

Âodos de PbO_2 Eletrodepositados sobre Titânio

Ana Paula M. Rodrigues & Mauro C. Lopes

O titânio é utilizado como substrato pelas suas características de resistência à corrosão, mesmo em potenciais elevados, devido à formação da camada de óxido em sua superfície. Todavia, esta camada é bastante resistiva à passagem de corrente na direção anódica, o que faz com que ocorra um bloqueio do eletrodo quando atinge uma espessura da ordem de nanômetros. As observações microscópicas mostram que a deposição ocorre preferencialmente em certos planos cristalográficos do Ti levando a formação de filmes altamente porosos e pouco aderentes. A eletrodeposição é dependente da orientação cristalográfica e indica que o fenol oxide diretamente pelo PbO_2 .

Palavras chave: *óxido de chumbo (PbO_2); dióxido de titânio (TiO_2); eletropolimento; eletrodeposição; microscopia; microestrutura;*

Titanium is used as a substrate considering its corrosion resistance characteristics, even in high potentials due to the formation of the oxide layer on its surface. However, this layer is resistant to current passage in the anodic direction, which causes an electrode blockage to occur when it reaches a thickness of the order of nanometers. Microscopic observations show that the deposition occurs preferably in certain crystallographic planes leading to formation of highly porous and little adherent films. The electrodeposition is dependent on crystallographic orientation and indicates that phenol oxidizes directly by PbO_2 .

Keywords: *lead oxide (PbO_2); titanium dioxide (TiO_2); polishing; electroplating; microscopy; microstructure.*

Introdução

Os processos de oxidação eletroquímica são muito utilizados e recentes pesquisas mostram aplicações dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis na degradação de compostos poluentes¹. A tecnologia eletroquímica pode ser uma forma eficiente e versátil de controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o elétron. Alguns dos eletrodos utilizados para este fim, são revestidos com uma mistura de óxidos de rutênio e titânio².

O PbO_2 tem sido amplamente utilizado em eletrólises pois é um material que possui boa resistência a corrosão, longa durabilidade, baixo custo e alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio. Em geral, o eletrodo $\beta\text{-PbO}_2$ é preparado por eletrodeposição de Pb^{2+} em solução de ácido nítrico e o $\beta\text{-PbO}_2$ é preparado a partir de soluções alcalinas³.

O titânio é utilizado como substrato pelas suas características de resistência à corrosão, mesmo em potenciais elevados, devido à formação da camada de óxido em sua superfície. Todavia, esta camada é bastante resistiva à passagem de corrente na direção anódica, o que faz com que ocorra um bloqueio do eletrodo quando atinge uma espessura da ordem de nanômetros⁴. Então, por este motivo torna-se crucial o estudo da eletrodeposição para minimizar a camada de óxido e melhorar a aderência do recobrimento sobre o substrato.

Metodologia

A superfície do metal foi preparada pelo processo de eletropolimento, utilizando-se de uma célula eletroquímica convencional termostatizada em 0°C , contendo o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, aplicando-se uma densidade de corrente de $0,19\text{A}/\text{cm}^2$, durante exatos 8 minutos. A solução foi constituída de H_2SO_4 18 mL, HF 9 mL e glicerina bi-destilada 3 mL. A revelação metalográfica foi composta pela solução de Kroll, HF 1 mL, HNO_3 3mL, H_2O destilada 46 mL, por 1 minuto e 20 segundos em contato com o metal.

A eletrodeposição dos filmes de PbO_2 sobre Ti foi realizada aplicando uma densidade de corrente de $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. As curvas cronopotenciométricas eram obtidas para posterior análise. Uma cela eletroquímica termostatizada em 65°C específica para filmagens em microscópio óptico era colocada sobre a platina de um microscópio óptico metalográfico invertido. Como eletrodo de trabalho, foi utilizado uma placa de titânio de aproximadamente 4 cm^2 , como contra-eletrodo foi utilizado um eletrodo de Pt e como referência um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 M. Os banhos de deposição consistiram em $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e HNO_3 $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para deposição de $\beta\text{-PbO}_2$ e NaOH 4 M saturado com PbO para deposição de $\beta\text{-PbO}_2$.

Com os eletrodos recobertos, foram realizados ensaios voltamétricos, utilizando a mesma cela eletroquímica anteriormente descrita. Os ensaios voltamétricos consistiram de voltametrias lineares e espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de Na_2SO_4 e NaCl , ambos contendo fenol na concentração de 1 g/L .

Resultados e Discussão

Processos de polimento, desde o polimento mecânico até o eletrolítico garantiram ao substrato de titânio a superfície preparada para observação durante as eletrodeposições. Na imagem da Figura 1a, observa-se a superfície após eletropolimento e na Figura 1b, após o processo de revelação da microestrutura.

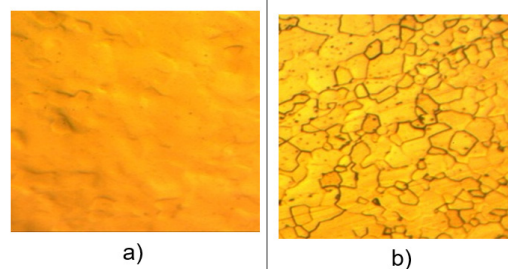


Figura 1. Micrografia da superfície da placa de Ti a) após eletropolimento e b) após revelação

As imagens da Figura 2, obtidas durante a eletrodeposição em meio ácido, mostram claramente que há um crescimento preferencial em algumas orientações cristalográficas do titânio, o que sugere um crescimento tridimensional a partir dos núcleos inicialmente formados nos sítios preferenciais e que não é um recobrimento uniforme, o que pode ser a explicação da baixa aderência do Ti/ PbO_2 .

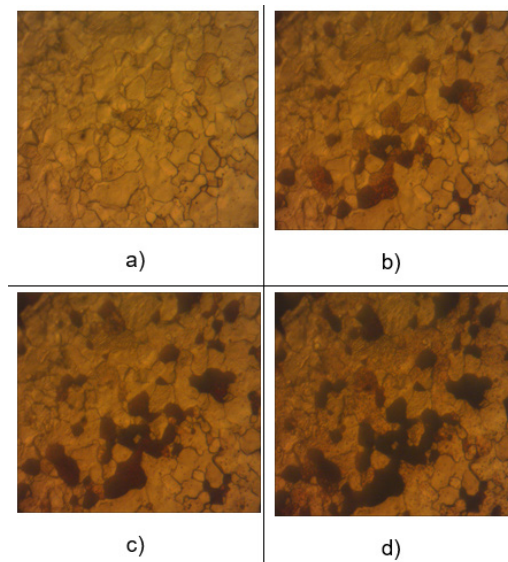


Figura 2. Micrografia da superfície do Ti parcialmente recoberta com PbO_2 após a) 0 s, b) 10 s, c) 30 s e d) 800 s de deposição.

Foram realizadas eletrodeposições tanto em meio ácido, quanto em meio básico. A deposição a partir de soluções alcalinas foram mais uniformes e produziram um melhor recobrimento do substrato com maior aderência. Entretanto, o desempenho eletroquímico deste eletrodo foi muito inferior ao do eletrodo produzido em soluções ácidas.

Foi realizada a análise do comportamento dos eletrodos frente à oxidação do fenol, que é uma molécula normalmente tomada como modelo para ensaios de oxidação anódica. A Figura 3 mostra ensaios voltamétricos com eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ e $\alpha\text{-PbO}_2$ em meio de fenol com Na_2SO_4 e NaCl e observa-se que a corrente foi maior na oxidação em meio de sulfato.

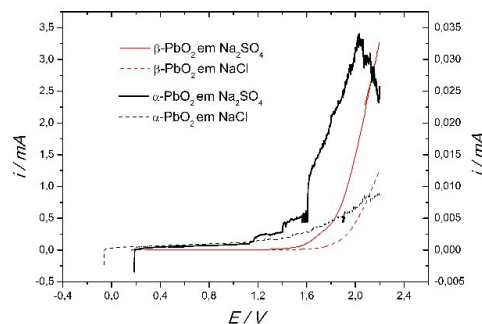


Figura 3. Comparação dos eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ (em preto) e $\alpha\text{-PbO}_2$ (em vermelho) frente à reação de oxidação do fenol em meio de Na_2SO_4 (linha contínua) e NaCl (linha tracejada) através de voltametria linear.

A figura 4 mostra a espectroscopia de impedância eletroquímica em meio de NaCl e fenol, observa-se então que ocorre uma menor resistência de transferência de carga, com o eletrodo $\beta\text{-PbO}_2$, o que faz com que ocorra a oxidação mais facilmente do que com o eletrodo $\alpha\text{-PbO}_2$.

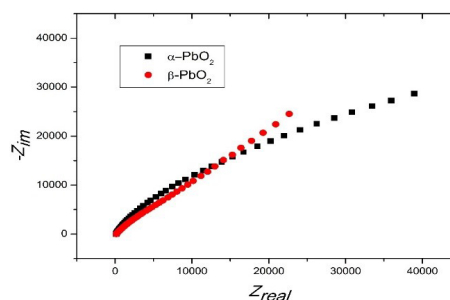


Figura 4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (em meio de NaCl e fenol).

Conclusões

As observações microscópicas mostram que a deposição ocorre preferencialmente em certos planos cristalográficos do Ti levando a formação de filmes altamente porosos e pouco aderentes.

Este fato é importante para explicar o desempenho

dos eletrodos e sugere que modificações como tratamento térmico no eletrodo e a utilização de aditivos possam melhorar significativamente o seu desempenho.

Nos testes de oxidação eletroquímica realizados, observa-se que a corrente foi maior na oxidação em meio de sulfato. O que indica que não há oxidação do cloreto a cloro, ou seja, o fenol se oxida diretamente no PbO_2 e não pelo cloro.

Agradecimentos

A UNICENTRO e à Fundação Araucária pela bolsa concedida.

Referências

1. Vasconcelos V. M., Degradação eletroquímica/química dos corantes têxteis Reativo Azul 19 e Reativo Preto 5 utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e H_2O_2 eletrogerado em eletrodo de carbono vítreo reticulado. Instituto de Química de São Carlos, p 20-42, **2015**.
2. Bertalozzi R., Pelegrini R., Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. Universidade Estadual de Campinas. Química Nova, vol. 25, 477-482, **2002**.
3. Rajeshwar K., Ibanez J. G., Peringer P., Comninellis C., Journal of Applied Electrochemistry p.24, 1077, **1994**.
4. Devilliers, D.; Mahé, E. Modified titanium electrodes; Application to Ti/TiO₂/PbO₂ dimensionally stable anodes. Electrochimica Acta, V.55, p. 8207-8214, **2010**.

Ana Paula M. Rodrigues* &
Mauro C. Lopes

*Universidade Estadual do Centro-Oeste/UNICENTRO, Departamento de Química. Guarapuava -PR.

*E-mail: malinoskianapaula@gmail.com