

Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto

SANTOS^I, I.D.; AFONSO^{II}, J.C.; DUTRA^I, A.J.B.

^IPEMM/COPPE/UFRJ, C.P.68.505, CEP 21941-972, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

e-mail: isantos@metalmat.ufrj.br, adutra@metalmat.ufrj.br

^{II}Depto. de Química Analítica/IQ/UFRJ, C.P.68.563, CEP 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

e-mail: julio@iq.ufrj.br

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a eficiência e a resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂ dopado com Sb, preparado pelo método Pechini, para oxidação de fenol em meio de cloreto. Os resultados mostraram que sua resistência à corrosão depende da temperatura de calcinação, da morfologia do revestimento e do controle do pH durante a eletrólise. Após 60 min de eletrólise em solução 0,34 mol.L⁻¹ de NaCl na presença de 100 mg.L⁻¹ de fenol a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻², com pH controlado entre 7 e 9, as micrografias de MEV mostraram que apenas o eletrodo calcinado 600°C não sofreu corrosão. Uma redução de 90% da absorbância do fenol (269,5 nm) foi obtida após 60 min de eletrólise a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm⁻² usando o eletrodo calcinado a 600°C.

Palavras-chaves: Eletrodo de Ti/SnO₂-Sb, método Pechini, temperatura de calcinação, oxidação de fenol.

The influence of calcination temperature on the corrosion resistance of a Ti/SnO₂-Sb electrode for phenol electrooxidation in chloride medium

ABSTRACT

In this paper the influence of calcination temperature on the corrosion resistance of a Ti/SnO₂-Sb electrode, prepared according to Pechini's method, and its efficiency for phenol oxidation in chloride medium was investigated. The results showed that the corrosion resistance depends on calcination temperature, coating structure and pH control during the electrolysis. After 60 min of electrolysis of a 0.34 mol.L⁻¹ NaCl solution containing 100 mg.L⁻¹ phenol, at 10 mA.cm⁻², keeping pH between 7 and 9, only the electrode calcined at 600°C remained unchanged. A reduction of 90% of the phenol absorbance band (269.5 nm) was achieved after 60 min of electrolysis, at 10 mA.cm⁻², with the Ti/SnO₂-Sb electrode calcined at 600°C.

Keywords: Ti/SnO₂-Sb electrode, Pechini' method, calcination temperature, phenol oxidation.

1 INTRODUÇÃO

Diferentes materiais de eletrodo (Ti/RuO₂, Ti/IrO₂, Pt, Ti/PbO₂, diamante dopado com boro-BDD, Ti/SnO₂-Sb) têm sido utilizados em células eletrolíticas para tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos [1-27]. Vários trabalhos [2,4,6,8-10,15,16,20,21] mostram que o eletrodo de SnO₂ dopado com Sb apresenta alta eficiência para oxidação de poluentes orgânicos em função do alto sobrepotencial para geração de oxigênio, que conseqüentemente favorece a formação de radicais OH, que atuam na oxidação direta de compostos orgânicos na superfície do eletrodo.

A oxidação de compostos orgânicos via eletroquímica pode ocorrer de duas maneiras: por oxidação direta ou indireta. Segundo Chen [5] e Fierro *et al.*, [28], na oxidação direta, os compostos orgânicos são oxidados na superfície do eletrodo através do "oxigênio ativo" fisicamente adsorvido (•OH), de acordo com

as reações (2) e (3) ou através do “oxigênio ativo” quimicamente adsorvido (MO_{x+1}), conforme as reações (4), (5) e (6).



O radical fisicamente adsorvido ($\cdot\text{OH}$) gerado através da reação (2) é mais eficiente na degradação de compostos orgânicos que o MO_{x+1} , quimicamente adsorvido, devido à reação paralela de geração de oxigênio (reação (6)) na superfície do eletrodo. Neste caso, eletrodos com elevado sobrepotencial para geração de oxigênio, reação (2) apresenta maior eficiência de corrente para oxidação de compostos orgânicos [5,28]. Na oxidação indireta, a degradação de compostos orgânicos ocorre através de agentes oxidantes gerados eletroquimicamente. Em meio de cloreto, os íons Cl^- são oxidados a cloro e subsequentemente são convertidos a hipoclorito em valores de pH neutro ou levemente alcalino. De acordo com Bejankiwar *et al.* [29], as reações de (7) a (9) apresentam o mecanismo da oxidação indireta.



O ácido hipocloroso ($\text{pK}_a = 7.53$) está em equilíbrio com o íon hipoclorito, de acordo com a reação (10). E o ClO^- participa do processo de oxidação, em meio alcalino, através da reação (11).



A presença de NaCl contribui para aumentar a eficiência da oxidação de compostos orgânicos devido à geração de hipoclorito e cloro, que atuam na oxidação indireta, além de aumentar a condutividade da solução e reduzir o consumo energético [17,21,23,29]. Li *et al.* [21] utilizaram eletrodos de Ti/SnO₂-Sb, Ti/RuO₂ e Pt para degradação eletroquímica de fenóis em meio de sulfato. Os resultados mostraram que, a oxidação completa do fenol usando o eletrodo de Ti/RuO₂ só ocorreu após 36 h, enquanto que, com os eletrodos de Pt e Ti/SnO₂-Sb foram necessárias apenas 18 e 5h, respectivamente. As restrições ao uso de cloreto devem-se à formação de compostos organoclorados e à escassez de materiais de eletrodo que sejam eficientes no processo de degradação de poluentes orgânicos e ao mesmo tempo resistentes a esse tipo de meio.

Existem diversos métodos de preparação de anodos do tipo DSA (anodos dimensionalmente estáveis), tais como, processo sol-gel [15,30,31], eletrodeposição [8,13,32], decomposição térmica [2,14,21,33] e solução precursora, conhecido como método Pechini [3,11,34,35,36]. O método da decomposição térmica é

um dos processos mais utilizados para obtenção de anodos do tipo DSA. Neste caso, o filme pode ser obtido por soluções inorgânicas ou poliméricas, através de reação de esterificação [14]. Entretanto, anodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ preparados por decomposição térmica a partir de soluções inorgânicas, apresentam a desvantagem de perdas significativas de Sn durante a calcinação do filme, em função do baixo ponto de ebulição do cloreto de estanho [15]. Em meio ácido, o cloreto de estanho (II) é oxidado a cloreto de estanho (IV) que sofre volatilização a 450°C , temperatura de calcinação utilizada em vários trabalhos [18-20].

O método Pechini tem sido uma alternativa vantajosa para obtenção de anodos DSA com estequiometria controlada. Esta vantagem se deve à capacidade que alguns ácidos hidroxicarboxílicos têm de formar quelatos com diversos cátions. Quando os ácidos são aquecidos na presença de álcoois polihidroxílicos ocorre reação de esterificação, onde os cátions são incorporados na rede polimérica, evitando a perda (volatilização) dos íons metálicos durante o aquecimento do filme [15,17,31].

Estudo realizado por Oliveira-Souza *et al.* [37] para obtenção de eletrodo de Ti/IrO_2 mostrou que o método Pechini produz eletrodo com maior tempo de vida útil em relação aos obtidos por método de decomposição térmica e reação sol-gel. Alves [1] avaliou as propriedades eletrocatalíticas de anodos DSA de composição $\text{Ti/M}_x\text{S}_{(1-x)}\text{O}_2$ (onde $\text{M} = \text{Ru}$ e Ir , $\text{S} = \text{Ti}$ e Sn e $x = 0,3; 0,5$ e $0,7$) obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e inorgânicos para eletrooxidação de etanol em meio de cloreto. Os anodos preparados por precursores poliméricos com SnO_2 apresentaram as melhores propriedades eletrocatalíticas para a produção de agentes oxidantes para a oxidação do etanol [1].

Ding *et al.* [32] usaram os métodos de dip-coating e eletrodeposição na preparação de eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$. Os eletrodos foram calcinados a 550°C por 3 h. Eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinados a 550°C por 2 h foram preparados pelo método Pechini por Bernardi e colaboradores [16] para analisar a influência da concentração de Sb_2O_3 e da viscosidade nas propriedades elétricas e óticas de filmes de SnO_2 , e observaram que a resistividade do filme diminui com o aumento da concentração de Sb. Coteiro [12] também utilizou a metodologia descrita por Pechini na preparação do eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ para degradação eletroquímica de clorofenóis. Para tal, o eletrodo foi calcinado a 450°C por 1 h sob fluxo de oxigênio. Rodrigues e Olivi [34] prepararam eletrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ pelo método Pechini calcinando-os a 400 e 500°C por 1 h. Os autores mostraram que a morfologia do filme variou em função da temperatura de calcinação. O eletrodo calcinado a 400°C apresentou superfície craqueada, enquanto que o eletrodo calcinado a 500°C apresentou baixa rugosidade (rachaduras) e com partículas dispersas na superfície. Grimm e colaboradores [15] usaram o método sol-gel na obtenção do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$. Para tal, os autores calcinaram o eletrodo a 600°C a uma taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Existem vários métodos e temperaturas de calcinação usadas para preparação de eletrodos de SnO_2 dopado com Sb para fins eletroquímicos [8-10,12,14-16,20,22]. Entretanto, sabe-se que as propriedades eletrocatalíticas, estabilidade química e a morfologia alteram em função do método utilizado. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência da temperatura de calcinação na eficiência e resistência à corrosão do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ preparados pelo método Pechini e calcinados a 400 , 500 e 600°C para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os eletrodos de Ti revestido com SnO_2 dopado com Sb foram preparados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada – LEA (COPPE/UFRJ) pelo método Pechini [34]. As soluções precursoras foram obtidas a partir de ácido cítrico, etilenoglicol, tartarato de antimônio e potássio, cloreto estano dihidratado, hidróxido de sódio e ácido nítrico concentrado. O citrato de estanho (II) foi preparado conforme procedimento descrito por Besso [38]. Os materiais assim preparados foram calcinados a 400 , 500 e 600°C .

Eletrodos de titânio e prata cloreto de prata (Ag/AgCl , $E^\circ = 0,022 \text{ V}$) foram utilizados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente.

Água bidestilada foi utilizada no preparo das soluções e todos os reagentes usados foram de grau analítico.

2.2 Tratamento do substrato

O substrato (Ti) recebeu um pré-tratamento antes da aplicação do filme. Esse tratamento é fundamental para o controle da qualidade do revestimento, uma vez, que ele torna a superfície do substrato rugosa, facilitando a aderência do filme. Na literatura existem diversas maneiras de realizar esse pré-tratamento [4,8-10,12,14,15,33]. Neste trabalho, optou-se por usar o método descrito por Rodrigues e Olivi [34] em função da sua simplicidade. Os eletrodos foram preparados em placas de Ti ($11 \times 2,5 \text{ cm}^2$) previamente lixadas e tratadas em solução fervente de ácido oxálico 10% m/m por 10 min. Em seguida, as placas foram lavadas

com água deionizada, secas e armazenadas em dessecador até serem revestidas com filme de SnO_2 dopado com Sb.

2.3 Preparo do filme de SnO_2 dopado com Sb

A Figura 1 apresenta um esquema simplificado do procedimento adotado na preparação do eletrodo. A razão molar de ácido cítrico anidro, etilenoglicol e citrato de estanho foi de 3:10:1, respectivamente. A mesma proporção foi adotada no preparo da solução precursora de antimônio.

A solução precursora de estanho foi preparada dissolvendo-se 5,76 g de ácido cítrico anidro em 80 mL de etilenoglicol 1 mol.L^{-1} aquecido a 65°C . Posteriormente, aumentou-se a temperatura para 90°C e adicionou-se 4,45 g de citrato de estanho (II) aos poucos, mantendo a agitação e adicionando algumas gotas de ácido nítrico concentrado para solubilizar o citrato de estanho (II). Em seguida, avolumou-se a solução com etilenoglicol 1 mol.L^{-1} para 100 mL. A solução precursora de antimônio foi preparada seguindo o mesmo procedimento adotado para a solução precursora de estanho, com exceção da solubilização do tartarato de antimônio e potássio ($\text{K(SbO)C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) com ácido nítrico.

A solução precursora final foi obtida através da mistura das duas soluções precursoras de modo a se obter uma composição de 93% SnO_2 e 7% Sb. Esta proporção e o número de camadas aplicadas no substrato foram selecionados em função dos resultados obtidos por Kong e colaboradores [20] e Bernardi *et al.* [3].

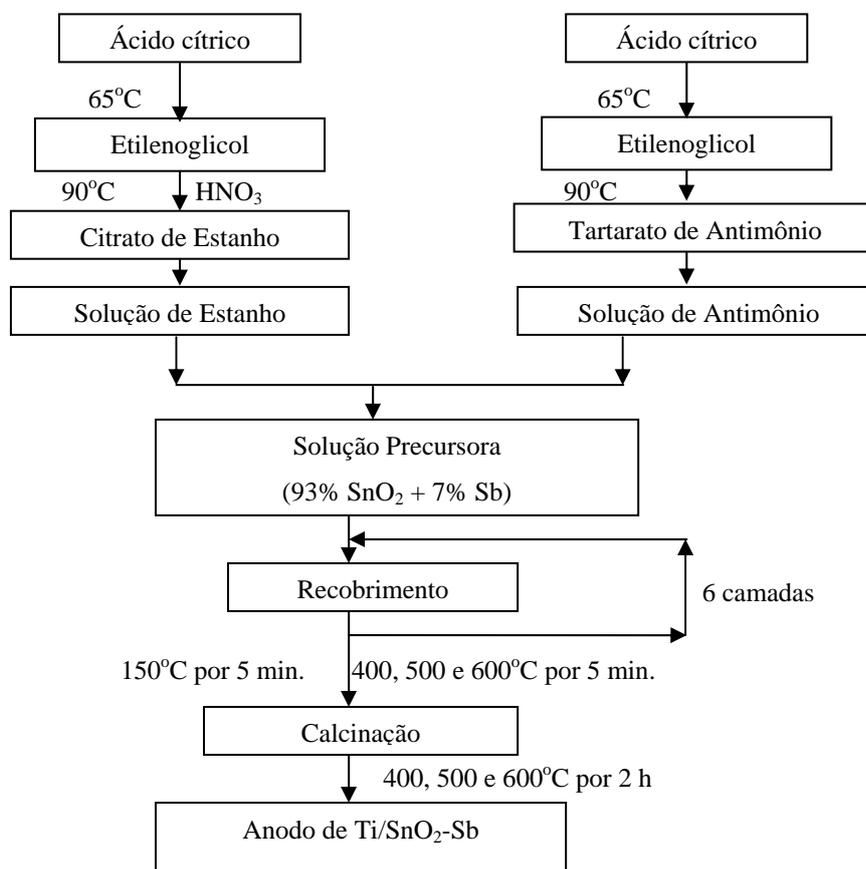


Figura 1: Procedimento simplificado do método de preparação do eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$. Adaptado a partir do esquema descrito por Rodrigues e Olivi [34].

2.4 Caracterização eletroquímica e microestrutural do eletrodo

Os testes de voltametria cíclica foram realizados em potenciostato/galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 273A, tendo como interface o cartão controlador GPIB STD-8410 e aquisição de dados pelo programa Research Electrochemistry Software 4.00 (1992) modelo 270 da EG&G Instruments. Para tal, foi utilizado béquer de 250 mL com tampa de acrílico. Eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado a 400, 500 e 600°C com área imersa de $4,5 \text{ cm}^2$ foram utilizados como eletrodo de trabalho. Os testes foram realizados

em solução de 0.34 mol.L^{-1} NaCl na presença de 30 mg L^{-1} de fenol em temperatura ambiente (25°C) e sem agitação.

A caracterização microestrutural do revestimento foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectrometria por dispersão de energia (EDE). A identificação da presença de Sb^{3+} e Sb^{5+} foi realizada por análise qualitativa de acordo com o procedimento descrito por Vogel [39].

2.5 Ensaios de eletrólise

Os ensaios de eletrólise foram realizados em béquer com capacidade para 250 mL. Para tal, foi utilizado 190 mL de solução de NaCl $0,34 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo 100 mg.L^{-1} de fenol e eletrodo de trabalho com área total imersa de 27 cm^2 . Os ensaios foram realizados sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C). O potencial anódico foi monitorado no início e ao final de cada ensaio. Em todos os ensaios a densidade de corrente foi fixada em 10 mA.cm^{-2} . NaOH e HCl foram utilizados para ajuste do pH durante os ensaios de eletrólise com pH controlado. A degradação eletroquímica do fenol foi monitorada por espectrômetro UV-VIS, Shimadzu, modelo UV-1601PC. Para tal, as amostras eram coletadas em função do tempo de eletrólise. A presença do hipoclorito de sódio, gerada durante a eletrólise, foi suprimida pela adição de bissulfato de sódio, de acordo com a reação (12), para permitir a visualização apenas da banda do fenol, já que a do hipoclorito ocorre na mesma faixa de comprimento de onda.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Micrografias de MEV da superfície de titânio antes e após tratamento com ácido oxálico são apresentadas na Figura 2A e 2B, respectivamente. A mudança observada entre as Figuras (2A e 2B) é devido à dissolução do óxido de titânio, tornando a superfície rugosa, condição que favorece a aderência do filme de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ [20].

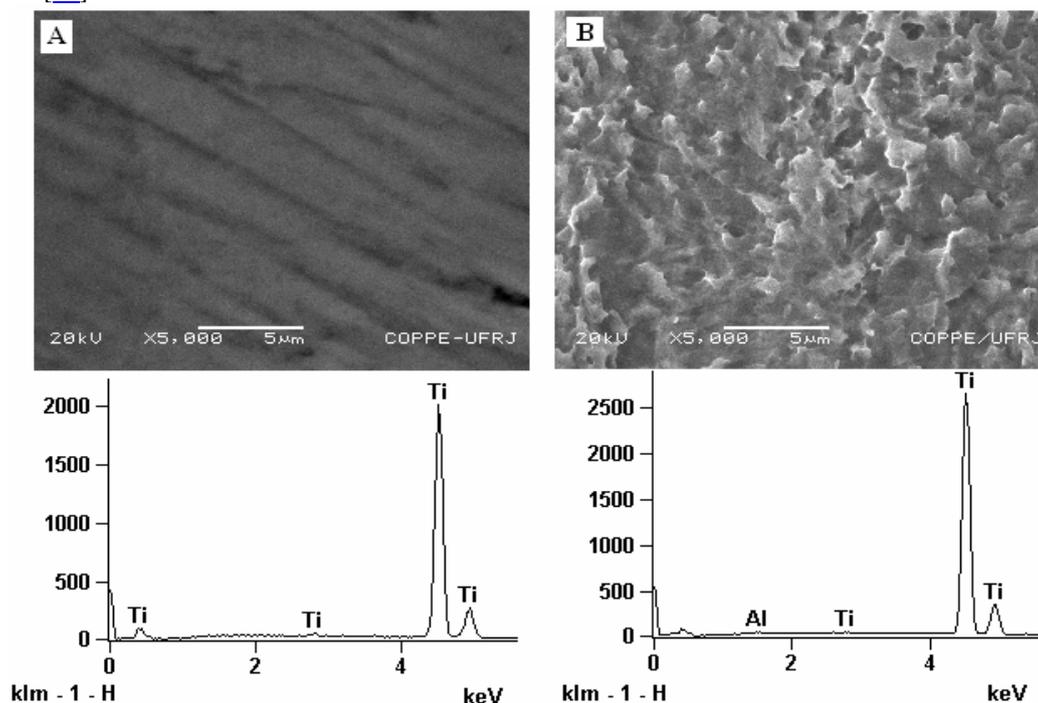


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV e espectros de EDE da placa de Ti. A) antes e B) após tratamento com solução fervente de ácido oxálico 10% por 10 min.

A Figura 3 mostra as micrografias obtidas por MEV do eletrodo de Ti/SnO_2 dopado com 7% m/m de Sb calcinados a 400 , 500 e 600°C , respectivamente. Observa-se pelas Figuras 3A, 3B e 3C, que a morfologia do filme diferiu consideravelmente com o aumento da temperatura. A 400 e 500°C a morfologia se apresenta com bastantes rachaduras distribuídas de forma irregular, sendo que, na calcinação realizada a 500°C a morfologia apresenta regiões onde a camada do filme aparentemente apresenta baixa resistência mecânica. A 600°C a morfologia do eletrodo ainda se mostra com muitas rachaduras, porém, distribuídas de maneira

homogênea, uma vez que os espectros de EDE sugerem que a distribuição do Sn no filme é relativamente a mesma independente da região do eletrodo. A 400°C os resultados de EDE mostraram que há regiões onde a presença de Sn é muito baixa, indicando uma distribuição heterogênea. Aparentemente, o eletrodo calcinado a 600°C apresentou maior área superficial que os eletrodos calcinados a 400 e 500°C.

As rachaduras observadas no eletrodo podem ser atribuídas à tensão mecânica causada pela plasticidade do revestimento, e à diferença do coeficiente de expansão térmica entre o substrato e o filme [9,20]. A presença de grandes rachaduras e estruturas porosas pode influenciar na distribuição dos óxidos de Sn e Sb, causando uma não homogeneidade dos óxidos na superfície, gerando baixa eficiência catalítica do eletrodo, uma vez que os óxidos são centros ativos para geração de radicais hidroxila e adsorção de reagentes [10]. O acúmulo de óxidos em determinadas regiões e a presença de grandes rachaduras favorecem a concentração de corrente e a penetração de eletrólitos, condições propícias para perda do revestimento catalítico [9].

Os resultados de EDE mostraram que, a presença do Sn e a ausência do Sb foram independentes da temperatura de calcinação. Verificou-se ainda, pelos espectros de EDE das Figuras 3A, 3B e 3C que, o aumento da temperatura de calcinação melhora a distribuição do Sn no filme. Essa melhora pode ser devido à concentração de Sb^{3+} e Sb^{5+} na superfície, uma vez que o Sb_2O_5 se decompõe a Sb_2O_3 a partir de 340 °C [40].

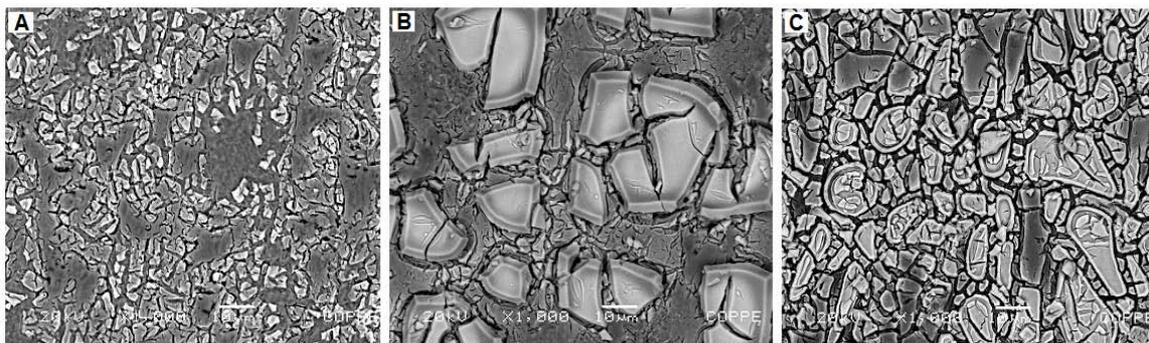


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado por 2 h em diferentes temperaturas de calcinação. 93% SnO₂ e 7% Sb. A) 400°C, (b) 500°C e c) 600°C.

A ausência do antimônio nos espectros de EDE se deve a sua baixa concentração (7% m/m) presente na solução precursora. Uma outra possibilidade pode estar relacionada ao fato das energias de ionização (3,4 KeV para Sn e 3,6 KeV para Sb) do estanho e do antimônio serem próximas, sendo assim, o estanho se sobressai por estar em maior concentração (93% m/m) no filme. Essa mesma observação foi feita por Rodrigues e Olivi [34] na preparação de filme de Ti/SnO₂-Sb pelo método Pechini.

A identificação do dopante (Sb) é um parâmetro de grande importância, uma vez que este íon deve aumentar o número de “sítios ativos” para adsorção de radical hidroxila, que conseqüentemente contribui para o aumento da eficiência de oxidação de poluentes orgânicos. A presença do Sb (Sb^{3+} e Sb^{5+}) foi identificada através de testes analíticos seguindo os procedimentos descritos por Vogel [39]. Após reação da amostra com iodeto de potássio, observou-se que, a intensidade da coloração amarela, característica do Sb^{3+} aumentou com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, o aumento na concentração de antimônio trivalente nos eletrodos segue a seguinte ordem: 600°C>500°C>400°C. O surgimento da coloração amarela é devido à formação de um sal complexo (reação 13) característico da presença de Sb^{3+} , uma vez que o complexo de Sn, SnI_6^{2-} , é incolor.



Na identificação do Sb^{5+} , observou-se que, após reação da amostra com rodamina B, surgiu uma coloração violeta, característica do Sb^{5+} , (o Sb^{3+} não responde a este teste) diminuiu com o aumento da temperatura de calcinação, ou seja, o eletrodo calcinado a 400°C apresentou maior concentração de antimônio pentavalente que os eletrodos calcinados a 500 e 600°C. Isso ocorre porque o Sb_2O_5 sofre decomposição para formar Sb_2O_3 (Sb^{3+}) a partir de 340°C [40]. Isso sugere que a proporção de Sb^{3+} e Sb^{5+} pode ser responsável pelo comportamento morfológico do eletrodo calcinado a 600°C.

A Figura 4 apresenta os espectros de infravermelho obtidos a partir do filme de SnO₂-Sb calcinados a 400, 500 e 600°C. A banda na região de 3405 cm⁻¹ é característica de ligações O-H que pode ser proveniente do etilenoglicol (HO-CH₂-CH₂-OH) e do ácido cítrico (HOOC-CH₂-C(COOH)OH-CH₂-COOH) que contém duas e quatro ligações O-H, respectivamente, na molécula. A baixa intensidade desta banda deve-se aos pontos de ebulição do etilenoglicol e do ácido cítrico que se decompõem respectivamente a 197,3 e 175°C. A permanência desta banda a 400, 500 e 600°C pode ser atribuída a reações poliméricas decorrentes da solução precursora durante o processo de calcinação ou indicam que elas podem ser provenientes do citrato de

estanho utilizado para obtenção do filme, uma vez que ele possui ligações O-H, C-C, O-Sn-O [41] que apresentam bandas nas regiões identificadas nos espectros da Figura 4. As bandas na região de 1627 e 613 cm^{-1} são características da presença de compostos aromáticos [42].

Observa-se ainda pelos espectros de infravermelho que a intensidade das bandas identificadas apresenta comportamento semelhante, ou seja, ocorre pouca variação com o aumento da temperatura de calcinação. Com isso, tem-se que mesmo calcinando o eletrodo a 600°C por 2 h ainda é possível observar a presença da matéria orgânica no filme. Essa matéria orgânica pode ser proveniente de compostos orgânicos aromáticos (que requerem maior tempo e temperatura para serem degradados) formados durante a reação de polimerização para obtenção do filme de SnO_2 dopado com Sb.

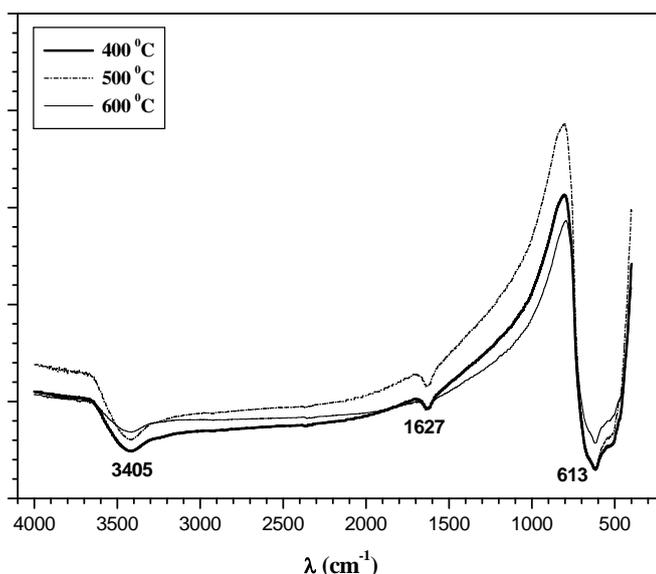


Figura 4: Espectros de infravermelho obtidos a partir da solução precursora usada para obtenção do filme de SnO_2 -Sb calcinado a 400, 500 e 600°C por 2 h. Composição do filme: 93% SnO_2 and 7% Sb.

A Figura 5 apresenta as curvas de polarização dos eletrodos de Ti/SnO_2 -Sb calcinados a 400, 500 e 600°C em solução de NaCl 0,34 mol.L^{-1} . Os resultados mostram que o eletrodo calcinado a 600°C apresentou maior densidade de corrente em relação aos calcinados a 400 e 500°C, condição que favorece a oxidação de substâncias orgânicas. Este comportamento pode estar associado à maior área superficial observada para o anodo calcinado a 600°C, conforme observado na Figura 3.

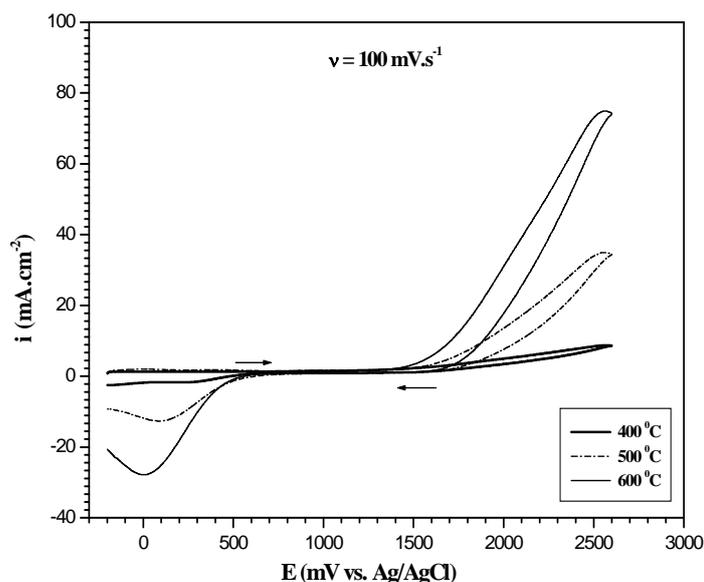


Figura 5: Voltamogramas cíclicos da solução de NaCl 0,34 mol.L^{-1} com eletrodo de Ti/SnO_2 -Sb calcinado em diferentes temperaturas de calcinação.

A Figura 6 apresenta o comportamento dos eletrodos calcinados a 400, 500 e 600°C em solução de NaCl 0,34 mol.L⁻¹ na presença de 30 mg.L⁻¹ de fenol. Para todos os eletrodos, a presença do fenol reduziu a densidade de corrente. Este comportamento se deve a um leve bloqueio parcial da superfície do eletrodo provocada pela presença de produtos intermediários da oxidação do fenol, como clorofenóis e produtos poliméricos, que são formados durante a varredura direta [43,44]. Uma maior redução da densidade de corrente ocorreu nos eletrodos calcinados a 400 e 500°C, enquanto que o eletrodo calcinado a 600°C a redução foi pouco significativa, principalmente na região de geração de oxigênio.

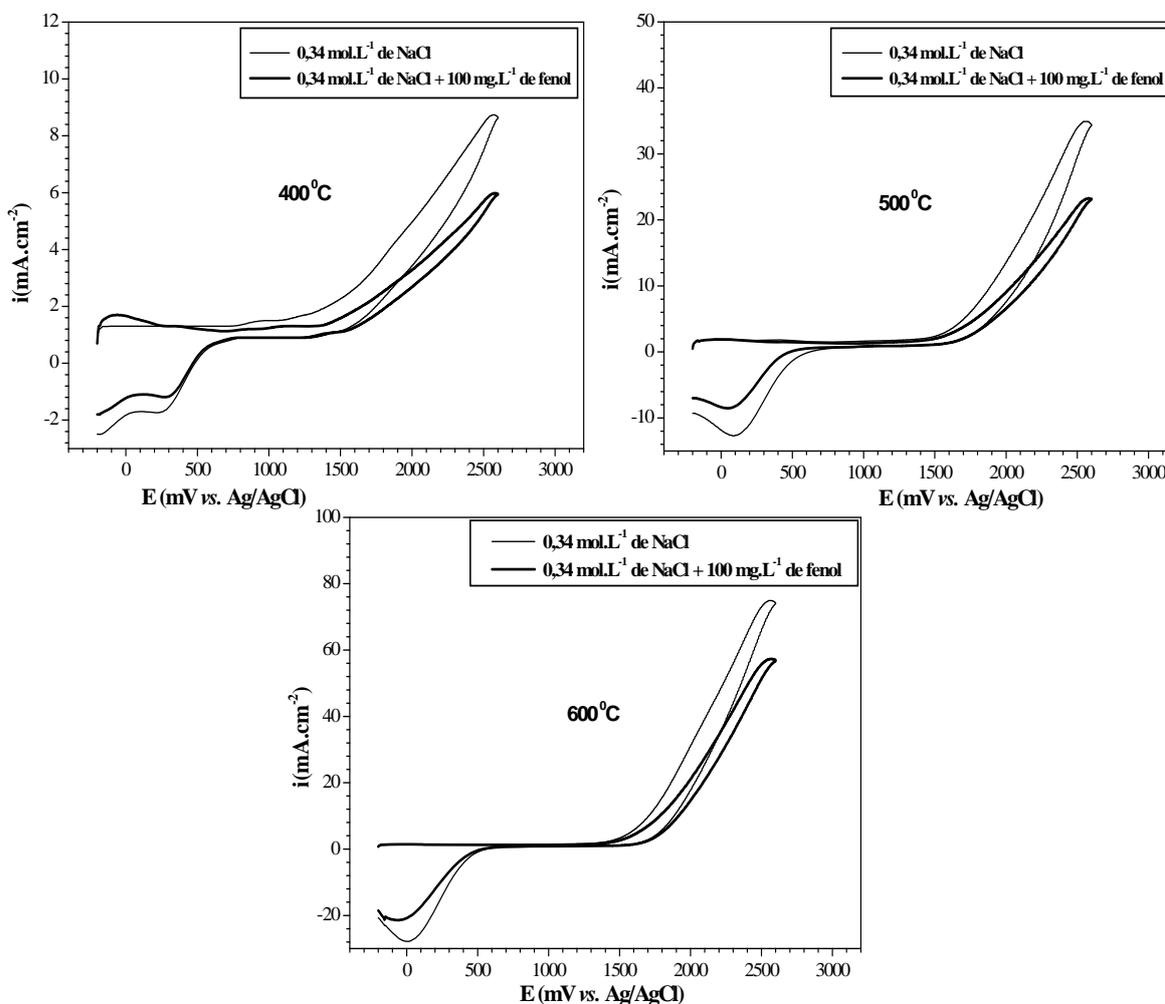


Figura 6: Voltamogramas cíclicos do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinado em diferentes temperaturas de calcinação em solução de 0,34 mol.L⁻¹ NaCl na ausência e na presença de 30 mg.L⁻¹ fenol. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Figura 7 apresenta os espectros de absorvância da solução obtidos após 30 minutos de eletrólise para avaliação da resistência à corrosão e da eficiência do eletrodo calcinado a 400, 500 e 600°C para oxidação de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de NaCl 0,34 mol.L⁻¹. A presença do hipoclorito foi suprimida pela adição de NaHSO₃. Utilizando o eletrodo calcinado a 400°C a redução da absorvância do fenol (269,5 nm) foi insignificante. Com o eletrodo calcinado a 500°C observa-se um aumento da absorvância em toda faixa de comprimento analisada, indicando que o fenol foi oxidado a outros produtos intermediários. Uma redução de 70% da absorvância do fenol foi obtida usando o eletrodo calcinado a 600°C, provavelmente, devido à uma maior área superficial, observada visualmente, em relação aos eletrodos calcinados a 400 e 500°C.

Durante os ensaios de eletrólise, usando os eletrodos calcinados a 400 e 500°C, o potencial aumentou consideravelmente com o tempo de eletrólise, tendo variado de aproximadamente 2,0 V para respectivamente 9,78 e 12,82 V após 30 min, caracterizando a perda do revestimento e a conseqüente passivação do substrato de titânio. Por outro lado, utilizando o eletrodo calcinado a 600°C o potencial se alterou apenas de 2,00 V para 2,39 V.

As Figuras 8A, 8B e 8C apresentam as micrografias obtidas por MEV dos eletrodos calcinados a 400, 500 e 600°C respectivamente, após 30 minutos de eletrólise em solução de NaCl 0,34 mol.L⁻¹ na presença de 100 mg.L⁻¹ de fenol.

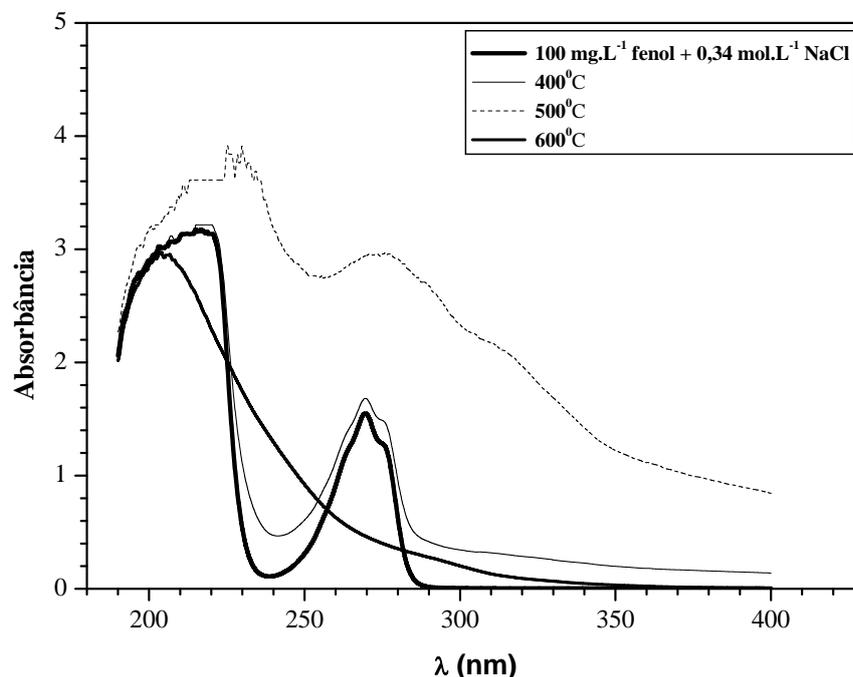


Figura 7: Espectros de absorvância da solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de 0,34 mol.L⁻¹ de NaCl após 30 min de eletrólise e redução do hipoclorito com 0,1 mol.L⁻¹ de NaHSO₃. Eletrodos calcinados a 400, 500 e 600°C. Área: 27 cm², temperatura: 25 °C e $i = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Observa-se na Figura 8A que, após 30 min de eletrólise, o eletrodo calcinado a 400°C apresentou algumas regiões onde o revestimento foi totalmente removido. A corrosão foi ainda mais severa no eletrodo calcinado a 500°C conforme se observa na Figura 8B, onde praticamente toda a região analisada foi corroída, provavelmente devido ao tipo de rachadura (mais espessa) observada na superfície do eletrodo, facilitando desta forma a penetração do eletrólito. Com o eletrodo calcinado a 600°C, a estrutura morfológica mostrou-se mais resistente à corrosão, apenas foram observadas pequenas perdas do revestimento após 60 min de eletrólise (Figura 8C) nas mesmas condições de eletrólise usadas com os eletrodos calcinados a temperaturas mais baixas. Isto indica que, a corrosão dos eletrodos calcinados a 400 e 500°C se deve ao aumento do pH da solução durante a eletrólise. Em ambos os eletrodos o pH aumentou de 5,60 para 11,50 após 30 min. No caso do eletrodo calcinado a 600°C o pH aumentou de 5,6 para 8,3 nas mesmas condições de eletrólise. De acordo com o diagrama Eh-pH, acima de pH 11,5 o SnO₂ entra na região de corrosão [45]. Isto indica que a perda do revestimento, visualizada pelas micrografias de MEV, se deve ao aumento do pH da solução após 30 min de eletrólise, uma vez que o SnO₂ representa 93% m/m da mistura de óxido usado na obtenção do filme. Visualmente, o eletrodo calcinado a 600°C apresentou maior área superficial que os eletrodos calcinados a 400 e 500°C (Figura 3), indicando que, provavelmente, este pode ter sido um dos motivos da corrosão no revestimento dos eletrodos calcinados nas temperaturas mais baixas, uma vez que áreas menores levam a uma maior densidade de corrente num teste galvanostático.

Após 60 min de eletrólise em solução de NaCl 0,34 mol.L⁻¹ na presença de 100 mg.L⁻¹ de fenol com pH controlado entre 7 e 9, região de estabilidade do Sn [45], observa-se nas Figura 8D, 8E e 8F que, o eletrodo calcinado a 400°C, Figura 8D, continua sendo corroído. Comportamento semelhante foi observado com o eletrodo calcinado a 500°C, Figura 8E, onde parte do substrato foi oxidado. Por outro lado, o eletrodo calcinado a 600°C (Figura 8F) não apresentou sinais de corrosão.

Em geral, observa-se que a corrosão nos eletrodos calcinados a 400 e 500°C foi independente do controle do pH. Isso indica que o processo corrosivo nesses eletrodos está associado ao aspecto morfológico da superfície, uma vez que as micrografias obtidas por MEV mostraram que os eletrodos calcinados a essas temperaturas não apresentam homogeneidade com relação à distribuição de SnO₂ na superfície. A corrosão pode ainda ser atribuída à maior corrente local, devido à menor área superficial apresentada pelos eletrodos. Outro fator importante são as rachaduras, que quando se apresentam com o aspecto observado nos eletrodos calcinados a 400 e 500°C favorecem a penetração de eletrólito, que conseqüentemente oxida o substrato (TiO₂), que através de esforço mecânico causa a perda do revestimento de SnO₂-Sb [8]. A perda do

revestimento foi observada também, ao final da eletrólise através da visualização de partículas dispersas na solução.

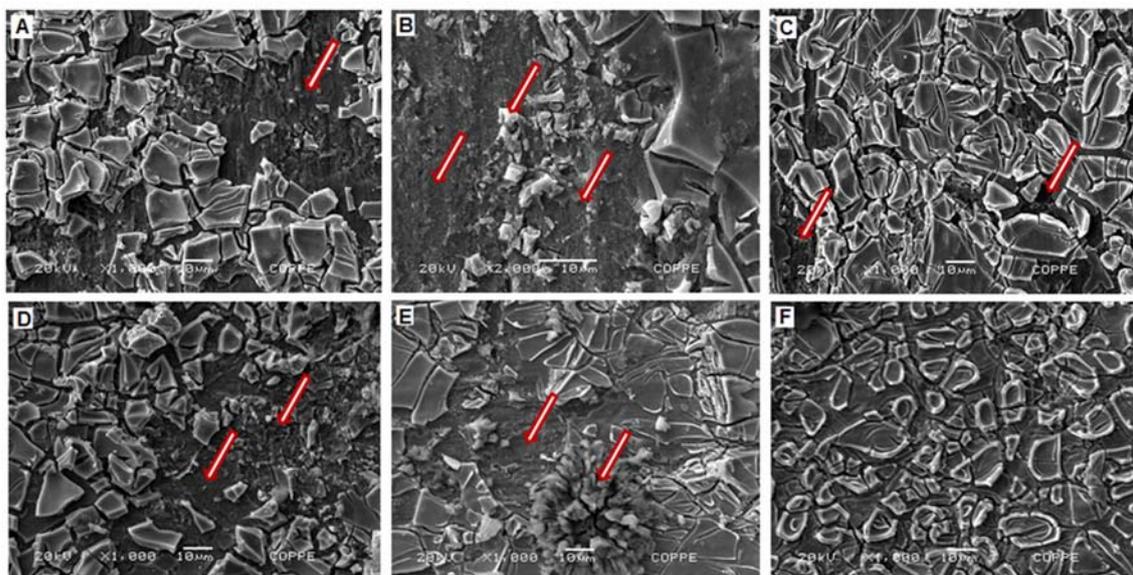


Figura 8: Micrografias obtidas por MEV do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb calcinados em diferentes temperaturas após 30 min de eletrólise em solução de NaCl 0,34 mol.L⁻¹ na presença de 100 mg.L⁻¹ de fenol: A) 400°C, B) 500°C e C) 600°C. Após 60 min de eletrólise com pH controlado entre 7 e 9: D) 400°C, E) 500°C e F) 600°C. Área: 27 cm², temperatura: 25 °C e *i* = 10 mA.cm⁻². Composição do filme: 93% (m/m) SnO₂ e 7% (m/m) Sb. As setas indicam perdas do revestimento.

A Figura 9 apresenta os espectros de absorvância da solução de 100 mg.L⁻¹ de fenol na presença de NaCl 0,34 mol.L⁻¹ após diferentes tempos de eletrólise com o eletrodo calcinado a 600°C.

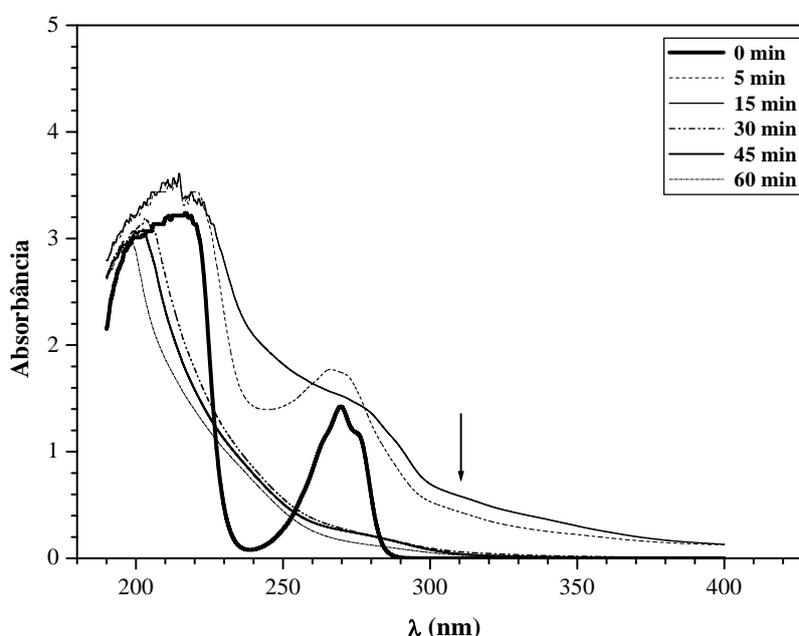


Figura 9: Espectros de absorvância da solução de NaCl 0,34 mol.L⁻¹ contendo 100 mg.L⁻¹ de fenol após diferentes tempos de eletrólise e redução do hipoclorito com 0,1 mol.L⁻¹ de NaHSO₃. Área: 27 cm², temperatura: 26°C e *i* = 10 mA.cm⁻².

Observa-se pela Figura 10 que o aumento do tempo de eletrólise diminuiu a banda de absorvância ($\lambda = 269,5$ nm) do fenol. Uma redução de 90% da banda de absorvância foi obtida após 60 min de eletrólise a uma

densidade de corrente fixa de 10 mA.cm^{-2} . Este resultado indica que o eletrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ calcinado a 600°C pode ser utilizado para oxidação de fenol em meio de cloreto, desde que o pH seja mantido entre 7 e 9.

4 CONCLUSÕES

O eletrodo de Ti/SnO_2 dopado com Sb preparado pelo método Pechini para oxidação de fenol em meio de cloreto mostrou que sua eficiência e resistência à corrosão dependem da temperatura de calcinação e do controle do pH da solução. As micrografias obtidas por MEV associada aos espectros de EDE mostraram que a superfície do eletrodo apresentou muitas rachaduras, e que o aumento da temperatura de calcinação melhorou a distribuição do Sn no filme. Após 60 min de eletrólise em solução de $\text{NaCl } 0,34 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de 100 mg.L^{-1} de fenol a uma densidade de corrente de 10 mA.cm^{-2} , com pH controlado entre 7 e 9, as micrografias de MEV mostraram que apenas o eletrodo calcinado a 600°C não foi corroído. Os resultados mostraram que a morfologia, a área superficial e o aumento do pH durante a eletrólise foram os principais responsáveis pela perda do revestimento dos eletrodos calcinados a 400 e 500°C . Uma redução de 90% da absorvância do fenol foi obtida após 60 min de eletrólise a uma densidade de corrente fixa de 10 mA.cm^{-2} usando o eletrodo calcinado a 600°C . Em geral, os resultados mostraram que o método Pechini é adequado para o preparado de eletrodo de SnO_2 dopado com Sb; no entanto, observou-se que é necessário controlar a morfologia estrutural do eletrodo através da temperatura de calcinação e o pH durante a eletrólise para evitar a corrosão do filme.

5 AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] ALVES, P.D.P., *Eletrooxidação do etanol na presença de cloreto de sódio em eletrodo de óxidos de rutênio e irídio*, Tese de D.Sc., USP, Ribeirão Preto, SP, Brasil, 2005.
- [2] ANDRADE, L.S., R.C., *et al.*, “Estudo de efeito dos sais precursores sobre as propriedades electrocatalíticas de eletrodos de $\text{Ti-SnO}_2\text{/Sb}$ preparados por decomposição térmica”, *Química Nova*, n. 27, v. 6, pp. 866-872, Outubro 2004.
- [3] BERNARDI, M.I.B., *et al.*, “Influence of the concentration of Sb_2O_3 and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO_2 thin films produced by the Pechini method”, *Thin Solid Films*, 405, pp. 228–233, 2002.
- [4] BORRAS, C., *et al.*, “A comparison of the electrooxidation kinetics of p-methoxyphenol and p-nitrophenol on Sb-doped SnO_2 surfaces: Concentration and temperature effects”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 72, pp. 98–104, 2007.
- [5] CHEN, G., “Electrochemical technologies in wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, v. 38, pp. 11–41, 2004.
- [6] CHEN, G., X., *et al.*, “Electrochemical behavior of novel $\text{Ti/IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ anodes”, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, pp. 4364-4369, 2002.
- [7] COMNINELLIS, CH., “Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment”, *Electrochimica Acta*, 39, pp. 1857-1862, 1994.
- [8] COMNINELLIS, CH., “Eletrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment”, In: *Environmental Oriented Electrochemistry, Studies in Environmental Science 59*, Elsevier, pp. 77-102, 1994.
- [9] COMNINELLIS, CH., VERCESI, G.P., “Characterization of DSA oxygen evolving electrodes: choice of a coating”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, pp. 335-345, 1993.
- [10] COMNINELLIS, CH., PULGARIN, C., “Anodic oxidation of phenol for waste water treatment”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, pp. 703-708, 1991.

- [11] COSTA, C.R., *et al.*, “Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes”, *Journal of Hazardous Materials*, 153, pp. 616–627, 2008.
- [12] COTEIRO, R.D., ANDRADE, A.R., “Electrochemical oxidation of 4-chlorophenol and its by-products using Ti/Ru_{0.3}M_{0.7}O₂ (M = Ti or Sn) anodes: preparation route versus degradation efficiency”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37, pp. 691–698, 2007.
- [13] FENG, Y.J., *et al.*, “Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol”, *Chemosphere*, 70, pp. 1629–1636, 2008.
- [14] FENG, Y.J., LI, X.Y., “Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution”, *Water Research*, 37, pp. 2399-2407, 2003.
- [15] GRIMM, J. *et al.*, “Sol-gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water”, *Desalination*, 115, pp. 295-302, 1998.
- [16] HE, D., MHO, S., “Electrocatalytic reactions of phenolic compounds at ferric ion co-doped SnO₂:Sb⁵⁺ electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568, pp. 19-27, 2004.
- [17] INIESTA, J. *et al.*, “Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO₂ anodes”, *Water Research*, 35, 3291-3300, 2001.
- [18] INIESTA, J., *et al.*, “Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode”, *Electrochimica Acta*, 46, pp. 3573-3578, 2001.
- [19] KIM, K.W., *et al.*, “A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction”, *Electrochimica Acta*, 47, 2525-2531, 2002.
- [20] KONG, J.T., *et al.*, “Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol”, *Journal of Environmental Sciences*, 19, pp. 1380-1386, 2007.
- [21] LI, X-Y., *et al.*, “Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes”, *Water Research*, 39, pp. 1972-1981, 2005.
- [22] LIN, S. H., *et al.*, “Saline wastewater treatment by electrochemical method”, *Water Research*, 32, pp. 1059-1066, 1998.
- [23] PANIZZA, M., *et al.*, “Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants”, *Water Research*, 34, pp. 2601-2605, 2000.
- [24] SANTOS, M.R.G., *et al.*, *The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater*, *Chemosphere*, 64, 393-399, 2006.
- [25] SILVA, A.L.C., *Tratamento eletroquímico de águas de lastro*, Dissertação M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brazil, 2006.
- [26] M., UGURLU, *et al.*, “The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation”, *Journal of Environmental Management*, 87, pp. 420–428, 2008.
- [27] Y., YAVUZ, A.S., KOPARAL, “Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode”, *Journal of Hazardous Materials*, B116, pp. 296-302, 2006.
- [28] S., FIERRO *et al.*, “Investigation of formic acid oxidation on Ti/IrO₂ electrodes”, *Electrochimica Acta*, 54, pp. 2053-2061, 2009.
- [29] BEJANKIWAR, R., *et al.*, “Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes”, *Water Research*, 39, pp.4715-4724, 2005.

- [30] M., SEO, *et al.*, “Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating”, *Ceramics International*, 33, pp. 625-629, 2007.
- [31] LASSALI, T.A.F., *et al.*, “Effect of Sn-precursor on the morphology and composition of Ir_{0.3}Sn_{0.7}O₂ oxide[®] films prepared by sol-gel process”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273, pp. 129-134, 2000.
- [32] DING, H.Y., *et al.*, “Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition”, *Materials letters*, 61, pp. 4920-4923, 2007.
- [33] FORTI, J.C., *et al.*, “Characterisation of DSA[®]-type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor”, *Electrochimica Acta*, 47, pp. 913-920, 2001.
- [34] RODRIGUES, E.C.P.E., OLIVI, P., “Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1105-1112, 2003.
- [35] PROFETI, L.P.R., *et al.*, “Preparation of Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ti_xO₂ electrodes by the polymeric precursor method: Characterization and lifetime study”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, pp. 883-888, 2006.
- [36] PECHINI, M. P., ADAMS, N., United States Patent, 3330697, 1967.
- [37] OLIVEIRA-SOUZA, A., *et al.*, “Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of Ti:IrO₂-coated electrodes”, *Electrochimica Acta*, 45, pp. 4467-4473, 2000.
- [38] BESSO, M.M., U.S. Patent, n. 3.213.120, 19 October, 1965.
- [39] VOGEL, A.I., *Química Analítica Qualitativa*, 5^a ed., Rio de Janeiro, Mestre Jou, 1981.
- [40] KUBASCHEWSKI, O., ALCOCK, C.B., *Metalurgical thermochemistry*, v. 24, Great Britain, Pergamon Press, 1977.
- [41] ANTUNES, A.C., ANTUNES, S.R.M., *et al.*, “Preparação de dióxido de estanho via decomposição de organometálicos”, *Publicatio/UEPG*, 6, pp. 91-101, 2000.
- [42] SILVERSTEIN, R.M., *et al.*, *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, 5^a ed., Rio de Janeiro, Guanabara, 1994.
- [43] FERREIRA, M., *et al.*, “Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds”, *Electrochimica Acta*, 52, pp. 434-442, 2006.
- [44] ZAREIE, M.H., KORBAHTI, B.K., *et al.*, “Non-passivation polymeric structures in electrochemical conversion of phenol in the presence of NaCl”, *Journal of Hazardous Materials*, B87, pp. 199-212, 2001.
- [45] POURBAIX, M., *Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions*, 2^a ed., Brussels, National Association of Corrosion Engineers, 1974.