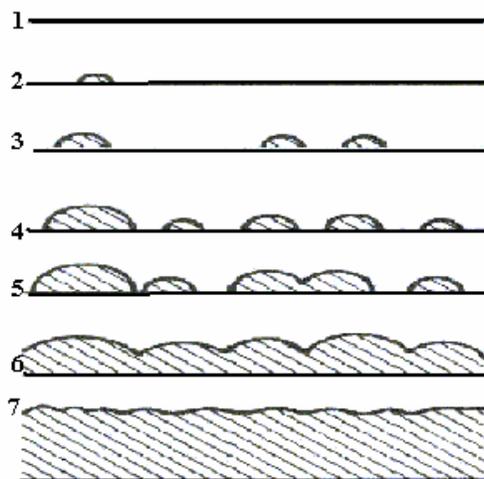


Figura 2.19: Representam as diferentes etapas da deposição de uma camada metálica sobre um eletrodo: 1 – Superfície plana e limpa; 2 – Formação do primeiro núcleo estável; 3 – Crescimento dos primeiros núcleos e formação de outros; 4 – Avanço da nucleação e crescimentos; 5 – Início da sobreposição; 6 – Sobreposição completa; 7 – Camada completa, mais larga [75].

Os voltamogramas que apresentam características típicas de processos envolvendo a adsorção de espécies, são caracterizados pela simetria dos picos catódicos e anódicos. A posição relativa dos dois picos dependem da energia gasta na adsorção para oxidação ou redução de espécies, este voltamograma é muito semelhante aos voltamogramas de mecanismos reversíveis, controlados somente pela difusão das espécies. Para distinguir os voltamogramas um gráfico $\log i_p \times$ velocidade de varredura dá uma inclinação 0,5 para a difusão e 1,0 para adsorção. Nestes voltamogramas podemos verificar que a diferença entre o pico catódico e o pico anódico é zero, pois o processo de difusão não interferem nas substâncias que estão na superfície do eletrodo. A razão entre a corrente anódica e catódica é igual a unidade (Figura 2.20) [78].

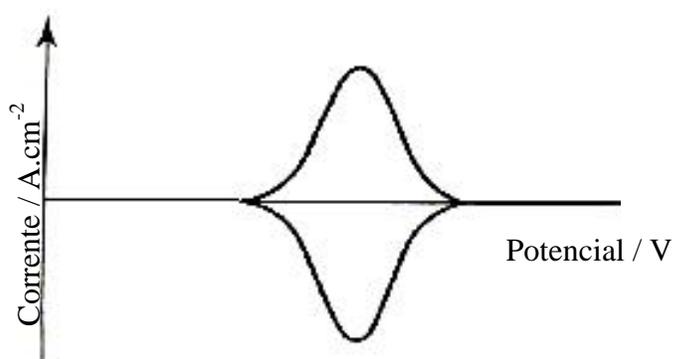


Figura 2.20: Voltamograma característico do processo de adsorção sobre os eletrodos [78].

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

3.1 Preparação dos Eletrodos

Os eletrodos de trabalho foram produzidos utilizando-se a técnica de pincelamento de uma solução precursora e posterior decomposição térmica da mesma, em atmosfera de oxigênio. A partir do uso de quatro solventes com diferentes características, todas as combinações de soluções precursoras foram testadas frente a dois tipos de substratos aço e titânio. Foram escolhidas as quatro soluções que deram origem aos filmes em que a aderência filme/substrato foi mais forte e em que as descamações ocorreram em menores proporções ou estavam ausentes. Os eletrodos obtidos receberam nomes específicos de acordo com o esquema: substrato metálico/óxido de manganês MnO_x + óxido de titânio (TiO_2) compondo o filme, seguido do tipo de solução precursora utilizada, isso é: (HCl) para solução preparada a partir do ácido clorídrico; (Eti) para solução com etilenoglicol.; (Alc) para solução com álcool etílico e (Poli) para solução polimérica. Os eletrodos passaram a ter as seguintes denominações:

- $Ti/MnO_x + TiO_2$ (HCl);
- $Ti/MnO_x + TiO_2$ (Eti);
- $Ti/MnO_x + TiO_2$ (Alc);
- Aço/ $MnO_x + TiO_2$ (Poli).

Para comparar os filmes obtidos da mistura de óxidos de Ti e Mn com um filme constituído apenas de Mn, foram preparados eletrodos utilizando o cloreto de manganês (oso) tetra hidratado em meio aquoso de HCl (1:1) que receberam a denominação de Ti/MnO_x (HCl) e Aço/ MnO_x .(Poli). Eletrodos contendo somente o substrato metálico (Ti e Aço) também foram caracterizados. Para verificar a reprodutibilidade da preparação dos eletrodos, os experimentos correntes foram repetidos para 5 diferentes eletrodos preparados pelo processo acima. Os detalhes deste procedimento estão descritos a seguir.

3.1.1 Suporte Metálico

Os suportes metálicos utilizados para a confecção dos ânodos consistiram de dois tipos de placas metálicas, sendo a de titânio proveniente do DEMAR –FAENQUIL e a de aço do tipo inox-304, ambas com dimensões de 1,0 cm de comprimento por 1,2 cm de largura e aproximadamente 0,2 cm de espessura, tendo uma área superficial geométrica de $1,2 \text{ cm}^2$. Um fio de aço inox nº 20 com a espessura de 0,7 mm e comprimento de aproximadamente 5 cm foi colocado neste suporte metálico por prensagem ou solda de ponta, conforme mostrado na Figura 3.1.

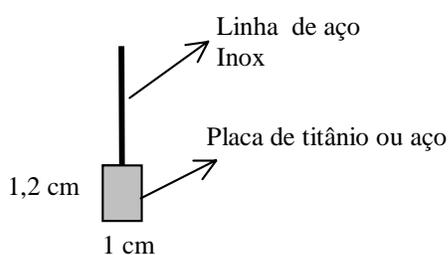


Figura 3.1: Esquema representativo do eletrodo, mostrando placa metálica de titânio ou aço inoxidável, acoplada a uma linha de aço inoxidável.

O eletrodo teve suas bordas pintadas com esmalte incolor e sua haste embutida em um tubo capilar antes das medidas eletroquímicas.

3.1.2 Tratamento dos Suportes

As placas de titânio e aço podem apresentar superficialmente uma camada de óxidos ou certas impurezas que dificultam a adesão do filme, isto é especialmente importante para o titânio. Assim os suportes metálicos passaram por um tratamento físico e químico. Primeiramente foi realizado um lixamento das placas em lixadeira elétrica utilizando uma série de lixas (números: 220, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200) e água como lubrificante [80].

Em cada componente desta série, o lixamento foi feito em uma única direção com somente movimentos de ida. Em cada troca de lixa, posição da placa metálica foi girada

num ângulo de 180°. Esta técnica de lixamento evita desgastes desnecessários da placa metálica e permite obter uma superfície relativamente uniforme para a deposição do filme.

Para facilitar a manipulação e evitar acidentes no lixamento, as placas metálicas (com os cabos de aço inoxidável) foram embutidas em uma resina comercial (preparada na proporção com 10 mL de resina cristal, 1,8 mL de estireno e 2 gotas de catalisador) usando um molde padrão de silicone. Após o lixamento as placas embutidas em resina foram imersas em acetona durante aproximadamente 12 horas para a dissolução da resina.

O tratamento químico para remoção de substâncias indesejáveis na superfície do substrato metálico, consistiu na imersão das placas numa solução de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 2 mol.dm^{-3} por aproximadamente 10 min. As placas foram lavadas com água destilada em abundância e inseridas numa solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido nítrico (HNO_3) na proporção de 1:1. O sistema foi aquecido durante aproximadamente 15 min evitando a ebulição, em seguida as placas foram lavadas em água destilada e deionizada [80].

Para evitar contatos com o oxigênio do ar e outras substâncias, as placas de titânio e aço inoxidável foram imersas numa solução de ácido oxálico a 15% em massa, até o momento da aplicação do método escolhido para deposição do filme.

Antes da deposição, os substratos metálicos foram secos e pesados em uma balança analítica digital, com precisão de quatro casas decimais.

3.1.3 Soluções Precursoras

As soluções precursoras depositadas nos substratos metálicos consistiram de uma mistura de um solvente e de óxidos de titânio e de manganês. Foram utilizados basicamente quatro diferentes soluções precursoras, cuja denominação e preparo estão apresentados a seguir:

- 1- $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (HCl) mistura de sais de tricloreto de titânio III a 15% (VETEC) e cloreto de manganês (oso) tetra hidratado (SYNTH), usando como solvente uma solução aquosa de ácido clorídrico.

- 2- $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (Eti) mistura de sais de tricloreto de titânio III a 15% (VETEC) e cloreto de manganês (oso) tetrahidratado (SYNTH), usando como o solvente o etilenoglicol,
- 3- $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (Alc) trituração conjunta de óxido de titânio (IV) (RIEDEL-DE HAEN) e cloreto de manganês (oso) tetrahidratado (SYNTH), e adição de álcool etílico na forma gel como solvente, produzindo uma solução coloidal.
- 4- $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (Poli) preparado pelo método de Pechini [67]. Foi feita uma mistura de sais de tricloreto de titânio III a 15% (VETEC) e cloreto de manganês (oso) tetrahidratado (SYNTH), em solvente de etilenoglicol. A esta mistura foi adicionada uma, solução aquosa ácido cítrico (SYNTH). A mistura foi aquecida a aproximadamente 65°C . O ácido cítrico e o etilenoglicol foram misturados na razão de 3:10. A temperatura final foi elevada até 90°C .

As concentrações de sais de tricloreto de titânio III e do cloreto de manganês (oso) tetrahidratado utilizados, foram baseadas respectivamente nas quantidades de titânio e manganês, com a proporção de 1 mol de Ti para 2 mols de Mn. No estudo feito para aço inoxidável em que se avalia o efeito de impurezas foi adicionado à solução 0,1 mol de cloreto de ferro III hexaidratado (MERCK) e 0,1 mol de cloreto de níquel II hexaidratado (MERCK), isolados ou em conjunto. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água bidestilada e deionizada.

3.1.4 Preparação dos Filmes de Óxidos

O método usado neste trabalho foi o pincelamento das soluções precursoras seguido pela decomposição térmica destas. O pincelamento foi feito em apenas um lado do metal. O outro lado foi posteriormente isolado para as medidas eletroquímicas. O pincelamento das soluções precursoras ocorreu da seguinte forma:

pesou-se o substrato metálico (sem filme) ;

pincelou-se a solução sobre o substrato;

secou-se na estufa na temperatura de 100°C , até a evaporação completa do solvente;

pesou-se o substrato com o filme para verificar a massa de filme obtida;
 repetiu-se os itens anteriores por duas vezes;
 o eletrodo foi colocado na mufla à temperatura de 500°C por 30 min e posteriormente novamente pesado.

Esta rotina foi seguida até a obtenção da espessura desejada para o filme. Em média de 8 a 10 aplicações foram necessárias para os filmes em HCl e etilenoglicol e de 4 a 6 aplicações para o álcool gel e o precursor polimérico. A espessura do filme foi estimada por meio de sua massa, calculada aproximadamente como:

$$Massa(g) \quad Volume \quad filme \quad (cm^3) \quad \frac{\% I (. I) \quad \% II (. II)}{100} \quad (3.1)$$

onde *I* e *II* são os óxidos de manganês e de titânio respectivamente e “.” denota suas densidades na ordem de 5,0 g.cm⁻³ para o MnO₂ (pirolusita) e 4,26 g.cm⁻³ para o TiO₂. A área geométrica da chapa utilizada foi de 1,2 cm². Para um espessura desejada da camada do óxido de 2 μm a 5 μm, o volume de camada do filme é de: 2,40 x 10⁻⁴ cm³ a 6,00 x 10⁻⁴ cm³. Então a massa necessária de óxido foi de aproximadamente: 1,14 x 10⁻³g a 2,85 x 10⁻³g para as concentrações Ti/Mn (1:2). O cálculo da massa foi baseado apenas para as formas da pirolusita e do rutilo.

Na etapa final do processo de decomposição, as amostras foram colocadas no interior de um tubo de Alumina (Al₂O₃), inseridas em forno Termolab com fluxo de oxigênio programado a uma taxa de aquecimento de 5 ° C/min até atingir a temperatura de 600 ° C, ficando neste patamar por 2 horas, para favorecer a formação dos óxidos. O resfriamento ocorreu normalmente, sem imposição de uma taxa. O fluxo de oxigênio nos primeiros 20 min procedeu numa maior vazão de purga de cerca de 1 L.min⁻¹, posteriormente esta vazão foi diminuída para aproximadamente 1 bolha.sec⁻¹, o controle foi feito visualmente observando-se a saída de gás no reservatório de água. Durante o

resfriamento o fluxo de oxigênio foi mantido a uma vazão muito menor (etapa realizada na CT1/CDTN/CENEN).

Para garantir controle da temperatura de decomposição térmica, foi realizada uma calibração da mufla, utilizando um milivoltímetro e um termopar tipo S de Pt / 10 % Rh. O termopar foi inserido na mufla, o mais próximo possível da amostra e conectado ao milivoltímetro, observou-se o valor da temperatura da mufla e o correspondente valor do potencial em milivolt e este foi confrontado com os valores da tabela do termopar específico. Os resultados obtidos mostraram uma diferença de 2 a 5% entre a temperatura do forno e a tabela. Esta pequena diferença foi desconsiderada.

Uma outra calibração foi feita no forno com fluxo de gás, do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de São João del Rei, este também foi utilizado para a etapa final da calcinação das amostras. Foi utilizado um termopar tipo K (Ni-Cromo/Níquel-Alumínio) e um milivoltímetro e respectiva tabela de conversão. Os dados coletados mostraram uma diferença considerável em torno de 30°C (conforme Tabela 3.1). Para correção, a temperatura no controlador do forno, passou a ser regulada para atingir 630 °C, fornecendo 600 °C na região da amostra.

TABELA 3.1

Dados referentes à calibração do forno com fluxo de gás.

Potencial (mV)	Temperatura do forno em °C	Temperatura da tabela em °C
1,66	70,00	41,50
3,04	104,00	74,50
6,94	200,00	170,00
11,06	300,00	271,50
15,25	400,00	373,00
19,48	500,00	473,00
23,71	600,00	572,00
24,90	630,00	600,00

3.2 Caracterização Físico-Química dos Filmes

3.2.1 Raios-X

3.2.1.1 Conceitos Teóricos

Os raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda aproximadamente 1 \AA (10^{-10} m), sendo este valor similar às separações interatômicas, por isso é usado para estudar difração em cristais. Os raios-X são produzidos quando um raio de elétrons é acelerado e colide com um alvo metálico, frequentemente o cobre. Os elétrons incidentes tem energia suficiente para ionizar alguns átomos de cobre, provocando transições eletrônicas nos subníveis de energia, emitindo assim os raios-X. Esta transição tem valores fixos, originando um espectro característico [81].

O comprimento de onda de raios-X frequentemente empregado é o característico da radiação emitida pelo cobre, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, que corresponde a transição do elétron $2p \rightarrow 1s$ denominado K_{α} . Existe também para o cobre o K_{β} , correspondente a transição $3p \rightarrow 1s$, que tem comprimento de onda de $1,3922 \text{ \AA}$. A transição K_{α} é mais intensa e ocorre mais frequentemente do que a K_{β} . Os raios-X então interagem com elétrons na matéria (amostra) e espalham-se em todas as direções [82].

Há duas aproximações matemáticas feitas para tratar as difrações por cristais [81]:

AS EQUAÇÕES DE LAÛE que relatam a difração de um cristal em uma dimensão (única fila de átomos), que pode ser tratada em um mesmo caminho como difração da luz. Uma equação é obtida quando relata a separação dos átomos no mesmo eixo (a), o comprimento de onda dos raios-X (λ), e o ângulo de difração (θ):

$$a \sin \theta = n \lambda \quad (3.2)$$

onde n é um número inteiro.

Um cristal real tem três dimensões no arranjo dos átomos, portanto a equação de Laüé pode ser escrita:

$$a_1 \sin \theta_1 = n \lambda \quad (3.3)$$

$$a_2 \sin \theta_2 = n \lambda \quad (3.4)$$

$$a_3 \sin \theta_3 = n \lambda \quad (3.5)$$

Estas equações correspondem a cada um dos três eixos cristalográficos necessários para representar o arranjo atômico no cristal. Para o raio de difração ocorrer, estas equações devem ser satisfeitas simultaneamente.

LEI DE BRAGG que é uma alternativa para suprir as equações de Laüé. A aproximação de Bragg estima que o cristal seja construído de camadas ou planos semelhantes. Alguns dos raios-X são refletidos de um plano, com um ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência, outros raios são transmitidos para serem subseqüentemente refletidos por planos adjacentes. Comparando dois raios refletidos em planos adjacentes, observa-se que um deles tem uma viagem extra, de distância xyz , para produzir uma difração de raios -X em fase (interferência construtiva), Figura 3.2.

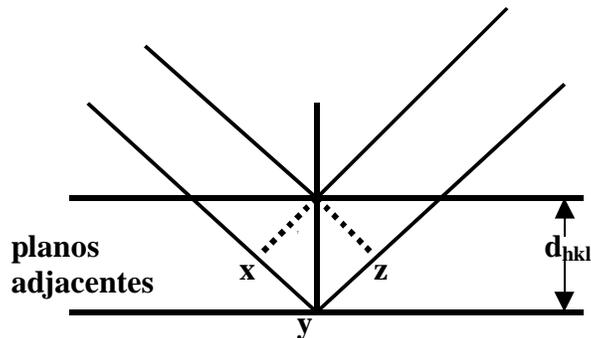


Figura 3.2: Representam os planos adjacentes num cristal para a derivação da Lei de Bragg.

A distância xyz deve ser igual a um número inteiro de comprimento de ondas n . A distância perpendicular entre os planos adjacentes (d) e o ângulo de incidência ou ângulo de Bragg (θ), são relacionados à distância xy por:

$$xy = yz = d \sin \theta \quad (3.6)$$

$$xyz = 2 d \sin \theta \quad (3.7)$$

$$xyz = n \lambda \quad (3.8)$$

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (3.9)$$

Quando esta lei é satisfeita os raios refletidos estão em fase e ocorre uma interferência construtiva. Caso contrário, os raios não estão em fase e ocorre uma interferência destrutiva. Quando a lei de Bragg é obedecida a disposição dos átomos na estrutura limita a condição dos ângulos em que a reflexão pode ocorrer.

A Figura 3.3 representa de forma esquemática o experimento básico que requer: uma fonte de raios-X, uma amostra sobre investigação e um detector para o pico da difração de raios-X [82].

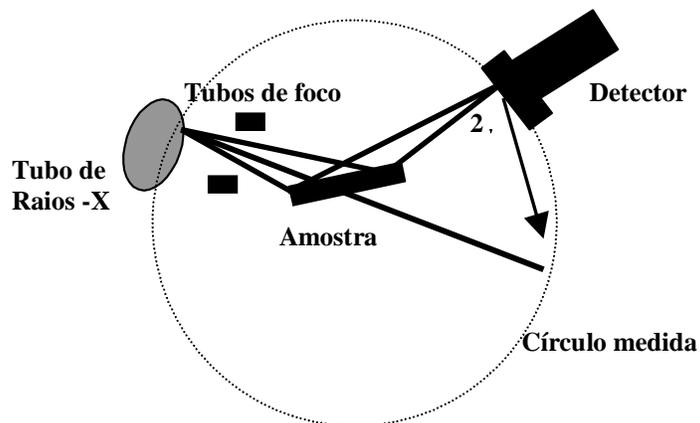


Figura 3.3: Forma esquemática de um típico difratômetro em pó.

Os raios-X monocromáticos colidem com uma amostra pulverizada em pó, que contém pequenos cristais (10^{-7} m a 10^{-4} m em dimensão) arranjados ao acaso e em todas as orientações. Alguns destes cristais estão orientados de acordo com o ângulo de Bragg para os raios incidentes, que originam um grande número de raios difratados, formando um cone de radiação. Cada cone representa a difração de um simples cristal dentro da amostra em pó. As posições dos vários cones difratados são detectados por uma fina faixa de filme ao redor da amostra (detector típico Geiger-Muller), obtendo assim os dados para análise. Cada cone intercepta o filme como dois pequenos arcos simétricos ao redor de dois buracos que aparecem como uma linha contínua. Os dados obtidos correspondem a intensidade dos raios-X detectados, em função do ângulo do detector 2θ , cujo gráfico é denominado de difratograma. O contador é colocado para varrer uma faixa de valores de 2θ a uma velocidade angular constante. Usualmente a faixa de 10° a 80° é suficiente para traçar os difratogramas [81,82].

O grau e posições em relação ao 2θ , das reflexões, dependem dos parâmetros da célula, da classe de cristal, tipo de rede e do comprimento de onda usado para coletar os dados, enquanto que a intensidade de pico depende dos tipos de átomos presentes e suas posições.

Todo sólido cristalino tem uma difração de raios-X padrão que é usada como uma impressão digital para identificar uma amostra, de acordo com as posições das reflexões observadas e intensidade dos picos.

Portanto cada espécie cristalina possui uma ficha que fornece os espaçamentos reticulares d e as intensidades relativas. Estes dados dos difratogramas de um conjunto de compostos inorgânicos, organometálicos e orgânicos têm sido recolhidos para um banco de dados da Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), que contem mais de 50 000 difratogramas padrões, usados para identificar material desconhecido. A cada ano são adicionados em média 2000 novos difratogramas [81,82].

3.2.1.2 Medidas de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, num difratômetro θ - 2θ - Rigaku Modelo Geigerflex 2037, radiação Cu K α , com λ igual a 1,54 Å realizada em dois modos de coleta de dados:

- 1- numa varredura contínua, com uma velocidade de 4° min^{-1} , num intervalo angular de 140° a 4° . Estas condições foram usadas para a obtenção de uma caracterização geral do filme dos eletrodos. Neste modo a amostra e o detetor estão sempre em movimento (por mais lenta que seja a velocidade de varredura), e o tempo de medida em cada posição é sempre de 1 segundo.
- 2- numa varredura aos passos, com intervalo angular de aproximadamente 70° a 28° . Este intervalo corresponde à faixa em que os picos de difração dos óxidos de manganês podem ser identificados sem a interferência dos óxidos de titânio. Neste modo, após o deslocamento, a amostra e o detetor param, e as medidas são tomadas por um tempo determinado, voltando-se a mover-se para uma nova posição angular, repetindo este

procedimento por toda a faixa de varredura. A vantagem deste em relação ao primeiro é a possibilidade de controlarmos o tempo de contagem em cada posição, estendendo-o de acordo com o interesse do estudo, isto possibilitando uma melhor visualização de picos de baixa intensidade. Foram feitos vários testes para se determinar as melhores condições de medidas, as quais foram feitas aos passos de $0,05^\circ$ com um tempo de amostragem de 10 s. Uma outra condição usada foi aos passos de $0,1^\circ$ grau com o tempo de coleta de 15 s. A Figura 3.4 exemplifica um dos testes realizados em uma das amostras.

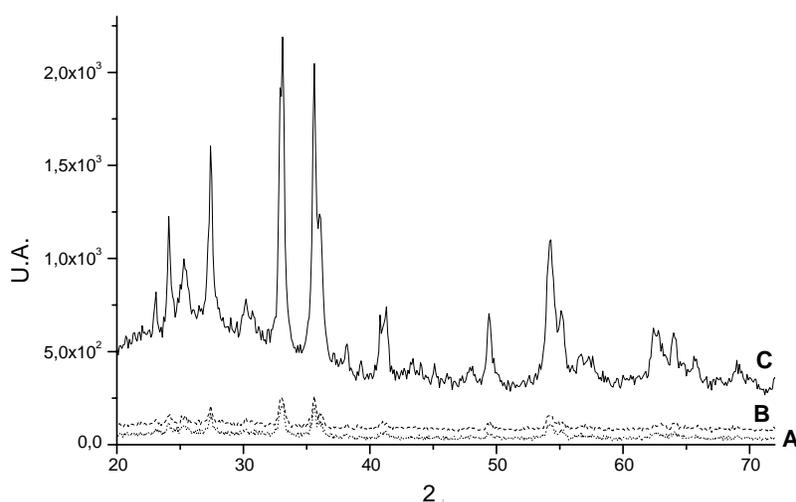


Figura 3.4: Difratomogramas referentes ao teste feito no eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$ afim de se obter as melhores condições de medidas. Em A as medidas foram realizadas aos passos de $0,05^\circ$ num tempo de coleta de 1 s; em B aos passos de $0,1^\circ$ num tempo de 1 s e em C aos passos de $0,1^\circ$ num tempo de 15 s.

Os difratogramas foram produzidos e analisados com o apoio do programa computacional Microcal Origin-6.0. A identificação das amostras foi feita por comparação dos valores de 2θ com os padrões do JCPDS dos óxidos de manganês, titânio e prováveis ternários.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EED)

3.2.2.1 – Conceitos teóricos

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é utilizado para observações de amostras espessas e não transparentes a elétrons [81-83]. Sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, na ordem de 3,0 nm. A profundidade de foco é da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio óptico, resultando em imagens com aparência tridimensional. Permite estudar e fotografar com alta resolução a superfície de amostras, os contornos de grãos e os filmes poliméricos. Equipamentos com detectores apropriados, permitem também por contagem de raios-X, determinar o grau de homogeneização das amostras, a existência de segregações e inclusões, como também a composição química.

O MEV consiste basicamente: de uma coluna óptico-eletrônica, da câmara para a amostra, do sistema de vácuo, de um controle eletrônico e de um sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar a uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são cona.7()157.0.03]TJ-30.5871 -114021 Tc0.00-3

casos, ocorre a emissão de radiação catodoluminescente (emissão de luz visível) que possui menor energia que raios-X.

Os elétrons gerados pela interação do feixe primário com a amostra podem ser divididos em três tipos: retroespalhados, secundários e Auger [83].

Elétrons retroespalhados são de alta energia podendo ser emitidos devido ao espalhamento elétrico ou ao espalhamento de plasmons (oscilações coletivas e quantizadas dos elétrons da banda de condução) ou ao espalhamento inelástico. Os elétrons se movimentam em trajetória reta, não revelando assim detalhes de qualquer parte que não esteja na direção do detector, mas a emissão deste tipo de elétrons é fortemente dependente do número atômico dos elementos da amostra. Elementos de número atômico menor absorvem mais elétrons, a foto fica mais escura, enquanto que elementos de número atômico maior retroespalham mais, a foto fica mais clara, por isso é possível detectar diferenças de composição e informações sobre o número atômico e orientações dos átomos. Essas imagens formadas por elétrons retroespalhados, não são adequadas para análise topográfica.

Elétrons secundários são os mais importantes para a formação da imagem no MEV, principalmente para as imagens de alta resolução, pois possuem poder de penetração da ordem de 5 nm a 10 nm. São elétrons de baixa energia formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido à interação com elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo, passando próximo à superfície. São utilizados para analisar as características topográficas (relevo) superficiais da amostra. Este tipo de imagem é o único que pode revelar detalhes finos da superfície da amostra como a presença de fraturas e análise metalográfica.

Auger é quando um elétron de uma camada interior de um átomo é arrancado por um elétron de alta energia (do feixe primário) e o átomo pode retornar ao seu estado de energia original com a movimentação de um elétron de uma camada mais externa para camada interior vacante. Neste processo existe liberação de energia, que é acompanhada pela emissão de um fóton ou emissão de outros elétrons da camada mais externa. A emissão do fóton resulta no espectro característico de raios-X e a emissão de elétrons é conhecida como efeito Auger. Neste caso as energias, tanto do fóton como do elétron emitidos são

características dos elementos que os gerou, possibilitando a obtenção de informações químicas do material.

As técnicas de microanálise eletrônica, como a ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EED), são baseadas na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos são específicas do número atômico do elemento químico presente na amostra e seu comprimento de onda (ou sua energia) podendo identificar quem está emitindo a radiação. Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio; porém, a emissão dos dez primeiros elementos de baixo número atômico, como C, O e N, consiste de bandas na região de baixa energia, onde as perdas por absorção na amostra são grandes.

A grande vantagem da utilização de microsonda eletrônica em comparação à análise química convencional é a possibilidade de análise localizada de pequenas regiões, sem necessidade de separação física das fases de interesse.

O EED trabalha sobre o princípio de que a energia do fóton ϵ está relacionada com a frequência da onda eletromagnética f , pela relação [83]:

$$\epsilon = hf \quad (3.10)$$

onde h é a constante de Planck. Da equação de Moseley temos que:

$$\sqrt{f} = Z - cte \quad (3.11)$$

em termos de energia

$$\sqrt{\frac{\epsilon}{h}} = Z - cte \quad (3.12)$$

Portanto o valor da energia de um fóton identifica o elemento considerado, pois Z é o número atômico e cte é uma constante.

O EED possibilita a observação do espectro inteiro de raios-X de modo simultâneo permitindo uma rápida análise qualitativa dos principais constituintes da amostra.

Em uma microanálise quantitativa, as intensidades de raios-X emitidos de vários elementos da amostra são aproximadamente proporcionais às frações em peso de cada elemento que emite a radiação. Apesar de ser possível a obtenção de resultados semi-quantitativos ou mesmo quantitativos sem o uso de padrões, o procedimento normal consiste em se obter a concentração a partir de relações de intensidade de raios-X da amostra e de um padrão apropriado, comparando a taxa de contagem para um dado elemento com o padrão puro ou com uma liga de composição perfeitamente conhecida.

3.2.2.2 Análises do MEV e EED

As análises de MEV e EED foram realizados no Laboratório de Microanálise do Departamento de Física da UFMG, em um Microscópio Eletrônico de Varredura – modelo JFM, 840-A da JEOL, e na Microsonda Eletrônica – modelo JXA, 8900 RL da JEOL.

As fotos do MEV foram feitas tanto com a técnica de elétrons retroespalhados (determinando composição) como por elétrons secundários (determinando topografia, relevo) sobre a superfície do eletrodo em diferentes aumentos (200 x , 1200 x, 5000 x, 6000 x até 7500 x) com pontos determinados sobre a região central do eletrodo.

Os espectros de EED dos eletrodos foram obtidos escolhendo alguns pontos sobre a superfície da amostra para verificar a presença pontual dos principais elementos químicos constituintes. Além dos espectros foi possível traçar uma análise semi-quantitativa do perfil de concentração da quantidade de dióxido de manganês e dióxido de titânio, utilizando como padrão minerais constituídos principalmente de tais óxidos como o rutilo e a rondonita. Essas medidas de perfil foram usadas para verificar a distribuição do manganês ao longo da placa metálica, onde se escolheu 20 pontos no decorrer do comprimento do substrato. A presença de dióxido de titânio tem limitação à placa de titânio, pois o próprio substrato interfere nessa porcentagem.

Algumas fotos de MEV foram realizadas em pontos pré-determinados na região central e bordas antes de uma medida eletroquímica (50 ciclos voltamétricos) e após a medida para verificação de possíveis alterações estruturais do eletrodo.

Para confirmar os resultados de EED, o filme polimérico foi raspado com uma espátula de plástico, com cuidado para não raspar o substrato metálico de aço, e este pó foi levado a análise de fluorescência de raios-X.

3.3 Caracterização Eletroquímica

Todas as medidas de caracterização eletroquímica foram feitas em uma célula de vidro com um volume de aproximadamente 200 mL. Composta por três eletrodos: o de trabalho (ADE produzido) com uma área de aproximadamente 1 cm^2 , uma placa de platina com área de 3 cm^2 como eletrodo secundário e o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. O sistema de trabalho (célula eletroquímica) está esquematizado na Figura 3.5:

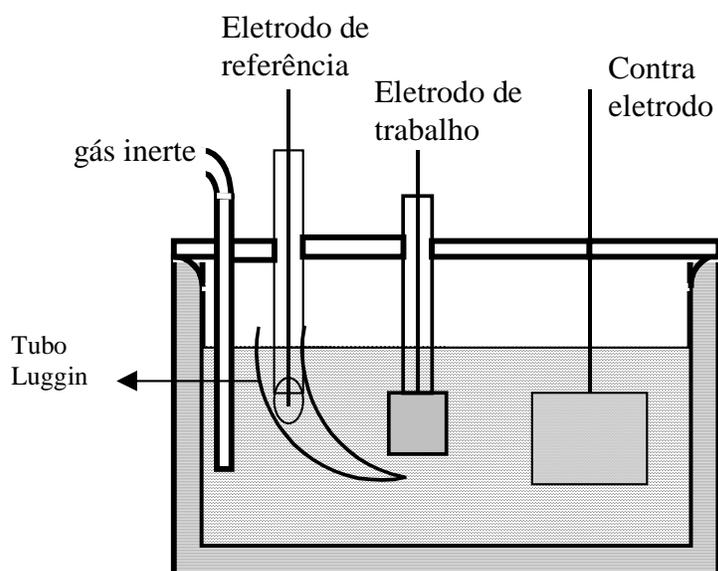


Figura 3.5: Esquema representativo da célula eletroquímica de 3 eletrodos, usada para a realização das medidas eletroquímicas

Todos os estudos foram realizados usando-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração de 1 mol.dm^{-3} como eletrólito suporte. As soluções foram desaeradas com nitrogênio durante os experimentos, e estes foram realizados a temperatura ambiente.

O fio de aço foi inserido dentro de um tubo capilar de vidro e colado com cola de silicone. As regiões do substrato metálico onde não foi depositado o filme, foram isoladas com pintura de resina química incolor (base de esmalte), ficando somente a face contendo o filme exposta para as medidas eletroquímicas.

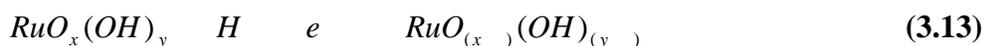
As medidas eletroquímicas foram obtidas num potenciostato MQPG-01 da MICROQUÍMICA, interfaceado a um microcomputador. Os dados obtidos foram tratados com o auxílio do programa computacional Kaleida Graph for Windows – 3.0. Algumas medidas foram repetidas em um potenciostato/galvanostato Autolab 20 (Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG).

O eletrodo de platina usado como eletrodo secundário foi previamente limpos em ácido sulfúrico. Suas condições foram monitoradas através da obtenção do voltamograma cíclico do ácido sulfúrico.

Foram realizadas medidas voltamétricas com 50 ciclos contínuos, para verificação da estabilidade da superfície do eletrodo no eletrólito.

3.3.1 Metodologia para Obtenção da Carga Anódica

A área ativa de um eletrodo representa um importante parâmetro na caracterização de suas propriedades catalíticas [84,85]. A principal metodologia para estimar a quantidade de sítios ativos na superfície de um eletrodo de óxido é a voltametria cíclica. Trasatti *et al.* [84] utilizaram intensamente esta técnica para o estudo de eletrodos óxidos em especial os óxidos de rutênio. Verificou-se que a superfície do eletrodo de RuO_2 comporta-se como um condensador de prótons que durante as medidas de VC sofrem oxidação e redução reversivelmente por um mecanismo que envolve a troca de prótons com a solução:



Em soluções aquosas os eletrodos de óxidos ficam revestidos por uma camada superficial que podem interagir com grupos OH⁻ ou H⁺ presentes no meio e formar uma espécie hidratada representada por RuO_x(OH). A composição do sítio é governada pela capacidade de coordenação do metal presente no retículo e pelo pH da solução [86].

A carga voltamétrica é calculada pela área do voltamograma, que tem como unidade física ampère vs volt, dividida pela velocidade de varredura (V s⁻¹) obtendo-se a unidade ampère por segundos, que corresponde ao valor em coulomb da carga elétrica:

$$Q_{\text{voltamétrica}} = \frac{1}{\nu} \int_{E_i}^{E_f} I_v dE \quad (3.14)$$

em que:

$Q_{\text{voltamétrica}}$ = carga voltamétrica

ν = velocidade de varredura

I_v = corrente voltamétrica

dE = pulso de potencial aplicado

Portanto, de acordo com a equação acima, a integração do voltamograma nos fornece a carga voltamétrica, que permite fazer uma previsão do número de sítios ativos capazes de trocar prótons com a solução. É importante ressaltar que a integração total dos voltamogramas corresponde a carga voltamétrica total ($Q_{\text{voltamétrica}}$), a qual pode ser separada em duas regiões: anódica (varredura em direção a potenciais positivos) e catódica (varredura a potenciais negativos), portanto podemos referir à carga anódica (q_a) e à carga catódica (q_c). A razão entre estes dois parâmetros indica a reversibilidade do processo. Neste trabalho as cargas anódicas e catódicas foram obtidas utilizando-se um sistema de aquisição de dados MQI12/8PG que faz parte da interface com o potenciostato. Este permite marcar a área que se deseja integrar e automaticamente calculá-la.

Os eletrodos de óxidos apresentam uma elevada área superficial devido a existência de inúmeras fissuras e rachaduras, que formam duas regiões distintas: uma interface óxido/solução mais externa e outra interface óxido/solução mais interna [86,87]. Estas características morfológicas refletem no comportamento dos voltamogramas e

conseqüentemente na carga voltamétrica. Como a carga voltamétrica ($Q_{\text{voltamétrica}}$) depende da velocidade de varredura (v), isto é, a carga decresce com o aumento da velocidade de varredura, a carga voltamétrica obtida em altas velocidades está relacionada aos sítios mais acessíveis e a carga voltamétrica obtida em baixas velocidades de varredura está relacionada aos sítios totais (aos acessíveis e aos menos acessíveis). Os sítios menos acessíveis são progressivamente excluídos da resposta eletroquímica quando a velocidade de varredura é aumentada. Isto indica que a fração de sítios superficiais disponíveis para a troca de prótons são menores à medida que aumenta a velocidade de varredura para a determinação da carga voltamétrica. Estas considerações são referentes também à carga anódica e catódica separadas. Assim pode-se considerar contribuições ditas internas para a carga anódica como:

$$q_a = q_i + q_e \quad (3.15)$$

onde q_a é a carga voltamétrica anódica total, q_i é a carga anódica na “superfície interna” (menos acessíveis) e q_e a carga anódica na “superfície externa” (mais acessível).

Esta abordagem é considerada bastante conveniente para estudos das propriedades da interface óxido/solução, tendo em vista que a penetração de prótons no interior dos óxidos (RuO_2) tem sido também detectada por outras técnicas como: pulso de potencial, pulso de corrente, membrana de dupla célula, e espectroeletróquímica [88].

Outro fato relevante é o decréscimo da carga voltamétrica com aumento do tamanho do cátion, o que pode ser atribuído a grande dificuldade dos íons em alcançar regiões internas do filme de óxido. Como conseqüência estas regiões internas de difícil alcance, são excluídas como superfície ativa. Conclusões similares são obtidas analisando o efeito do tamanho dos íons H^+ e OH^- , onde uma maior carga voltamétrica é observada no meio ácido, sendo isto atribuído à maior mobilidade dos íons H^+ , ao serem comparados com a mobilidade dos íons OH^- . O acesso a regiões de sítios mais internos é mais fácil para prótons livres que para outras espécies doadoras de prótons. A natureza dos íons assim como sua valência, tem uma influência significativa nas propriedades da dupla camada [26,67, 88, 89].

O tratamento fenomenológico desse problema foi desenvolvido por Trasatti *et al.* [84,89] que relacionaram a dependência de q_a com o tempo de difusão. Visto que as reações na superfície são limitadas por difusão lenta das espécies doadoras de carga até o sítio ativo e na voltametria cíclica o tempo é definido em termos da variação de potencial, pode-se relacionar a velocidade de varredura com o inverso do tempo de difusão, admitindo-se difusão semi-infinita, a carga anódica total q_a aumenta linearmente com $v^{1/2}$, ou seja:

$$q_a = q_{cte} + \frac{1}{\sqrt{v}}, \text{ quando } v \rightarrow 0 \quad q = q_e \quad (3.16)$$

onde cte é uma constante.

Sendo que a superfície “mais acessível” é aquela que, mesmo a altas velocidades de varredura ($v \rightarrow 0$) ocorre um certo acúmulo de carga. Uma relação semelhante pode ser obtida para a estimativa da carga associada à região “menos acessível”. Se q_a diminui com v por causa da difusão de prótons então $\frac{1}{q_a}$ decresce linearmente com $v^{1/2}$:

$$\frac{1}{q_a} = \frac{1}{q_o} + cte(\sqrt{v}), \text{ quando } v \rightarrow 0 \quad q_a = q_o \quad (3.17)$$

Portanto a extrapolação para $v \rightarrow 0$ fornece a carga total proporcional a superfície ativa total do filme, enquanto que a extrapolação para $v \rightarrow \infty$ fornece a carga externa. A carga interna pode ser então determinada pela subtração da carga total da carga externa conforme a equação (3.15).

Neste trabalho para a obtenção das cargas anódicas interna e externa foram feitos voltamogramas cíclicos com as velocidades 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 e 200 mV/s. Os voltamogramas foram obtidos com 3 ciclos sem registro, para depois registrar 1 ciclo. A partir dos gráficos e das equações 3.16 e 3.17, obtivemos os valores de q_a e q_e .

As principais fontes de erro desta metodologia estão na extrapolação para $v = 0$ que é afetada por dois fatores: irreversibilidade das transições redox na superfície do estado

sólido e a não compensação da queda ôhmica. Ambos os fatores conduzem a distorções da curva voltamétrica, com uma falsa queda da carga, que resulta a altas velocidades de varredura em um valor menor para a carga externa [26,88].

3.3.2 Obtenção da Capacitância

O domínio capacitivo da curva voltamétrica que caracteriza uma interface oxido/solução pode ser aproximado para um circuito equivalente RC, onde R é a resistência (solução, filme) que está em série com um capacitor C (representando a dupla camada) [90]. A equação que descreve os dados de voltametria linear para este circuito é dada por:

$$i_c = C v \frac{E_i}{R} + C v \exp\left(-\frac{E - E_i}{R C v}\right) \quad (3.18)$$

onde

i_c = corrente capacitiva

C= capacitância

E_i = potencial inicial

R= resistência total

v = velocidade de varredura

Fazendo-se $E_i=0$ esta equação se torna:

$$i_c = C v \left[1 + \exp\left(-\frac{E}{R C v}\right) \right] \quad (3.19)$$

Em regiões do voltamograma em que i_c é independente da resistência e dependente da velocidade de varredura, isto é, próximo a E_i , a equação é ainda mais simplificada:

$$i_c = C v \quad (3.20)$$

A metodologia mais adotada para se obter a capacitância C de eletrodos óxidos é através da curva de i_c por v , onde o coeficiente angular fornece C . Mais recentemente esta metodologia tem-se tornado mais adequada aos eletrodos óxidos, levando-se em consideração a existência da resistência iônica presente nos poros [88,90].

Em analogia ao que foi discutido para carga voltamétrica, o comportamento de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura para eletrodos porosos apresenta descontinuidade nas curvas i_c por v , que estão relacionados à morfologia ou alta porosidade/rugosidade dos filmes, Figura 3.6.

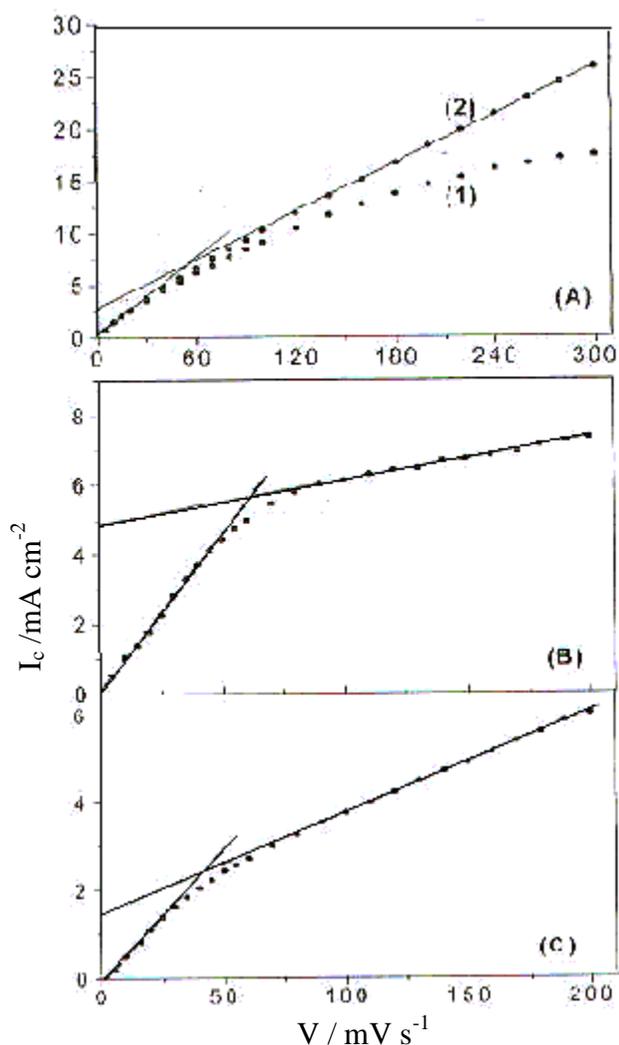


Figura 3.6. Dependência da corrente capacitiva voltamétrica, i_c , e a velocidade de varredura, v . (A) eletrodo Ti/RuO₂ em 0,5 mol/dm³ de NaOH. i_c medida a: (1) 0,85 V/ENH; (2) 0,96 V/ENH; (B) Eletrodo Ti/Pt/ -PbO₂ em 3,0 mol/dm³ de H₂SO₄ e (C) Eletrodo Ti/Co₃O₄ em 1,0 mol/dm³ de NaOH [88].

A mudança na inclinação da reta observada em altos domínio da velocidade de varredura indica a exclusão de superfícies localizadas em regiões de difícil acesso (internas). O primeiro segmento linear corresponde aos domínios das baixas velocidades, e seu coeficiente angular fornece a capacitância total do filme (C). O coeficiente angular do segmento a altas velocidades de varredura corresponde a uma capacitância externa (C_e), então a capacitância total do filme é a soma da capacitância interna (C_i) com a capacitância externa (C_e) [88]:

$$C = C_i + C_e \quad (3.21)$$

Esta equação é derivada da contribuição da carga interna e externa para a capacitância:

$$dC = \frac{dq}{dE} \quad (3.22)$$

$$dq = dq_i + dq_e \quad (3.23)$$

$$dC = \frac{dq_i}{dE} + \frac{dq_e}{dE} \quad (3.24)$$

onde:

dC diferencial da capacitância

dq diferencial da carga total

dE diferencial do potencial

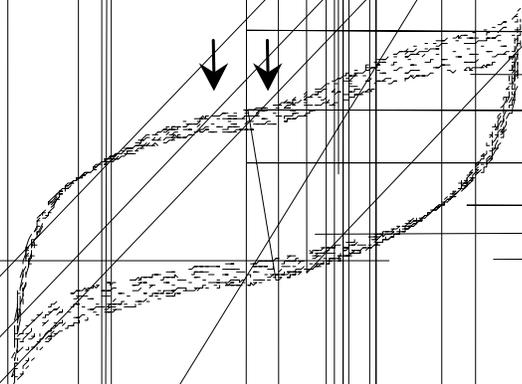
dq_i diferencial da carga interna

dq_e diferencial da carga externa

A equação 3.21 mostra que a capacitância interna pode ser obtida pela subtração das inclinações dos segmentos lineares observados a baixos e altos domínios da velocidade de varredura.

Neste trabalho para determinar a capacitância dos filmes, foram traçadas curvas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura (5 a 200 mV/s). As Figuras 3.7 e 3.8

representam os voltamogramas cíclicos nas respectivas velocidades de varredura. As setas na Figura 3.7 indicam a região do potencial escolhido, para determinação da capacitância. São regiões de domínio não farádico, onde se observou a presença de uma corrente capacitiva, ocorrendo apenas o carregamento da dupla camada elétrica. -6 1 0



Na Figura 3.8 a letra X indica um ponto na região anódica e outro ponto na região catódica onde a corrente capacitiva não depende da velocidade de varredura. Ainda não há uma idéia conclusiva sobre isto, existem várias propostas. A mais plausível encontrada na literatura consiste de um modelo normalmente relacionado a eletrodos porosos, onde a resistência iônica dentro dos poros (R_i) não é uma função da velocidade de varredura [88].

3.3.3 Obtenção do Fator de Rugosidade

O parâmetro rugosidade ou porosidade é normalmente usado para descrever a não-planaridade da superfície dos eletrodos de óxidos. A metodologia mais tradicionalmente usada para obter o fator de rugosidade (rugosidade aparente) é a divisão da capacidade total experimental por um valor de referência. Tem-se tomado como referência (C_{ref}) o valor de 60 F cm^{-2} [84]. Este é um valor teórico referente a uma superfície plana e lisa de uma camada de óxidos.

$$\frac{C}{C_{ref}} \quad (3.25)$$

Outro procedimento usado é considerar o fator porosidade (γ) como a razão entre as cargas voltamétricas interna e total [86,89]. Para isso os dados obtidos nas equações 3.15, 3.16 e 3.17 foram utilizados:

$$\gamma = \frac{q_i}{q_a} \quad (3.26)$$

Outra metodologia discutida na literatura é o uso dos valores da capacitância interna e total [88]. A razão entre estes valores é descrita como fator morfológico (β):

$$\beta = \frac{C_i}{C} \quad (3.27)$$

Tanto a porosidade quanto o fator morfológico descrevem a razão entre a área superficial mais difícil de alcançar e a área total, podendo ter valores entre 0 e 1.

Neste trabalho utilizamos as três metodologias para comparar a área superficial dos eletrodos preparados.

3.3.4 Medidas do Tempo de Vida e Potencial de Equilíbrio

O potencial de equilíbrio foi obtido nas mesmas condições em que os voltamogramas foram estudados, utilizando-se um multímetro. O potencial foi acompanhado por 3 horas e depois de ficar por um período de 24 horas em equilíbrio.

O modo potencial x tempo (corrente controlada) foi utilizado para medir o tempo de vida dos eletrodos, aplicando uma corrente selecionada, no caso a corrente escolhida corresponde à necessária para o desprendimento de oxigênio dos eletrodos, observada nos voltamogramas, sendo de aproximadamente 0,4 mA.

3.3.5 Medidas de Impedância em Circuito Aberto

3.3.5.1 – Conceitos teóricos

A medida de impedância consiste em aplicar um sinal alternado de baixa amplitude e em frequências variadas na amostra medindo a diferença de fase (ϕ), e a amplitude do sinal de saída. Para medir a impedância faradaica da interface eletrodo/eletrólito emprega-se uma corrente alternada de pequena amplitude superposta a uma polarização contínua, determinando a variação da impedância do eletrodo (Z_i) com a frequência angular (ω). Inicia-se a partir de um potencial constante (E_{ad}) correspondendo a um estado estacionário e se superpõe um sinal senoidal alternado de amplitude (A), sendo este suficientemente baixo para provocar uma mínima perturbação do sistema [74,91]. O sinal aplicado a uma célula é:

$$E = E_{ad} A \sin(\omega t) \quad (3.28)$$

onde t é o tempo médio a partir do momento da modulação. Simultaneamente se registra a impedância do eletrodo. A resposta Z_i / i é analisada mediante os circuitos elétricos equivalentes correspondente a diferentes mecanismos de reação [91]. O resultado é um sinal de corrente senoidal de mesma frequência porém um pouco deslocado no tempo, $i = i_0 \sin(\omega t + \phi)$. O comportamento de um resistor puro origina uma ϕ igual a 0° , enquanto que para um capacitor puro ϕ é igual a 90° .

O impedancímetro interfaceado a um computador fornece a impedância Z_i em função da frequência angular ω automaticamente em faixas que podem variar de 10^{-5} Hz até 10^7 Hz, dependendo das características do aparelho. Esta é uma faixa muito ampla quando comparado a outros campos da espectroscopia. Na realidade, a faixa de frequência que pode ser usada em medidas de potencial é limitada principalmente por aspectos eletroquímicos do sistema, pois as medidas à frequências muito baixas, tomam muito tempo, durante o qual a interface pode variar quimicamente. Para o caso de frequências muito altas observa-se desvios indutivos e capacitivos relacionados à não uniformidade da corrente desenvolvida nas superfícies e interferências com vários circuitos elétricos parasitas no sistema de medida tornando os resultados pouco confiáveis.

A impedância é a razão entre o fasor tensão e o fasor corrente, que pode ser representado pelo módulo do vetor impedância e o ângulo de fase ϕ simultaneamente em um plano complexo. Uma vez que a impedância de um capacitor sozinho pode ser representada por um número imaginário ($Z_{img} = -1/\omega C$) e a impedância de um resistor é simplesmente sua resistência ($Z_{real} = R_z$) que é um número real, a impedância da interface como um todo é um número complexo:

$$Z_i(\omega) = R_z + j(Z_{img}) \quad (3.29)$$

na qual $j = \sqrt{-1}$, R_z é a parte real ou a parte em fase da impedância e Z_{img} é a parte imaginária ou fora de fase da impedância.

Para um circuito elétrico RC, com capacitor e resistor em série tem-se:

$$Z_i(\omega) = R_z \parallel \frac{1}{j\omega C} \quad (3.30)$$

Para um circuito elétrico RC, com capacitor e resistor em paralelo tem-se:

$$\frac{1}{Z_i(\omega)} = \frac{1}{R_z} + j\omega C \quad (3.31)$$

O vaw[(O)-3.3(vaw[(O)4e.so6(a)6(lu.6(do v6(a)6(e)(va.4()j/6(i)j/818.2059(p6(a)6(e)(vad6(a)6(â)(v

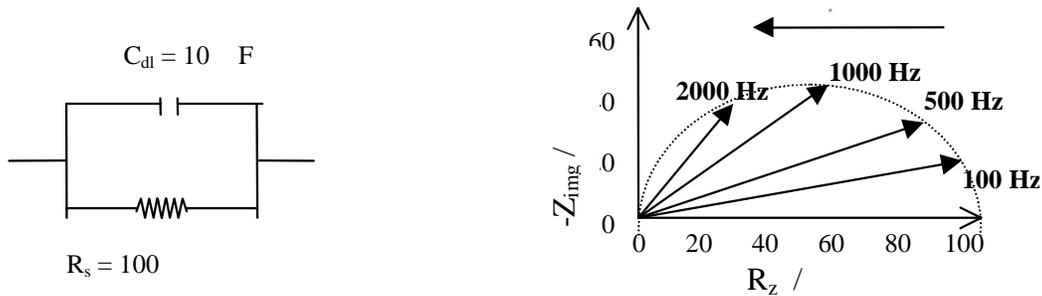


Figura 3.10 – Representação da impedância no plano complexo para um resistor em paralelo com um capacitor; R_s representa a resistência não compensada e C_{dl} a capacitância da dupla camada.

Considerando-se uma situação, num circuito elétrico RRC, onde ambas as resistências em série e em paralelo são levadas em conta. O circuito equivalente e o plano complexo são mostrados na Figura 3.11.

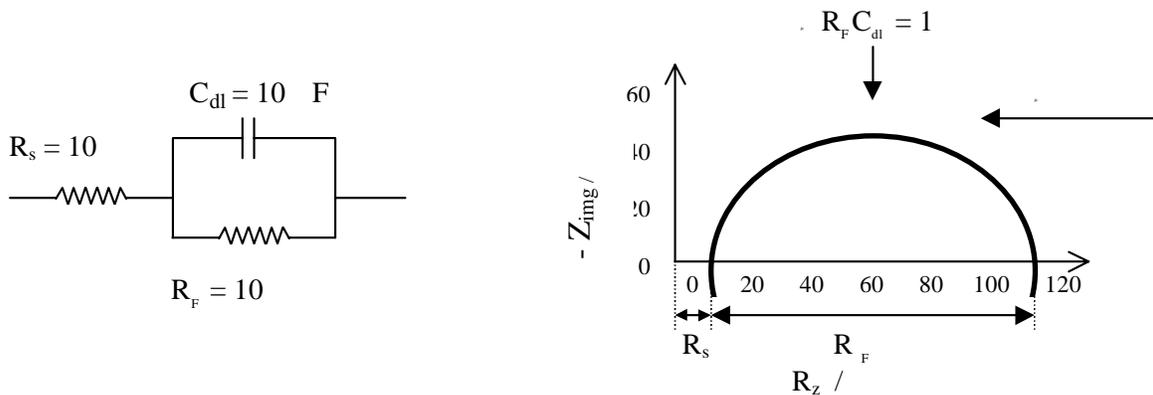


Figura 3.11- Representação da impedância complexa e do respectivo circuito equivalente. R_s representa a resistência não compensada, R_F representa a resistência faradaica e C_{dl} a capacitância da dupla camada.

A medida de impedância de uma interface rugosa afeta não somente a resistência e capacitância por um fator constante, mas também a dispersão da frequência devido à distribuição não uniforme da densidade de corrente. Essa dispersão da frequência, faz com

que, por exemplo, para um circuito RC em série a representação no plano complexo não seja uma reta com $\theta = 90^\circ$, mas com inclinação inferior. No caso do circuito RC em paralelo o semicírculo será abaixado em relação ao eixo X. Para se tratar o comportamento não ideal destes sistemas foi introduzido o elemento de fase constante definido como:

$$Z_i(\omega) = Y_0(j\omega)^{-n} \quad (3.33)$$

onde Y_0 é um parâmetro ajustável que contém o coeficiente de difusão e outros parâmetros que dependem das características eletroquímicas do sistema, e n é um fator que é definido para o intervalo $0 < n < 1$, representando um comportamento que pode ser capacitivo puro tendo $n = 1$, difusivo puro tendo $n = 0,5$ ou indutivo para o caso de $n < 0$. Este fator foi introduzido matematicamente para ajustar os dados de impedância. Alguns autores demonstraram que n está relacionado ao grau de rugosidade da superfície, pois ele aumenta com a rugosidade e seu valor é o mesmo para a mesma rugosidade [6,91].

Um caso onde os processos de difusão e de transferência de carga estão envolvidos o problema pode ser descrito pelo circuito equivalente de Randles (Figura 3.12).

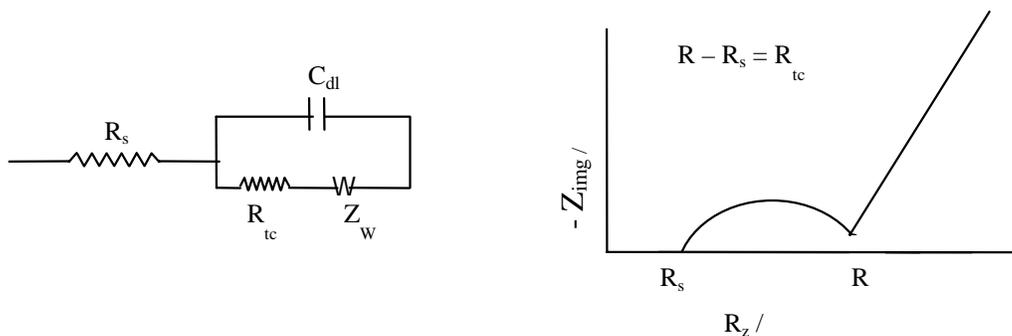


Figura 3.12: Representação do circuito de Randles e a impedância para o circuito de Randles no plano complexo.

R_s = resistência não compensada,

C_{dl} = capacitância da dupla camada,

Z_w = impedância de Warburge,

R_{tc} = resistência da transferência de carga.

A R_{tc} está relacionada com a densidade de corrente de troca i_0 . Em frequências altas, o semicírculo observado caracteriza a resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla camada, em frequências baixas a impedância de Warburg predomina. Esta impedância de Warburg é um modelo que descreve, para uma reação de eletrodo, o transporte de matéria por difusão em um volume semi-infinito:

$$Z_w = \hat{A} \omega^{-1/2} (1 - j); \text{ onde } \hat{A} \text{ é o coeficiente de Warburg} \quad (3.34)$$

3.3.2.2 – Análises de Impedância

A caracterização elétrica dos eletrodos foi realizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, utilizando-se o aparelho potenciostato/galvanostato Autolab-30, operacional na faixa de frequência de 1 MHz a 0,1 Hz. As condições de linearidade das respostas com a tensão aplicada foram avaliadas fazendo-se medidas no potencial obtido após manter o sistema em equilíbrio (circuito aberto) por 2 horas. A frequência foi variada de 10 KHz até 0,10 Hz. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Os dados de impedância foram analisados com base no trabalho de Lassali *et al.* [93].

3.4 Caracterização da Atividade Eletrocatalítica.

A principal metodologia usada na caracterização da atividade eletrocatalítica de eletrodos óxidos está relacionada à obtenção de curvas de polarização que são tratadas de acordo com a equação de Tafel. Esta equação é baseada no modelo cinético de reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/solução tratado como um processo heterogêneo com a transferência de apenas um elétron [5].



onde k_{Ox} e k_{Red} são as constantes de velocidade das reações indicadas, Ox representa a espécie oxidada e Red a espécie reduzida. Considerando esta uma reação de primeira ordem teremos as seguintes expressões para as velocidades de reação (v):

$$V_{red} = k_{red} C_{Ox} \quad (3.36)$$

$$V_{Ox} = k_{Ox} C_{Red} \quad (3.37)$$

onde V_{red} é a velocidade de reação para o processo de redução, V_{Ox} é a velocidade de reação para o processo de oxidação, C_{Ox} e C_{Red} são as concentrações em mol.dm^{-3} das espécies Ox e Red respectivamente, na superfície dos eletrodos.

As constantes de velocidade estão relacionadas aos fatores termodinâmicos e cinéticos da reação através da energia de ativação G e das frequências de colisões, como descrito pela equação de Arrhenius:

$$k_{Red} = k_{Red} \exp \left(-\frac{G_{Red}}{RT} \right) \quad (3.38)$$

$$k_{Ox} = k_{Ox} \exp \left(-\frac{G_{Ox}}{RT} \right) \quad (3.39)$$

onde k_{Red} e k_{Ox} são chamados fatores pré-exponenciais e estão relacionados com as frequências de colisões dos reagentes e produtos, G_{Red} e G_{Ox} são as energias de ativação dos correspondentes processos eletroquímicos. Estas energias (G_{Red} e G_{Ox}) representam a barreira de potencial a serem rompidas para que a reação ocorra (Figura 3.14):

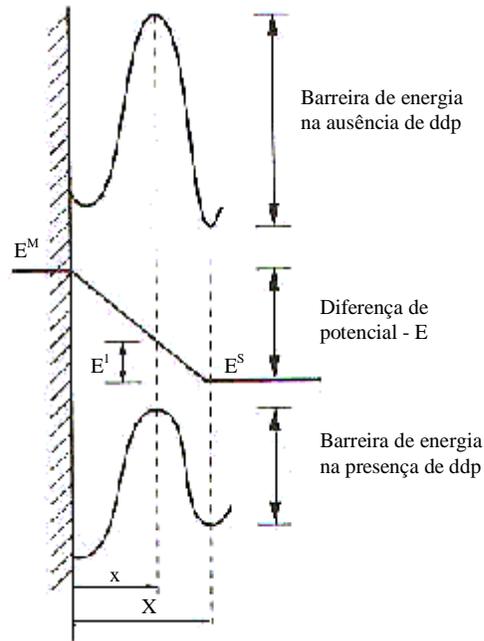


Figura 3.13: Efeito da diferença de potencial da interface eletrodo/solução sobre a barreira de energia de ativação. O valor da diferença de potencial pode ser alterado externamente com o auxílio de um potenciostato. E é a diferença de potencial entre o eletrodo (E^M) e a solução eletrolítica (E^S); x posição de uma espécie no máximo de energia potencial e X a energia correspondente a posição inicial e E^1 corresponde a diferença de energia entre estas duas posições [5].

Substituindo o valor das constantes de velocidade dado pela equação de Arrhenius nas equações da velocidade 3.36 e 3.37, teremos:

$$V_{Red} = C_{Ox} k_{Red} \exp \left(-\frac{G_{Red}}{RT} \right) \quad (3.40)$$

$$V_{Ox} = C_{Red} k_{Ox} \exp \left(-\frac{G_{Ox}}{RT} \right) \quad (3.41)$$

como na reação eletroquímica a velocidade (V) está relacionada com o fluxo de elétrons, ou seja a densidade de corrente (J) teremos:

$$V = \frac{i}{nFA} = \frac{J}{nF} \quad (3.42)$$

$$J_{Red} = nFC_{Ox} k_{Red} \exp \left(-\frac{G_{Red}}{RT} \right) \quad (3.43)$$

$$J_{Ox} = nFC_{Red} k_{Ox} \exp \left(-\frac{G_{Ox}}{RT} \right) \quad (3.44)$$

onde, J_{Ox} densidade de corrente das espécies oxidadas e J_{red} densidade de corrente das espécies reduzidas.

No equilíbrio os fatores k_{Ox} e k_{Red} representam uma constante de velocidade padrão k^0 , e as energias G_{Red} e G_{Ox} correspondem às energias livres padrões das barreiras de potencial [5,74,94,95]. Obtendo-se assim as relações:

$$i_{catódica} = i_{Red} = nFAC_{Ox} k^0 \exp \left(-\frac{G_{Red}}{RT} \right) \quad (3.45)$$

$$i_{anódica} = i_{Ox} = nFAC_{Red} k^0 \exp \left(-\frac{G_{Ox}}{RT} \right) \quad (3.46)$$

onde, $i_{catódica}$ é a corrente catódica e $i_{anódica}$ a corrente anódica

A energia livre de um processo eletroquímico G corresponde ao trabalho eletroquímico, isso é $G = -nFE$ (Equação 2.14). Dessa forma, se o sistema está em equilíbrio o potencial é o padrão, ou potencial em circuito aberto E^0 . Ao se aplicar uma diferença de potencial $E^0 + dE$, os valores do G se modificam e conseqüentemente teremos outra barreira de energia que pode favorecer um dos processos, oxidação ou redução. Por exemplo se o potencial aplicado dE for positivo teremos o abaixamento de G favorecendo o processo de oxidação, como já mencionado no Capítulo 2. As barreiras de energia são afetadas pelo potencial imposto $E = E^0 + \eta$ (η é o sobrepotencial) que modifica a simetria das curvas de potencial por coordenada de reação (Figura 3.13). O tratamento deste problema em termos de simetria da barreira de potencial leva às relações [74]:

$$G_{Red} = G_{Red}^0 - nFE \quad (3.47)$$

$$G_{Ox} = G_{Ox}^0 + (1 - \alpha)nFE \quad \text{ou} \quad G_{Ox} = G_{Ox}^0 - nFE \quad (3.48)$$

em que α_c e α_a são denominados coeficientes de transferência e correspondem a uma medida da simetria da barreira de potencial, podendo ter valor de 0 até 1 [94,95].

Introduzindo as relações 3.47 e 3.48 nas equações de corrente 3.45 e 3.46, e sabendo que a corrente total é a diferença entre a corrente catódica e a anódica ($i = i_{Red} - i_{Ox}$), obtemos:

$$i = nFAk^0 C_{Ox} \exp \left[\frac{G_{Red}^o - \alpha_c nFE}{RT} \right] - C_{Red} \exp \left[\frac{G_{Ox}^o - (1 - \alpha_c)nFE}{RT} \right] \quad (3.49)$$

também denominada relação corrente-potenTw71(i)4 [74]. O pri.9(0)-7.165.1(i)4rendo165ent9m refo165e(n

O efeito do transporte de massa é desprezível se a solução é agitada ou se o problema está sendo tratado longe da corrente limite. Neste caso o transporte de massa não é incluído na equação e obtemos assim a relação de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \exp \frac{\eta nF}{RT} \exp \frac{1 - \eta nF}{RT} \quad (3.52)$$

para baixos sobrepotenciais esta equação se torna:

$$i = i_0 \left(\frac{nF}{RT} \eta \right) \quad (3.53)$$

fazendo-se $\eta = R_{tc} i$ (resistência de transferência de carga), temos:

$$R_{tc} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (3.54)$$

esse parâmetro pode ser avaliado por experimentos feitos em potenciais próximos ao equilíbrio.

Para altos valores de potencial a equação de Butler-Volmer se torna:

$$i = i_0 \exp \frac{\eta nF}{RT} \quad \text{para sobrepotenciais negativos.} \quad (3.55)$$

$$i = i_0 \exp \frac{nF}{RT} \quad \text{para sobrepotenciais positivos.} \quad (3.56)$$

A forma logarítmica da equação 3.55 leva a:

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{\eta nF}{RT} \quad (3.57)$$

que pode ainda ser rearranjado para :

$$\frac{2,3RT}{nF} \log i_0 \quad \frac{2,3RT}{nF} \log i \quad (3.58)$$

que é a equação de Tafel:

$$a \quad b \log i \quad (3.59)$$

na qual $a = \frac{2,3RT}{nF} \log i_0$ e b a inclinação de Tafel dada por $b = \frac{2,3RT}{nF}$. Na verdade o gráfico da sobretensão pelo $\log i$ dá como inclinação a variação da tensão para cada década de corrente, ou seja $\frac{d(E - E^0)}{d \log i}$.

3.4.1 Obtenção de Curvas de Polarização

As curvas de polarização, foram obtidas por potenciocinética, isso é, foi imposto uma variação em degraus de potencial de eletrodo em função do tempo, com registro imediato da corrente. Utilizamos a velocidade de varredura de 1 mV/s. Destes resultados traçamos as curvas de Tafel e suas inclinações.

3.4.2 Eletrólise de Solução Salina

A eficiência dos eletrodos para o desprendimento de oxigênio em eletrólito salino foi determinada por eletrólise a uma corrente constante de densidade de 1000 A.m⁻² (foi aplicado 0,1 A.cm⁻²) durante o tempo de 30 min. Foi usado como eletrólito 350 mL de uma solução 0,5 mol.dm⁻³ de NaCl. O pH foi ajustado para 8 com uma solução 0,01 mol.dm⁻³ de NaOH. Do valor da corrente aplicada em um tempo determinado foi possível obter a quantidade de carga, que neste caso foi de 180 Coulombs. Esta foi, então, a carga total

responsável pelo desprendimento de oxigênio e ou evolução do cloro. Estas medidas foram realizadas em uma célula de fluxo, conforme modelo na Figura 3.15, utilizando uma bomba peristáltica para levar o líquido até a célula e promover o retorno do mesmo até o reservatório [96]. Todos os cuidados foram tomados para evitar a perda de gás durante o sistema em funcionamento. Para se determinar a quantidade de cloro presente nos gases gerados durante a eletrólise, ao se desligar a fonte um volume de 10 mL de uma solução de KI 0,05 mol.dm³ foi introduzido no reservatório por meio de uma seringa, para reduzir o gás cloro. O sistema era homogeneizado, e imediatamente titulado com o tiosulfato tendo o amido como indicador.

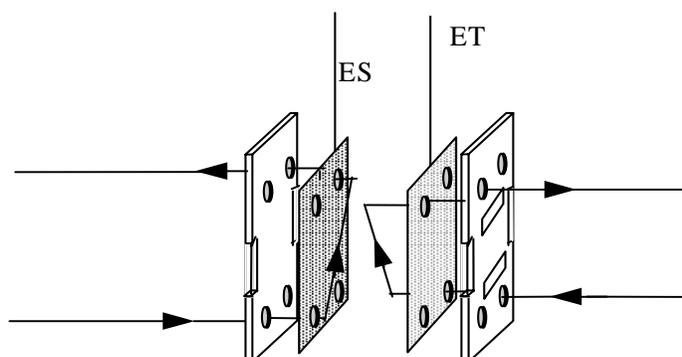


Figura 3.14: Representação esquemática da célula de fluxo usada para eletrólise da solução salina [96].

Na Figura 3.15 estão ilustrados o eletrodos de trabalho, próprio ADE produzido, o contra-eletrodo, uma placa de aço inoxidável, e o sentido do fluxo da solução salina nos respectivos compartimentos. Nestes experimentos as soluções de ambos os compartimentos foram coletados num Kitasato. Ocorre competição entre o gás cloro e o oxigênio no ânodo de acordo com:



A eficiência para o desprendimento de oxigênio e a evolução do cloro foram medidas por titulações iodométricas do cloro e dos hipocloritos. As substâncias que

possuem potenciais de redução maiores que os sistema I/I_2 são reduzidas pelo iodeto, portando os íons iodeto exercem uma ação redutora sobre sistemas fortemente oxidantes, com a formação de quantidade equivalente de iodo [97]. O iodo liberado é titulado com solução padrão de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (padronizada com o dicromato de potássio).



O iodo presente em uma solução aquosa de iodeto tem uma cor amarelo-castanha intensa bem visível, e que pode servir de indicador. Mas para uma detecção mais sensível do ponto de viragem se utiliza o amido como indicador, que forma complexos de adsorção com o iodo na forma de íons I_3^- , conferindo à solução uma coloração azul intensa, que após a titulação se torna incolor.

A análise de cloro por iodometria é importante, pois além do cloro detecta também o hipoclorito de sódio formado na reação:



O desprendimento de oxigênio foi estimado como a diferença entre a carga total passada e a carga usada para a evolução do cloro. Por exemplo: a carga gerada de 180 C é suficiente para produzir aproximadamente $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de Cl_2 no total, de acordo com a Lei de Faraday, considerando ausência na produção de oxigênio. De acordo com as equações anteriores calcula-se pela titulação o número real de mols produzidos de cloro, e a carga elétrica gasta para esta produção. Considerou-se que o restante da carga elétrica foi usada para o desprendimento de oxigênio, a RDO que é expressa em termos de porcentagem de oxigênio produzido.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Eletrodos Preparados

Neste trabalho, foram preparados seis (6) tipos de eletrodos, em média 5 amostras de cada, que estão indicados na Tabela 4.1.

Uma análise visual dos eletrodos preparados, nos permitiu verificar que o método de preparação e a solução precursora tiveram influência na adesão e homogeneidade dos filmes. Dentre as amostras preparadas sobre o substrato de titânio foi o eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ que apresentou maior aderência e ausência de descamações. Para este, o processo de evaporação da água e a formação dos óxidos ocorreram naturalmente constituindo um filme de aspecto uniforme e homogêneo. O eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$ também não sofreu descamações e em poucas pinceladas foi possível obter a espessura desejada. No tratamento térmico inicial em estufa e mufla sem fluxo de gás, este eletrodo ta

TABELA 4.1

Relação dos eletrodos preparados, substrato e solvente precursor

Nome do eletrodo	Substrato	Solvente Precursor
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Eti)	Titânio	Etilenoglicol
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Alc)	Titânio	Álcool
Ti/MnO _x + TiO ₂ (HCl)	Titânio	Solução aquosa de HCl
Ti/MnO _x (HCl)	Titânio	Solução aquosa de HCl
Aço/MnO _x + TiO ₂ (Poli)	Aço	Precursor polimérico
Aço/MnO ₂ (Poli)	Aço	Precursor polimérico

A preparação dos filmes em substrato de aço só foi possível pelo método de polimerização (Pechini). Nenhuma das soluções precursora anterior resultou em um filme suficientemente aderente ao aço para ser, pelo menos, caracterizado por difração de raios-X. O processo de esterificação do ácido cítrico com o etilenoglicol para a formação do precursor polimérico é esquematizado na Figura 4.1 [98]:

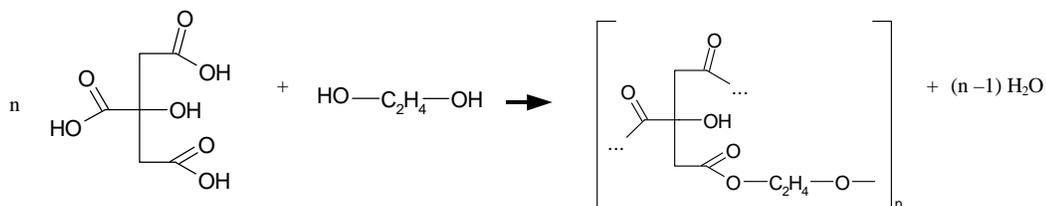


Figura 4.1: Equação química representativa da formação do poliéster a partir do ácido cítrico com o etilenoglicol.

Os grupos carboxílicos do ácido reagem com os grupos hidroxilas do álcool originando o poliéster, com a eliminação de uma molécula de água. Este processo ocorre durante a degradação térmica, deixando no final um filme de óxido na superfície do substrato. Esta metodologia levou à formação de um filme bem mais aderente e de aspecto uniforme, denominado Aço/MnO_x + TiO₂(Poli). O procedimento para obtenção de um filme polimérico sobre o aço sem a presença de TiO₂, Aço/MnO_x(Poli), foi dificultado pela baixa aderência deste ao substrato. Resultando assim, um filme muito frágil que foi usado apenas para algumas caracterizações. Essas observações reforçaram a idéia de que a

presença do cloreto de titânio na solução precursora é importante para obter a aderência do filme.

A Tabela 4.2 é referente a massa e a espessura obtida em cada eletrodo. Os resultados apresentados constam de uma média geral de todas as amostras.

TABELA 4.2
Valores médios obtidos para a massa e espessura dos eletrodos

Eletrodo	Massa (g)*	Espessura (m)*
Ti/MnO _x + TiO ₂ (HCl)	1,71 x 10 ⁻³	3,00
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Alc)	2,28 x 10 ⁻³	4,00
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Eti)	1,14 x 10 ⁻³	2,00
Ti/MnO _x (HCl)	1,03 x 10 ⁻³	1,80
Aço/MnO _x + TiO ₂ (Poli)	2,00 x 10 ⁻³	3,50
Aço/MnO _x (Poli)	8,50 x 10 ⁻⁴	1,50

*Os desvios máximos foram na ordem de 14% para os eletrodos Ti/MnO_x + TiO₂(HCl), Ti/MnO_x + TiO₂(Eti), Ti/MnO_x(HCl), Aço/MnO_x (Poli) e 7% para Ti/MnO_x + TiO₂(Alc), Aço/MnO_x + TiO₂(Poli)

4.2 Caracterização dos Substratos

Como discutido anteriormente o principal substrato utilizado na fabricação de ânodos do tipo DSA é o Ti . A placa de titânio usada neste trabalho foi limpa por lixamento e ataque químico.

Através da análise de raios-X dessa placa (Figura 4.2) foi identificado a presença de oxigênio ligado ao titânio nas formas Ti₆O e Ti₃O que caracterizam espécies de superfície. Estas espécies são formadas durante a exposição da placa ao ar e devem evoluir para outras formas de óxido de titânio com o tempo.

O ataque químico das placas de titânio favorece a retirada desse filme como verificamos pela microscopia de alta resolução e análise pontual da placa, mostrado na Figura 4.3. No MEV mostrado na Figura 4.4 podemos verificar a superfície da placa de titânio. A morfologia é típica de uma estrutura metálica, formada por grãos distribuídos

aleatoriamente e com sulcos intermediários. As análises pontuais não identificaram a presença significativa de oxigênio em relação ao titânio (região menor que 2 keV na Figura 4.3).

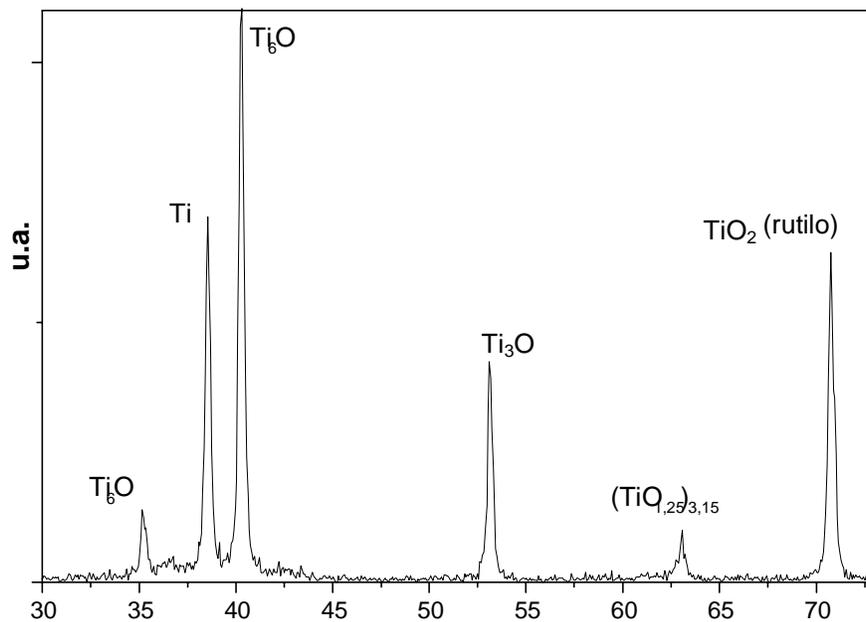


Figura 4.2: Difratoograma de raios-X da placa de titânio lixada e tratada quimicamente que esteve exposta ao ar.

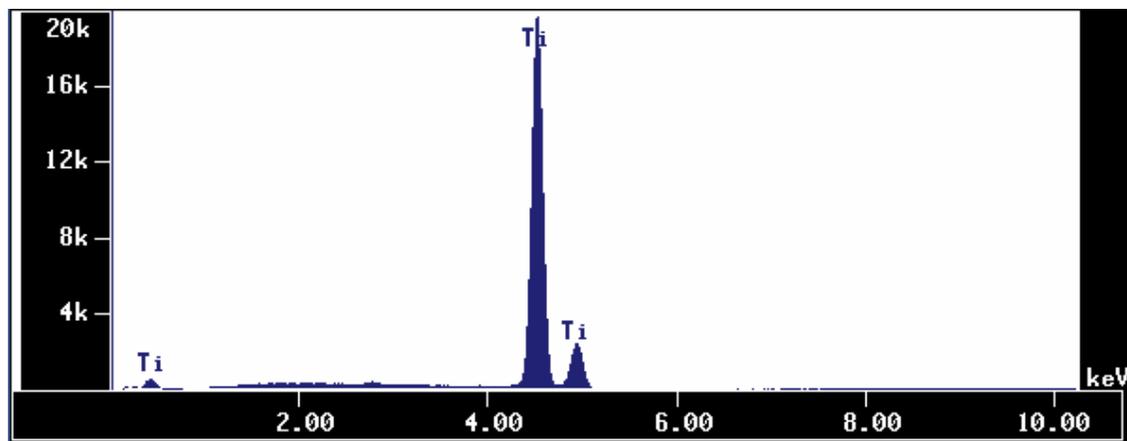


Figura 4.3: Espectro de EED da placa de titânio tratada quimicamente. Esta placa teve menor tempo de exposição ao ar.

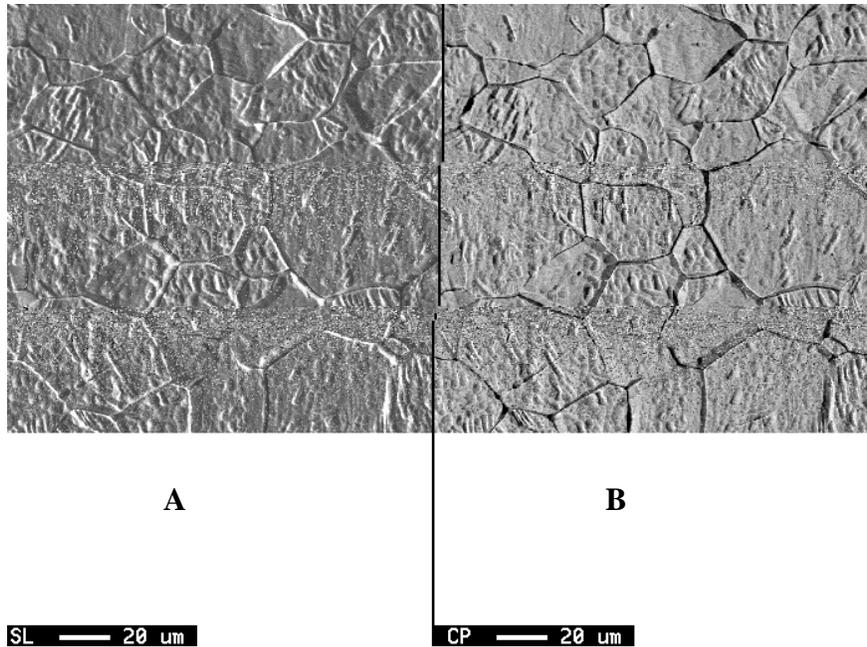


Figura 4.4: Micrografia de MEV de alta resolução da placa de titânio tratada -aumento de 600 vezes numa escala de 20 μm, em **A** por elétrons secundários e em **B** por elétrons retroespalhados.

O outro substrato usado neste trabalho foi o aço inoxidável-304. Sua caracterização por difração de raios-X identifica a presença das ligas FeNi e FeNiCr, como os principais componentes do aço (Figura 4.5).

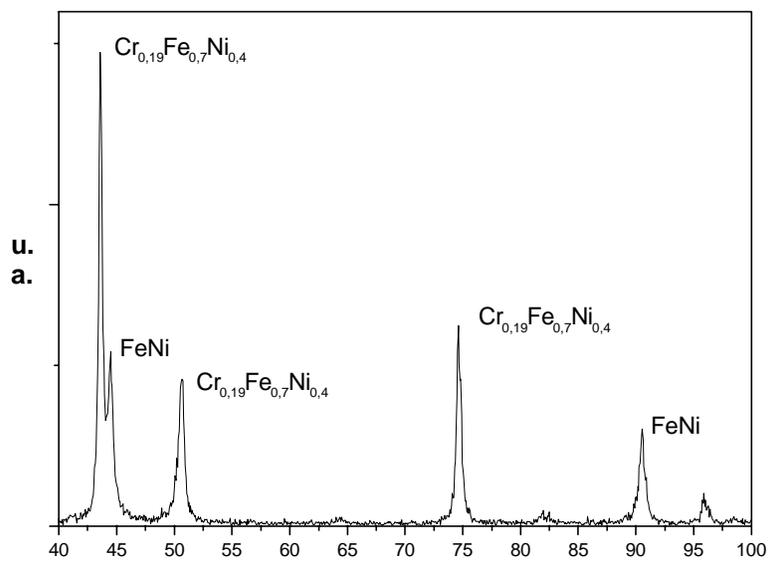


Figura 4.5: Difratoograma de raios-X da placa de aço inoxidável-304 lixada e tratada quimicamente.

Verifica-se pela microscopia que a morfologia da superfície do aço é mais compacta que a observada para o titânio. Os sulcos formados pelo processo de lixamento favorecem a fixação do filme na superfície do substrato (Figura 4.6).

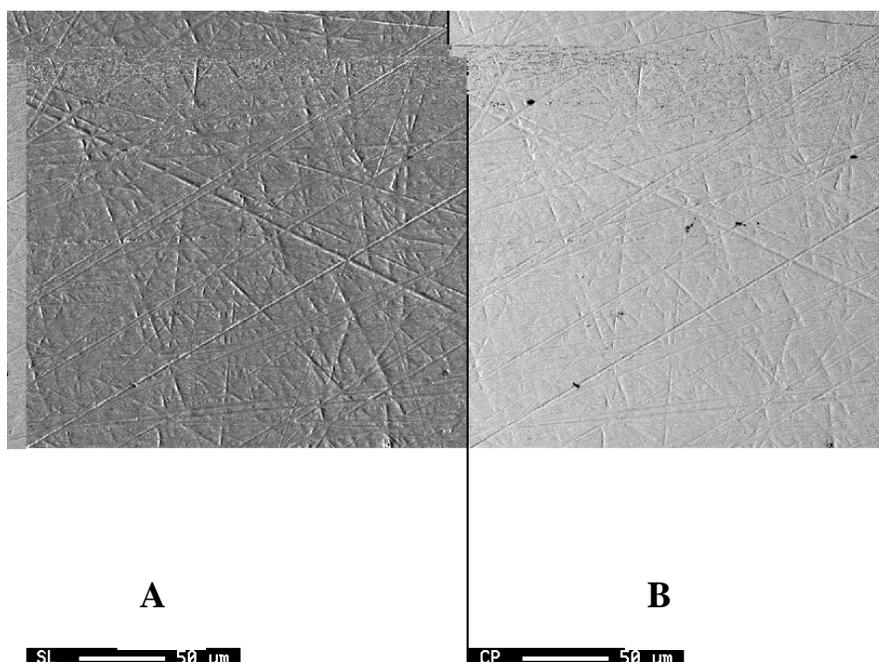


Figura 4.6: Micrografia de MEV de alta resolução da placa de aço inoxidável-304 num aumento de 600 vezes numa escala de 50 μm em **A** por elétrons secundários e em **B** por elétrons retroespalhados.

A análise pontual da placa de aço mostrou não apenas a presença de Fe, Ni e Cr
Figura 4.7.

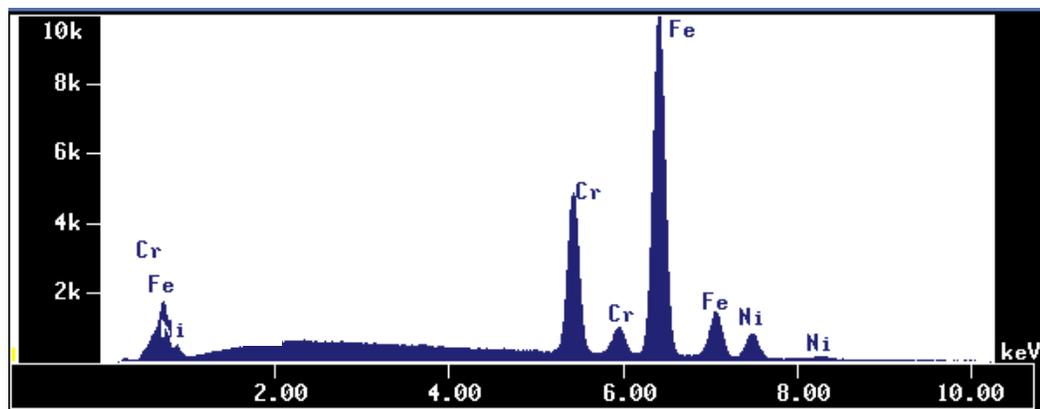


Figura 4.7: Espectro de EED da placa de aço inoxidável tratada quimicamente.

4.3 Caracterização dos Filmes

4.3.1 Raios-X

Os filmes obtidos foram analisados por difração de raios-X tanto na superfície do substrato como na forma de pó retirado por raspagem da placa. Os difratogramas das amostras em pó possibilitaram melhor caracterização dos componentes visto não terem a influência dos substratos.

Estas análises mostraram que os filmes são compostos por fases distintas de óxidos de titânio e manganês sem a formação de óxidos ternários. Em relação aos óxidos de titânio a fase mais importante identificada em todos os eletrodos produzidos foi a rutilo e anatase como mostrado na Figura 4.8.

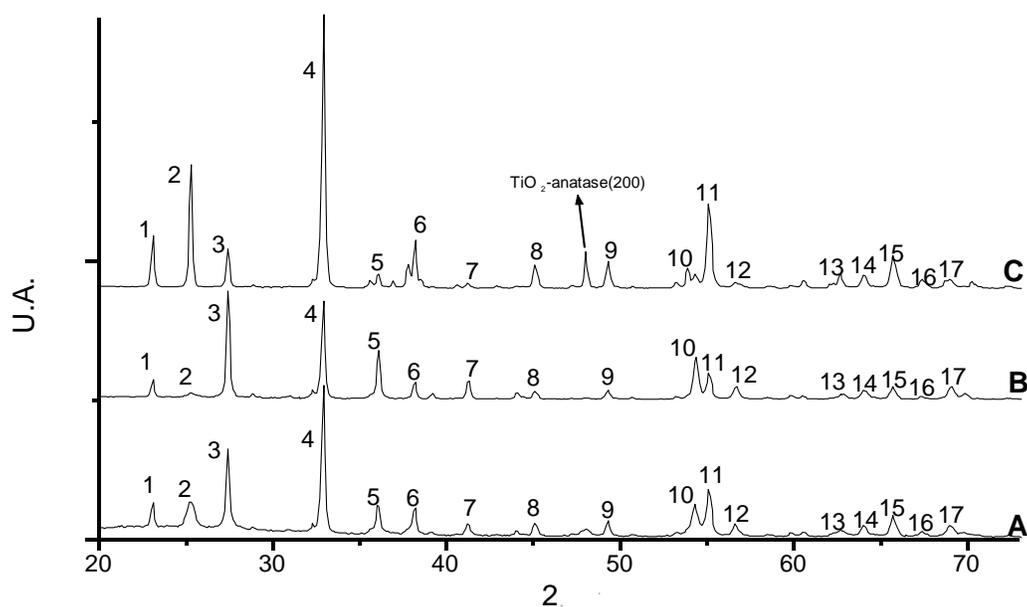


Figura 4.8: Difratograma dos filmes das amostras **A** -Ti/MnO_x + TiO₂(HCl); **B** - Ti/MnO_x + TiO₂(Eti) e **C** - Ti/MnO_x + TiO₂(Alc). Os pontos numerados correspondem: 1). -Mn₂O₃(211); 2)TiO₂-anatase(101); 3)TiO₂-rutilo(110); 4). -Mn₂O₃(222); 5) -Mn₂O₃(110); 6). -Mn₂O₃(400); 7)TiO₂-rutilo(111); 8). -Mn₂O₃(332); 9). -Mn₂O₃(431); 10)TiO₂-rutilo(211); 11). -Mn₂O₃(440); 12)Mn₃O₄(511); 13)TiO₂-rutilo(002); 14). -Mn₂O₃(145); 15). -Mn₂O₃(622); 16). -Mn₂O₃(631); 17) TiO₂-rutilo(301).

Pode-se verificar que a principal fase de óxido de manganês presente foi o γ - Mn_2O_3 . Além desta espécie também foram identificadas as fases β - Mn_2O_3 e Mn_3O_4 que surgem como intermediários durante o tratamento térmico do MnO_2 .

O filme $\text{Ti/MnO}_x(\text{HCl})$ apesar de não possuir na sua solução precursora o cloreto de titânio, apresentou no difratograma do pó a presença de TiO_2 , Figura 4.9, o qual foi provavelmente formado no processo de decomposição térmica, na interface com o substrato e, posteriormente, se incorporou ao filme a partir do substrato metálico.

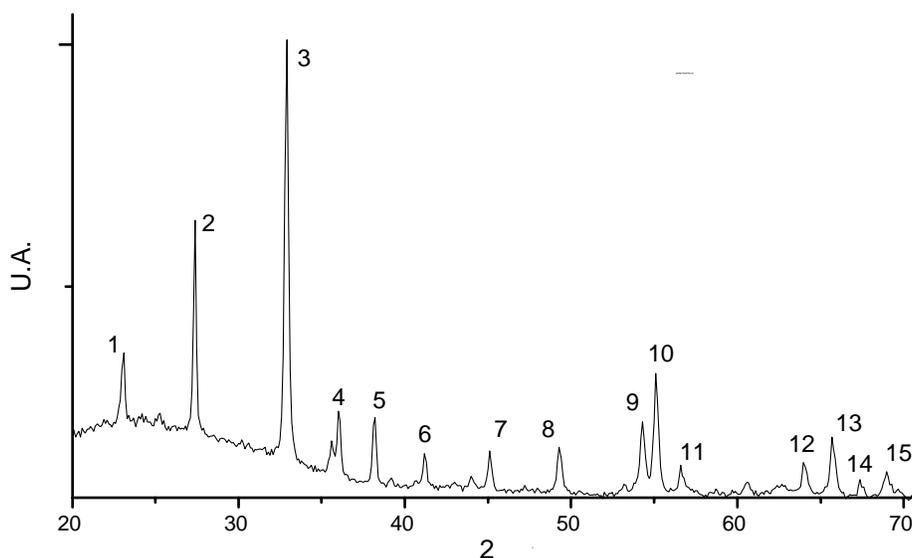


Figura 4.9: Difratograma do pó obtido do eletrodo de $\text{Ti/MnO}_2(\text{HCl})$. Os pontos numerados correspondem: 1) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(211)$; 2) TiO_2 -rutilo(110); 3) γ - $\text{Mn}_2\text{O}_3(211)$; 4) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(110)$; 5) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(400)$; 6) TiO_2 -rutilo(111); 7) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(332)0$; 8) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(431)$; 9) TiO_2 -rutilo(211); 10) γ - $\text{Mn}_2\text{O}_3(440)$; 11) $\text{Mn}_3\text{O}_4(511)$; 12) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(145)$; 13) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(622)$; 14) β - $\text{Mn}_2\text{O}_3(631)$; 15) TiO_2 -rutilo(301).

A análise dos pós obtidos dos eletrodos $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2$ (Poli) e Aço/MnO_x (Poli) mostraram também como principal fase de manganês o γ - Mn_2O_3 e as fases intermediárias β - Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . As principais fases de titânio identificadas também foram a TiO_2 rutilo e anatase. Pode-se também verificar nos difratogramas a presença de NiFe no pó, o que indica uma migração destes elementos do aço para o filme (Figura 4.10), a exemplo do que é citado na literatura para o RuO_2 [26], onde se observou uma interdifusão do titânio do substrato para as camadas do filme.

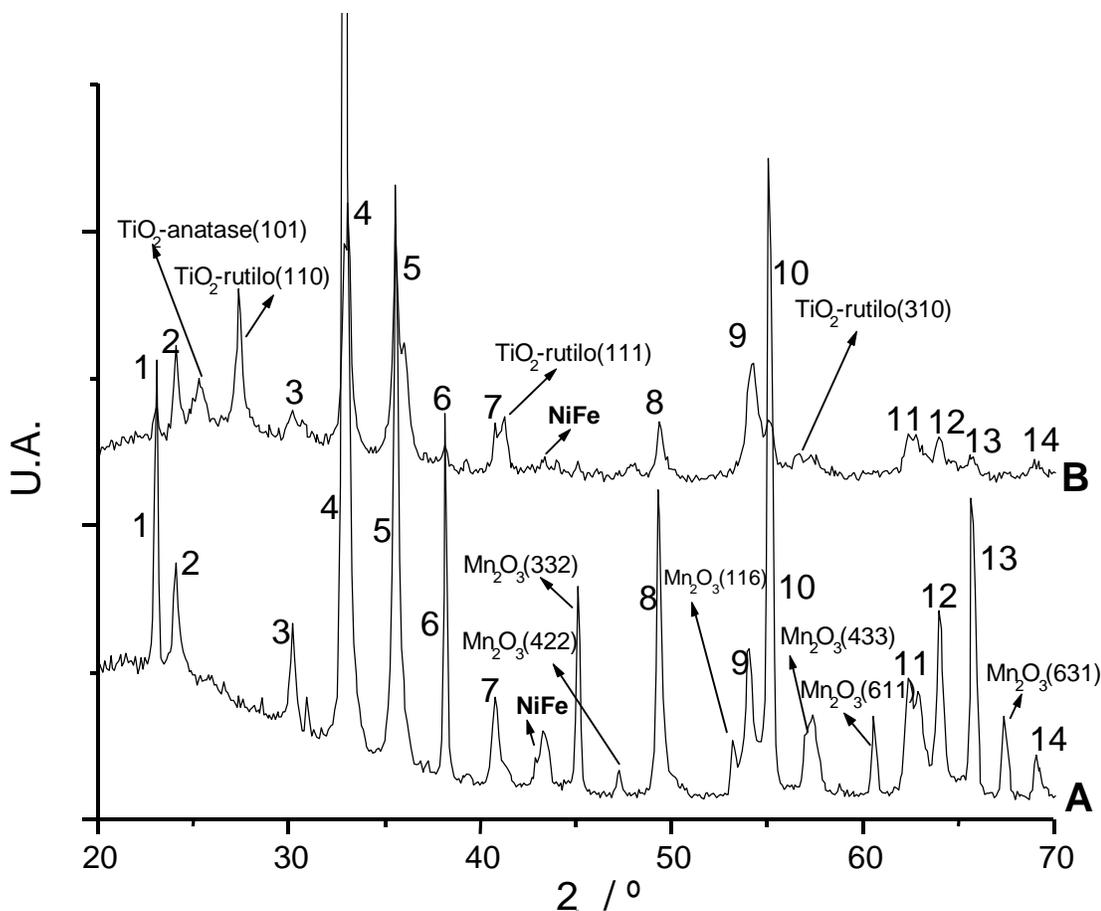
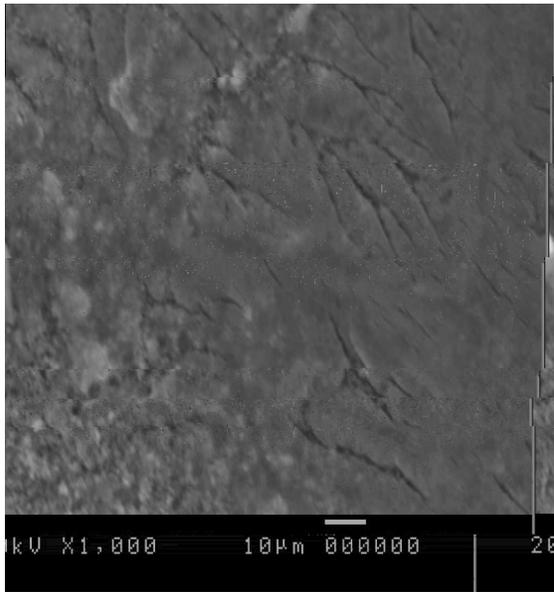


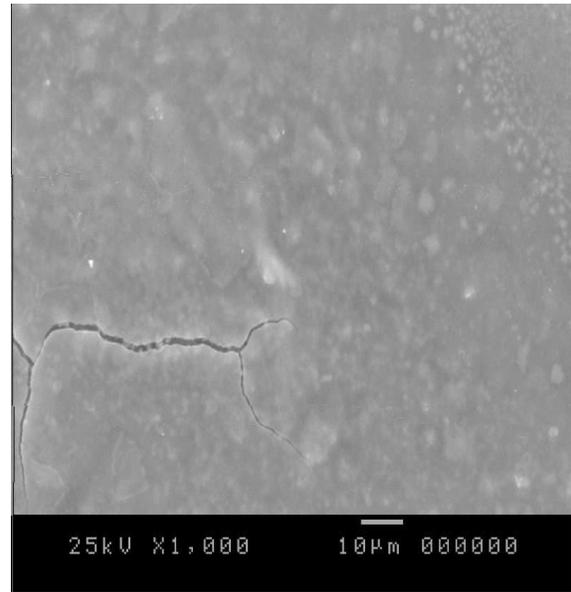
Figura 4.10: Difratoograma dos filmes dos eletrodos **A** - Aço/MnO_x (Poli) e **B** - Aço/MnO_x+TiO₂ (Poli). Os pontos numerados correspondem: 1). -Mn₂O₃(211); 2)Mn₃O₈(-111); 3)Mn₃O₄; 4). -Mn₂O₃(222); 5). -Mn₂O₃(110); 6). -Mn₂O₃(400); 7). -Mn₂O₃(402); 8). -Mn₂O₃(431); 9)Mn₂O₃(116); 10). -Mn₂O₃(440); 11). -Mn₂O₃(620); 12). -Mn₂O₃(541); 13). -Mn₂O₃(622); 14). -Mn₂O₃(444).

4.3.2 Análise morfológica

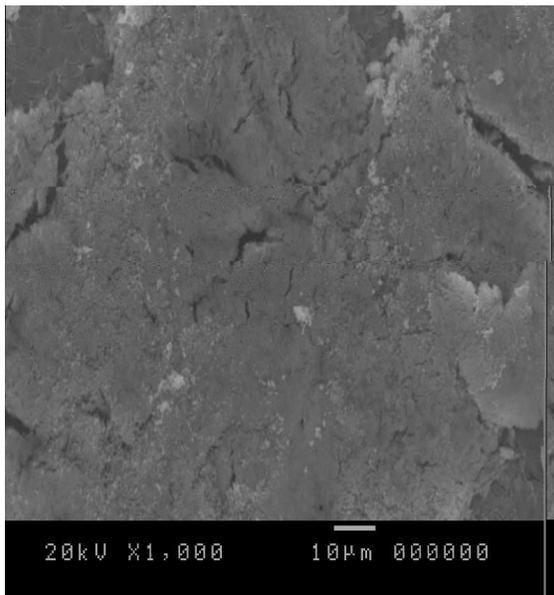
Os ânodos dimensionalmente estáveis possuem alta área superficial devido a presença de fissuras, fendas e micro-rachaduras, que permitem o acesso às partes mais internas das espécies presentes na solução eletrolítica. A morfologia dos filmes obtidos neste trabalho foi analisada por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 4.11 são mostradas micrografias dos diferentes filmes tendo como suporte metálico o titânio.



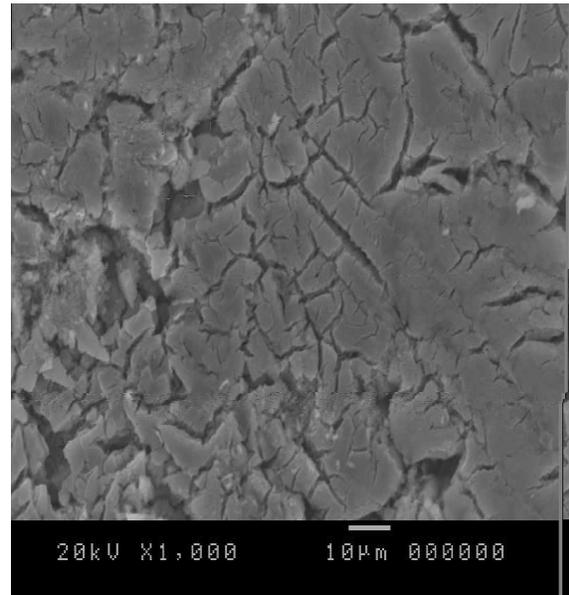
Ti/MnO_x + TiO₂(Alc)



Ti/MnO_x + TiO₂(Eti)



Ti/MnO_x (HCl)



Ti/MnO_x + TiO₂(HCl)

Figura 4.11: Micrografias de MEV dos eletrodos a base de Ti num aumento de 1000 vezes, por elétrons secundários.

As micrografias, no mesmo aumento de 1000 vezes, mostram a presença marcante de rachaduras no eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$, e a aparência de uma superfície mais

Os resultados do EED, para os eletrodos $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$, $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$, $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$ e $\text{Ti/MnO}_x(\text{HCl})$ detectaram a presença do titânio, manganês e oxigênio, como mostrado na Figura 4.13.

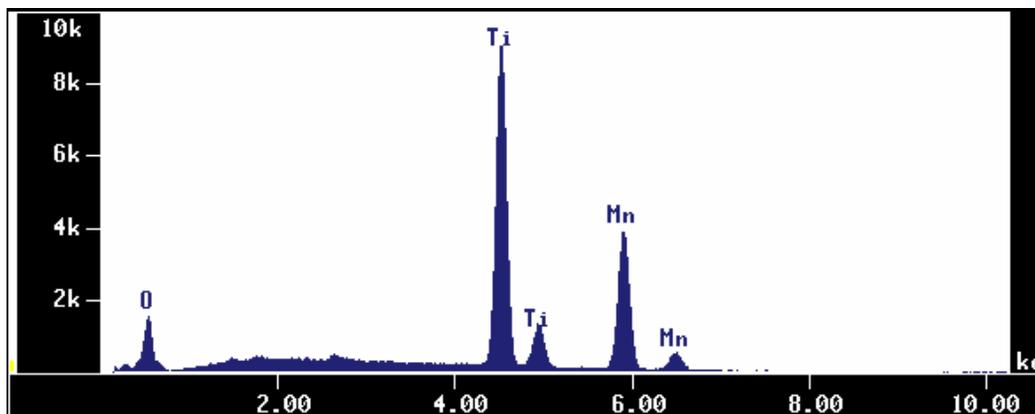


Figura 4.13: Espectro do EED do filme $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$.

Os eletrodos de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$ apresentaram descamações logo após o tratamento térmico. Este fato pode ser observado na Figura 4.14. Em algumas regiões pode-se observar o substrato metálico descoberto.

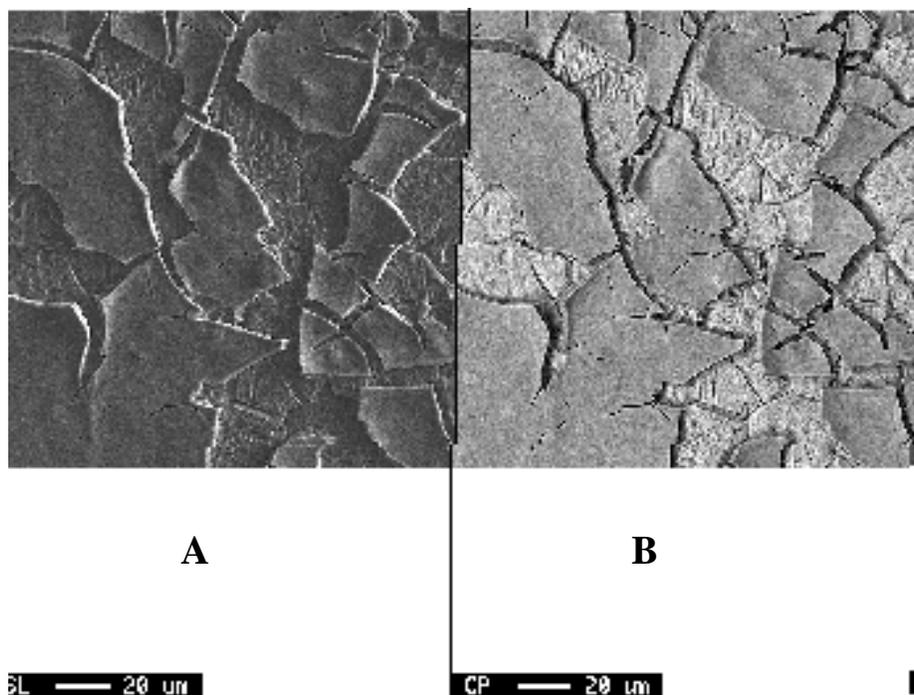


Figura 4.14: Micrografia de MEV de alta resolução do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$, apresentando as descamações em **A** por elétrons secundários e em **B** por elétrons retroespalhados.

As descamações observadas para este eletrodo refletem a dificuldade de adesão filme/substrato. Pequenas descamações também foram observadas para o filme de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$. Para o eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ o filme se mostrou mais aderente e nenhum tipo de escamação foi observado.

Através dos espectros das análises pontuais feitas sobre os filmes do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$ mostrados nas Figuras 4.15 e 4.16, foi possível identificar os elementos presentes em regiões distintas da micrografia de MEV da figura 4.14, confirmando a descamação do filme com o reaparecimento do substrato metálico.

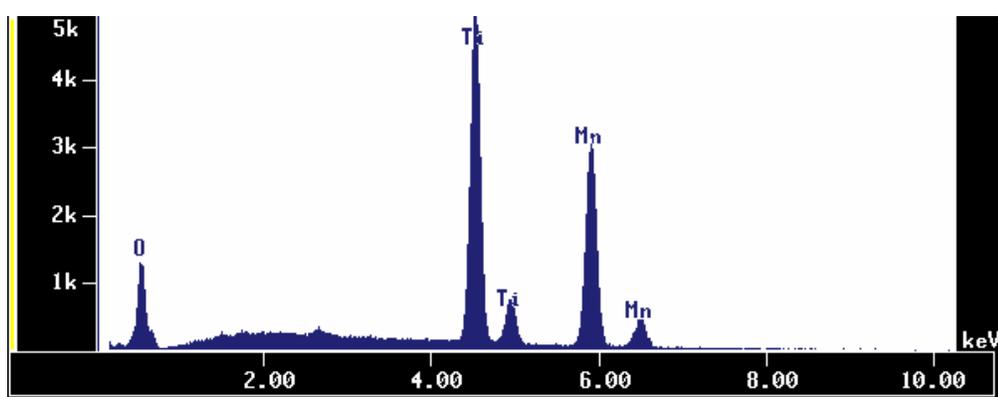


Figura 4.15: Espectro de EED do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$, na região onde se encontra o filme.

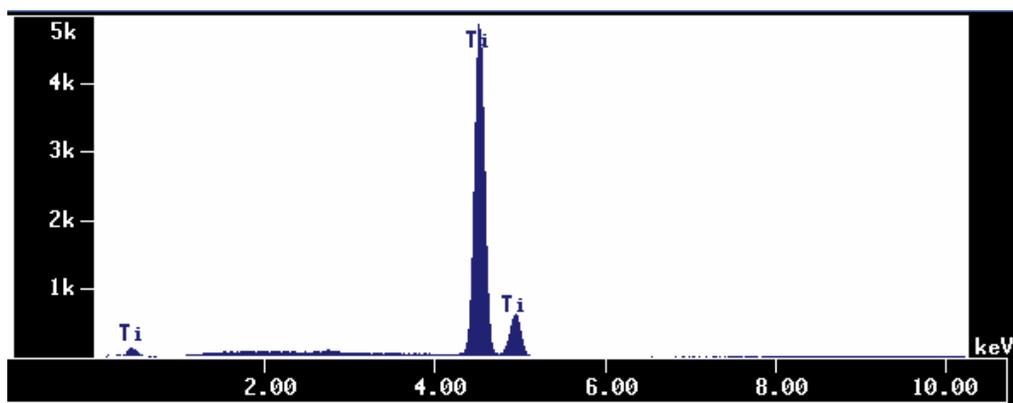


Figura 4.16: Espectro do EED do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$, na região que foi descamada

Para os eletrodos $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ as descamações e a falta de aderência ao substrato foi observada apenas para o manganês puro. Este comportamento foi atribuído à ausência do óxido de titânio que favorece a fixação do filme.

A Figura 4.17 mostra as micrografias a vários aumentos para o eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli). O filme apresentou um aspecto uniforme, cobrindo toda a superfície do suporte metálico, com boa aderência. Observa-se que é marcante a presença de rachaduras, fendas e fissuras, inclusive para o aumento de 7500 X. Os demais eletrodos mostraram apenas discretas rachaduras neste aumento. Isto indica que a área superficial do eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) é maior do que a dos demais e caracterizado por microporos.

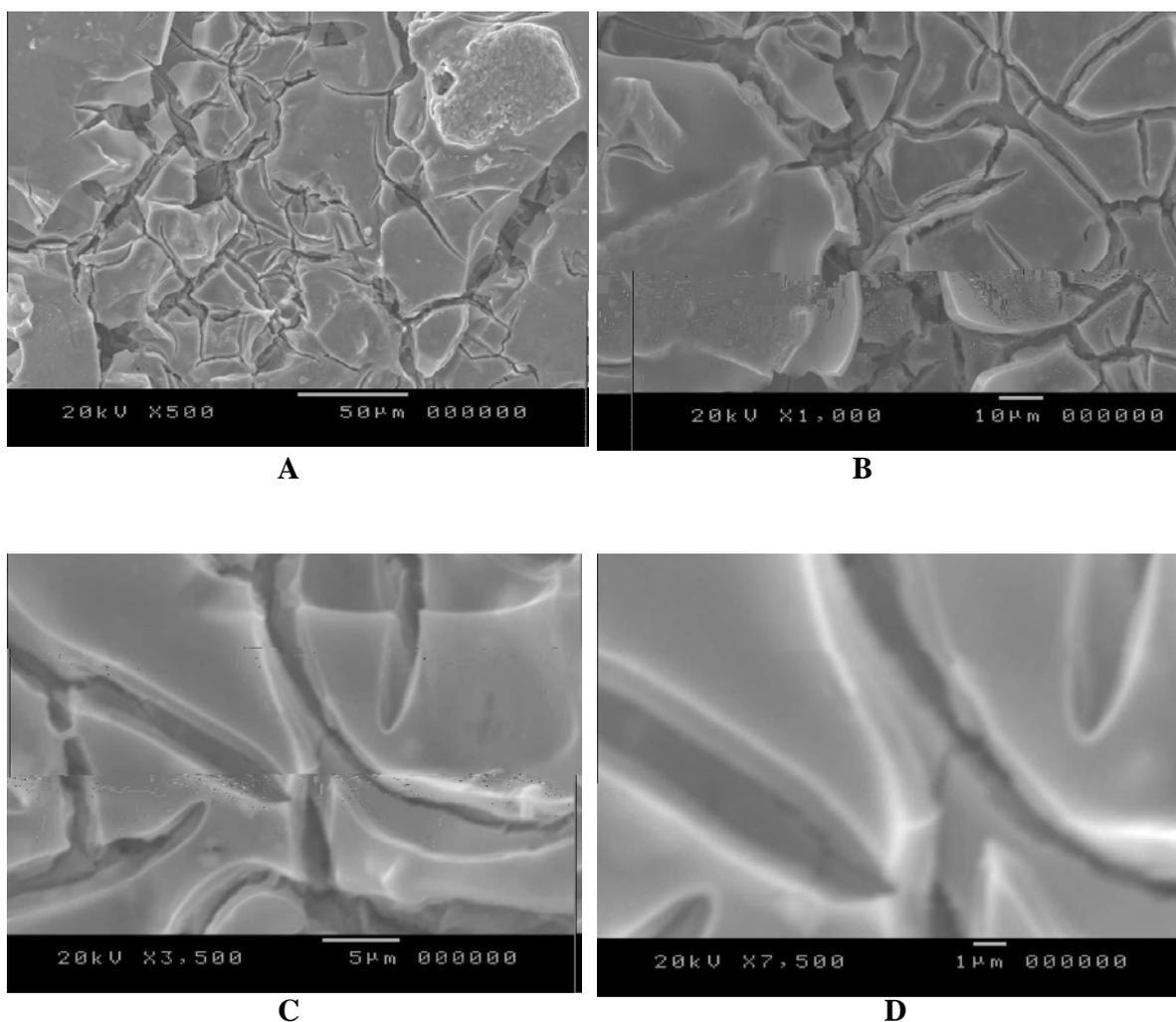


Figura 4.17: Micrografias de MEV do eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) em **A** aumento 500 vezes numa escala de 50 μm, em **B** num aumento de 1000 vezes, em **C** aumento de 3500 vezes numa escala de 5 μm, e em **D** num aumento de 7500 vezes, por elétrons secundários.

As análises de EED dos eletrodos de Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) mostraram não apenas a presença de Ti, Mn e O como também de Fe, Ni e Cr (Figura 4.18). Estas observações são concordantes com os difratogramas de Raios-X mostrados na figura 4.10. Para se confirmar a presença destes elementos e se estes foram migrados do substrado para o pó, foram feitas medidas de fluorescência de raios-X para estas amostras na forma de pó. Esta análise confirmou a hipótese de migração dos elementos Fe, Cr e Ni do aço inox para o filme. Este processo provavelmente ocorreu durante o tratamento térmico, pois foi também verificado para amostras recém preparadas.

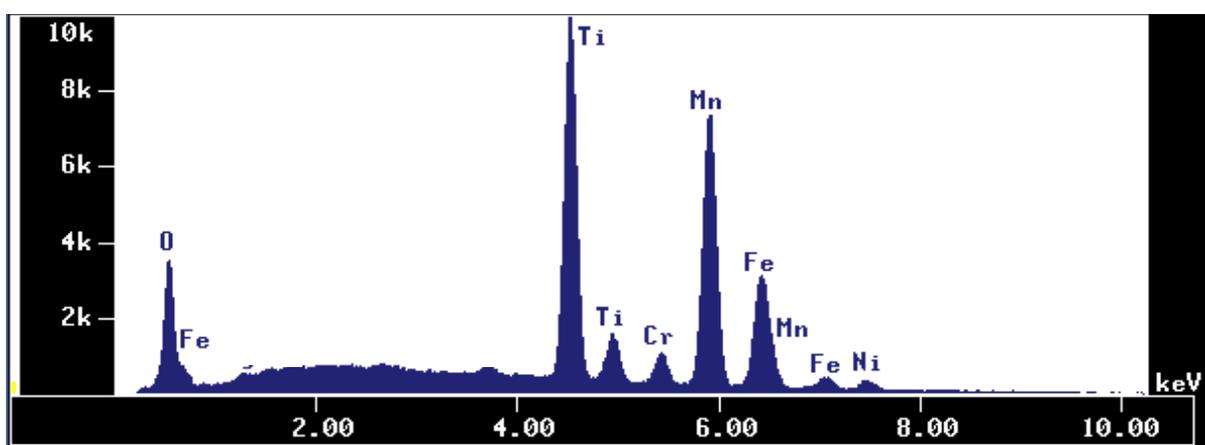


Figura 4.18: Espectro de EED do eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli).

Uma amostra do eletrodo Aço/ MnO_x + TiO₂(Poli), antes da microanálise, foi lavada em acetona sob agitação em ultra-som. O filme sofreu descamações e suas várias camadas foram analisadas por EED no microscópio eletrônico, Figura 4.19.

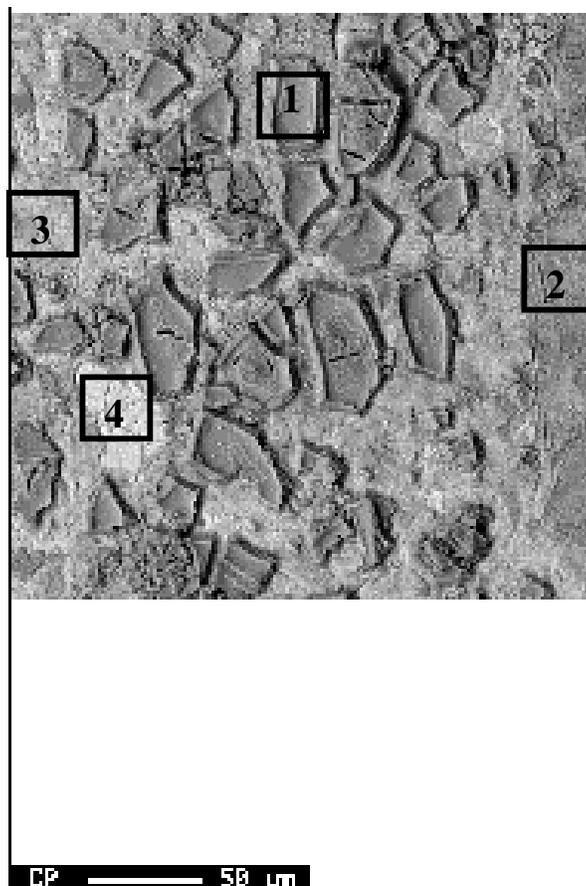


Figura 4.19: Micrografia de MEV por elétrons secundários do eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) após tratamento com acetona e ultra-som.

De acordo com as regiões mostradas na Figura 4.19 foram encontrados os seguintes resultados de análise:

REGIÃO 1: presença marcante de Ti, Mn e O com pequenos picos de Cr, Fe e Ni devido a migração, não há evidência do substrato metálico nesta região.

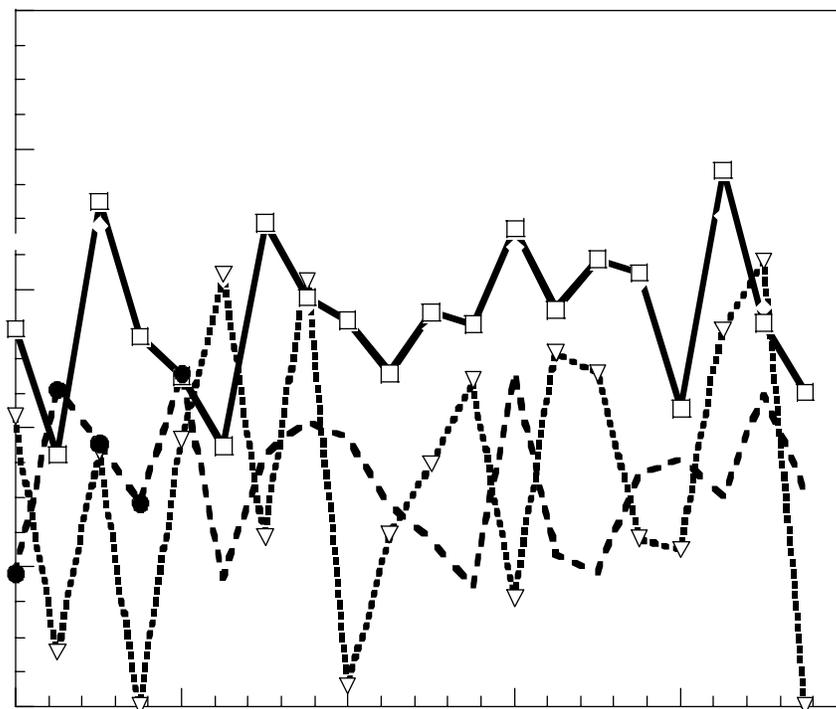
REGIÃO 2: presença marcante de Ti, Mn, O, com um alto pico de Fe e pequenos picos de Cr e Ni, o substrato começa a ficar em evidência.

REGIÃO 3: presença marcante de Fe, Cr com picos pequenos e Ni e O, um pico bem leve de titânio e ausência de Mn.

REGIÃO 4: é o próprio substrato de aço com presença marcante de Fe, Cr e Ni com pico pequeno de O e ausência de Ti e Mn.

A estimativa da composição percentual de Mn na forma de MnO₂ nos eletrodos com base de titânio, foi feita por meio das razões entre o sinal obtido da superfície do eletrodo e

o de uma amostra padrão. Dessa forma foi possível traçar um perfil da concentração ao longo do comprimento da placa metálica como mostrado pela Figura 4.20.



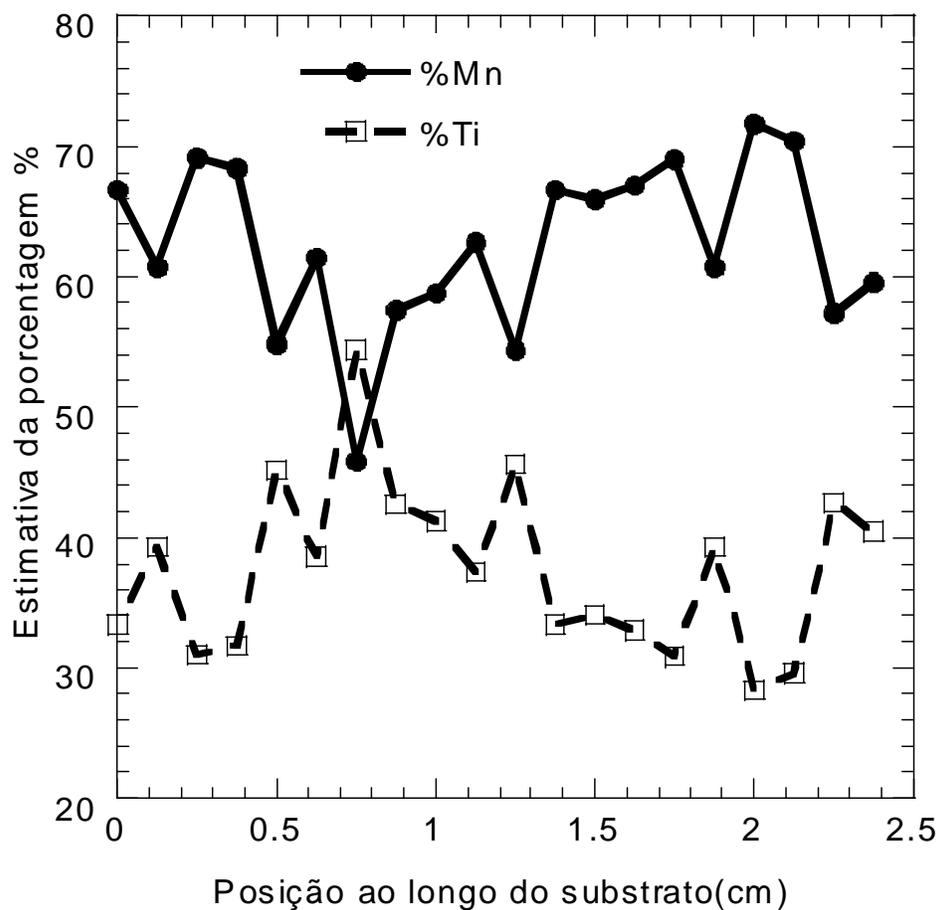


Figura 4.21: Perfil semi-quantitativo da distribuição do óxido de manganês e titânio ao longo do eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂ (Poli)

Comparando os resultados podemos dizer que os filmes obtidos sobre o substrato de aço apresentaram menor variação da composição e maior porcentagem de Mn, que os sobre titânio. Este resultado pode ser devido tanto ao método polimérico, em que o Mn ficaria preso nas cadeias poliméricas permitindo a maior retenção do metal.

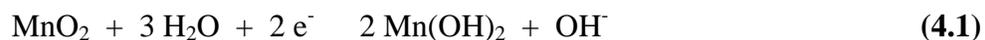
4.3.3 - Caracterização Elétrica e Eletroquímica

4.3.3.1 O Eletrodo no Meio Experimental

As medidas de potencial em circuito aberto foram realizadas durante 3 horas em solução a 1 mol.dm^{-3} de NaOH, utilizando eletrodos recém preparados. A medida do potencial em equilíbrio é uma quantidade que depende da proporção superficial das espécies ativas e de sua natureza química. Os potenciais de equilíbrio não foram registrados pelo potenciostato, visto que este não suportava medidas contínuas de 3 horas. Assim utilizamos multímetros para acompanhar essa evolução do potencial com o tempo. O comportamento dos eletrodos foi razoavelmente semelhante, no início o potencial desceu por cerca de 30 min antes de atingir o equilíbrio.

Após 3 horas os potenciais obtidos para os eletrodos foram: **i)** Ti/MnO_x + TiO₂(HCl) o valor de - 148 mV; **ii)** Ti/MnO_x + TiO₂(Eti) foi de -160 mV; **iii)** Ti/MnO_x + TiO₂(Alc) foi de - 115 mV e **iv)** Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) foi de -110 mV. Os desvios máximos foram de 20 %.

Verificou-se que ao deixar o eletrodo por mais de 24 horas no eletrólito alcalino, o potencial decresceu a valores negativos, da ordem de -300 mV. Porém ao realizar alguns ciclos voltamétricos, eles retornavam ao potencial de origem. Atribuímos este comportamento à redução espontânea dos sítios superficiais do óxido de manganês, que leva ao crescimento da camada de Mn(OH)_x [53,57,58]. A camada superficial formada por espécies reduzidas pode retornar reversivelmente à forma de óxido como representado:



A estabilidade dos eletrodos no meio eletrolítico, também foi verificada fazendo 50 ciclos voltamétricos, acompanhados por micrografias antes e após o experimento, num mesmo ponto marcado sobre o filme. Os voltamogramas para todos os eletrodos mantiveram a mesma área após todos os ciclos (a cada 10 ciclos foi registrado um

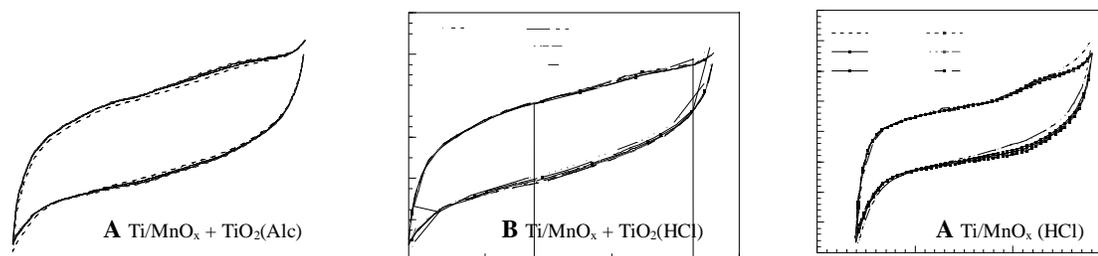


Figura 4.24: Voltamogramas referente dos 50 ciclos voltamétricos do eletrodo **A** - $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$; **B** - $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$; **C** - $\text{Ti/MnO}_x(\text{HCl})$ ”. Os voltamogramas foram feitos com eletrólito solução de NaOH 1 mol/L, e velocidade de varredura igual a 100 mV/s.

4.3.3.2 Tempo de Vida dos Eletrodos

O tempo de vida dos eletrodos de óxidos está estritamente relacionado com a estabilidade do filme (estabilidade química para a corrosão) ou com a passivação devido à formação da camada resistiva de óxido de titânio na superfície do substrato. O estudo da estabilidade do filme foi realizado sobre condições galvanostáticas, aplicando uma corrente de 0,4 mA. Curvas voltamétricas foram feitas antes e depois da eletrólise, para medir a área ativa, isto é a carga voltamétrica ao diminuir, indica a perda da camada ativa, Figuras 4.25 e 4.26.

A Figura 4.25 retrata o que aconteceu com todos os eletrodos sobre titânio, onde se observou a perda da camada ativa, pois a área do voltamograma diminui. O tempo determinado para o final da eletrólise corresponde àquele onde a superfície foi praticamente toda descamada. Essa descamação foi a principal causa da perda de vida do eletrodo. Verificamos que a superfície que o óxido em si não se deteriorou, mas apenas não mais respondeu eletricamente por efeitos de contato. Isso é concordante com o que se observa para o eletrodo Aço/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$, onde não houve a descamação, Figura 4.26. Após 50 horas este eletrodo não perde carga, mas modifica seu perfil voltamétrico, com o aparecimento do pico em -0,8 V. Os picos indicados por A, B, C e D nesta figura caracterizam oxidação do hidrogênio, que se torna mais intensa conforme o filme vai interagindo com o aço. Provavelmente a presença de íons metálicos, provenientes do aço, catalisam este processo.

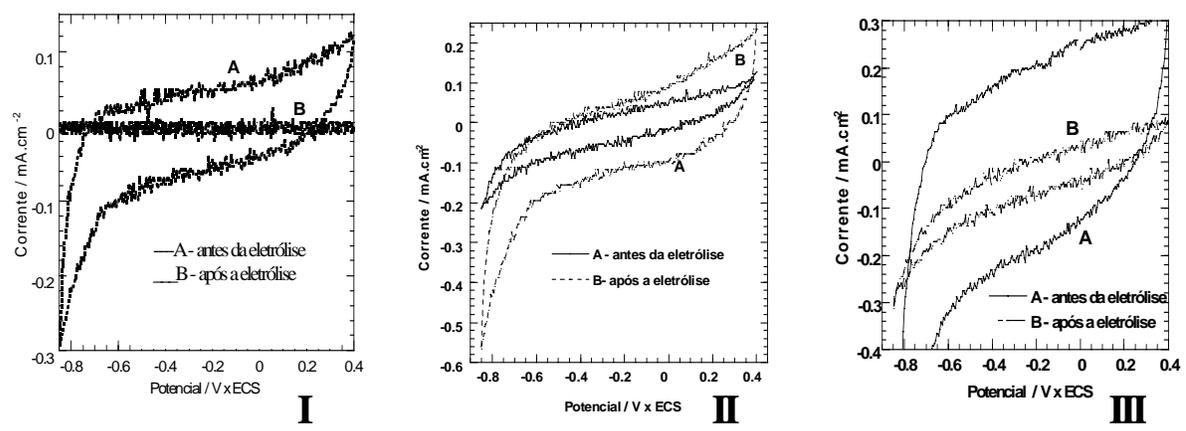


Figura 4.25: V09125 Tm0.s7.5(e)806(V09125 .665 1582577.56 74.760.sg25 .:)-6(V)-23.6 74.7a.12 16(V209cm02(0)29.)7.3(i)-1



TABELA 4.3

Valores do tempo de vida dos eletrodos

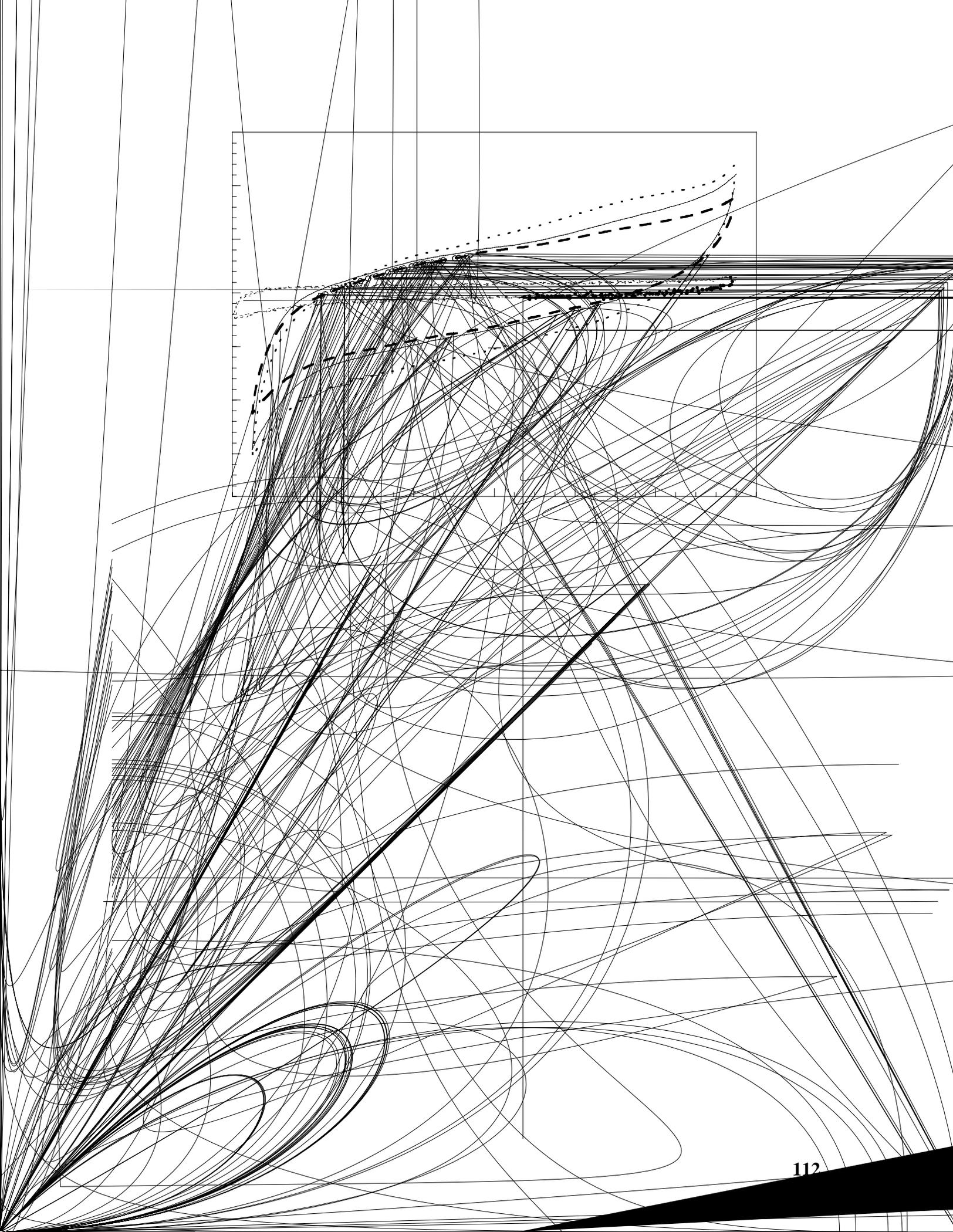
Eletrodo	Tempo de vida (Horas)
Ti/MnO _x + TiO ₂ (HCl)	19:00
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Eti)	15:00
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Alc)	12:00
Aço/MnO _x + TiO ₂ (Poli)	> 54:00
Ti/MnO _x (HCl)	8:00

Conforme os valores mencionados na tabela e a Figura 4.26, o eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) mostrou maior estabilidade elétrica devido a um melhor comportamento mecânico do filme. A presença dos óxidos de titânio se mostrou importante para melhorar as propriedades mecânicas do eletrodo, como verificado pelos resultados apresentados pelo Ti/MnO_x(HCl) de menor estabilidade, onde praticamente é ausente o Ti.

4.3.3.3 Análises dos Voltamogramas e Medidas de Impedância

Alguns resultados de voltametria cíclica obtidos para os eletrodos produzidos em substrato de titânio podem ser observados na Figura 4.27.

Podemos verificar que os voltamogramas se apresentam distorcidos em relação a um sistema capacitivo puro, que é o esperado para um ânodo dimensionalmente estável. Essas distorções são característica da presença de uma resistência que também aparece para os eletrodos obtidos em aço embora em menor grau (Figura 4.28).



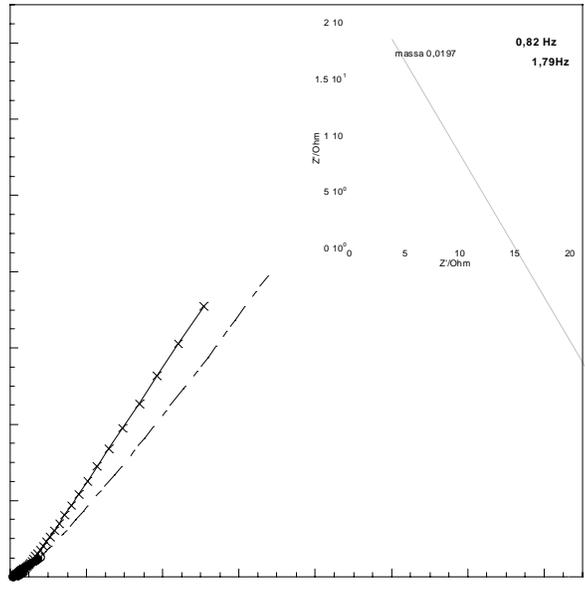
Este tipo de comportamento dos voltamogramas para os eletrodos a base de óxidos de manganês também foi observado por Ponce *et al.* [99], que estudaram o comportamento capacitivo de amostras de MnO_x na forma de pastilhas. Entretanto, como os eletrodos aqui estudados foram feitos sob um substrato que acrescenta uma resistência ôhmica ao sistema, pode-se dizer que estas distorções não são apenas advindas do filme, mas também do sistema como um todo. Para melhor caracterizar este comportamento foram feitas medidas de impedância eletroquímica nos mesmos sistemas em que os voltamogramas foram obtidos. Como discutido na parte experimental, estas medidas foram feitas nas mesmas condições dos voltamogramas e em circuito aberto.

Os valores de resistência em altas frequências estão relacionados aos fenômenos mais rápidos, que ocorrem nas interfaces do sistema e correspondendo portanto à resistividade do eletrólito e das conexões como um todo. Por outro lado os valores da resistência em baixas frequências estão relacionados aos fenômenos mais lentos e que envolvem a difusão pelas camadas do filme e da interface filme/substrato. Portanto esse valor está relacionado com a natureza do filme e das interações com o substrato.

Na figura 4.29 podemos observar o diagrama de impedância obtido para duas amostras de eletrodos de aço inoxidável. Este aspecto caracteriza um comportamento próximo ao capacitivo puro e é típico de eletrodos porosos [100].

As amostras representadas na Figura 4.29 correspondem a diferentes massas dos filmes. Na amostra 1 o filme tem uma massa de $1,9 \times 10^{-3}$ g e na amostra 2 de $2,2 \times 10^{-3}$ g, como resultado dessa diferença observa-se que a maior massa leva a uma maior resistência total a baixas frequências, indicando que esse valor está relacionado com o filme.

O efeito do óxido de titânio na composição da amostra foi avaliado pela medida de impedância dos eletrodos $\text{Ti/MnO}_x(\text{HCl})$ e $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2 (\text{HCl})$ sobre substrato de titânio. Este resultado está mostrado na Figura 4.30, onde verificamos que a presença do TiO_2 aumenta o valor da resistência a baixas frequências.



$x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$. A amostra 1 = $1,9 \times 10^{-3}$ g e a amostra 2 = $2,2 \times 10^{-3}$ g. Na mesma figura é mostrado a ampliação do espectro de impedância na região de mais alta frequência.

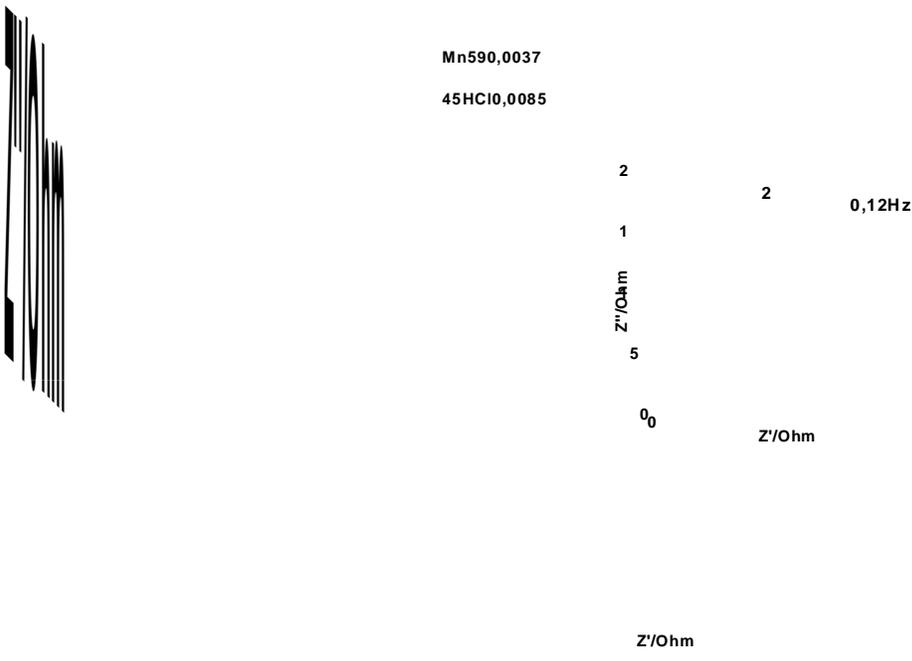


Figura 4.30: Diagrama de impedância para os eletrodos $\text{Ti/MnO}_x(\text{HCl})$ e $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ sobre substrato de titânio. Na mesma figura é mostrado a ampliação do espectro de impedância na região de mais alta frequência.

Nas análises destas medidas buscou-se estimar o conjunto de resistências presentes no sistema eletroquímico, para comparação dos eletrodos. Utilizamos o mesmo modelo descrito por Lassali *et al.* [93] que está mostrado na Figura 4.31.

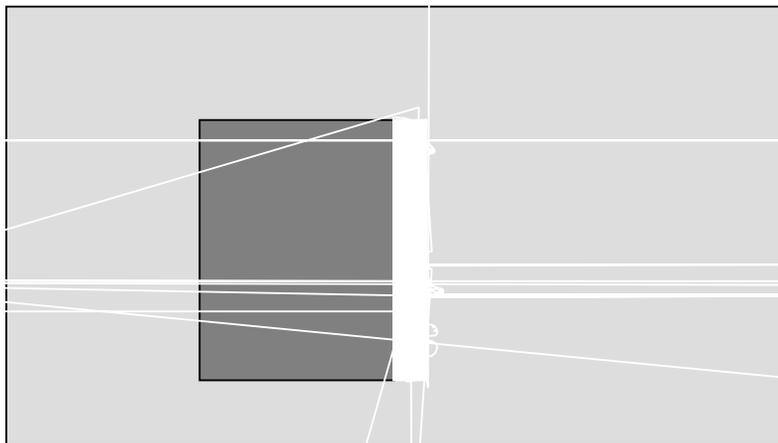


TABELA 4.4

Resistividade dos eletrodos a altas e a baixas frequências.

Eletrodo	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 0,1Hz	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) 10KHz
Placa de Ti	7500,00	20,00
Placa de aço	3394,00	4,50
Ti/MnO _x (HCl)	1035,00	22,50

Mn₂O₃ possui alta resistividade, da ordem de 0,36 M .cm [103-106], e este valor é 4 décadas menor para o Mn₃O₄. Como o filme é uma mistura de óxidos o valor total da resistência reflete os efeitos das resistências de grãos e intra-grãos presente na mistura TiO₂ e Mn₂O₃.

No caso do substrato de aço o filme possui TiO₂ apenas na proporção indicada pela solução precursora enquanto no substrato de titânio temos também a contribuição do TiO₂ formado na superfície deste. Como resultado temos uma menor resistência para o eletrodo de aço.

4.3.3.4 Cargas Voltamétricas

Nos itens anteriores as áreas dos filmes foram discutidas em termos apenas de análise morfológica, sem a obtenção de um valor numérico para as áreas superficiais. Na eletroquímica a área de interesse é aquela que se refere aos sítios ativos. Essa área foi obtida da integração dos voltamogramas de acordo com a metodologia descrita na parte experimental. Para introduzir este assunto mostramos na Tabela 4.5 o valor da carga voltamétrica da parte anódica e catódica dos voltamogramas obtidos a uma velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹.

TABELA: 4.5

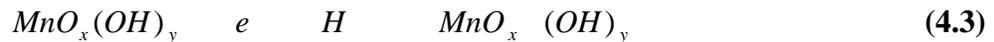
Relação entre a carga voltamétrica e a velocidade de varredura, a 100 mV.s⁻¹.

Eletrodos	Carga Voltamétrica Total mC*	Carga Voltamétrica anódica mC*	Carga Voltamétrica catódica mC*	Relação $\frac{c\ arg a\ anódica}{c\ arg a\ catódica}$
Ti/MnO _x + TiO ₂ (HCl)	1,65	0,82	0,83	0,99
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Eti)	1,36	0,67	0,69	0,97
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Alc)	1,59	0,78	0,81	0,96
Aço/MnO _x + TiO ₂ (Poli)	39,93	19,74	20,19	0,98
Ti/MnO _x (HCl)	1,05	0,52	0,53	0,98
Placa de Ti	0,09	0,06	0,04	1,36
Placa de Aço	3,13	1,86	1,27	1,46

* Os desvios máximos para os suportes e os filmes sobre Ti foram de 20% e de 9% para o filme sobre o aço.

As cargas voltamétricas relacionadas às regiões catódicas q_c e anódicas q_a separadas trazem, por sua vez, informações sobre a reversibilidade do sistema, isso é, se a razão encontrada entre elas é próxima a unidade indica que o processo de oxirredução observado é reversível.

Os dados da tabela mostram que os eletrodos a base de titânio sofrem oxirredução a partir de transições reversíveis com contribuições anódicas e catódicas iguais para a carga total. As reações superficiais podem ser descritas como:



onde $MnO_x(OH)_y$ e $MnO_x(OH)_y$ indicam espécies interfaciais que ocorrem respectivamente a altos e baixos potenciais [106].

Os valores de carga anódica e catódica observados na Tabela 4.5 também sugerem que os eletrodos produzidos sobre titânio possuem área ativa semelhante, isso é, que os diferentes precursores não levaram a diferentes modificações superficiais.

Por outro lado, os eletrodos a base de aço revelam que a área ativa, dada pela carga voltamétrica, é de aproximadamente 19 vezes maior que as dos eletrodos em Ti, sendo também muito maior do que o encontrado por Varela *et al.* [66] que vai desde $0,81 \text{ mCcm}^{-1}$ (baixas velocidades de varredura) até $1,10 \text{ mC.cm}^{-2}$ (para maiores velocidades de varredura).

Na verdade a carga voltamétrica anódica q_a , obtida pela integração da área do voltamograma, está relacionada com a área ativa do eletrodo que é dependente da velocidade de varredura, isso é, o aumento da velocidade de varredura diminui q_a , pois restringe o acesso de espécies do eletrólito no interior do filme [86,89]. Por isso os valores da carga voltamétrica total observados na Tabela 4.5 não diferenciam os filmes obtidos em titânio, pois não podem informar sobre as contribuições internas e externas.

O comportamento observado para os eletrodos produzidos neste trabalho, quando analisados em diferentes velocidades de varredura é mostrado pelas Figuras 4.32 e 4.33.

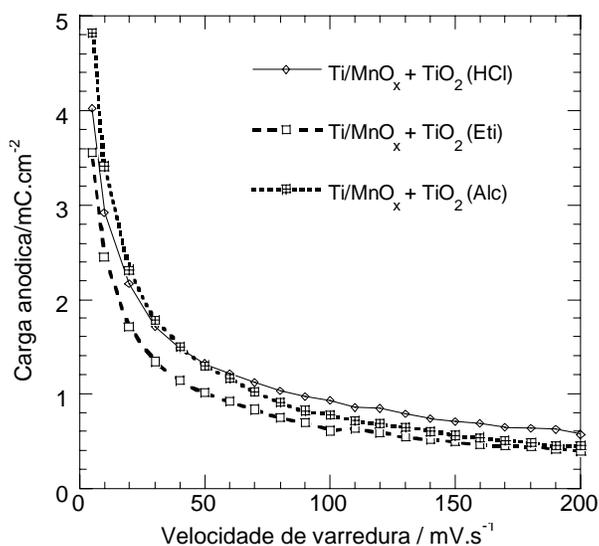


Figura 4.32: Curva da carga voltamétrica anódica em função da velocidade de varredura para os eletrodos de Ti/MnO_x + TiO₂(HCl), Ti/MnO_x + TiO₂(Alc), Ti/MnO_x + TiO₂(Eti).

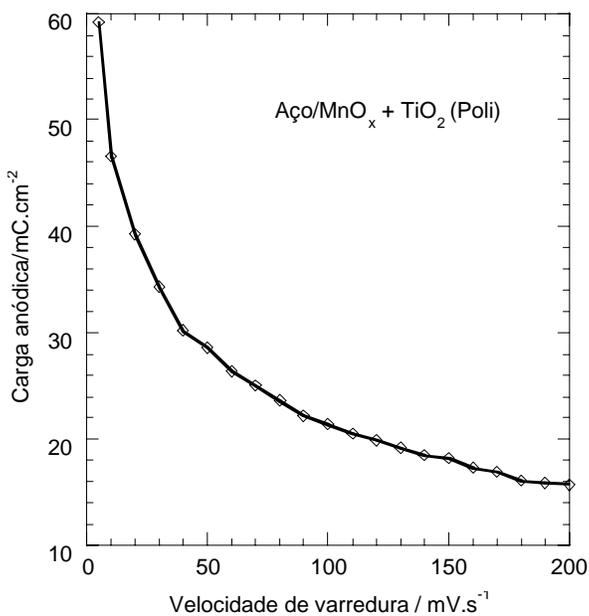


Figura 4.33: Curva da carga voltamétrica anódica em função da velocidade de varredura para o eletrodos Aço/MnO_x + TiO₂(Poli).

Para estudar estas contribuições foram medidas a carga voltamétrica anódica externa (sítios acessíveis) e a carga voltamétrica anódica interna (sítios não acessíveis). Para isso

aplicamos as equações 3.16 e 3.17 discutidas na parte experimental. Algumas amostras não apresentaram um comportamento puramente linear, principalmente a altas velocidades de varreduras, porém assim mesmo uma aproximação para a linearidade foi útil para fins de comparação. Nas Figuras 4.34 e 4.35 pode ser observado os tratamentos feitos para o eletrodo de Aço/MnO_x + TiO₂(Poli).

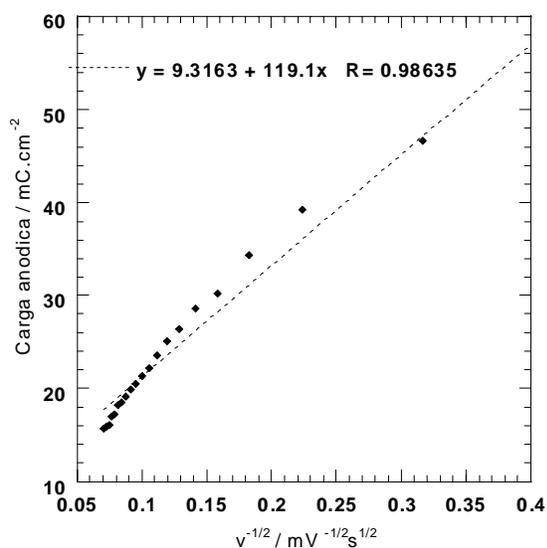


Figura 4.34: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis do eletrodo de Aço/MnO_x + TiO₂(Poli).

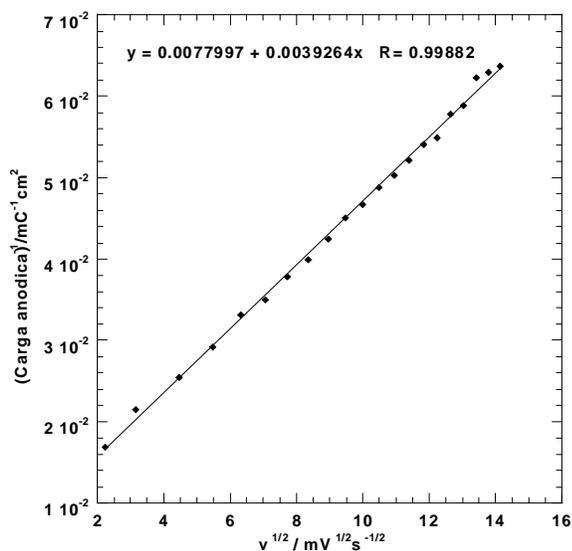


Figura 4.35: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos do eletrodo de Aço/MnO_x + TiO₂(Poli).

Nas Figuras 4.36 a 4.39 observa-se os tratamentos feitos para os demais eletrodos sobre titânio.

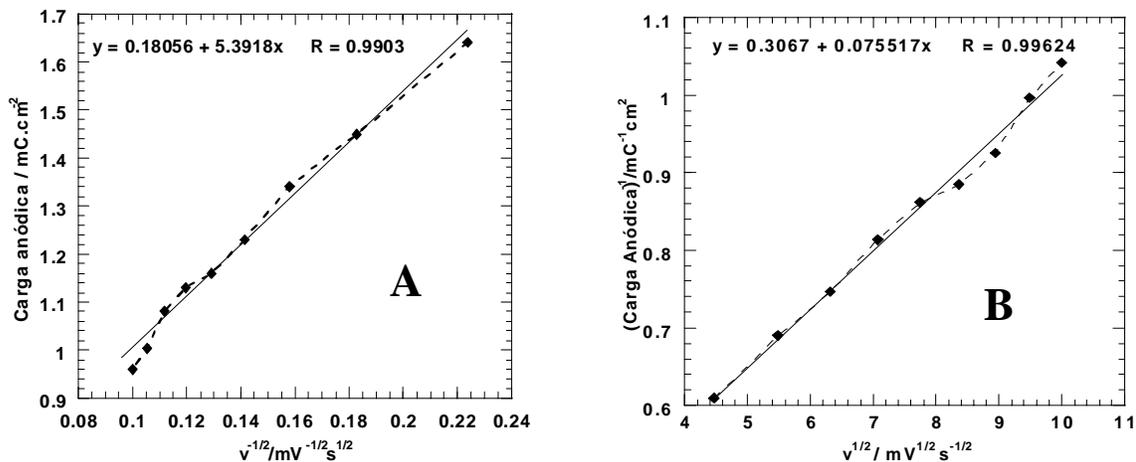
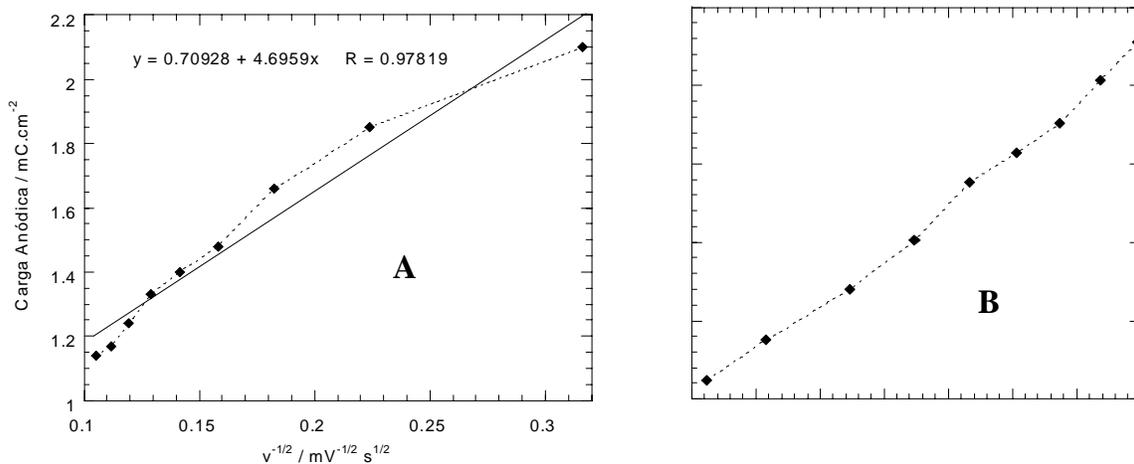


Figura 4.36: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica do eletrodo Ti/MnO_x + TiO₂(Eti). Em A (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis; e em B (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos.



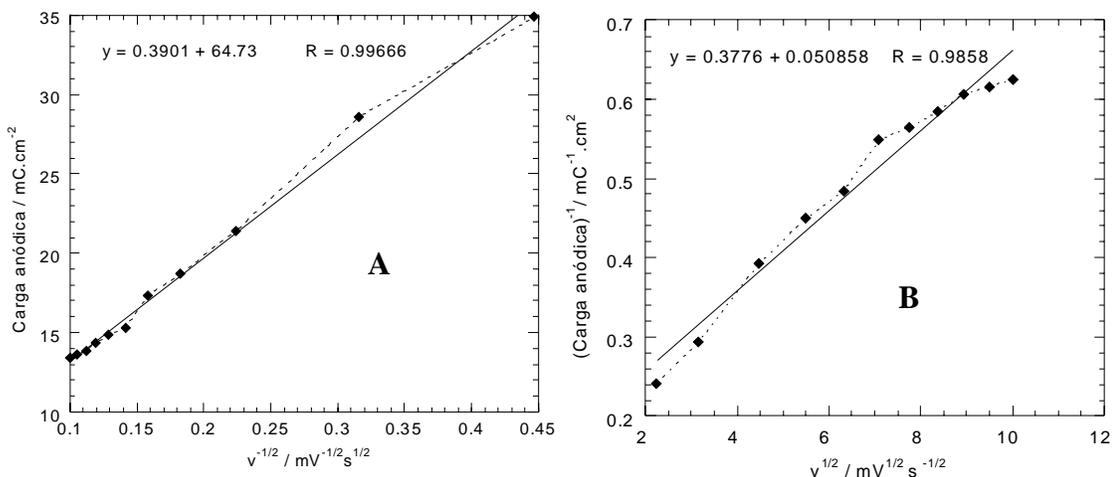


Figura 4.38: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$. Em A (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis; e em B (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos.

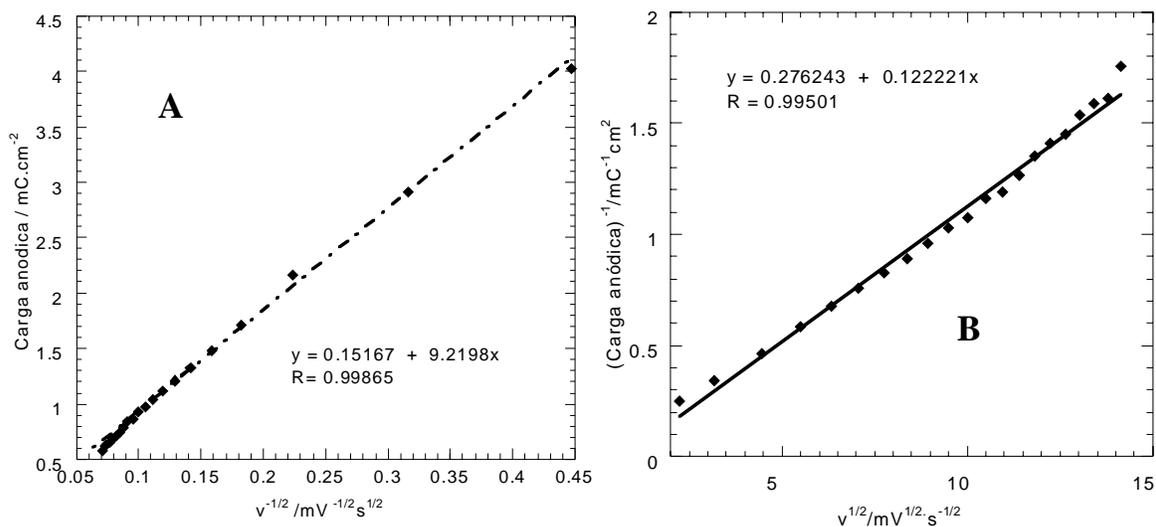


Figura 4.39: Gráfico da extrapolação para a carga voltamétrica do eletrodo $\text{Ti/MnO}_x (\text{HCl})$. Em A (velocidade de varredura tendendo ao infinito) o coeficiente linear da reta corresponde carga de sítios acessíveis; e em B (velocidade de varredura tendendo a zero), o inverso do coeficiente linear da reta corresponde à carga total dos sítios ativos.

Os resultados obtidos destes tratamentos estão resumidos na Tabela 4.6. Pela análise da tabela podemos diferenciar melhor os filmes obtidos pelos diferentes precursores, tanto

sobre Ti como em aço. A amostra $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ apresentou em comparação às feitas sobre o mesmo substrato o maior valor de carga externa, refletindo o que foi observado para sua morfologia. Também ao se comparar a mesma amostra com o $\text{Ti/MnO}_x(\text{HCl})$ pôde-se verificar que a presença de TiO_2 provocou um aumento dos sítios mais externos.

TABELA 4.6

Medidas da carga anódica externa e interna e a porosidade dos filmes.

Eletrodo	Carga externa Anódica* mC.cm^{-2}	Carga interna Anódica* mC.cm^{-2}	Carga total Anódica* mC.cm^{-2}	Porosidade
$\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$	0,62	4,46	5,08	0,88
$\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$	0,18	3,26	3,44	0,95
$\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$	0,39	2,25	2,64	0,85
$\text{Ti/MnO}_x(\text{HCl})$	0,15	3,47	3,62	0,96
$\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$	9,32	119,10	128,21	0,93

* Os desvios máximos encontrados foram de 16% para os eletrodos sobre titânio e 6% para o eletrodo sobre aço.

Por outro lado, tanto para os filmes obtidos em aço como em Ti, a carga voltamétrica mais interna é muito maior que a externa, o que reflete os valores de porosidade observados. Comparando estes valores de porosidade com os dados de porosidade de 0,2 dos eletrodos de Ti/SnO_2 e, para algumas composições de $\text{Ti/ZnO}_2 + \text{IrO}_2$, que chegam no máximo a 0,4, podemos dizer que os resultados mostrados são significativamente altos [86,87,89]. A porosidade indica o quanto os sítios internos contribuem para a área total, portanto, sugerimos que os filmes preparados são praticamente caracterizados por microporos, que é uma característica dos óxidos de manganês [36].

4.3.3.5 Capacitância dos Eletrodos

A capacitância é um parâmetro inerente a dupla camada que se forma na interface eletrodo/eletrólito e pode completar as informações de carga anódica discutidas anteriormente. A capacitância total foi obtida com o coeficiente angular da reta do gráfico de corrente capacitiva i_c por v (a velocidade de varredura mais lentas) e a capacitância externa pelo coeficiente angular da reta do gráfico de corrente capacitiva i_c por v (a velocidade de varredura mais rápidas), de acordo com os procedimentos descritos na parte experimental (Cap. 3.3.2). As Figuras 4.40 a 4.44 exemplificam o tratamento realizado para encontrar os valores de capacitância para os eletrodos. Os resultados obtidos deste tratamento estão resumidos na Tabela 4.7. Outro fator aqui analisado é a “rugosidade aparente”, também já discutida na parte experimental (Cap.3.3.3).

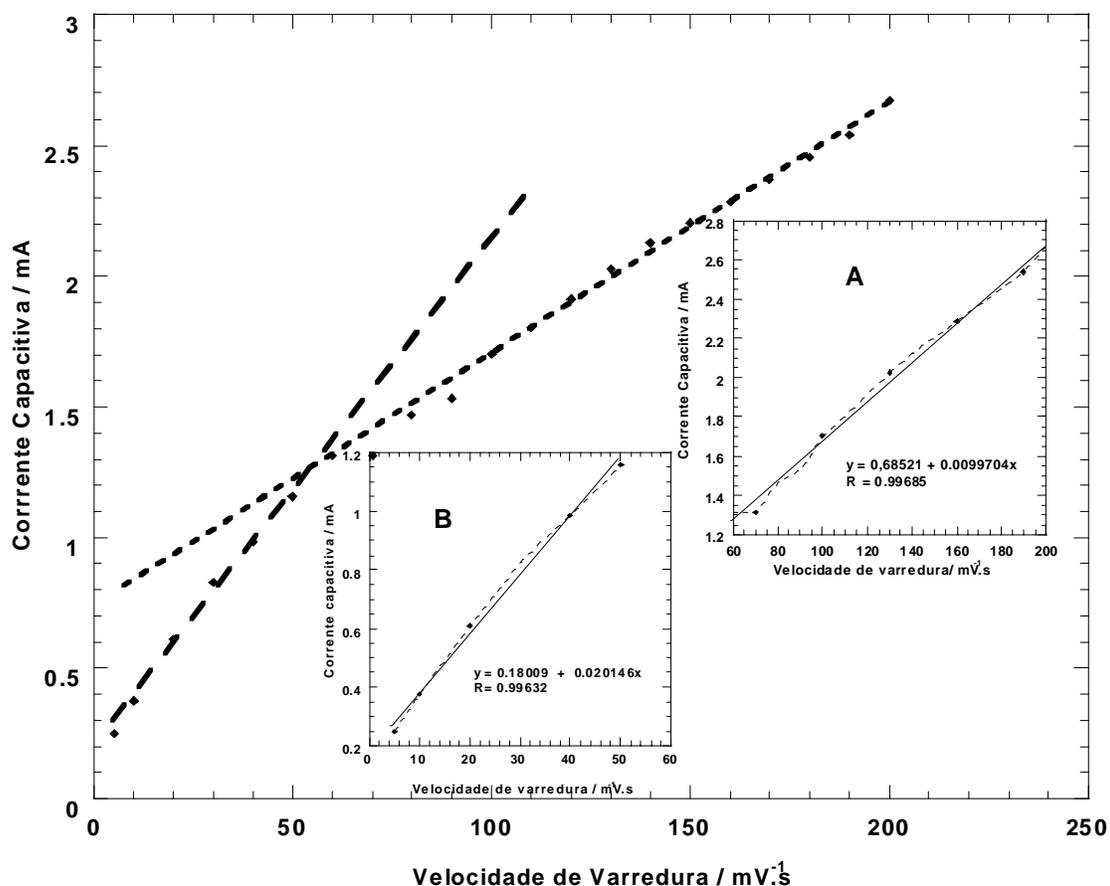


Figura 4.40: Gráfico i_c vs v do eletrodo de Aço/MnO_x + TiO₂(Poli), indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular da reta em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.

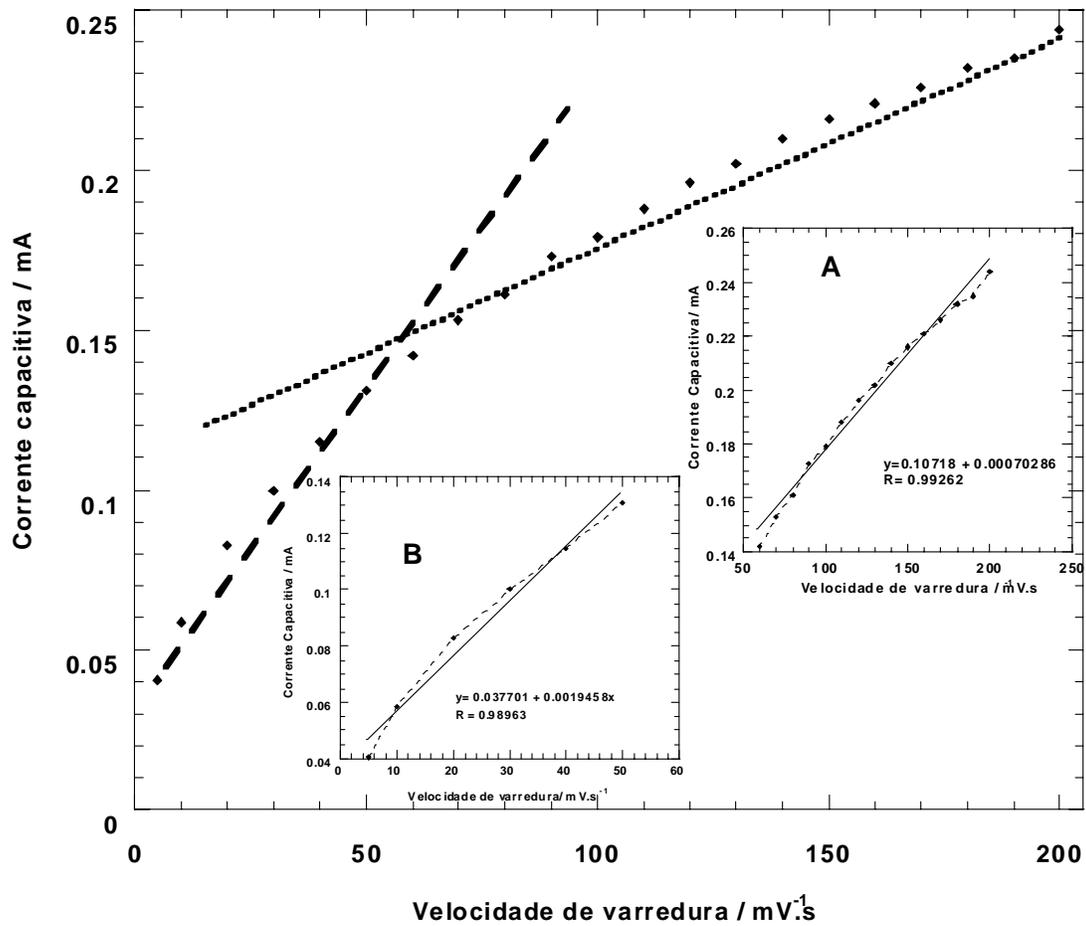


Figura 4.41: Gráfico i_c vs v do eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$, indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular da reta em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.

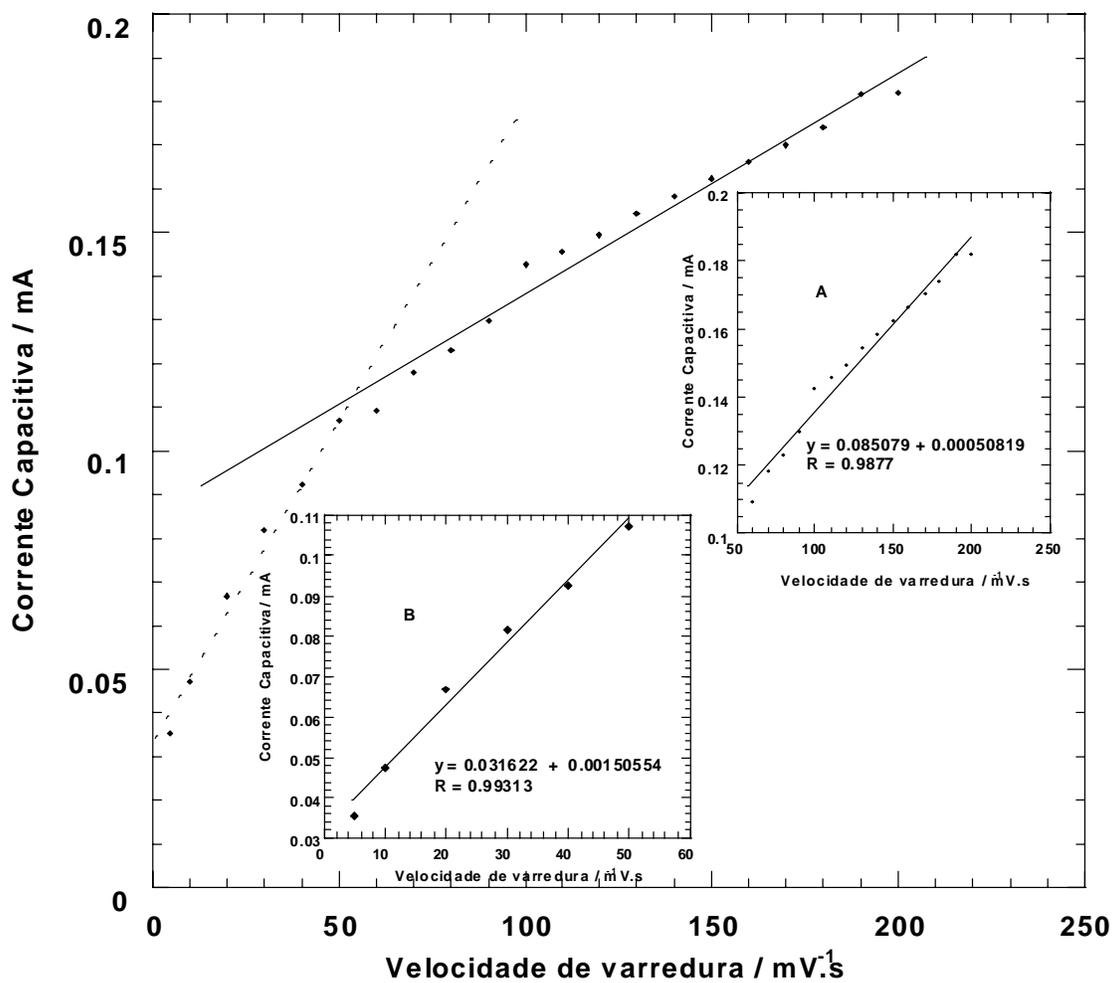
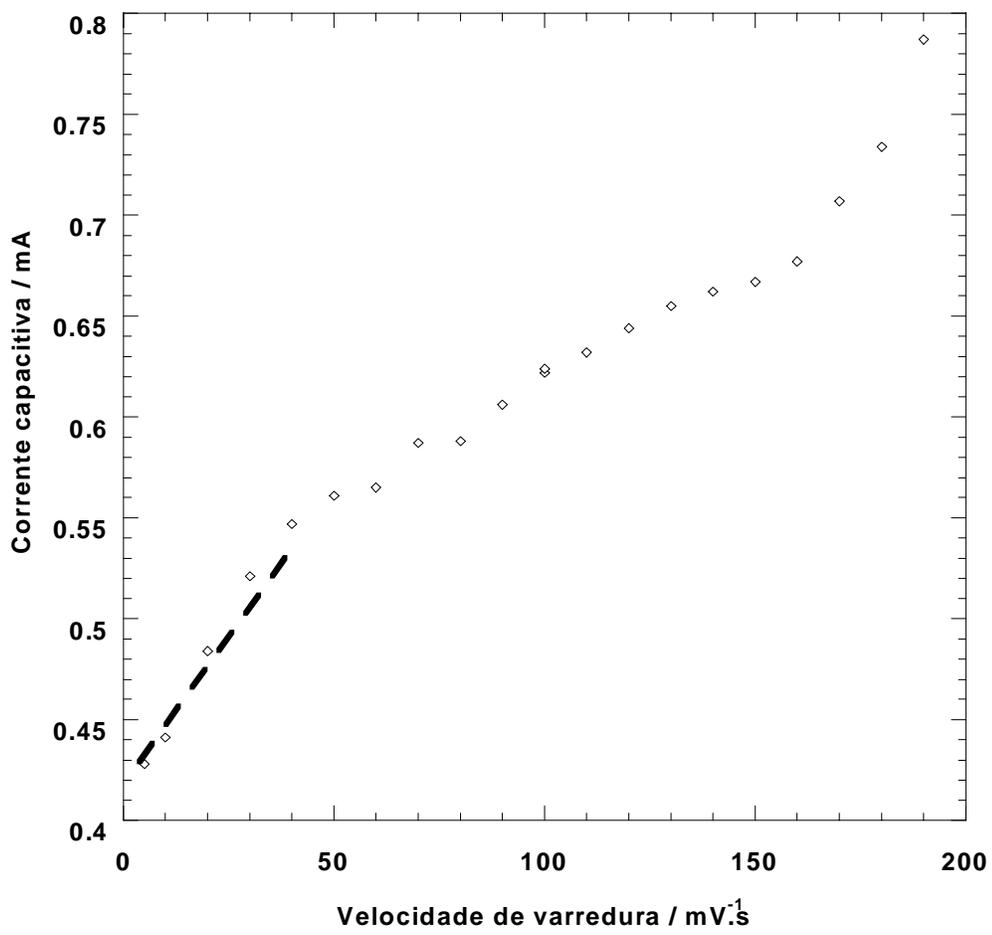
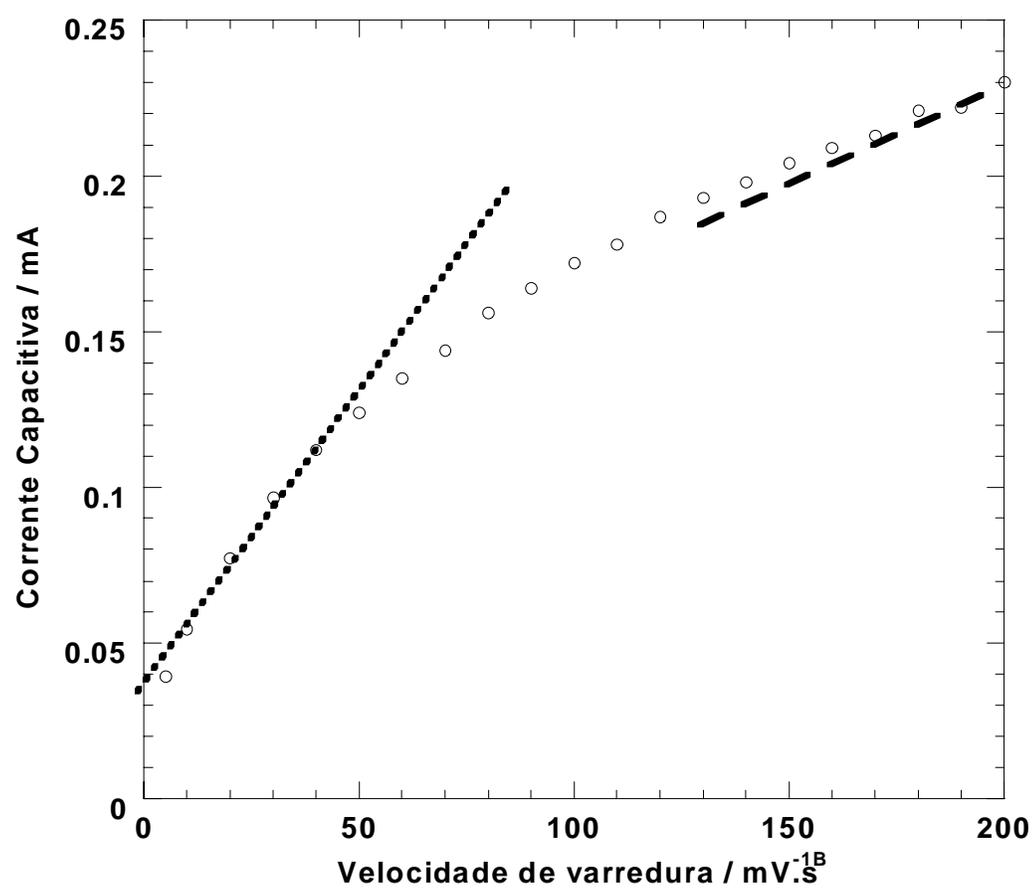


Figura 4.42: Gráfico i_c vs v do eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$, indicando as duas regiões a alto e a baixo domínio da velocidade de varredura. O coeficiente angular da reta em A corresponde à capacitância externa e em B a capacitância total.





Os maiores desvios encontrados para as medidas feitas em eletrodos sobre titânio refletem a dificuldade de se obter pontos de natureza puramente capacitiva nos voltamogramas, como mostrado no Capítulo 3.3.2.

Analisando a Tabela 4.7 verifica-se que os valores de capacitância observados para os eletrodos de titânio se mostraram bem inferiores aos encontrados na literatura para Ti/RuO₂ (93 mF.cm⁻²) e Ti/Co₃O₄ (29 mF.cm⁻²) [18,22,29]. Entretanto, os óxidos de manganês possuem características bem diferentes destes exemplos e podemos encontrar na literatura dados semelhantes aos obtidos neste trabalho para óxidos de manganês depositados em outros suportes. Poncee *et al.* [99] obtiveram para pastilhas de espinélios a base de MnO_x, como o Ni_xAl_(1-x)Mn₂O₄, valores de capacitância desde 1,75 mF.cm⁻² até 0,57 mF.cm⁻², e rugosidade aparente variando de 29 até 9, dependendo do método de preparação [99]. Outro tipo de espinélio a base de manganês em suporte de ferro foi analisado por Godinho *et al.* [21], Fe/CoFe_{1,6}Mn_{0,4}O₄, que obtiveram um valor de capacitância de 0,48 mF.cm⁻² 0,006 e rugosidade aparente 8 1.

Como a rugosidade aparente fornece uma comparação entre os eletrodos estudados e um eletrodo padrão de uma superfície uniforme e lisa, observou-se que o eletrodo sobre o aço apresentou o maior valor em relação aos demais, isto indica que o eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) tem uma capacitância 348 vezes maior do que o padrão de referência.

O efeito da presença de TiO₂ na mistura de óxidos pode ser verificado ao se comparar a capacitância das amostras Ti/MnO_x(HCl) e Ti/MnO_x + TiO₂(HCl), que em concordância com os dados de carga voltamétrica, comprovam que a presença de TiO₂ aumenta a capacitância do filme e portanto sua área ativa.

Os filmes obtidos em aço apresentaram valores de capacitância de aproximadamente 12 vezes maiores que os de Ti. Estes resultados concordam com os dados de carga voltamétrica e mostram que a superfície ativa destes eletrodos é maior do que os de Ti. O fator morfológico observado para este eletrodo foi da mesma ordem que o observado para Ti/RuO₂, 0,52 [12].

O fator morfológico é um parâmetro que descreve a fração de regiões de difícil acesso, identificando a topografia do filme. Os valores obtidos confirmam a microporosidade dos filmes sobre titânio, onde a capacitância interna é maior do que a capacitância externa. Por outro lado, no filme sobre o aço o fator morfológico mostra uma

distribuição mais uniforme, o que pode ser uma consequência do maior número de rachaduras na superfície do filme, observado nas micrografias, o que permitem um melhor acesso às regiões internas.

4.3.3.6 O Eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli)

Foi identificado pelo EED e pela fluorescência de raios-X no eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) a presença de elementos, como Fe, Ni e Cr, que atribuímos à migração do aço inox para a superfície do filme. Para saber se estes elementos teriam influência na área ativa do filme foram feitas medidas de voltametria cíclica para o filme Ti/MnO_x + TiO₂(HCl) dopado com Fe, Ni. Os resultados podem ser observados na Figura 4.45, mostrando que os voltamogramas cíclicos não são afetados pela presença de Ni e Fe.

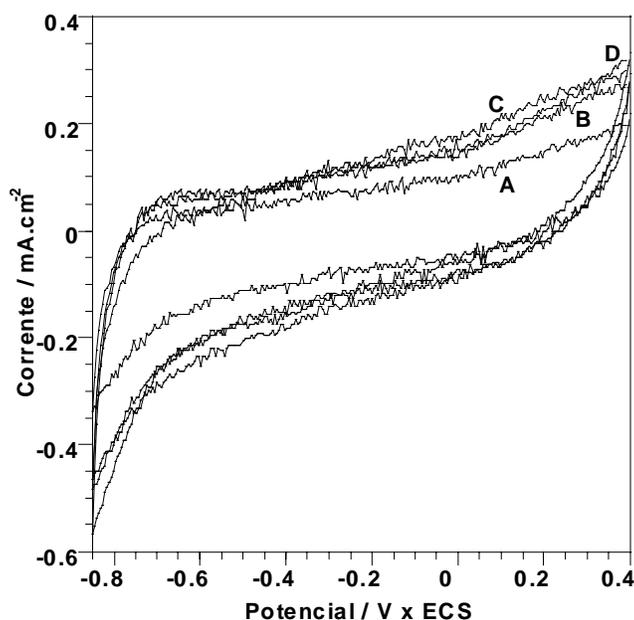
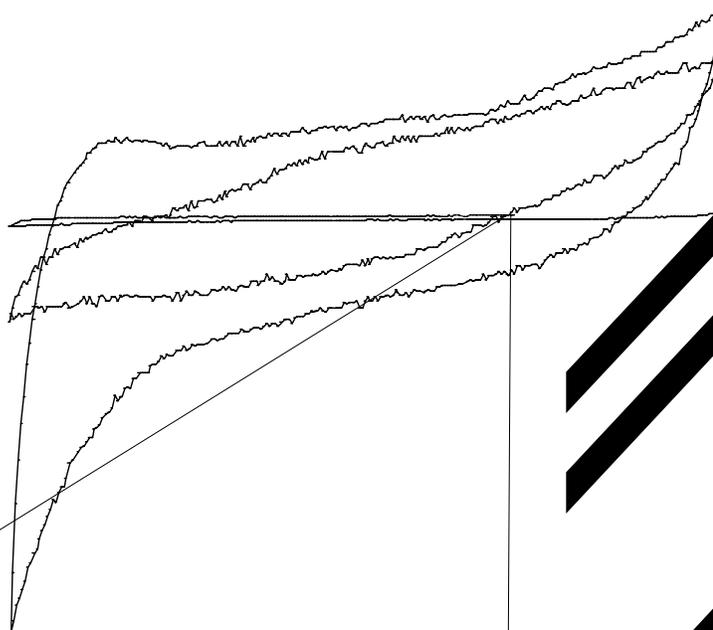


Figura 4.45: Voltamogramas do eletrodo Ti/MnO_x + TiO₂(HCl) dopados com Fe e Ni. Verificou-se o efeito desses metais na resposta eletroquímica usando solução de NaOH-1mol.dm⁻³ como eletrólito à uma velocidade de varredura de 100 mV/s. Em **A** Ti/MnO_x + TiO₂(HCl) + Fe + Ni, em **B** Ti/MnO_x + TiO₂(HCl), em **C** - Ti/MnO_x + TiO₂(HCl) + Fe e em **D** - Ti/MnO_x + TiO₂(HCl) + Ni.

Paralelamente, também se obteve a influência do substrato metálico sobre a resposta eletroquímica do eletrodo $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$. Foram preparados eletrodos sobre o aço, a platina e o titânio. Verificou-se que filme Aço/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ apresentou a maior área, seguido pela Pt/ $\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$, e sobre o titânio uma área bem pequena, como observado na Figura 4.46. Atribuímos este fato a melhor aderência do filme sobre o aço, tendo em vista que nos outros substratos esta não foi eficiente, necessitando de mais pinceladas para obter a mesma massa.



4.3.3.7- Curvas de Polarização e Tafel

A atividade eletrocatalítica dos eletrodos para a evolução de oxigênio foi avaliada através de curvas de polarização obtidas à velocidade de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$. Os resultados obtidos para os eletrodos feitos em base de titânio podem ser observados na Figura 4.47.

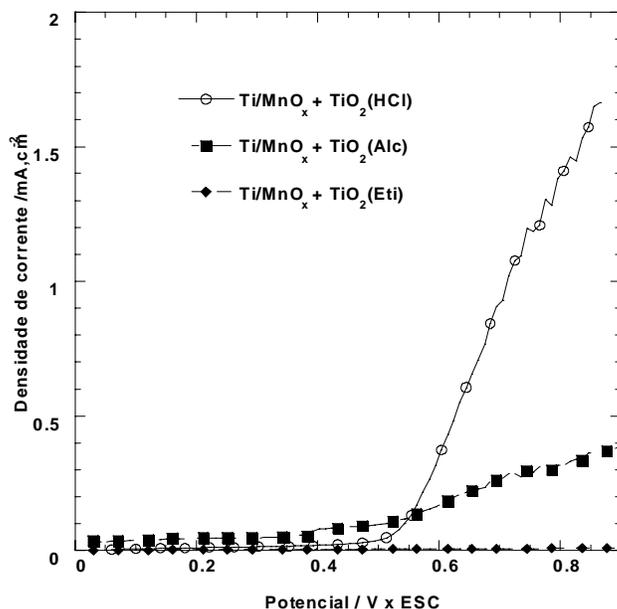


Figura 4.47: Curvas de polarização para os eletrodos sobre o substrato de titânio, em meio alcalino a $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ de NaOH a uma varredura de $1,0 \text{ mV.s}^{-1}$.

Verifica-se por estes resultados que o filme obtido via precursor aquoso apresenta maior corrente de desprendimento de oxigênio em comparação com os outros dois. O potencial de desprendimento ficou ao redor de $0,5 \text{ V vs ECS}$, que é menor do que o observado para outros eletrodos usados para evolução de oxigênio na literatura, como o Pt/LaNiO₃ ($0,8 \text{ V vs ECS}$) [106] e Fe/CoFe₂O₄ ($0,7 \text{ V x ECS}$) [21]. Por outro lado a resistência avaliada para os eletrodos estudados se mostraram significativamente altas, como podemos observar na Tabela 4.8:

TABELA 4.8

Valores de resistência obtida da análise da variação da potencial de evolução com a corrente.

ELETRODO	$\frac{dE(V \times ECS)}{I(A \cdot cm^{-2})}$	($\Omega \cdot cm$)
Ti/MnO _x + TiO ₂ (HCl)	198	990
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Alc)	1.809	9045
Ti/MnO _x + TiO ₂ (Eti)	52.820	262.100

A resistência observada desta análise das curvas de polarização reflete, entre outras coisas a resistência iônica dos poros que dificulta a cobertura da superfície pelo eletrólito para que a troca de elétrons se processe [36,103,106].

Para melhor comparar estes resultados com a literatura foram feitas as curvas de Tafel para a região de 0,5 V até 0,78 V, que podem ser observadas na Figura 4.48.

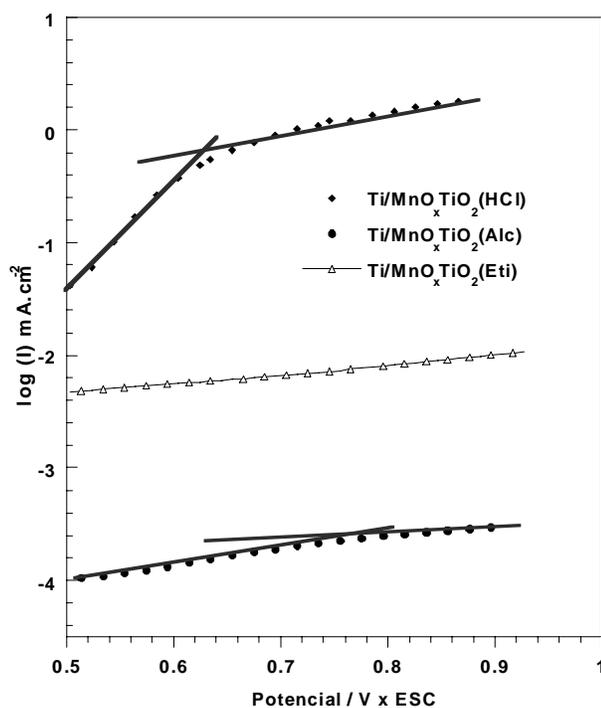


Figura 4.48: Curvas de Tafel para os eletrodos sobre o substrato de titânio, em meio alcalino a 1,0 mol.dm⁻³ de NaOH a uma varredura de 1,0 mV.s⁻¹.

O eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Eti})$ por sofrer a influência da sua baixa adesão ao substrato, impediu a obtenção de melhores informações sobre o filme, e portanto, não foi usado para outras análises. Este eletrodo não mostrou reprodutividade para estes testes.

Verifica-se pelo gráfico que os eletrodos $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ e $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$ apresentam duas inclinações de Tafel, que se distinguem em altos e baixos potenciais. A presença destas duas regiões nas curvas de Tafel são atribuídas ao chamado “efeito de barreira” que se origina na baixa condutividade do filme [108]. Este comportamento é afetado pela concentração do eletrólito e morfologia do filme. Os valores da inclinação de Tafel para os eletrodos $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ e $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$ foram calculados e estão resumidos na Tabela 4.9 em conjunto com alguns dados da literatura sobre eletrodos estudados para evolução de oxigênio que usam óxido de manganês.

TABELA 4.9

Valores da inclinação de Tafel (b) obtida das curvas de $\text{Log}(i/A)$ por E (V vs ECS), para os eletrodos sobre titânio em meio alcalino.

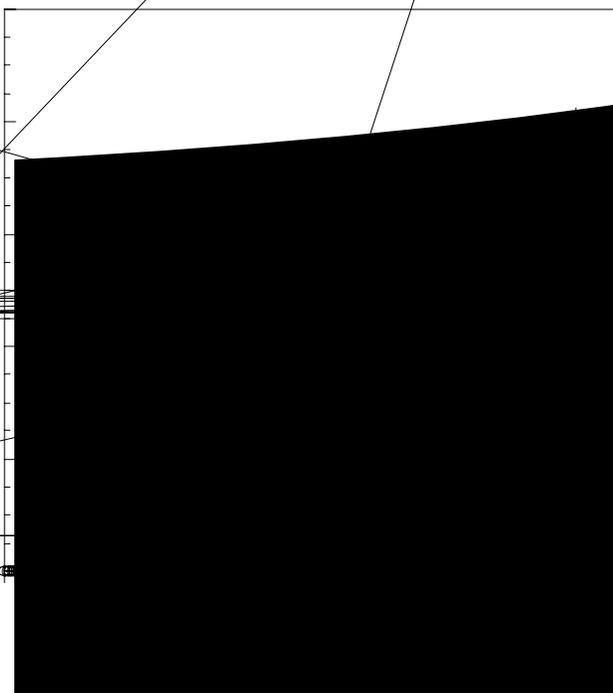
FAIXA DE POTENCIAL	$\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ (10%) b mV.dec ⁻¹	$\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Alc})$ (13%) b mV.dec ⁻¹
500-600	100	769
650- 780	388	804
Outros valores encontrados na literatura para comparação		
560-760	122	Ni/Ni _x Al _{1-x} Mn ₂ O ₄ (para x=0) [98]
700-800	330	
500-600	116	Fe _{2,5} MnO ₄ na forma de pastilhas [16]
700-1000	420	

Com base nestes dados podemos dizer que os eletrodos a base de óxido de manganês se caracterizam pelo alto valor da inclinação de Tafel, o que provavelmente estaria relacionado com a microporosidade que leva a uma resistência iônica interna [36,90]. Este comportamento está em concordância com os valores obtidos de carga

anódica interna e externa que foram característicos de materiais microporosos. A presença de microporosos leva a uma resistência à entrada do eletrólito para regiões mais internas do óxido. Assim, estas regiões não ficam facilmente disponíveis e conseqüentemente não atuam na eletroatividade da mesma forma que as regiões mais externas.

Verificamos também que o eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ apresentou os melhores resultados entre os filmes feitos em substrato de Ti, o que foi atribuído à sua maior carga anódica externa (maior área ativa). O valor do coeficiente de Tafel para baixos potenciais ficou próximo ao do valor teórico calculado para uma adsorção do tipo Langmuir em que se assume a transferência de um elétron. Entretanto, para os outros eletrodos a base de Ti estes valores foram muito altos, o que concorda com as resistências obtidas pela análise de impedância e também de rugosidade e capacitância.

Para os eletrodos de $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$, a curva de polarização seguiu o resultado mostrado na Figura 4.39.



para a faixa de 0,5 V até 0,6 V vs ECS levou ao valor de 13,64 Ω (68,2 Ω .cm), que também é concordante com os dados de impedância obtidos anteriormente. Isso é, são valores da ordem da resistência do eletrólito.

A análise da curva de Tafel para este eletrodo levou à Figura 4.50, e os dados de inclinação estão resumidos na Tabela 4.10.

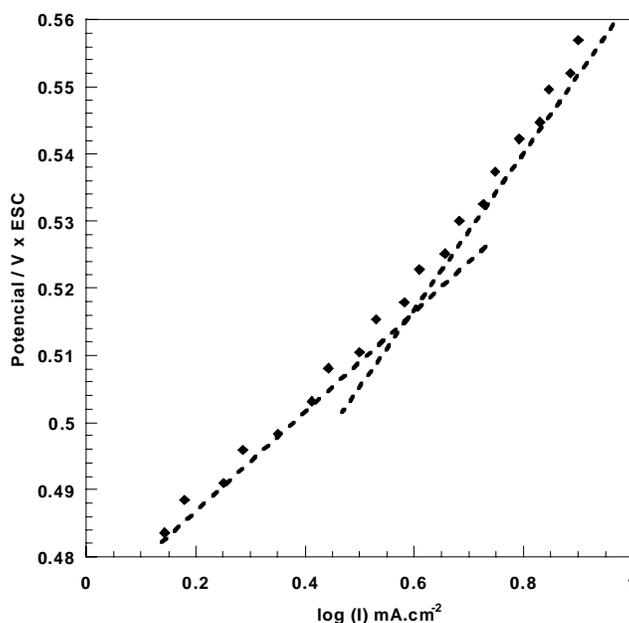


Figura 4.50: Curva de Tafel para o eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli), em meio alcalino a 1,0 mol.dm⁻³ de NaOH a uma varredura de 1,0 mV.s⁻¹.

TABELA 4.10

Valores da inclinação de Tafel (b) obtida das curvas de Log (i/A) por E (V x ECS) para o Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) em meio alcalino.

Faixa de Potencial	b (mV.dec ⁻¹) (± 8%)	
450 – 500	67	
530 – 620	90	
Dados da literatura		
600 - 1000	118	para Aço/Mn ₂ O ₃ [66]

Estes valores são comparáveis ao verificados na literatura para eletrodos de Ti/SnO₂ [66,109] em meio alcalino. O valor do coeficiente de Tafel próximo ao teórico de

60 mV/dec indica uma cinética de primeira ordem, onde apenas uma troca de elétron está envolvida na descarga direta [5,74].

O estudo da polarização em meio salino de NaCl foi feito apenas para os eletrodos de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ e $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ pois foram os que apresentaram melhores resultados para serem testados neste novo sistema. As curvas de polarização obtidas para estes eletrodos estão nas Figuras 4.51 e 4.52:

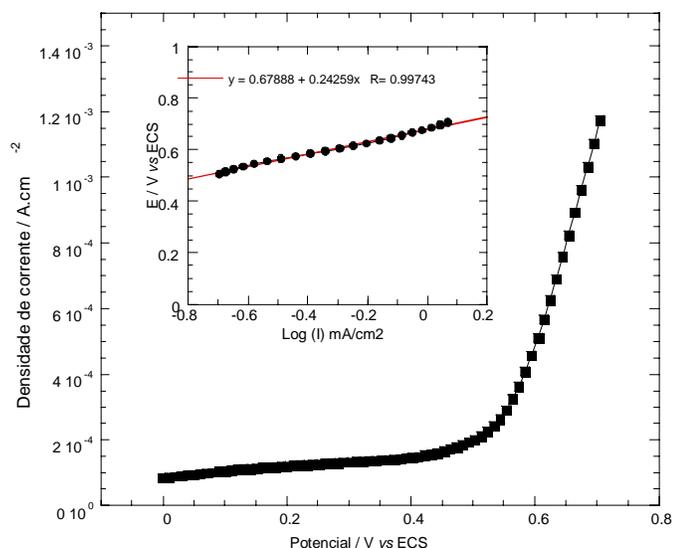


Figura 4.51: Curva de polarização e Curva de Tafel para o eletrodo $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ em meio salino a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaCl em pH 8, a uma varredura de $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

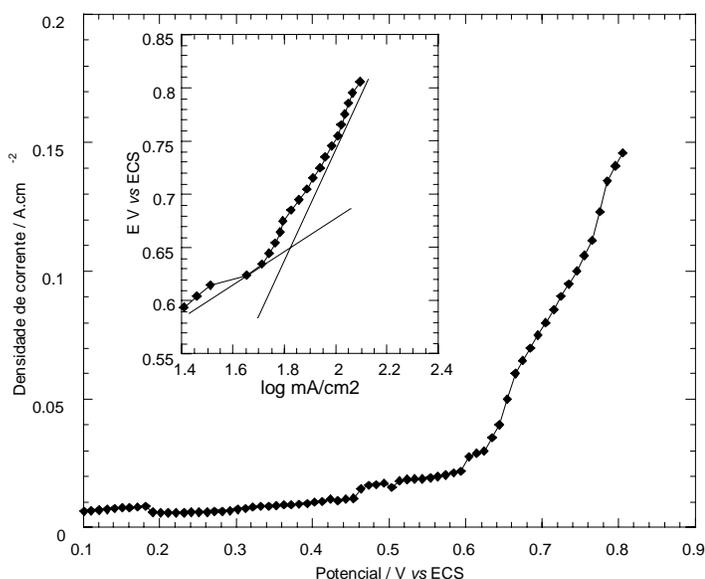


Figura 4.52: Curva de polarização e curva de Tafel para o eletrodo $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ em meio salino a $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ de NaCl em pH 8, a uma varredura de $1,0 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Em eletrólito salino contendo NaCl observa-se que ocorre um aumento no potencial de evolução de gases, que para o $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ passou de 0,5 V *vs* ECS (meio alcalino) para 0,6 V *vs* ECS (meio salino) e para o $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ passou de 0,45 V *vs* ECS (meio alcalino) para 0,6 V *vs* ECS (meio salino). A faixa de corrente gerada também foi muito maior como pode-se verificar pela comparação das Figuras 4.37 e 4.39, com as Figuras 4.41 3 4.42.

Outra diferença observada no comportamento dos eletrodos neste sistema foi a não evidência de duas regiões de Tafel para o eletrodo de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$, observado na Figura IV.41. O mesmo não ocorreu para o $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ em que pode-se verificar (Figura 4.42) a presença de duas inclinações. Os valores para o coeficiente de Tafel estão resumidos na Tabela 4.11:

TABELA 4.11

Valores da inclinação de Tafel (b) obtida das curvas de $\text{Log}(i/A)$ por E (V *vs* ECS) para os eletrodos de $\text{Ti/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ e $\text{Aço/MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ em meio salino.

Faixa de Potencial V <i>vs</i> ECS	b / mV.dec ⁻¹ Aço/MnO _x + TiO ₂ (Poli)
600-700	131
700-800	398
	Ti/MnO _x + TiO ₂ (HCl)
600-800	242

Os valores da inclinação de Tafel sugerem que apesar do potencial de evolução ser baixo existe ainda uma grande resistência (mV.dec⁻¹) a ser vencida para a eletrólise se processar. Nos trabalhos de Hashimoto *et al.* [27,29-32] o potencial descrito para a evolução de gases em meio alcalino de NaCl 0,5mol/L no eletrodo do tipo $\text{Ti/IrO}_2/\text{MnO}_2$ dopado com tungstênio foi da ordem de 1,54 V *vs* ECS com uma corrente de 0,1 A.cm⁻². Desta forma, os resultados obtidos são muito promissores apesar dos problemas da resistência do filme e das interações filme/suporte.

4.3.3.8 Geração de Oxigênio em Águas Salinas

Como discutido nas curvas de polarização em eletrólito salino os eletrodos de $\text{Ti}/\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{HCl})$ e $\text{Aço}/\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ possuem uma alta corrente para a geração de gases em potenciais acima de $0,6\text{V vs ECS}$. Entretanto, em meio salino, a evolução de cloretos compete com a de oxigênio, assim a dosagem de cloretos nos gases gerados pode fornecer informações sobre qual processo é o preferencial nos eletrodos estudados. Para isso foi montada uma célula de fluxo em um sistema fechado que foi discutida na parte experimental, os gases foram borbulhados em água e o cloreto na forma de cloro foi avaliado por titulação [97].

Foi aplicada uma corrente de $0,1 \text{ A.cm}^{-2}$ durante 30 min em que o potencial entre os dois eletrodos foi monitorado. Verificou-se que este manteve-se constante como na Figura 4.53. Para o eletrodo $\text{Aço}/\text{MnO}_x + \text{TiO}_2(\text{Poli})$ observou-se um valor menor de potencial.

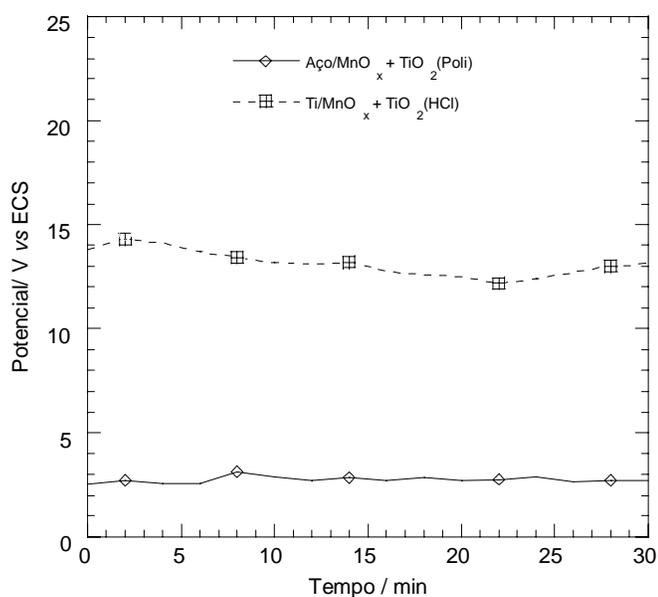


Figura 4.53: Gráfico do potencial em função do tempo para os eletrodos durante eletrólise aplicando uma corrente de $0,1 \text{ A}$ durante 30 min, gerando uma carga de 180 C .

A melhor eficiência para a RDO foi observada para o eletrodo de Aço/MnO_x + TiO₂(Poli), 99,68%, enquanto que o Ti/ MnO_x + TiO₂(HCl) foi de 96,52%. Estes resultados mostraram que estes eletrodos a reação de desprendimento de oxigênio é preferencial.

Para o eletrodo a base de titânio notou-se que durante a eletrólise ocorreu a descamação do filme e corrosão do próprio substrato metálico, com a formação de um precipitado de coloração marrom na solução que atribuímos ao hidróxido de manganês. A solução resultante foi testada qualitativamente e identificou-se também a presença de Ti⁴⁺.

Para o eletrodo a base de aço observou-se a descamação do filme sem visual modificação do substrato. Mas verificou-se também a formação de um precipitado de cor branca e de outro esverdeado, ao que atribuímos ser o hidróxido de níquel. Isso foi confirmado pela análise química dos precipitados que detectou-se a presença de Ni e Fe, que provavelmente teriam migrado do substrato.

Capítulo 5

Conclusões

A partir dos resultados apresentados obtive-se as seguintes constatações:

- 1- Tanto os filmes obtidos em titânio como em aço foram caracterizados por fases distintas de óxidos de manganês sem a formação de óxidos ternários. A principal fase de óxidos de manganês foi a γ - Mn_2O_3 , além da presença de α - Mn_2O_3 e Mn_3O_4 . As principais fase de óxidos de titânio foram a rutilo e anatase.
- 2- As diferentes soluções precursoras usadas na produção dos filmes em substrato de titânio afetaram a morfologia e a adesão ao substrato. A solução aquosa de HCl foi a que levou ao eletrodo a melhor morfologia e adesão. O eletrodo obtido em etilenoglicol não apresentou boa adesão ao substrato o que comprometeu suas características eletroquímicas.
- 3- Os eletrodos obtidos em substrato de aço inoxidável ($Aço/MnO_x + TiO_2(Poli)$) via polimerização se caracterizaram por forte adesão ao substrato, ocorrendo uma migração de metais do aço para o filme.
- 4- A maior área ativa, dada pela análise da carga voltamétrica ($128,10 \text{ mC.cm}^{-2}$) e da capacitância ($20,88 \text{ mF cm}^{-2}$), foi obtida para o eletrodo $Aço/MnO_x + TiO_2(Poli)$.
- 5- Todos os filmes preparados, tanto em aço como em Ti, foram caracterizados por alta microporosidade, de acordo com os dados de carga anódica interna e externa.
- 6- Dentre os eletrodos obtidos em substrato de Ti foi o filme preparado por precursor aquoso que apresentou maior carga anódica externa ($0,62 \text{ mC.cm}^{-2}$) e maior capacitância ($1,91 \text{ mF.cm}^{-2}$). A presença de TiO_2 no filme contribuiu para este comportamento.

- 7- Os eletrodos obtidos em substrato de titânio foram caracterizados por alta resistência na reação de desprendimento de oxigênio. Esta resistência é derivada da natureza resistiva do filme além da resistência e interação com o substrato.
- 8- O sobrepotencial de evolução de oxigênio obtido para todos os eletrodos de preparados sobre o substrato de titânio, em meio alcalino, ficou ao redor de 0,5 V vs ECS, sendo que o eletrodo com filme obtido a partir de precursor aquoso apresentou os melhores resultados.
- 9- O eletrodo Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) apresentou o melhor desempenho para o desprendimento de oxigênio, cujo potencial ficou em torno de 0,45V vs ECS para meio de NaOH, e de 0,6 V vs ECS em solução salina de NaCl. Estes eletrodos também apresentaram o menor valor para a inclinação de Tafel e, conseqüentemente, a menor resistência.
- 10- A eficiência para a reação de desprendimento de oxigênio em meio salino para o eletrodo de Ti/MnO_x + TiO₂(HCl) foi de 97% e para o Aço/MnO_x + TiO₂(Poli) foi de 99%.
- 11- Durante a eletrólise em meio salino o substrato de titânio apresentou corrosão e para o eletrodo de aço não foi observada visualmente efeitos na placa porém foi detectado a presença de metais Ni e Fe na solução eletrolítica.

Podemos concluir que os sexquióxidos de manganês, em especial o γ -Mn₂O₃, demonstraram que são potencialmente interessantes para o uso como eletrodos na reação de desprendimento de oxigênio, em especial quando preparados pelo método de Pechine em aço (Aço/MnO_x + TiO₂(Poli)). Neste tipo de suporte o efeito resistivo do óxido de titânio foi suprimido, o que permitiu atribuir aos filmes resistência mecânica sem comprometimento da sua condutividade, como havíamos proposto no início deste trabalho. Por outro lado, a migração de íons metálicos provenientes da placa de aço se torna um problema de contaminação do meio durante a eletrólise. Este problema precisa ainda ser estudado para que o sistema aqui proposto possa ser utilizado.

Referências Bibliográficas

- [1] KORONEOS, C.; SPACHOS, T.; MOUSSIPOLOS, N. “Energy analysis of renewable energy sources”, *Renewable Energy*, v.28, pp. 295-310, 2003.
- [2] AGBOSSOU K., CHAHINE, R., HAMELIN, J.; *et al.* “Renewable energy systems based on hydrogen for remote applications” *Journal of Power Sources* v.96, pp. 168-172, 2001.
- [3] SAMMELS, A.F. “Fuel Cells and Electrochemical Energy Storage”, *Journal of Chemical Education*, v.60, n.4, pp. 320-324, 1983.
- [4] TSEUNG, A.C.C. “Fuel Cells: Past, Present and Future” *Inaugural Lecture School of chemical and life sciences university of greenwich*. 1997.
- [5] TICIANELLI, E. A. ; GONZALEZ, E.R. *Eletroquímica – Principios e Aplicações*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo .EDUSP, 1998.
- [6] ARVIA, A.J.; GIORDANO, M.C. – *Introduccion a la Electrocatalisis – monografia preparada para ser publicada pleo Departamento de Asuntos Cientificos y Tecnologicos de la Secretaria General de la Organizacion de los Estados Americanos*, Washington, D.C., 1983.
- [7] ZHANG, Y.; CAO, X.; YAN H.; *et al.* “Oxygen evolution reaction on Ni Hydroxide film electrode containing various content of Co”, *International Journal of Hydrogen Energy* v.24, pp.529-536, 1999.
- [8] NIKOLOV, I.; DARKAOUI, R.; ZHECHEVA, E.; *et al.* “Electrocatalytic activity of spinel related cobaltites $M_xCo_{3-x}O_4$ (M=Li, Ni, Cu) in the oxygen evolution reaction”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.429, pp. 157-168, 1997.
- [9] KIBRIA A.,K.M.F.; TARAFDAR, S.A. “Electrochemical studies of a nickel-copper electrode for the oxygen evolution reaction (OER)”, *International Journal of Hydrogen Energy* v.27, pp.879-884, 2002.
- [10] BRONOEL G.; REBY, J. “Mechanism of oxygen evolution in basic medium at a nickel electrode”, *Electrochimica Acta*

- [13] COMNINELLIS, C. “Electrocatalysis in the Electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment”. *Electrochimica Acta*, v.39, n.11/12, pp.1857-1862, 1994.
- [14] BURKE, L.D.; HEALY, J.F. “The importance of reactive surface groups with regard to the electrocatalytic behaviour of oxide (especially RuO₂) anodes”. *J. Electroanal. Chem.*, v.124, pp.327-332, 1981.
- [15] ALVES, V.A; DA SILVA, L.A; BOODTS, J.F.C.; *et al.* “Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions” *Electrochimica Acta*, v.39, n.11/12, pp.1585-1589, 1994.
- [16] RIOS, E.; CHEN, Y.; GRACIA, M.; *et al.* “Influence of the partial replacement of Fe by Mn on the electrocatalytic activity for oxygen evolution in the Li_(1-0.5x)Fe_(1.5x+1)Mn_(1-x)O₄ spinel system”, *Electrochimica Acta*, v.47, pp.559-566, 2001.
- [17] TAVARES A.C.; CARTAXO, M.A.M.; PEREIRA, M.I.S.; *et al.* “Effect of the partial replacement of Ni or Co by Cu on the electrocatalytic activity of the NiCo₂O₄ spinel oxide” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.464, pp. 187-197, 1999.
- [18] SINGH, N.K.; SINGH, J.P.; SINGH, R.N. “Sol-gel-derived spinel Co₃O₄ films and oxygen evolution: part II. Optimization of preparation conditions and influence of the nature of the metal salt precursor”. *International Journal of Hydrogen Energy* v.27, pp.895-903, 2002.
- [19] CATTARIN, S.; GUERREIRO, P.; MUSIANI, M. “Preparation of anodes for oxygen evolution by electrodeposition of composite Pb and Co oxides”, *Electrochimica Acta*, v.46, pp. 4229-4234, 2001.
- [20] DA SILVA, M.I.P.; DA COSTA, F.M.A.; TAVARES, A.C. “Electrochemical behaviour of NiCo_{2-x}Rh_xO₄ spinel systems”, *Electrochimica Acta*, v.39, n.11/12, pp.1571-1578, 1994.
- [21] GODINHO, M.I.; CATARINO, M. A.; DA SILVA P. “Effect of the partial replacement of Fe by Ni and/or Mn on the electrocatalytic activity for oxygen evolution of the CoFe₂O₄ spinel oxide electrode”, *Electrochimica acta*, v. 47, pp.4307-4314, 2002.
- [22] DA SILVA, L.M.; BOODTS, J.F.C.; DE FARIA, L.A. “In situ’ and ‘ex situ’ characterization of the surface properties of the RuO₂(x) + Co₃O₄(1-x) system, *Electrochimica acta*, v. 45, pp.2719-2727, 2000.
- [23] DE CAMPOS, P.M.; BENEDETTI, A. V.; DE FARIA, L. A.; *et al.* “Structural and surface properties of thermally prepared Ti/Rh_xTi_(1-x)O_y electrodes: I- influence of preparation parameters”, *Electrochimica acta*, v. 47, pp.1283-1295, 2002.

- [24] SINGH, R.N.; PANDEY, J.P.; SINGH, N.K.; *et al.* “Sol-gel derived spinel $M_xCo_{3-x}O_4$ (M=Ni, Cu; $0 < x < 1$) films and oxygen evolution”, *Electrochimica acta*, v. 45, pp.1911-1919, 2000.
- [25] SOUSA, A.O.; NETO, P.L. “ Surface Characterization and Electrocatalytic Properties of the $Ti/Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Pb_xO_2$ – Coated Electrodes for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Media”, *J. Bras. Chem. Soc.*, v.13, n.2, pp.218-225, 2002
- [26] TRASATTI, S. “Physical electrochemistry of ceramic oxides”, *Electrochimica acta*, v. 36, pp.225-241, 1991.
- [27] HASHIMOTO, K.; YAMASAKI, M.; FUJIMURA K.; *et al.* “Global CO₂ recycling - novel materials and project for prevention of global warming and abundant energy supply”, *Materials Science and Engineering*, v. 267, pp.200-206, 1999.
- [28] HABAZAKI, H; MATSUI T.; KAWASHIMA A.; *et al.* “Nanocrystalline manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis” *Scripta mater*, v.44, pp.1659-1662, 2001.
- [29] HASHIMOTO, K.; IZUMIYA, K.; AKIYAMA, E.; HABAZAKI, H.; *et al.* “Anodically deposited manganese oxide and manganese-tungsten oxide electrodes for oxygen evolution from seawater”, *Electrochimica acta*, v. 43, n.21/22, pp.3303-3312, 19918.
- [30] HASHIMOTO, K.; FUJIMURA, K.; MATSUI T.; HABAZAKI, H; *et al.* “The durability of manganese-molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis”, *Electrochimica Acta*, v.45, pp. 2297-2303, 2000.
- [31] HASHIMOTO, K.; MAO, L.; SOTOMURA,T.; NAKATSU, K.; *et al.* “Electrochemical characterization of catalytic activities of manganese oxides to oxygen reduction in alkaline aqueous solution”, *Journal of the electrochemical Society*, v.149, n.4, pp.504-507, 2002..
- [32] HASHIMOTO, K.; MATSUKI, K.; KAMADA, H. “Oxygen reduction electrocatalysis on some manganese oxides”, *Electrochimica Acta*, v.31, n.1, pp.13-18, 1986.
- [33] DELL, R.M. “Batteries fifty years of materials development”, *Solide State Ionics*, v.134, pp. 139-158, 2000.
- [34] SHEN, Y.; KORDESCH, K. “ The mechanism of capacity fade of rechargeable alkaline manganese dioxide zinc cells”, *Journal of Power Sources*, v. 87, pp.162-166, 2000.
- [35] RENUKA, R.; RAMAMURTHY, S. “An investigation on layered birnessite type manganese oxides for battery applications” *Journal of Power Sources*, v.87, pp. 144-152, 2000.

- [36] TIAN, Z.R.; TONG, W.; WANG, J.Y.; *et al.* "Manganese oxide mesoporous structures: mixed-valent semiconducting catalysts", *Science*, v.276, pp.926-930, 1997.
- [37] BROCK, S.L.; DUAN, N.; TIAN, Z. R.; *et al.* "A Review of Porous Manganese Oxide Materials", *Chem. Mater.*, v.10, pp. 2619-2628, 1998.
- [38] CHABRE, Y.; PANNETIER, J. "Structural and Electrochemical Properties of the Proton/ γ - MnO_2 System", *Prog. Solid St. Chem.*, v 23, pp.1-130, 1995.
- [39] WICKHAM D.G. "Solid-phase equilibria in the system $\text{NiO-Mn}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ ", *Journal Inorg. Nucl. Chem.*, v.26, pp.1369-1377, 1946.
- [40] KOR, G.J.W. "The thermal decomposition of Mn_2O_3 and the reduction of Mn_3O_4 by C and CO", *Metallurgical transactions*, v.9B, pp.307-311, 1978.
- [41] ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B.S. "Low-temperature molar heat capacities and entropies of MnO_2 (pyrolusite), Mn_3O_4 (hausmanite) and Mn_2O_3 (bixbyite)", *J. Chem. Thermodynamics*, v.17, pp.165-181, 1985.
- [42] ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C.L.; TIRELLI, D. " Mn_3O_4 and γ - MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation", *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.134, pp.305-312, 1998.
- [43] DI CASTRO, V.; POLZONETTI, G. "XPS study of MnO oxidation", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v.48, pp. 117-123, 1989.
- [44] BANKS, E.; KOSTINER, E. "Growth of crystals and magnetic properties of γ - Mn_2O_3 solids solutions", *Journal of applied physics*, v.37, n.3, pp.1423-1424, 1966.
- [45] GRANT, R.W.; GELLER, S.; CAPE, J.A.; *et al.* "Magnetic and Crystallographic transitions in the γ - $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ systems", *Physical Review*, v.175, n.2, pp.686-695, 1968.
- [46] BARBARIOL, I.; ROITTI, S. "An electroconductometric investigation of Mn_3O_4 and the Mn_3O_4 \rightarrow Mn_2O_3 transformation", *Journal of materials science letters*, v.3, pp. 181-183, 1984.
- [47] HAHN, W.C.JR.; MUAN, A. "Studies in the systems Mn-O: the Mn_2O_3 - Mn_3O_4 and Mn_3O_4 - MnO Equilibria", *American Journal of Science*, v.258, pp.66-78, 1960.
- [48] FUKUNAGA, O.; TAKAHASHI, K.; FUJITA T.; *et al.* "Phase Equilibrium between MnO_2 and Mn_2O_3 ", *Mat. Res. Bull.*, v.4, pp. 315-322, 1969.
- [49] OTTO, E.M. "Equilibrium pressures of oxygen over Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 at various temperatures", *Journal of the electrochemical society*, v.111, n.1, pp.88-92, 1964.

- [50] PATTANAYAK, J.; RAO, V.S. “Electrical resistivity measurements on the Mn_2O_3 – Mn_3O_4 phase transformation”, *Journal of Materials Science Letters*, v.8, pp. 1405-1047, 1989.
- [51] GELLER, S.; CAPE, J.A.; GRANT, R.W.; *et al.* “Distortion in the crystal structure of α - Mn_2O_3 ”, *Physics Letters*, v.24^A, n.7, pp. 369-371, 1967.
- [52] ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C.L.; TIRELLI, D. “Surface reactivity of α - MnO_2 powder in aqueous suspensions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Cysics Tm()JT9116.085 -1.15

[51]

- [61] CHENG, J.J.; WU, J.M. "Effect of Mn on the electrical properties of (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramics prepared by the sol-precipitation method", *Materials Chemistry and Physics*, v.48, pp. 129-135, 1997.
- [62] NARTEY, V.K.; BINDER, L.; HUBER, A. "Production and characterisation of titanium doped electrolytic manganese dioxide for use in rechargeable alkaline zinc/manganese dioxide batteries", *Journal of Power Sources*, v.87, pp. 205-211, 2000.
- [63] TRASATTI, S. "Eletrocatalysis: understanding the success of DAS", *Electrochimica Acta*, v.45, pp. 2377-2385, 2000.
- [64] LIPP L.; PLETCHER D. "The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes", *Electrochimica Acta*, v.42, n.7, pp. 1091-1099, 1997.
- [65] ZANTA, C.L.P.S.; ANDRADE A R.; BOODTS, J.F.C. "Solvente and support electrolyte effects on the catalytic activity of Ti/RuO₂ and Ti/IrO₂ electrodes: oxidation of isosafrole as a probel model", *Electrochimica Acta* v.44 pp. 3333-3340, 1999.
- [66] VARELA, H.; CÂMARA G. A.; SCATENA, H. J.; GONZALES, E. R. "Reação de Geração de oxigênio em eletrodos de Mn₂O₃ suportados em aço inoxidável", *Química Nova*, v.23, n.6, pp. 721-726, 2000.
- [67] FORTI, J.C.; OLIVI, P.; ANDRADE, A.R. "Characterisation of DSA – type coating with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor", *Electrochimica Acta*, v.47, pp. 913-920, 2001.
- [68] RAJESHWAR, K.; IBANEZ J.G.E.; SWAIN G.M. "Electrochemistry and the environment – Reviews of electrochemistry". *Journal of applied electrochemistry*, v.24 pp. 1077-1091, 1994.
- [69] KOTZ R.; STUCKI, S.; CARCER B. "Electrochemical Waste Water tretmente using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, v.21, pp. 14-20, 1991.
- [70] SAMANT, P.V.; FERNANDES, J.B. "Nickel-modified manganese oxide as an active electrocatalyst for oxidation of methanol in fuel cells", *Journal of Power Sources*, v.79, pp.114-118, 1999.
- [71] FIDELIS, C.H.V.; DONATE, P.M.; ANDRADE, A.R.M. "Eletrooxidação do etanol em eletrodos de Ti/IrO₂", *Química Nova*, v.24. n.1, pp.43-46, 2001.
- [72] FISHER, V.; GANDINI, D.; LAUFER, S.; *et al.* "Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes", *Electrochimica Acta*, v.44, pp.521-524, 1998.
- [73] ROLEWICZ, J.; COMMINELLIS, CH.; PLATTNER, E.; HINDEN, J. "Charactérisation des électrodes de type DSA pour le dégagement de O₂-I. L'électrode Ti/IrO₂-Ta₂O₅", *Electrochimica Acta*, v.33, n.4, pp.573-580, 1988.

- [74] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*. New York, John Wiley & Sons, 1980.
- [75] ZANI, C.L. *Teoria da Voltametria Cíclica*. Monografia apresentada na Dissertação de Doutorado, ICEX/DQ/UFMG, 1987.
- [76] RILEY, T.; TOMLINSON, C. *Principles of Electroanalytical Methods – Analytical Chemistry by Open Learning*. New York, John Wiley & Sons, 1987
- [77] WOOD, E.G. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. São Paulo, Edgard Blucher, USP, 1972.
- [78] GROSSER, D.K.Jr.; *Cyclic Voltammetry-simulation and analysis of reaction mechanisms*. New York, VCH Publishers, 1994.
- [79] MALOY, J. T. “Factors Affecting the shape of Current-Potential Curves.” *J. Chem.* v. 60, n.4, pp.: 285 – 289, 1983.
- [80] COSSU, R.; POLCARO, A.M.; LAVAGNOLO, M.C.; *et al.* “Electrochemical Treatment of Landfill Leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes”, *Environmental Science & Technology*, v.32, n.22, pp. 3570-3573, 1998.
- [81] WEST, A.R. *Basic Solid State Chemistry*. New York, John Wiley & Sons, 1991.
- [82] WELLER, M. T. *Inorganic Materials Chemistry*. Oxford, Zeneca, 1994.
- [83] KESTENBACH, H.J.; FILHO, J.B. *Microscopia eletrônica : transmissão e varredura*. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.
- [84] TRASATTI, S.; PETRII, O.A. “Real surface area measurements in electrochemistry”, *J.Electroanal.Chem.* v.327, pp. 353-376, 1992.
- [85] LASSALI, T.A.F.; BOODTS, J.F.C.; CASTRO, S.C.; *et al.* “ UHV and Electrochemical studies of the surface properties of Ru + Pt + Ti mixed oxide electrodes”, *Electrochimica Acta*, v.39, n.1, pp.95-102, 1994.
- [86] ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. “Inner and outer active surface of RuO₂ electrodes”, *Electrochimica Acta*, v.35, n.1, pp.263-267, 1990.
- [87] BARONETTO, D.; KRSTAJIC, N.; TRASATTI, S. “Reply to note on a method to interrelat inner and outer electrode areas by H Vogt”, *Electrochimica Acta*, v.39, n.16, pp.2359-2362, 1994.
- [88] DA SILVA, L.M.; DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.F.C. “Determination of the morphology factor of oxides layers”, *Electrochimica Acta*, v.47, pp.395-403, 2001.

- [89] DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.F.C.; TRASATTI, S. "Physical-Chemical and electrochemical characterization of Ru-based ternary oxides containing Ti and Ce", *Electrochimica Acta*, v.37, n.13, pp.2511-2518, 1992.
- [90] JIN, X.; LU, J. "Simplified methods for determining the ionic resistance in a porous electrode using linear voltammetry", *Journal of Power Sources*, v.93, pp. 8-13, 2001.
- [91] GORGULHO, H. F. *Caracterização Elétrica e Eletroquímica de óxidos a base de manganês*. Tese de D.Sc., DQ/UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- [92] ZENG, C.L.; WANG, W.; WU, W.T. "Electrochemical impedance models for molten salt corrosion", *Corrosion Science*, v.43, pp.787-801, 2001.
- [93] LASSALI, T.A.F.; BOODTS, J.F.C.; BULHÕES, L.O.S. "Charging processes and electrocatalytic properties of IrO₂/TiO₂/SnO₂ oxide films investigated by in situ AC impedance measurements", *Electrochimica Acta*, v. 44, pp. 4203-4216, 1999.
- [94] GILEARDI, E. *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists*. New York, VCH Publishers, 1993.
- [95] RIEGER, P.H. *Electrochemistry*. New York Chapman & Hall, 2 ed., 1994
- [96] MOTHEO, A. J., PINHEDO, L.; "Electrochemical degradation of humic acid", *The Science of the Total Environment*, v.256, pp. 67-76, 2000
- [97] BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; *et al.* *Química Analítica Quantitativa Elementar*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1979.
- [98] ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C.; *et al.* *Química Orgânica*, 2ed. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1978.
- [99] PONCE, J.; RCHSPRINGER, J.L.; POILLCRAT, G.; *et al.* "Electrochemical study of nickel-aluminium-manganese spinel Ni_xAl_{1-x}Mn₂O₄. Electrocatalytical properties for the oxygen evolution reaction and oxygen reduction reaction in alkaline media", *Electrochimica Acta*, v.46, pp. 3373-3380, 2001.
- [100] RAISTRICK, I.D. "Impedance studies of porous electrodes" *Electrochimica Acta*, v.35, n.10, pp.1579-1586, 1990.
- [101] ATLUNG, S.; JACOBSEN, T. "On the AC-impedance of electroactive powder. - manganese dioxide", *Electrochimica Acta*, v.21, pp. 575-584, 1976.
- [102] JANTSCHER, W.; BINDER, L.; FIEDLER, D.A.; *et al.* "Synthesis, characterization and application of doped electrolytic manganese dioxides", *Journal of Power Sources*, v.79, pp.9-18, 1999.

- [103] PREISLER, E. "Semiconductor properties of manganese dioxide", *Journal of Applied Electrochemistry*, v.6, pp.311-320, 1976.
- [104] XIA, X.; LI, H.; CHEN, Z.H. "The study of semiconduction properties of δ -MnO₂ with different degrees of reduction", *Journal of the Electrochemical Society*, v.136, n.1, pp.266-270, 1989.
- [105] WILEY, J.S.; KNIGHT, H.T. "The electrical resistivity of pyrolytic beta MnO₂.", *Journal of the Electrochemical Society*, v.111, n.6, pp.656-660, 1964.
- [106] GUSMAN, R.N.; AWALUDDIN, A.; SHEN, Y.; *et al.* "Electrical Resistivity measurements on manganese oxides with; layer and tunnel structures: birnessites, todorokites, and cryptomelanes", *Chem. Mater*, v.7, pp.12986-1292,1995.
- [107] HU, C.C.; TSOU, T.W. "Capacitive and textural characteristics of hydrous manganese oxide prepared by anodic deposition", *Electrochimica Acta*, v.14, pp.3523-3532, 2002.
- [108] SINGH, R.N.; TIWARI, S.K.; SINGH, S.P.; *et al.* "Electrocatalytic activity of high specific surface area perovskite-type LaNiO₃ via sol-gel route for electrolytic oxygen evolution in alkaline solution", *Int. J. Hydrogen Energy*, v.22, n.6, pp.557-562, 1997.
- [109] DE PAULI, C.P.; TRASATTI, S. "Electrochemical surface characterization of IrO₂ + SnO₂ mixed oxide electrocatalysts", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.396, pp.161-168, 1995.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)