



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Preparação e investigação de eletrodos do tipo $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ para eletroextração de zinco

Preparation and investigation of $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ type electrodes for zinc electrowinning

Maria de Lourdes Soprani Vasconcellos

Tese de Doutorado em Química

VITÓRIA

2023

Maria de Lourdes Soprani Vasconcellos

**Preparação e investigação de eletrodos do tipo Ti/RuO₂-SnO₂-
TiO₂-Ta₂O₅ para eletroextração de zinco**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de pesquisa: Eletroquímica Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Josimar Ribeiro

VITÓRIA

2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

V331p Vasconcellos, Maria de Lourdes Soprani, 1992-
Preparação e investigação de eletrodos do tipo Ti/RuO₂-SnO₂
TiO₂-Ta₂O₅ para eletroextração de zinco / Maria de Lourdes
Soprani Vasconcellos. - 2023.
102 f. : il.

Orientador: Josimar Ribeiro.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Ânodo dimensionalmente estável. 2. Óxido misto. 3.
Impedância. 4. Eletroextração. Zinco. I. Ribeiro, Josimar. II.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 54


Preparação e investigação de eletrodos do tipo $Ti/RuO_2-SnO_2-TiO_2-Ta_2O_5$ para eletroextração de zinco

Maria de Lourdes Soprani Vasconcellos

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química.


Aprovada em 25/08/2023 por:

Documento assinado digitalmente

 **JOSIMAR RIBEIRO**
Data: 28/08/2023 07:40:48-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Josimar Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Documento assinado digitalmente

 **MARTA ALBUQUERQUE MACHADO**
Data: 28/08/2023 15:52:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Profa. Dra. Marta Albuquerque Machado
Universidade Federal do Espírito Santo

Documento assinado digitalmente

 **MARCOS ANTONIO RIBEIRO**
Data: 29/08/2023 10:30:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Antonio Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo

Documento assinado digitalmente

 **ADALGISA RODRIGUES DE ANDRADE**
Data: 28/08/2023 13:34:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade
Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia
Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Documento assinado digitalmente

 **GIANCARLO RICHARD SALAZAR BANDA**
Data: 28/08/2023 14:44:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda
Universidade Tiradentes

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Agosto de 2023

“Um trabalho nos dá um propósito e um significado. A vida é vazia sem ambos.”

Stephen Hawking

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo que me concedeu até aqui.

Ao meu pai (*in memoriam*) por ser minha motivação.

A minha mãe, por toda compreensão ao longo dessa jornada acadêmica.

A minha avó Lourdes e ao meu tio Betinho (*in memoriam*) todos ensinamentos deixados em vida.

Aos meus sobrinhos, por trazer alegria nos dias difíceis.

Ao Peterson, pelo companheirismo, cuidado e amor ao longo da reta final dos últimos dois anos.

Ao meu orientador, professor Dr. Josimar Ribeiro por todo incentivo, apoio, confiança, paciência e ensinamentos compartilhados.

Às pessoas queridas que a Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) me concedeu, em especial: A Tainá Turial, por todo direcionamento nos momentos difíceis, e pelo auxílio nas minhas tomadas de decisões. Sou imensamente grata por tudo. Sem você, essa conquista não teria acontecido; A Maria Ribeiro pelo acolhimento ao novo grupo, por todo direcionamento durante o início desse trabalho, e por me incluir na turma do café. Graças a esses momentos, os dias ruins passaram a ser mais leves; Ao Edson Coelho e Fernando Betim, por todo suporte, empatia e por estarem comigo até o fim; A Patrícia Pimenta e Heloísa Salvador pelos conhecimentos de Tafel e Impedância compartilhados; Ao Carlos Eduardo Bruzeguni, por todo ensinamentos de cristalografia, pelos cafés filosóficos e por toda ajuda em descomplicar o simples.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQUI), em especial ao Alex por toda ajuda durante os trâmites exigido para a implementação do projeto.

A Nexa Resources, que por meio do edital do Programa Doutorado Acadêmico para Inovação – DAI – 01/2019, proporcionou a bolsa de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de doutorado e taxa de bancada (processo nº. 23068.045914/ 2019-39).

Ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) pelo espaço fornecido e pela realização das análises DRX.

Ao Laboratório de Engenharia Química 1 (LEQ 1) da UFES campus Alegre, e ao Laboratório de cristalografia (LabCri) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela realização das análises DRX.

Ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (Luccar), em especial aos técnicos Flávio e Tadeu, pelas análises de MEV e EDX.

Ao professor Dr. Eloi Alves da Silva Filho, por disponibilizar o equipamento ICP OES para realizar as análises da eletroextração de zinco.




Aos professores Dra. Luciene Profeti, Dr. Demetrius Profeti, Dr. Dane Cestarolli e Dr. Othon Campos pela contribuição nesta pesquisa.

Aos amigos de Laboratório e da vida: Luiz Ricardo, Mari, Rayssa, Lucas Paquini, Edervaldo (*in memoriam*), Alveriana, Marcela, Zeka, Sidnei, Kamilla, Barbára, Ana Letícia, Suzanny, Marília, Caíque, Shu, Melissa, Thiago Amaral, Lucas Duarte, Thay, Manu Piffer, Manu Rafaski, Verônica, Tata, Ciça, Leo, Nath, Ana Carolina, obrigada pela torcida.

Aos professores Dr. Marcos Ribeiro, Dra. Marta Machado, Dra. Adalgisa de Andrade, e Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda por compor a banca avaliadora, e pelas futuras contribuições.

A todos os demais que contribuíram para minha formação, muito obrigada.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática da produção de zinco metálico na Nexa Resources. **Fonte:** Adaptado⁴. **3**
- Figura 2.** Representação esquemática das reações químicas envolvidas na preparação do precursor polimérico. Onde: M^{n+} = metal;  Carbono;  Hidrogênio;  Oxigênio. **Fonte:** Próprio autor. **8**
- Figura 3.** Posições das bandas de valência e *band gap* dos óxidos em relação ao vácuo e ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). **Fonte:** Adaptado^{63,64}. **10**
- Figura 4.** Perfil da voltametria cíclica do eletrodo do tipo ADE Ti/ RuO₂-TiO₂ (30:70% atômica) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. **Fonte:** Próprio autor. **11**
- Figura 5.** Gráfico de Tafel do ADE ternário Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:35:35% atômica) (-) sem correção, (-) com correção para a queda ôhmica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ $v = 60 \mu\text{V s}^{-1}$. **Fonte:** Próprio autor. **15**
- Figura 6.** Representação gráfica de Impedância no plano complexo. **Fonte:** Adaptado¹⁰. **20**
- Figura 7.** Representação gráfica de impedância no digrama de Bode. Curva A na forma $|Z|$ vs. $\log(f/\text{Hz})$; e curva B ϕ vs. $\log(f/\text{Hz})$. **Fonte:** Adaptado¹⁰⁶. **21**
- Figura 8.** Circuito elétrico equivalente que representa uma interface caracterizada por uma constante de tempo. **Fonte:** Adaptado¹⁰⁶. **21**
- Figura 9.** Configuração final do ADE. **29**
- Figura 10.** Termograma dos MO_x com rampa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 900°C em N₂. **35**
- Figura 11.** Padrão de Difração de raios X para as componentes (a) RuO₂, (b) TiO₂, (c) SnO₂ e (d) Ta₂O₅. **37**
- Figura 12.** Padrão de Difração de raios X do pó dos óxidos (a) RuO₂-TiO₂-SnO₂ (50:40:10% atômica) (b) RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:35:35 % atômica); (c) RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:10:50:10 % atômica); (d) RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:20:10% atômica); (e) RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20% atômica); e (f) RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:50:10:10% atômica). **39**
- Figura 13.** Micrografias dos filmes de composição nominal (a) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), (b) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), (c) Ti/RuO₂-

TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), (d) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), (e) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), (f) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica). Ampliação 2000x. 43

Figura 14. Voltamogramas cíclicos dos ADEs (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), (–) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ v = 50 mV s⁻¹. 44

Figura 15. Curva de Tafel dos ADEs para a RDO no sentido direto (a-e) e reverso (inserção a1-e1) obtida em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ v = 60 μV s⁻¹ em (–) baixo sobrepotencial e (–) alto sobrepotencial. 46

Figura 16. Comportamento da curva potencial vs. tempo em função das composições dos eletrodos (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), (–) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), (–) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica) sob corrente constante de 750 mA cm⁻² em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. 48

Figura 17. Diagrama de impedância no plano complexo dos ADEs antes e após do TVA. 51

Figura 18. Diagrama de Bode dos ADEs antes e após do TVA. 52

Figura 19. O circuito elétrico equivalente simulado antes e após da TVA para os ADEs. Onde: R_s = Resistência da solução; R_{tc} = Resistência de transferência de carga; Q = Elemento de fase constante (EFC). 52

Figura 20. (a;d;g;j;m;p;s;v) Cronopotenciograma. (b;e;h;k;n;q;t;w) Curva potencial vs. tempo. (c;f;i;l;o;r;u;x) Concentração de zinco vs. tempo para o eletrodo de Pb, e dos ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica), Ti/RuO₂.TiO₂ (21:79% atômica) obtidos na presença de ZnSO₄ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. 56

- Figura 21.** (a;d;g;j) Cronopotenciograma. (b;e;h;k) Curva potencial vs. tempo. (c;f;i;l) Concentração de zinco vs. tempo para o eletrodo de Pb, e dos ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica) obtidos na presença de ZnSO₄, Mn e Mg em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. **59**
- Figura 22.** Solução sintética de minério durante a eletroextração (a) Inicial, (b) Em 20 min, (c) Em 60 min. **60**
- Figura 23.** (a;d;g;j;m;p) Cronopotenciograma. (b;e;h;k;n;q) Curva potencial vs. tempo. (c;f;i;l;o;r) Concentração de zinco vs. tempo para os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79% atômica), e Pb obtidos na presença de ZnSO₄, Mn e Mg em H₂SO₄ 2 mol L⁻¹. **62**
- Figura A1.** Padrão de Difração de raios X para os ADEs (→) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (50:40:10% atômica) (→) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:35:35% atômica); (→) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:10:50:10% atômica); (→) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:20:10% atômica); (→) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20% atômica); e (→) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:50:10:10% atômica); (→) Ti- metálico; (◇) RuO₂ tetragonal (PDF-40-1290) e (ϕ) TiO₂ tetragonal (PDF-21-1276)..... **81**
- Figura A2.** Voltamogramas cíclicos dos ADEs (→) Antes e (→) Após a TVA em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ v = 50 mV s⁻¹. **82**
- Figura A3.** Micrografias dos filmes após a TVA (a) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), (b) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), (c) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), (d) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), (e) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), (f) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica). Ampliação 2000x. **84**
- Figura A4.** Micrografias do eletrodo de Pb e do ADE Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70% atômica). Ampliação 2000x. **85**
- Figura A5.** Mapa elementar do zinco eletrodepositado em meio H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ **85**
- Figura A6.** Mapa elementar do zinco eletrodepositado em meio H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença de Mn e Mg **86**

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Mecanismos propostos para RDO e RDCI ^{45,46}	7
Tabela 2. Estudos com eletrodos do tipo ADE na combinação Ti/RuO ₂ -MO _x (M= Ti, Ta ou Sn) com a adição de um segundo e terceiro óxido ao sistema.....	17
Tabela 3. Circuito equivalente obtido durante as análises de EIE dos ADEs na região da RDO.....	23
Tabela 4. Reagentes utilizados nesse estudo.	26
Tabela 5. Porcentagem atômica e os volumes de resina utilizados para os metais Ru, Ti, Sn e Ta.	27
Tabela 6. Massa das amostras utilizadas durante a análise termogravimétricas.	29
Tabela 7. Equipamentos e condições experimentais utilizadas durante as análises de DRX para as componentes, placa de Ti e amostra em pó.	30
Tabela 8. Condições instrumentais das análises realizadas por ICP OES.	34
Tabela 9. Comparação do 2θ experimental e teórico para RuO ₂ , TiO ₂ , SnO ₂ e Ta ₂ O ₅	38
Tabela 10. Tamanho aparente de cristalito e Porcentagem atômica dos ADEs obtidas via técnica de EDX.	41
Tabela 11. Valores calculados das relações entre as densidades de cargas anódica e catódica para os ADEs de composição ternária e quaternária.....	45
Tabela 12. Valores obtidos das inclinações de Tafel (b') dos ADEs ternário e quaternários.....	47
Tabela 13. Comparação dos ADEs em relação à TVA com estudos descritos na literatura.....	50
Tabela 14. Valores experimentais obtidos para o CEE R _s (R _{tc} Q) antes e após o TVA.	53
Tabela 15. Valores experimentais obtidos durante a eletroextração de Zn a uma corrente de -0,012 A cm ⁻² limitando o potencial em -5,0 V durante 1 hora em meio H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ via eletroquímica.....	57
Tabela 16. Valores obtidos durante a eletroextração de Zn a uma corrente de -0,012 A cm ⁻² limitando o potencial em -5,0 V durante 1 hora em meio H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ em relação ao ICP OES.	57

Tabela 17. Valores experimentais obtidos durante a eletroextração de Zn na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ via eletroquímica.	60
Tabela 18. Valores obtidos durante a eletroextração de Zn, na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em relação ao ICP OES.	60
Tabela 19. Valores experimentais obtidos durante a eletroextração de Zn na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 2 mol L^{-1} via eletroquímica.	63
Tabela 20. Valores obtidos durante a eletroextração de Zn, na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 2 mol L^{-1} em relação ao ICP OES.	63
Tabela A1. Tamanho aparente de cristalito obtido RuO_2 , TiO_2 e SnO_2 tetragonal. ..	81
Tabela A2. Valores calculados das relações entre as densidades de cargas anódica e catódica para os ADEs antes e após a TVA.	83
Tabela A3. Porcentagem atômica dos ADEs obtidas via técnica de EDX antes e após TVA.	84
Tabela A4. Porcentagem atômica dos eletrodos de Pb e o ADE $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ obtidas via técnica de EDX.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
ALT	<i>Accelerate Life Test</i>
ATG	Análise Termogravimétrica
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CEE	Circuito elétrico equivalente
DPP	Decomposição térmica de precursores poliméricos
DRX	Difração de raios X
DSA	<i>Dimensionally Stable Anodes</i>
DTG	Derivada da curva Termogravimétrica
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
EFC	Elemento de fase constante
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
EIS	<i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO _x	Óxidos mistos
RDCI	Reação de desprendimento de cloro
RDH	Reação de desprendimento de hidrogênio
RDO	Reação de desprendimento de oxigênio
RHE	<i>Reversible hydrogen electrode</i>
TVA	Teste de vida acelerado
VC	Voltametria cíclica

LISTA DE SÍMBOLOS

b_2	Alto sobrepotencial
E_0	Amplitude do sinal
θ_β	Ângulo correspondente ao ponto de intensidade máxima do pico
Φ	Ângulo de fase
b_1	Baixo sobrepotencial
C	Capacitância
Q	Caráter capacitivo do sistema
q_a	Carga anódica
q_c	Carga catódica
A	Coeficiente de transporte
λ	Comprimento de onda
$[Zn]$	Concentração de Zinco
M	Concentração em quantidade de substância
F	Constante de Faraday
R	Constante dos gases
I	Corrente
i_a	Corrente anódica
i_c	Corrente catódica
a	Corrente de troca;
$I(t)$	Corrente no tempo
i	Densidade de corrente
i_0	Densidade de corrente de troca
Q_{dl}	Elemento de fase constante da dupla camada elétrica
Q_f	Elemento de fase constante do filme
f	Frequência
ω	Frequência angular
Z	Impedância
Z'' ou Z_{img}	Impedância imaginária
Z'	Impedância real
Z_T	Impedância total
b'	Inclinação de Tafel

L	Indutância
β	Largura do pico à meia altura
m	Massa atômica
m_{exp}	Massa experimental
m_t	Massa total dos metais
M^{n+}	Metal
z	Número de elétrons que participam da reação
n	Número de mols de elétrons
η_a	Polarização anódica
η_c	Polarização catódica
$\%_{at}$	Porcentagem atômica do metal
E	Potencial
E_e	Potencial de equilíbrio
$E(t)$	Potencial em função do tempo
E°	Potencial padrão de redução
R	Resistência
R_s	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência de transferência de carga
R_f	Resistência do filme
=S	Sítio superficial ativo
η	Sobrepotencial
D	Tamanho aparente de cristalito
T	Temperatura
t	Tempo de deposição
n	Uniformidade da interface eletrodo/solução
ΔE	Variação de potencial
v	Velocidade de varredura
V	Volume

RESUMO

O zinco está presente na natureza na forma de minerais sulfetados, e sua forma metálica pode ser recuperada por meio do processo de eletroextração com o auxílio de ânodo de chumbo. No entanto, este material é poluente e exige do sistema alto consumo de energético. Para resolver esses problemas, este estudo propõe substituir o ânodo de chumbo por materiais revestidos com filmes de óxidos mistos à base de titânio, denominado de ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs). A utilização desses ânodos proporciona alternativas mais sustentáveis e eficientes durante a eletroextração de zinco, dessa forma, contribuindo para a redução do impacto ambiental e na melhoria do desempenho durante a operação industrial. Assim, o presente trabalho teve como objetivo produzir e investigar eletrodos de composições ternárias (Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂, Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅) e quaternárias (Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅) em diferentes proporções atômicas para estudar eletroextração dos íons Zn²⁺. A morfologia dos filmes investigados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrou a presença de fendas e rachaduras na superfície do substrato de Ti metálico. Durante o teste de vida acelerado (TVA), a composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica) apresentou o maior tempo de operação, equivalente a 4 horas. A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) permitiu identificar as mudanças ocorridas na superfície dos ADEs antes e após TVA considerando a região de desprendimento do oxigênio, no potencial de 1,4 V vs. ERH (eletrodo reversível de hidrogênio). Os dados obtidos pela EIE para a composição de Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica) indicou que esse material suporta condição extrema de operação (750 mA cm⁻², T = 25 °C), demonstrando que a combinação de óxido condutor e semicondutor pode modular a estabilidade desses eletrodos. Para a eletroextração de Zn²⁺, em meio H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e 2 mol L⁻¹ todos os ADEs apresentaram variação de potencial de célula menor do que quando se usa o ânodo de Pb. Os melhores resultados em termos de massa de Zn eletrodepositada, redução da concentração de Zn da solução inicial e consumo energético foram obtidos para as seguintes composições investigadas: Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica); Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica); Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica). Em meio H₂SO₄ 2 mol L⁻¹, o eletrodo de Pb, Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79% atômica) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica) apresentaram concordância para os valores de concentração inicial e final de Zn, bem como o consumo energético. Já os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica) e (40:32:06:21% atômica) exibiram correlação entre a variação da concentração de Zn²⁺ inicial e final, ou seja, desempenho de operação similar. A composição Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:11:45% atômica) sofreu maior influência da presença de Mn e Mg, afetando a eletroextração de Zn. O ADE Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica) apresentou eletroextração de Zn²⁺ em 11% com consumo energético de 1.114 kWh/t o que o torna um material viável na substituição do ânodo de Pb no setor industrial.

Palavras-chave: Ânodo dimensionalmente estável. Óxido misto. Impedância. Eletroextração. Zinco.

ABSTRACT

Zinc is present in nature in the form of sulfide minerals, and its metallic form can be recovered through the electroextraction process with the aid of a lead anode. However, this material is polluting and requires high energy consumption from the system. To solve these problems, this study proposes replacing the lead anode with materials coated with titanium-based mixed oxide films, called dimensionally stable anodes (DSAs). The use of these anodes provides more sustainable and efficient alternatives during zinc electroextraction, thus contributing to reducing environmental impact and improving performance during industrial operation. Thus, the present work aimed to produce and investigate electrodes of ternary (Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂, Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅) and quaternary (Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅) compositions in different atomic proportions to study electroextraction of Zn²⁺ ions. The morphology of the films, examined by scanning electron microscopy, showed the formation of cracks on the surface of the metallic Ti substrate. During the accelerated life test (ALT), the Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4.7 atomic %) composition showed the longest operating time, equivalent to 4 hours. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) allowed the identification of the changes occurring on the surface of the DSA before and after ALT, taking into account the oxygen release region, at a potential of 1.4 V vs. RHE (reversible hydrogen electrode). The data obtained by EIS for the composition Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4.8:17 atomic %) showed that this material supports extreme operating conditions (750 mA cm⁻², T = 25 °C), demonstrating that the combination of conducting oxide and semiconductor can modulate the stability of these electrodes. For the electroextraction of Zn²⁺, in H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ and 2 mol L⁻¹ media, all DSAs showed a lower cell potential variation than when using the Pb anode. The best results in terms of mass of electrodeposited Zn, reduction of Zn concentration in the initial solution and energy consumption were obtained for the following compositions studied Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4.7 atomic %); Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45 atomic %); Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13 atomic %) and Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21 atomic %). In 2 mol L⁻¹ H₂SO₄ medium, the Pb electrode, Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79 atomic %) and Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4.7 atomic %) showed agreement for the values of initial and final concentration of Zn as well as energy consumption. The DSAs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13 atomic %) and (40:32:06:21 atomic %) showed a correlation between the variation of the initial and final Zn²⁺ concentration, i.e. similar performance. The Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:11:45 atomic %) composition was most influenced by the presence of Mn and Mg, which affected the electroextraction of Zn. The ADE Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21 atomic %) showed 11% Zn²⁺ electroextraction with an energy consumption of 1.114 kWh/t, making it a viable material to replace the Pb anode in the industrial sector.

Keywords: Dimensionally stable anode. Mixed oxide. Impedance. Electrowinning. Zinc.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Aspectos gerais	3
1.2. Ânodo Dimensionalmente Estável	6
1.3. Método de preparação	8
1.4. Morfologia, estrutura e composição química	9
1.5. Caracterização eletroquímica	11
1.5.1. Determinação da área ativa	12
1.5.2. Curva de polarização	13
1.5.3. Estabilidade	15
1.5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	18
2. OBJETIVOS	25
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1. Reagentes	26
3.2. Preparado da solução precursora	26
3.3. Padronização das soluções precursoras	27
3.4. Preparação dos óxidos dos metais e dos MO_x em pó	28
3.5. Preparo dos eletrodos	28
3.6. Caracterização Físico-química	29
3.6.1. Análise termogravimétrica	29
3.6.2. Difração de raios X	29
3.6.3. Caracterização morfológica e composicional	31
3.7. Caracterização Eletroquímica	31
3.7.1. Caracterização dos catalisadores por voltametria cíclica	31
3.7.2. Teste de vida acelerado	32
3.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	32
3.7.4. Eletroextração de Zinco	32
3.8. Método padrão para determinação de Zinco, Manganês e Magnésio	33
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	35
4.1. Caracterização Físico-química	35
4.2. Caracterização Eletroquímica	44
4.2.1. Caracterização dos catalisadores por voltametria cíclica	44

4.2.2. Teste de vida acelerado.....	48
4.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	50
4.2.4. Eletroextração de Zinco	54
5. CONCLUSÃO	65
6. REFERÊNCIAS.....	67
7. APÊNDICES.....	81
7.1. Padrão de Difração de raios X para os ADEs na placa de Ti.....	81
7.2. Tamanho médio de cristalito obtido para as componentes.	81
7.3. Voltamogramas cíclicos dos ADEs antes e após a TVA	82
7.4. Morfologia dos ADEs após a TVA	84
7.5. Morfologia do eletrodo de Pb e o ADE produzido em laboratório	85
7.6. Eletroextração de zinco em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	85
7.7. Eletroextração de zinco em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de Mn e Mg.....	86

1. INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais

Na natureza, existem diversos minerais nos quais o zinco pode ser extraído, por exemplo: esfalerita (conhecida também na forma de sulfeto de zinco (ZnS)), encontrada majoritariamente em rochas calcárias; a willemita (Zn_2SiO_4); calamina ($Zn_4Si_3O(OH)_2$), entre outros^{1,2}. Esses minerais podem ser encontrados no Brasil, especificamente no Estado de Minas Gerais, localizado nas cidades de Vazante e Morro Agudo pertencente às plantas metalúrgicas da empresa Nexa Resources – grupo Votorantim Metais fundada em 1956 em Três Marias³.

A produção de zinco metálico ocorre em algumas etapas⁴, como ilustra a Figura 1.

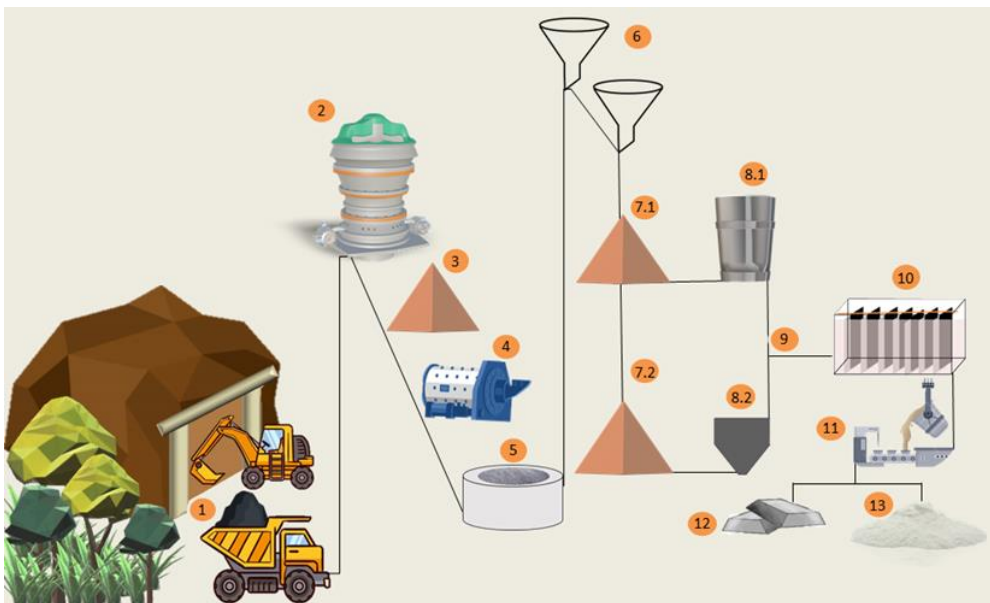


Figura 1. Representação esquemática da produção de zinco metálico na Nexa Resources. **Fonte:** Adaptado⁴.

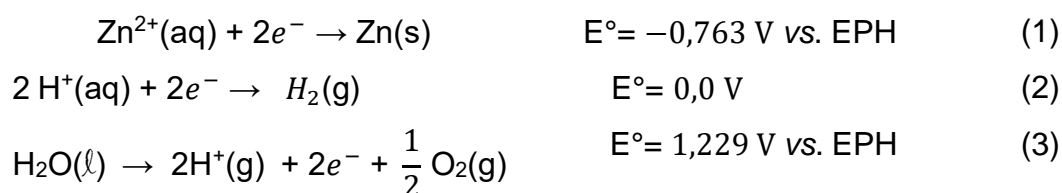
Em que:

- 1- Retirada do minério da mina;
- 2- Britagem - quebra do minério em pequenos pedaços;
- 3- Homogeneização;
- 4- Moagem;
- 5- Flotação;
- 6- Espessamento e filtração;
- 7- (i) Concentrado de sulfetado de Zinco e (ii) Concentrado de silicato de zinco;

- 8- (i) Ustulação e (ii) Remoção de Magnésio;
- 9- Lixiviação, purificação e filtração com ácido sulfúrico diluído para dissolver o metal em meio aquoso;
- 10- Eletrólise - ânodo de chumbo (Pb) e o cátodo alumínio (Al);
- 11- Fundição;
- 12- Ligas Especiais;
- 13- Fábrica de óxido.

Tendo em vista os processos envolvidos na planta da Nexa Resources, referente à etapa 9, após a lixiviação ocorre a purificação e filtração para remover impurezas metálicas presente na solução de minério, tais como: cádmio, cobre, cobalto, níquel, ferro, antimônio, germânio, manganês e magnésio⁵. Dentre os metais, estudos elaborados por Ivanov e Stefanov (2002), MacKinnon e Brannen (1991), Zhang e Hua (2009), e Lins *et al.* (2011), reportam a influência de manganês (1,5 – 3,0 g L⁻¹) e/ou magnésio (14 g L⁻¹) enfatizando a quantidade ideal para o sistema industrial, isto porque a presença desses metais se faz necessária para minimizar a corrosão e melhorar a vida útil do ânodo de Pb⁵⁻⁸. Ademais, segundo MacKinnon (1994) o manganês presente em solução é essencial no processo anódico, pois evita a contaminação do zinco eletrodepositado, garantindo assim a produção de zinco com alta pureza⁹.

Durante a etapa 10, o zinco é recuperado pelo processo de eletrólise por meio da aplicação de uma corrente elétrica de modo a promover a redução dos íons de zinco e, conseqüentemente pode também ocorrer a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) no cátodo (Al - Equação 1 e 2). Já no ânodo de Pb, ocorre a oxidação da molécula de água (Equação 3), com a reação de desprendimento de oxigênio (RDO). Ocorrendo assim, a eletroextração de Zn(s) sob a superfície do eletrodo de Al, e a formação de O₂(g) sob o eletrodo de Pb^{10,11}.



O Al é utilizado como cátodo por ser de fácil manuseio, baixa densidade, e por não formar ligas com o zinco, facilitando assim a separação dos depósitos ao final da

eletrólise¹². Já o ânodo de Pb continua sendo utilizado no processo industrial devido ao seu custo relativamente baixo. No entanto, esse metal é um dos maiores poluentes ambientais, visto que pode ser bioacumulativo. Além disso, apresenta algumas desvantagens relacionadas ao alto consumo de energia e baixa resistência à corrosão, o que pode influenciar na vida útil do mesmo, bem como comprometer a eletroextração do zinco no cátodo^{13,14}.

Atualmente o ânodo de Pb utilizado no setor industrial exibe um consumo energético de 3.000 – 3.300 kWh/t¹⁵. Em busca de reduzir este valor e aumentar a eficiência do processo, pesquisadores¹⁶⁻²⁴ vêm investigando a inserção de outros metais ou óxidos na base metálica de Pb (por exemplo: Ag, Ca, Sb, Co, Co₃O₄, MnO₂, Sn, RuO₂). A partir desses estudos destacam-se os trabalhos de Wang *et al.* (2022), He *et al.* (2020), e Karbasi *et al.* (2018), os quais utilizaram ânodo de Pb-Ag, Pb-Ag/Co₃O₄ e Pb-MnO₂ obtendo consumo energético de 2.802,80; 2.450,70 e 2.975 kWh/t com eficiência de 89,5; 92,7; e 84,4%, respectivamente²⁰⁻²². Nota-se que modificar a superfície do ânodo de Pb são alternativas promissoras, no entanto, a busca por novos materiais se faz necessária para reduzir o uso do Pb em larga escala. Para isso, ânodos utilizados na eletroextração de zinco necessitam de materiais que sejam eletrocatalíticos para a RDO, tenham boas estabilidade e condutividade elétrica. Essas propriedades são de suma importância, pois auxiliam no depósito de zinco, evita desgaste do ânodo, bem como a corrosão que pode provocar a contaminação do depósito de interesse²⁵. Levando em consideração essas informações, eletrodos baseados em um substrato de titânio metálico revestido por óxidos mistos de metais condutores são favoráveis para processos de eletrolise, apresenta baixo consumo de energia e exibem longa vida útil²⁶. Logo, esse material pode contornar as limitações do sistema atual.

Assim, a proposta desta pesquisa foi realizar a substituição do ânodo de chumbo por materiais revestidos por filmes de óxidos mistos (MO_x). As características funcionais dos eletrodos de MO_x têm possibilitado diversas aplicações tecnológicas, tais como a utilização na indústria eletroquímica em substituição aos eletrodos de grafite^{27,28}, produção de cloro-soda e/ou oxigênio^{29,30}, e oxidação de substâncias orgânicas^{26,31,32}. Desta forma, é evidente a importância desses materiais para o setor industrial³³⁻³⁵.

1.2. Ânodo Dimensionalmente Estável

O Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S. A. Genebra – Suíça com o nome comercial de Dimensionally Stable Anodes, DSA[®]), foi desenvolvido por Beer em 1966³⁶. Os ADEs são constituídos de uma base metálica, podendo ser de titânio ou tântalo, na qual MO_x são depositados em sua superfície³⁷. A preparação dos MO_x deve ser baseada em compostos que apresentam propriedades catalíticas moduladoras, por exemplo: RuO_2 e IrO_2 , bem como estabilidade química e mecânica como o TiO_2 , e Ta_2O_5 ³⁸.

Em 1980 os ADEs de composições Ti/RuO_2-TiO_2 (30:70% atômica) e $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ (45:55% atômica) passaram a ser comercializados pela companhia De Nora Ltda³⁹. Desde então, a incidência de trabalhos reportando estudos com esses materiais aumentou consideravelmente. Nesse sentido, o portal periódico CAPES⁴⁰ permite constatar que atualmente a literatura apresenta mais de quinhentos trabalhos, onde pesquisadores^{26,37,38} investigam os processos catalíticos que ocorrem na superfície do eletrodo do tipo ADE. No que concerne à temática desses trabalhos, a bibliometria também indica que os estudos se constituem como a temática mais discutida a RDO^{41,42} e a reação de desprendimento de cloro (RDCI)^{43,44}, na qual são elucidadas por meio de mecanismos, conforme representada na Tabela 1.

Tabela 1. Mecanismos propostos para RDO e RDCI^{45,46}.

Mecanismo RDO meio ácido
Eletroquímico
$= S + H_2O \rightarrow = S - OH + H^+ + e^-$ $= S - OH \rightarrow = S - O + H^+$ $2 = S - O \rightarrow 2 = S + O_2$
Químico
$= S + H_2O \rightarrow = S - OH + H^+ + e^-$ $2 = S - OH \rightarrow = S - O + = S + H_2O$ $2 = S - O \rightarrow 2 = S + O_2$
Krasil'Shchikov
$= S + H_2O \rightarrow = S - OH + H^+ + e^-$ $= S - OH \rightarrow = S - O^- + H^+$ $= S - O^- \rightarrow = S - O + e^-$ $2 = S - O \rightarrow 2 = S + O_2$
Peróxido de hidrogênio
$4 = S + 4 H_2O \rightarrow 4 = S - OH + 4 H^+ + 4 e^-$ $2 = S - OH \rightarrow = S - H_2O_2 + = S$ $= S - H_2O_2 + = S - OH \rightarrow = S - OH_2 + = S - O_2H$ $= S - O_2H + = S - OH \rightarrow = S - H_2O + = S + O_2$
Mecanismo RDO meio alcalino
Eletroquímico
$= S + OH^- \rightarrow = S - OH + e^-$ $= S - OH + OH^- \rightarrow = S - O + H_2O + e^-$ $2 = S - O \rightarrow 2 = S + O_2$
Químico
$= S + OH^- \rightarrow = S - OH + e^-$ $2 = S - OH \rightarrow = S - O + = S + H_2O$ $2 = S - O \rightarrow 2 = S + O_2$
Mecanismo RDCI meio alcalino
Íon - átomo
$= S + Cl^- \rightarrow = S - Cl + e^-$ $= S - Cl + Cl^- \rightarrow = S + Cl_2 + e^-$
Recombinação
$= S + Cl^- \rightarrow = S - Cl + e^-$ $2 = S - Cl \rightarrow = 2S + Cl_2$

* =S sítio superficial ativo

A Tabela 1 mostra alguns dos mecanismos mais utilizados para representar a RDO e RDCI. A RDO ocorre por meio de etapas consecutivas, e para cada uma dessas etapas, a velocidade global é afetada pelas propriedades do material eletrodico. As etapas subsequentes ocorrem em função das forças de interação entre o =S e o intermediário oxigenado que varia com a natureza do óxido. De modo geral, a RDO e RDCI são influenciadas pelo meio reacional associados com a dependência do material eletrodico, podendo apresentar baixo ou alto sobrepotencial^{37,47}. Reações com alto sobrepotencial requerem materiais resistivos e suscetíveis às condições drásticas de operação, como por exemplo: meio corrosivo, alta densidade de corrente e temperatura⁴⁸. Sendo assim, incorporação de óxidos mais resistentes associadas

ao método de preparação se faz necessária para que as propriedades físico-químicas dos ADEs sejam melhor exploradas.

1.3. Método de preparação

A preparação dos ADEs tem como finalidade melhorar a estrutura da superfície eletródica do material, podendo ser realizada por diferentes métodos, sendo eles: decomposição térmica de cloretos^{49,50}, método sol-gel^{33,51,52} ou decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP)^{27,31}, conhecido também por método de Pechini⁵³.

Nos últimos anos, o método de DPP, representado pela sequência reacional da Figura 2, tem sido amplamente utilizado no preparo de eletrodos constituído por filme de MO_x , tal fato deve-se a obtenção de filmes finos com superfícies homogêneas com alta área superficial⁵⁴.

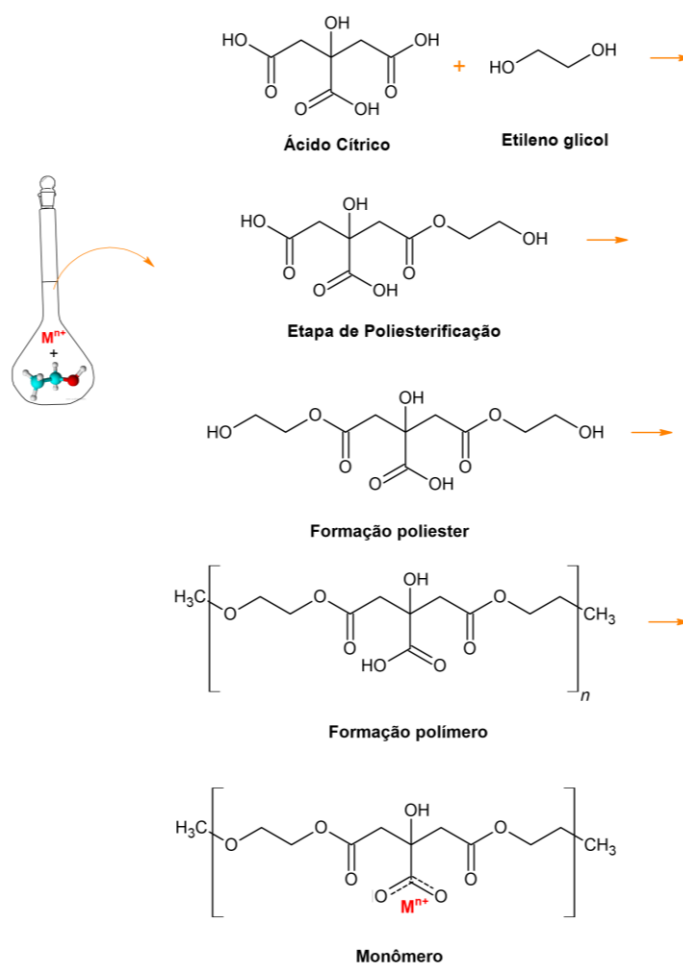


Figura 2. Representação esquemática das reações químicas envolvidas na preparação do precursor polimérico. Onde: M^{n+} = metal; ● Carbono; ● Hidrogênio; ● Oxigênio. **Fonte:** Próprio autor.

A Figura 2 demonstra os processos envolvidos no método de DPP. Inicialmente a solução contendo ácido cítrico e etileno glicol na proporção de 4:16 mol é aquecida,

onde ocorre o processo de poliesterificação. Em seguida, o sal do metal na proporção 1 mol dissolvido na presença de etanol é misturado com ácido cítrico e o etileno glicol. Nessa etapa, o íon metálico é incorporado à matriz, ocorrendo à formação de quelatos dificultando a perda dos metais. Por fim, para eliminar a resina polimérica, a mesma é aquecida a temperaturas acima de 400 °C, acarretando então na calcinação, havendo assim a formação do filme de óxido⁵⁵.

Na literatura, o emprego da DPP tem-se demonstrado promissor no melhoramento da atividade catalítica dos ADEs, conforme descrito nos estudos de Ribeiro, Moats e De Andrade (2008), e Forti, Olivi e De Andrade (2003) onde prepararam ADE de composição $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ via decomposição térmica de cloretos e DPP para investigar a RDO em meio ácido^{56,57}. Nesses estudos, os autores observaram que os ADEs preparados por DPP apresentaram valores de carga duas⁵⁶ a cinco⁵⁷ vezes maiores do que os preparados por decomposição térmica de cloretos, bem como apresentou um aumento em relação ao tempo de vida do ADE. Outros aspectos investigados pelos autores^{55,57} foram: as composições do ADE frente às características morfológicas do filme; a influência sob à formação de solução sólida, ou seja, estrutura cristalina; e também o comportamento eletroquímico do material frente à RDO.

1.4. Morfologia, estrutura e composição química

A morfológica do ADE está diretamente relacionada com a camada de óxido e ao tamanho dos grãos. Atualmente, pesquisadores vêm investigando combinações binárias e ternárias do MO_x entre RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 , e Ta_2O_5 com diferentes composições, podendo ser: $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2$ ⁵⁸, $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ³¹, $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2$ ²⁷, $\text{Ti/Ta}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ ⁵⁹, ou $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ^{43,48}. Essas combinações acontecem entre materiais do tipo condutor (RuO_2) e semicondutor (TiO_2 , SnO_2 e Ta_2O_5), que possuem valores teóricos de *band gap* distintos, vide Figura 3, assim quando combinados, resultam na formação de novas banda de valência e condução, sendo, portanto, responsável por modular a condutividade eletrônica do material⁶⁰⁻⁶³.

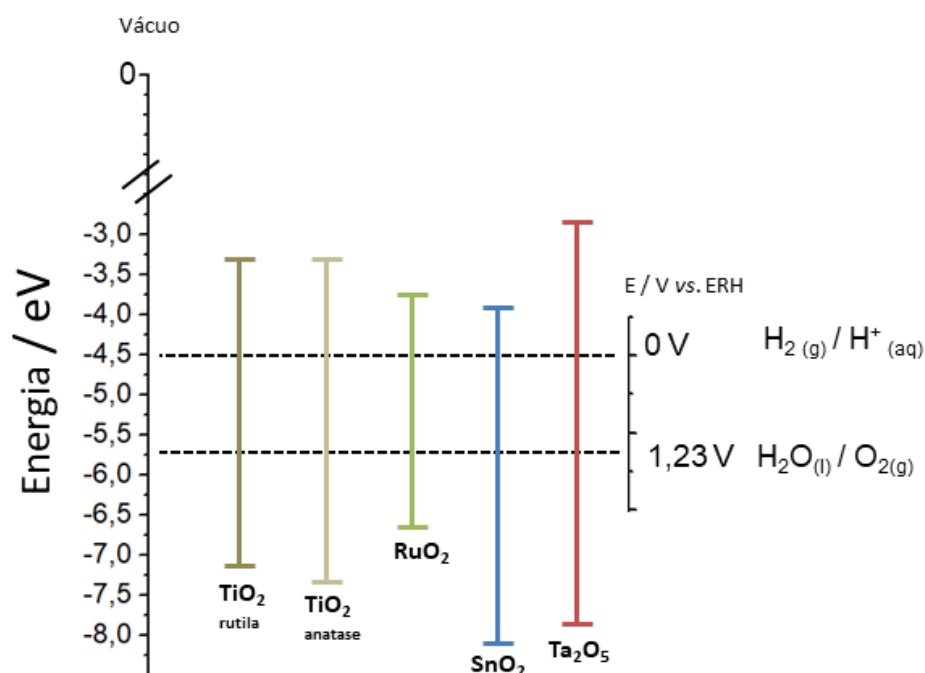


Figura 3. Posições das bandas de valência e *band gap* dos óxidos em relação ao vácuo e ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). **Fonte:** Adaptado^{63,64}.

As informações estruturais, morfológicas e da composição química dos MO_x são investigadas por meio das técnicas de Difração de raios X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios X (EDX), respectivamente. As análises de DRX possibilita a determinação da estrutura cristalina do filme de MO_x por meio da comparação dos picos de difração obtidos com padrões pré-estabelecidos⁶⁵. As estruturas cristalinas comumente descritas na literatura são: RuO₂ tetragonal na forma rutilo (PDF- 40-1290)^{43,56}, TiO₂ tetragonal (PDF- 21-1276) e na forma anatase (PDF-21-1272)⁴³, SnO₂ tetragonal (PDF- 46-1088)⁴⁸, e Ta₂O₅ ortorrômbica (PDF- 25-0922)⁵⁶.

Na técnica de MEV, a interpretação é direta, onde a imagem obtida é associada às características morfológicas superficiais da amostra. Normalmente, os ADEs preparados por DPP caracterizam-se por apresentar imagens com fendas e rachaduras, denominados de “barro-rachado”⁶⁶. Já o espectro de EDX fornece informações qualitativas e semiquantitativas dos constituintes principais⁶⁷. Com base nas informações supracitadas, o estudo minucioso da morfologia e da composição química do ADE é fundamental para o desenvolvimento de novos materiais para poder correlacioná-los às propriedades eletroquímicas, e elucidar as reações que ocorrem na superfície do eletrodo.

1.5. Caracterização eletroquímica

A caracterização eletroquímica é iniciada pela técnica de voltametria cíclica (VC). Nessa técnica, o eletrodo de trabalho é submetido a uma varredura cíclica de potenciais em velocidade controlada. A corrente elétrica gerada pelos processos eletroquímicos é registrada e um gráfico de corrente vs. potencial⁶⁸, conforme mostrado na Figura 4. A resposta obtida fornece informações qualitativas da superfície eletródica do ADE, sendo possível identificar os processos de oxidação/redução dos óxidos constituintes, os potenciais em que ocorrem os processos de transferência de elétrons, e as regiões de desprendimento de $\text{H}_2(\text{g})$ e $\text{O}_2(\text{g})$ ⁶⁹.

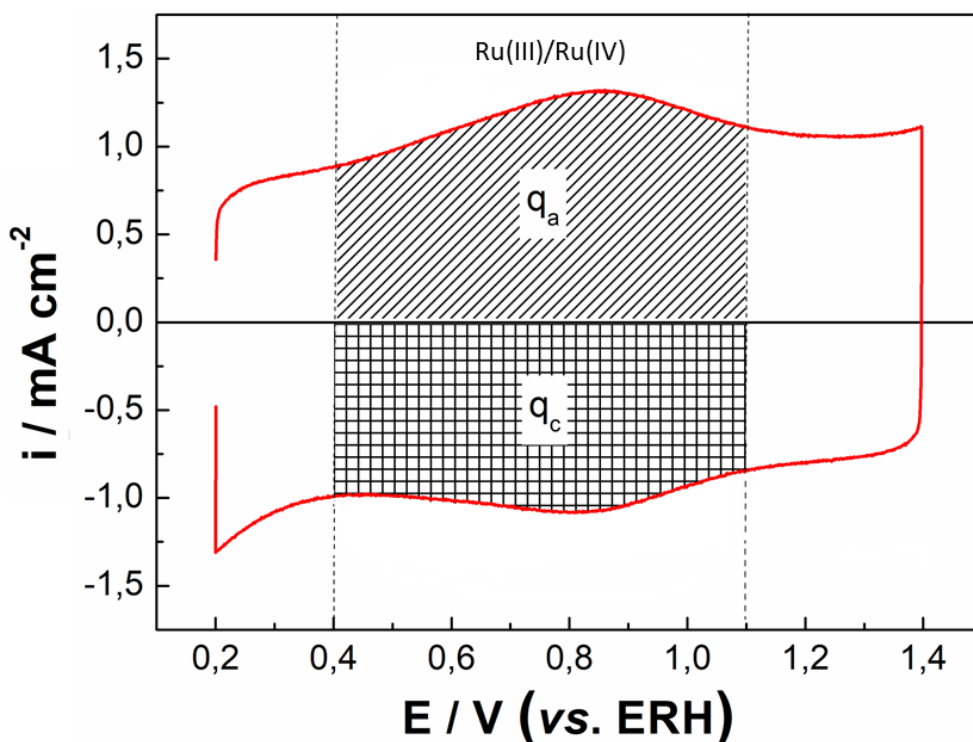
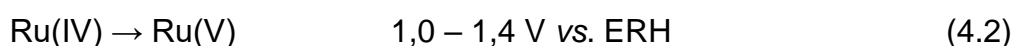
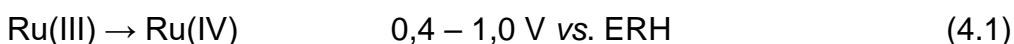
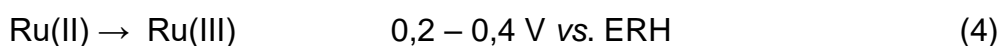


Figura 4. Perfil da voltametria cíclica do eletrodo do tipo ADE Ti/ $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ (30:70% atômica) em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. **Fonte:** Próprio autor.

No voltamograma cíclico apresentado na Figura 4, pode-se observar um pico pouco definido na região entre 0,4 – 1,1 V vs. ERH atribuído a transição redox Ru(III)/Ru(IV) ^{70,71}. Potenciais menos negativo que 0,2 V vs. ERH tem-se o início da reação de desprendimento de hidrogênio, e acima de 1,4 V vs. ERH o início da RDO⁷². Os picos observados em voltamogramas em ADEs com filme de MO_x na presença de RuO_2 podem ser interpretados em decorrência da variação do estado de oxidação do rutênio. As transições redox envolvidas nesse processo⁵⁴ são descritas a partir das equações 4 – 4.2:



Além disso, processos faradaicos ocorrem na superfície do eletrodo entre os sítios ativos de rutênio por meio da reação de troca de íons H^+ . Durante a varredura de potencial no sentido negativo os íons H^+ penetram na camada mais externa, ou seja, camada eletroativa do eletrodo, enquanto na varredura no sentido positivo os íons H^+ são removidos da camada (inserção/deinserção)^{73,74}. Levando em consideração que a natureza química e geométrica do óxido presente no ADE pode influenciar a área ativa do material, a qual está associada à carga voltamétrica.

1.5.1. Determinação da área ativa

A medida relativa da área eletroquimicamente ativa do filme MO_x pode ser calculada por meio da integração da curva voltamétrica para a obtenção da carga (q)^{75,76}, conforme apresentado na Figura 4. Nela, observa-se que a integração é realizada na região da transição redox do óxido (carga anódica (q_a) e carga catódica (q_c)). Estudos^{77,78} relacionam $\frac{q_a}{q_c}$ e enfatizam que a razão das cargas próximo a 1,0 é um indicativo de que o ADE pode funcionar como capacitor, capaz de ser carregado e descarregado reversivelmente sem grandes mudanças estruturais. Já para os ADEs com razões de carga acima ou abaixo de 1,0 sugerem certa irreversibilidade das transições redox do sistema⁷⁷. Ademais, de acordo com Ardizzone, Fregonara, e Trasatti (1990) o valor de q depende de alguns fatores, tais como: método de preparo, camada do óxido, meio reacional, e velocidade de varredura⁷³.

Diante disso, pesquisadores seguem investigando os ADEs para obter as melhores características de interesse, tais como os estudos propostos por Santos e colaboradores (2014), onde investigaram os ADEs do tipo Ti/RuO_2 preparados por diferentes métodos e temperaturas⁷⁹. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em meio NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Nesse estudo, os autores observaram que o ADE preparado pelo método de líquido iônico com nove camadas sob a temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou ligeira melhora na área ativa, exibindo q_a de $4,65 \text{ mC}$, seguido dos métodos DPP a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, e sol-gel a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ com q_a de $4,49 \text{ mC}$ e $4,43 \text{ mC}$ ⁷⁹, respectivamente. Contudo, como podemos observar o valor da carga obtido pelo DPP é bem próxima do valor obtido pelo método do líquido

iônico, indicando que o DPP é um bom método para preparar os ADEs. Fathollahi e colaboradores (2011) compararam as propriedades eletrocatalítica dos ADEs Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70% atômica) e Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂ (30:40:30% atômica) em meio NaCl 0,5 mol L⁻¹ sob diferentes velocidades de varredura de 10 a 300 mV s⁻¹ ⁵⁰. Nesse estudo, os autores enfatizaram que os ADE Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂ (30:40:30 % atômica) apresentaram maior área ativa nas velocidades de varredura de 20 e 50 mV s⁻¹ com valor de 1,69 e 2,24 mC cm⁻². Em velocidades maiores, os pesquisadores⁵⁰ observaram comportamento semelhante ao descrito por Ardizzone, Fregonara e Trasatti (1990), em que velocidades de varredura superior a 100 mV s⁻¹, há uma limitação na difusão de H⁺ para sítios ativos internos⁷³. Tal comportamento deve-se ao fato de envolver apenas a troca de H⁺ na superfície mais externa da camada do óxido, ocasionando assim, a diminuição da carga voltamétrica^{50,74}. Por esse motivo, diversos estudos^{59,79-81} utilizam velocidade de varredura de 20 ou 50 mV s⁻¹, isto porque é favorável para atividade eletrocatalítica do ADE.

1.5.2. Curva de polarização

Investigar a velocidade da reação eletródica em função da natureza do material dos ADEs é fundamental para compreender os mecanismos cinéticos envolvidos nos processos⁸². Uma forma de avaliar a atividade eletrocatalítica dos eletrodos é por meio de curvas de polarização, representadas pela equação de Tafel.

A polarização relaciona o potencial de equilíbrio (E_e) em função do sobrepotencial (η), em que: η > 0 ocorre uma polarização anódica (η_a), e η < 0 há presença da polarização catódica (η_c). Caso o E_e seja afetado por qualquer perturbação, o eletrodo sofre polarização, e o potencial resultante (E) passa a ser determinado por η⁸³. Desta forma, η pode ser descrito pela Equação 5 abaixo:

$$\eta = E - E_e \quad (5)$$

A Equação Geral de Butler-Volmer^{82,84}, relaciona a corrente resultante a partir da imposição de η, tornando-se uma das simplificações possíveis da curva de polarização, sendo, portanto representada pela Equação 5.

$$i = i_0 \left[\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (6)$$

Onde:

i = densidade de corrente resultante;

*i*₀ = densidade de corrente de troca;

α = coeficiente de transferência;

z = número de elétrons que participam da reação;

F = constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$);

η = sobrepotencial;

R = constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura (Kelvin).

Para grandes valores de η (positivo ou negativo), a Equação 5 pode ser simplificada, isto porque um dos membros da equação torna-se desprezível em relação ao outro. Podendo ser expressa pelas Equações 7 e 8⁸⁴.

Para η_a a densidade de corrente anódica (i_a) é dada por:

$$i_a = i_0 e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} \quad (7)$$

Para η_c a densidade de corrente catódica (i_c) é dada por:

$$i_c = i_0 e^{\frac{-(1-\alpha)zF\eta}{RT}} \quad (8)$$

Na Equação 6, o primeiro termo da equação geral de Butler-Volmer torna-se majoritário, enquanto que na Equação 7, o segundo termo torna-se majoritário. Sendo assim, os termos podem ser simplificados a uma Equação de Tafel (η)⁸⁵, conforme mostra a Equação 9, composta por:

$$\eta = a + b' \log|i| \quad (9)$$

Onde:

η = sobrepotencial;

a = valor da corrente de troca;

b' = valor da inclinação de Tafel;

$|i|$ = módulo da densidade de corrente.

Para obter a equação acima, os dados obtidos na varredura cíclica de potenciais são ajustados com finalidade de remover (corrigir) o efeito da queda ôhmica do sistema (iR_Ω), e por fim realiza-se a extrapolação da reta de Tafel na região de baixo (b_1) e alto (b_2) sobrepotencial⁷⁸, conforme apresentado na Figura 5.

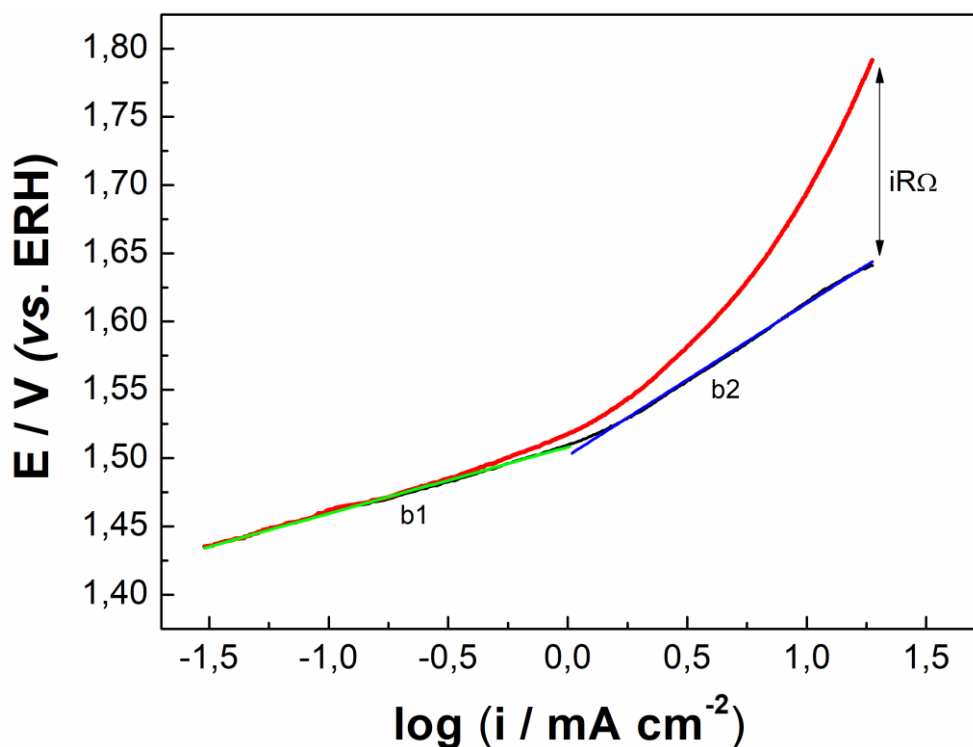


Figura 5. Gráfico de Tafel do ADE ternário Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:35:35% atômica) (→) sem correção, (←) com correção para a queda ôhmica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ $\nu = 60 \mu\text{V s}^{-1}$. **Fonte:** Próprio autor.

A partir do gráfico de Tafel é possível começar a entender a cinética eletroquímica de uma determinada reação eletrodica. Desta maneira, mecanismos têm sido propostos enfatizando a sua ocorrência via comportamento redox dos sítios ativos superficiais⁸⁶. Para a maioria dos processos eletroquímicos, deseja-se utilizar ânodo com baixo sobrepotencial, favorável na redução da diferença de potencial, e conseqüentemente no consumo energético que reflete no custo operacional. Por essa razão, a minimização de η por meio da produção de novos ADEs com MO_x se faz necessária. Isto porque viabiliza a produção de materiais que possam atender a demanda industrial, favorável na diminuição do sobrepotencial, substituição de materiais poluentes (Pb, Cr, Ni), bem como estabilização para uso prolongado⁸⁷.

1.5.3. Estabilidade

Para qualquer ADE com finalidade de ser empregado no setor industrial, é de extrema importância verificar a habilidade do eletrodo em manter o potencial constante durante o maior tempo possível, ou seja, a estabilidade eletroquímica do mesmo⁸⁸. Em escala laboratorial é possível avaliar a estabilidade dos eletrodos por meio do Teste de vida acelerado (TVA), onde os ADEs são submetidos às condições experimentais propícias à sua destruição com a aplicação de elevada densidade de corrente e também temperatura. A partir dos ensaios laboratoriais, pode-se fazer uma

análise dos processos envolvidos na desativação do eletrodo, podendo estar relacionado a diversos fatores, como: (i) passivação da base metálica; (ii) consumo da camada do óxido; (iii) desprendimento da cama do óxido; (iv) desgaste mecânico ou (v) mecanismo misto⁸⁹.

A estabilidade está diretamente ligada à forte adesão da mistura dos MO_x ao substrato de titânio metálico que é assegurada pela formação de uma camada de TiO_2 . Tendo em vista que o ADE do tipo Ti/RuO_2 em meio ácido em potenciais acima de 1,5 V vs. ERH pode exibir a forma RuO_4 ou H_2RuO_5 ^{90,91}, a inserção de outros óxidos torna-se necessária para melhorar a estabilidade do RuO_2 ²⁶. Ademais, pesquisadores, buscam reduzir o custo de produção do ADE, frente ao ânodo comercial (Ti/RuO_2-TiO_2) propondo a inserção de SnO_2 ou Ta_2O_5 na composição base dos óxidos, conforme proposto nos estudos de Forti, Olivi e De Andrade (2003)⁵⁷, Carneiro *et al.* (2016)⁴⁸, Gonzalez *et al.* (2016)⁷⁸, e Vasconcellos *et al.* (2021)⁴³. SnO_2 tem sido estudado devido suas propriedades químicas (Ex: estabilidade térmica e química)⁹² e suas diversas funcionalidades nos setores de células solares, suporte catalítico de materiais, e sensores químicos⁹³⁻⁹⁵. Em relação ao tântalo, o Brasil é o principal produtor desse metal, correspondendo a 40% da produção mundial com aproximadamente 106 mil toneladas^{78,96}. Em vista das propriedades do Ta_2O_5 (Ex: condutor de calor/eletricidade e resistente à corrosão em meio ácido), esse material tem atraído atenção dos pesquisadores devido às suas aplicações na produção de material dielétrico na geração de dispositivos microeletrônicos, revestimento de tubulações, tanques, embarcações, e ópticos⁹⁷⁻⁹⁹. Além disso, há um interesse de transformar uma matéria-prima em um produto tecnológico, portanto esse material tem sido amplamente investigado^{31,72,96}. A seguir, na Tabela 2 estão listados alguns estudos que adicionaram um segundo e terceiro óxido ao sistema com intuito de modular as propriedades do filme.

Tabela 2. Estudos com eletrodos do tipo ADE na combinação Ti/RuO₂-MO_x (M= Ti, Ta ou Sn) com a adição de um segundo e terceiro óxido ao sistema.

Eletrodo	Funcionalidade	Tempo	Experimental		Ref
			% atômica	eletrólito	
		horas	mol L ⁻¹	mA cm ⁻²	
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (65:35)		7	Na ₂ SO ₄ 1,0 NaCl 1,0	0,50 11,0	100
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (65:10:25)	Corrosão	7	Na ₂ SO ₄ 1,0 NaCl 1,0	2,8 14,2	
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (30:40:30)		11,7	H ₂ SO ₄ 0,5	400	48
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (30:70)	RDCI	19	NaCl 0,5	600	50
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (10,1:79,1:10,1)	Oxidação de efluente industrial de ácido gálico	40	H ₂ SO ₄ 0,5	500	33
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ (80:20)	Oxidação de etanol RDO	5	C ₂ H ₆ O 0,005	75	31
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (30:70)	Oxidação do sulfametoxazol RDCI	2	NaCl 0,1	10-60	101
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (32:68)	Método de preparo do ADE para a RDO	149	HClO ₄ 1,0	400	102
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (55:45)		207			
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (30:70)	RDO	23	H ₂ SO ₄ 0,1	400	51

Visando obter características específicas para aplicações de interesse, na Tabela 2, constam estudos que usaram ADEs em diversas composições. Kolesnikov e colaboradores (2018) verificaram a taxa de corrosão dos ADEs na combinação binária Ti/ RuO₂-TiO₂ (65:35% atômica) e ternária Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (65:10:25% atômica) em meio NaCl e Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ durante 7 horas sob potencial de 1,4 V¹⁰⁰. Nesse estudo, os autores observaram menor taxa de corrosão 0,096 $\frac{ng}{cm^2 h}$ para ADE binário em meio NaCl, e 0,151 $\frac{ng}{cm^2 h}$ para ADE ternário em meio Na₂SO₄, sendo possível classificar os ADEs com baixo desgaste de vida útil¹⁰⁰. Carneiro e colaboradores (2016) investigaram o tempo necessário para o ADE Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (30:40:30% atômica) atingir o potencial de 8,0 V sob a densidade de corrente 400 $\frac{mA}{cm^2}$ em 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄⁴⁸. Após o teste de TVA de quase 12 horas, foi observado erosão da camada ativa do eletrodo, sendo comprovada pela análise de

EDX, onde revelou uma diminuição de Ru e Sn em 73 e 54% atômica. Em relação ao Ti, os autores⁴⁸ observaram um aumento no sinal, sendo identificado que houve um processo de passivação anódica da base metálica devido à formação de um filme isolante composto por TiO_x . Zhang e colaboradores (2019) estudaram a estabilidade do eletrodo $Ti/RuO_2-TiO_2-SnO_2$ (10,1:79,1:10,1% atômica) até o potencial de 10 V sob a densidade de corrente $500 \frac{mA}{cm^2}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ³³. Nesse estudo, o tempo operacional do ADE foi de 40 horas, sendo desativado pela passivação da base metálica³³. Já Coteiro *et al.* (2006) e Forti *et al.* (2010) monitoraram os estudos de TVA para as composições Ti/RuO_2-TiO_2 (32:68% atômica), (55:45% atômica) e (30:70% atômica) por meio da técnica de VC com intuito de acompanhar as mudanças da q ^{102,51}. Com base nessas informações, nota-se que verificar a estabilidade do ADE por meio de técnicas que auxiliam na caracterização das propriedades físicas e químicas envolvidas na desativação do eletrodo é importantíssimo para entender o processo de degradação do eletrodo.

1.5.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

No âmbito científico, questões relacionadas às propriedades mecânicas, elétricas e catalíticas dos ADEs demandam estudos mais aprofundados. Desta maneira os processos eletroquímicos podem ser investigados por uma ferramenta extremamente útil, denominada técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Na literatura, pesquisadores^{51,103,104} vêm reportando resultados de pesquisas acerca da preparação do ADE em conjunto com sua funcionalidade com o objetivo de caracterizar as propriedades elétricas com a interface da camada de óxido/solução utilizando a técnica de EIE.

A EIE é uma técnica de resposta de frequência (f) da onda senoidal de potencial envolvido nos processos eletroquímicos, onde se baseia na teoria da corrente alternada. Em caso da $f = 0$ a resistência de um circuito é definida pela Lei de Ohm¹⁰⁴, Equação 10.

$$E = IR \quad (10)$$

Onde: E = potencial em Volts (V);

I = corrente em Ampére (A);

R = resistência medida em Ohms (Ω).

Em $f \neq 0$ a equação análoga passa a ser representada pela Equação 11.

$$E = IZ \quad (11)$$

Onde: Z (Ω) define a impedância.

Para circuitos resistivos, tem-se $Z = R$, e a resposta de I passam a ser representada nas formas de ondas¹⁰⁴, correspondente a Equação 12.

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (12)$$

Em casos de o circuito apresentar comportamento capacitivo, Z passa a ser representado pela Equação 13 e 14¹⁰⁴.

$$Z = \frac{1}{\omega C} \quad (13)$$

$$I(t) = E_0 \sin (\omega t + \Phi) \quad (14)$$

Onde: $E(t)$ = potencial no tempo;

$I(t)$ = corrente no tempo;

E_0 = Amplitude do sinal;

ω = frequência angular $2\pi f$.

C = capacitância

$\Phi = 90^\circ$

Partindo dessas informações, a Equação 10 pode ser representada em um diagrama de Impedância no plano complexo, Figura 6, onde o eixo x corresponde a componente real (Z' ou Z_{real}), Equação 11, e o eixo y pertence a componente imaginário (Z'' ou Z_{img}) representada pelos termos capacitivos, Equação 12, e indutivos, Equação 15^{103,105,106}.

$$Z = j\omega L \quad (15)$$

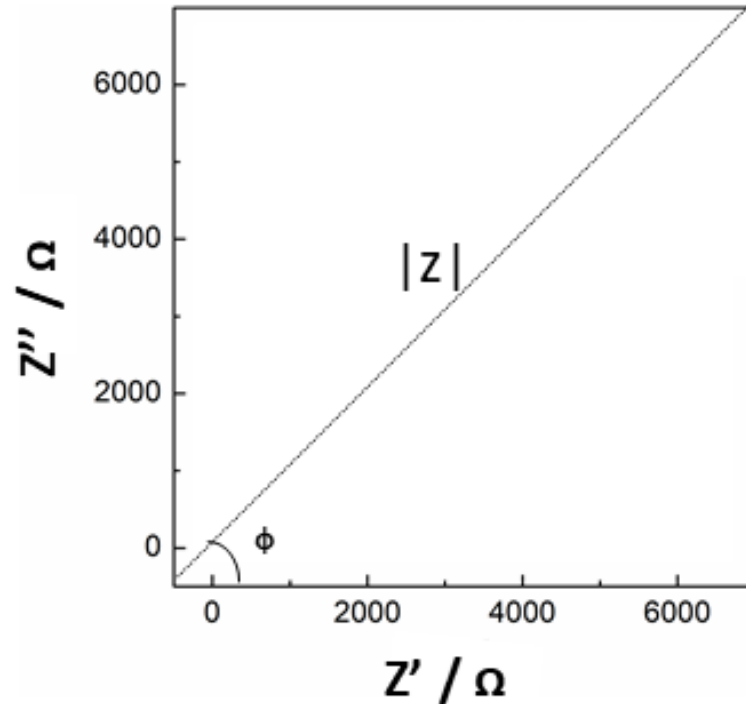


Figura 6. Representação gráfica de Impedância no plano complexo. **Fonte:** Adaptado¹⁰⁶.

Assim, pode-se calcular o módulo de Z , e o ângulo de fase (ϕ) por meio das relações trigonométricas¹⁰⁴, conforme apresentado nas Equações 16 e 17, respectivamente.

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (16)$$

$$\text{Tan } \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad (17)$$

Vale ressaltar também, que os dados ilustrados na Figura 6 devem ser sempre feitos na forma quadrática, tanto para os eixos X (Z') e Y (Z''), quanto para dimensão de comprimento e largura do gráfico. Isto contribui com a não deformação no espectro de impedância, bem como auxilia o analista ou pesquisador na interpretação correta dos dados. Outro diagrama de impedância utilizado na interpretação dos dados proposto por Bode¹⁰⁵, sendo possível obter informação referente à variação impedância total (Z_T), Figura 7a, e do ângulo de fase (ϕ) em função do logaritmo da frequência, Figura 7b.

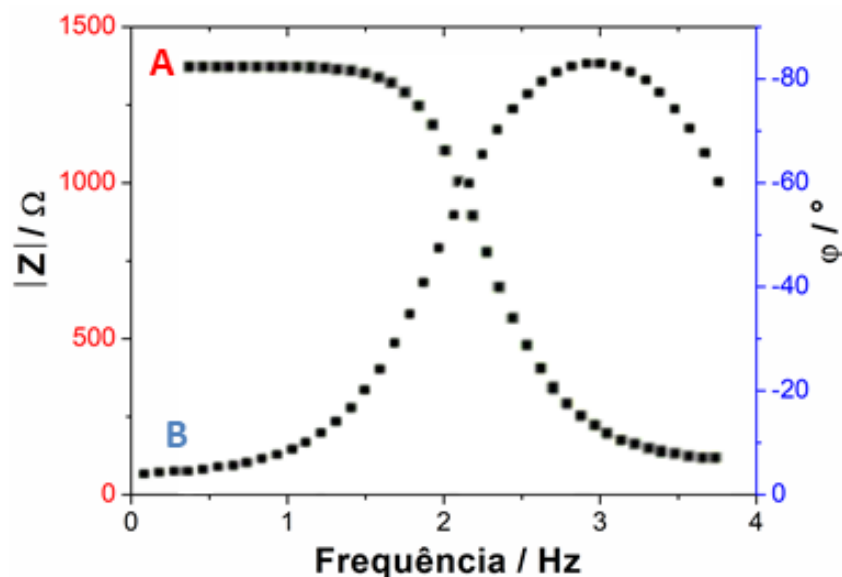


Figura 7. Representação gráfica de impedância no digrama de Bode. Curva A na forma $|Z|$ vs. $\log(f/\text{Hz})$; e curva B ϕ vs. $\log(f/\text{Hz})$. **Fonte:** Adaptado¹⁰⁶.

Na Figura 7, curva A, em baixas frequências ocorrem processos difusional e capacitivo (C_{dc}), sendo o último associado com a dupla camada elétrica. Em frequências intermediárias é possível obter informação referente à resistência de transferência de carga (R_{tc}) na interface eletrodo/eletrólito, e na região de altas frequências é possível obter os valores de resistência da solução (R_s)¹⁰³. Na curva B, é possível observar uma constante de tempo a qual está relacionada com sistema em paralelo (C_{dc} e R_{tc}), possibilitando o pesquisador a propor um circuito elétrico equivalente (CEE)¹⁰⁵, conforme mostrado na Figura 8.

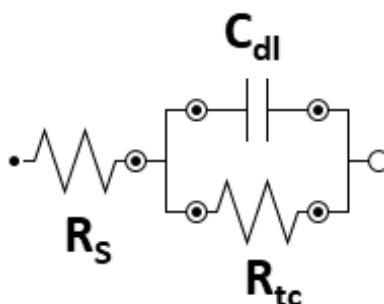


Figura 8. Circuito elétrico equivalente que representa uma interface caracterizada por uma constante de tempo. **Fonte:** Adaptado¹⁰⁶.

Nesse caso, o circuito equivalente apresentado na Figura 8, corresponde a um sistema simples composto de uma R_s em série com um circuito de Voigt, ou seja, R_{tc} associado em paralelo C_{dc} . A somatória de Z_T na região de domínio de baixa frequência é dada por $R_s + R_{tc}$ ¹⁰³.

Os ADEs são eletrodos porosos, e análises nesse tipo de material não pode ser descrita como uma C_{dc} , isto porque o capacitor puro é utilizado para superfícies planas e homogêneas. Portanto, para analisar a dupla camada elétrica nos ADEs, passa-se a utilizar o elemento de fase constante (EFC), Equação 18, que indica haver presença de uma superfície heterogênea, porosa, com diferentes fases em sua microestrutura, assim como a presença de espécies adsorvidas^{66,103}. Sendo assim, os pesquisadores vêm propondo diversos CEE, conforme demonstrado na Tabela 3.

$$Z_{EFC} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (18)$$

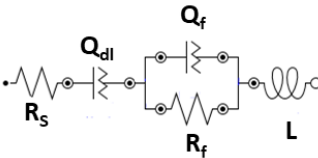
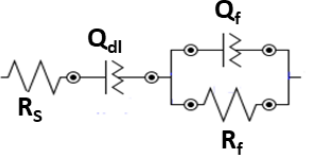
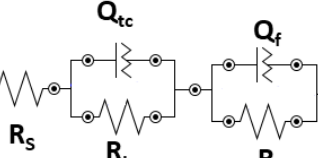

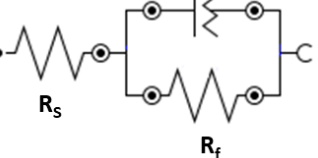
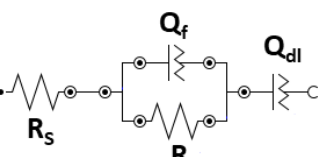
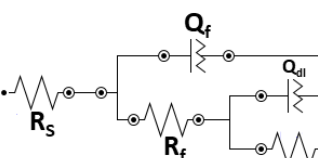
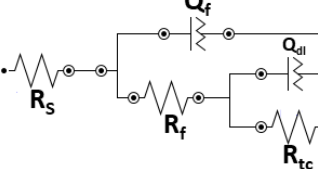
Onde: Q= caráter capacitivo do sistema;

$$j = \sqrt{-1};$$

ω = frequência angular $2\pi f$;

n = uniformidade da interface eletrodo/solução $0 < n < 1,0$.

Tabela 3. Circuito equivalente obtido durante as análises de EIE dos ADEs na região da RDO.

Eletrodo % atômica	Circuito Equivalente	Experimental			Ref
		eletrólito mol L ⁻¹	potencial V	frequência	
Ti/ RuO ₂ -TiO ₂ (30:70)		H ₂ SO ₄ 0,5	0,75 – 1,5 vs. ERH	0,1 Hz – 10 kHz	66
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (30:70)					
Ti/SnO ₂ -SbO _x Ti/SnO ₂ -SbO _x -RuO ₂		H ₂ SO ₄ 0,1	0,2 – -1,0 vs. Ag/AgCl	5 mHz – 100 kHz	51
Ti/RuO ₂ ^a		H ₂ SO ₄ 0,5	1,2 vs. Ag/AgCl	1000 – 0,1 Hz	108
Ti/RuO ₂ -IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (23:30:15) ^b			–	100 KHz – 10 mHz	109
Ti/RuO ₂ -IrO ₂ (50:50)			1,12 vs. Ag/AgCl	0,01Hz – 10kHz	72
Ti/IrO ₂ -TiO ₂ .CeO ₂ (30:70-X : X) ^c		KOH 0,1	-0,7 – 0,3 vs. ECS ^d	5mHz – 100kHz	110
Ti/IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (70:30)		H ₂ SO ₄ e Na ₂ SO ₄ 1,0	1,25 vs. ECS ^d	–	111

^a Espessura do filme de RuO₂ (8,2, 13,7 e 16,5 mm); ^b TiO₂ presente na superfície metálica: 23 % atômica; ^c TiO₂ e CeO₂ (0 ≤ x ≤ 70 % atômica), ^d Eletrodo de calomelano saturado (ECS).

Na Tabela 3, os elementos apresentados no CEE correspondem a: Q_{dl}: EFC da dupla camada elétrica; Q_f: EFC do filme; L: indutância; R_f: Resistência do filme; e R_{tc}: Resistência de transferência de carga que tem como função descrever as diferenças nos filmes de MO_x de diferentes composições, ou seja, a influência da concentração de cada óxido na atividade do eletrodo. Em suma, pode-se observar que o CEE varia com a composição do ADE, demonstrando assim que realizar estudos investigativos

frente às propriedades elétricas são necessários para poder assegurar que o material de interesse apresente alta resistência mecânica, seja suscetível a condições drásticas de operação, e possa ser produzido em larga escala.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi preparar eletrodos do tipo Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ para estudar a sua aplicabilidade na eletroextração de zinco presente na solução de minério da indústria Nexa Resources. Portanto, os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- ✓ Estudar a influência de diferentes óxidos (RuO₂, TiO₂, SnO₂, e Ta₂O₅) preparados pelo método da DPP;
- ✓ Caracterizar a morfologia e composição;
- ✓ Verificar as propriedades eletroquímicas;
- ✓ Verificar a influência de Mn e Mg na eletroextração de Zn;
- ✓ Investigar a influência da concentração de H₂SO₄ para a eletroextração de Zn na presença de Mn e Mg.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

As soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e água ultrapura obtida a partir de um sistema de purificação modelo H₂O MA-UV-T (Sartorius arium® mini, Alemanha), resistividade de 18 MΩ cm a 25 °C. Os reagentes empregados nas etapas de preparação das soluções dos sais precursores e eletrolíticas, bem como os gases utilizados nos experimentos, são listados na Tabela 4.

Tabela 4. Reagentes utilizados nesse estudo.

Reagente	Pureza / Concentração	Marca
Cloreto de rutênio(III) (RuCl ₃ .xH ₂ O)	> 98,5%	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de titânio(IV) (C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti)	97,0%	Sigma-Aldrich
Cloreto de estanho (SnCl ₂ .2H ₂ O)	99,995%	Sigma-Aldrich
Etóxido de tântalo(V) (C ₁₀ H ₂₅ O ₅ Ta)	99,98%	Sigma-Aldrich
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	99,8%	Sigma-Aldrich
Etileno glicol (C ₂ H ₆ O ₂)	99%	Sigma-Aldrich
Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O)	102%	Sigma-Aldrich
Álcool Isopropílico CH ₃ CH(OH)CH ₃	99,5%	Neon
Ácido clorídrico (HCl)	37%	Vetec®
Ácido oxálico (C ₂ H ₂ O ₄ .2H ₂ O)	99,5-102,5%	Vetec®
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	95-99%	Sigma-Aldrich
Sulfato de Zinco (ZnSO ₄ .7H ₂ O)	92,3%	Êxodo científica
Sulfato de Manganês (MnSO ₄ .H ₂ O)	98-101%	Dinâmica
Sulfato de Magnésio MgSO ₄ .7H ₂ O)	98-102%	Neon
Solução padrão de Zn	1000 mg L ⁻¹	Qhemis
Solução padrão de Mn	1000 mg L ⁻¹	Absolute Standards
Solução padrão de Mg	1000 mg L ⁻¹	Qhemis
Gás Nitrogênio (N ₂)	5.0	White Martins
Gás Argônio (Ar)	5.0	Oxivit

3.2. Preparado da solução precursora

As soluções precursoras foram preparadas individualmente em etanol para os seguintes sais: RuCl₃.xH₂O, C₁₂H₂₈O₄Ti, SnCl₂.2H₂O e C₁₀H₂₅O₅Ta. Uma concentração em quantidade de substância de 0,1 mol L⁻¹ de cada solução foi obtida pela mistura de 0,005 mol do sal precursor em 50 mL de etanol. Após essa etapa, as resinas foram preparadas separadamente, onde: (i) a mistura na proporção de 4 mol (4,21 g) de ácido cítrico e 16 mol (4,97 mL) de etilenoglicol foi aquecida a T= 60-65 °C, sob agitação, até dissolução completa da mesma; (ii) Mantendo as condições da etapa (i), a solução precursora foi adicionada gota a gota na mistura anterior (ácido cítrico + etilenoglicol); (iii) Para favorecer a formação de quelatos, o sistema foi aquecido a T = 90 °C até evaporar metade da solução (processo de poliesterificação).

3.3. Padronização das soluções precursoras

Inicialmente os cadinhos foram calibrados em triplicata, levando-os à mufla sob $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 horas. Em seguida, foi mantido no dessecador até atingir a temperatura ambiente, pesado, e retornado à mufla por mais 1 hora para obter massa constante. Com os cadinhos padronizados, foram pesados 500 μL das resinas com metal (individualmente). Após, foram levados à estufa sob $T = 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ até ocorrer o processo de polimerização. Posteriormente, foram submetidos à calcinação $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 3 horas, resfriado, pesado, e retornado à mufla por mais 2 horas. Assim, obteve-se a relação do número de quantidade de substância e o volume de resina utilizada, resultando na concentração real dos metais Ru, Ti, Sn e Ta, sendo: $0,045 \pm 0,0002\text{ mol L}^{-1}$; $0,0376 \pm 0,0004\text{ mol L}^{-1}$; $0,012 \pm 0,0001\text{ mol L}^{-1}$, e $0,1711 \pm 0,0001\text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

As composições dos eletrodos $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ propostas neste estudo, foram obtidas a partir das frações molares de cada metal, por meio da Equação 19.

$$V = \frac{\%_{at} \cdot \left(\frac{m_t}{\%_{at} \cdot m_{Ru} + \%_{at} \cdot m_{Ti} + \%_{at} \cdot m_{Sn} + 2 \cdot \%_{at} \cdot m_{Ta}} \right)}{M} \quad (19)$$

Em que: V = volume da resina;

$\%_{at}$ = porcentagem atômica do metal;

m_t = massa total dos metais (0,250 g);

m = massa atômica do metal;

M = concentração em quantidade de substância da resina.

Os volumes de resina utilizadas no preparo das seis composições teóricas dos eletrodos $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ estão indicadas na Tabela 5.

Tabela 5. Porcentagem atômica e os volumes de resina utilizados para os metais Ru, Ti, Sn e Ta.

Composições teóricas	Ru	Ti	Sn	Ta
% atômica	volume (mL)			
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (50:40:10)	34,1	32,7	25,5	-
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:35:35)	8,4	-	36,7	5,2
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:10:50:10)	12,8	5,1	79,7	2,2
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:20:10)	15,3	24,3	38,1	2,7
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:10:20)	12,5	19,9	15,6	4,4
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:50:10:10)	16,3	32,5	20,4	2,9

3.4. Preparação dos óxidos dos metais e dos MO_x em pó

Para preparar os óxidos dos metais individualmente (RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 e Ta_2O_5), e também os MO_x (Tabela 5), as resinas de cada metal e as misturas de resinas foram colocadas em um cadinho individualmente, levado para a estufa sob a $T = 130\text{ }^\circ\text{C}$ até ocorrer o processo de polimerização. Em seguida, para a obtenção dos óxidos, as amostras foram calcinadas em uma mufla sob $T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Após a calcinação, as mesmas foram homogeneizadas com o auxílio de um almofariz de ágata para reduzir o tamanho de grãos.

3.5. Preparo dos eletrodos

Antes da deposição dos filmes de óxido, as placas de titânio ($2,0\text{ cm}^2$) foram previamente jateadas (GJS, PR Jateamento[®]) com microesfera de vidro ($105 - 210\text{ }\mu\text{m}$), lavados em água corrente, e em água deionizada quente por 30 minutos. Após, foram mergulhados em álcool isopropílico, e colocados no ultrassom por 30 minutos para desengordurar a superfície dos mesmos. Posteriormente, as placas de Ti foram inseridas em solução de HCl (20% v/v) fervente por 30 minutos, e submetido ao ataque químico com ácido oxálico (10% m/v) por 20 minutos. Os eletrodos foram secos no soprador térmico modelo TA-1060 (Toyo[®]) pesados e as misturas de resinas foram pinceladas sobre o suporte metálico. Ao depositar o material, o excesso de solvente foi removido, levando-o à estufa a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos para a etapa de polimerização, e em seguida à mufla a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos para a oxidação da matéria orgânica e formação do óxido. Esse processo foi repetido até obter uma massa de $1,0\text{ mg cm}^{-2}$. Com o objetivo da formação completa da camada de óxido almejada, o eletrodo foi calcinado por mais 1 hora. O preparo dos ADEs foi realizado em duplicatas, de modo que os dados obtidos correspondem a uma média de diferentes eletrodos.

Ao final da preparação (etapa da limpeza e pincelamento da resina), foi realizada a montagem do eletrodo. Para isso, foi necessário enrolar um fio fino de cobre (previamente lixado) ao redor da haste do suporte de Ti soldando-o com auxílio de uma ponta de solda modelo Pontomatic (Kernit Ltda). Na extremidade oposta do fio fino de cobre, um pedaço de cobre (lixado) mais espesso foi soldado para facilitar o contato elétrico. Por fim, o conjunto (eletrodo/fio) foi inserido num tubo de vidro e fixado com cola Epóxi. A Figura 9 apresenta a configuração do ADE.

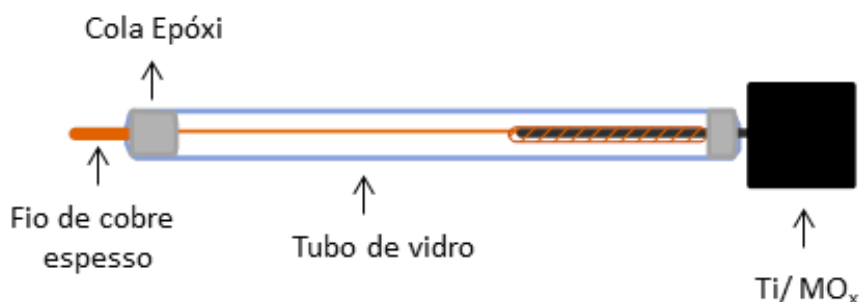


Figura 9. Configuração final do ADE.

3.6. Caracterização Físico-química

3.6.1. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas (ATG) da mistura dos precursores juntamente com a solução dos metais foram realizadas em um equipamento Setaram (LabSys EVO). As massas utilizadas antes da etapa de calcinação constam na Tabela 6. As análises foram realizadas com rampa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 30 °C. Após, o sistema foi mantido sob condição isotérmica (30 °C) por um período de 1 hora. Em seguida, o processo de aquecimento foi retomado, a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de N₂, até se atingir 900 °C.

Tabela 6. Massa das amostras utilizadas durante a análise termogravimétrica.

Composições teóricas	Massa inicial
% atômica	mg
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (50:40:10)	19,22
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:35:35)	18,34
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:10:50:10)	17,80
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:20:10)	13,30
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:10:20)	15,70
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:50:10:10)	13,14

3.6.2. Difração de raios X

Os experimentos de difração de raios X (DRX) em amostras policristalinas foram realizados para verificar a estrutura cristalina dos óxidos formados durante o processo de calcinação dos metais individualmente, dos eletrodos na placa de Ti, e as amostras em pó. Para isso, foram utilizados três difratômetros, sendo dois deles localizados nas instalações da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) no campus Goiabeiras D8 Discover (Bruker), e campus Alegre Rigaku Mini-Flex 600; e o terceiro da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Laboratório de cristalografia (LabCri) Emphyrean Panalytical II. As respectivas condições experimentais para cada amostra estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7. Equipamentos e condições experimentais utilizadas durante as análises de DRX para as componentes, placa de Ti e amostra em pó.

D8 Discover		Empyrean Panalytical II		Rigaku	
Condição	Placa de Ti	Condição	Amostra em pó	Condição	Amostra em pó
2 θ = 10 a 90°	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (50:40:10)	2 θ = 5 a 100°	RuO ₂	2 θ = 10 a 90°	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (50:40:10)
Cu-K α (λ = 1,5406 Å)	Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:35:35)	Cu-K α (λ = 1,5406 Å)	TiO ₂	Cu-K α (λ = 1,5406 Å)	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:50:10:10)
0,05 θ s ⁻¹	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:10:50:10)	0,05 θ s ⁻¹	SnO ₂	0,02 θ s ⁻¹	-
-	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:20:10)	-	Ta ₂ O ₅	-	-
-	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:10:20)	-	Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:35:35)	-	-
-	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:50:10:10)	-	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:10:50:10)	-	-
-	-	-	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:20:10)	-	-
-	-	-	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:10:20)	-	-

O tamanho aparente do cristalito, D , foi estimado pela equação Scherrer¹¹²⁻¹¹⁴ (Equação 20).

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta_{\beta}} \quad (20)$$

Em que D é o tamanho aparente de cristalito, 0,9 está relacionado com a característica esférica das partículas, λ comprimento de onda da radiação 1,5406 Å, β largura do pico à meia altura, e θ_{β} ângulo correspondente ao ponto de intensidade máxima do pico.

3.6.3. Caracterização morfológica e composicional

A morfologia da superfície e a composição elementar dos filmes de óxidos depositados foram analisadas via técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDX) utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO 01 (Carl ZEISER®) acoplado a um detector de energia dispersiva de raios X. No estudo por EDX as análises foram executadas em ampliação de 100x e para os estudos de MEV as amostras foram ampliadas em 2000x.

3.7. Caracterização Eletroquímica

3.7.1. Caracterização dos catalisadores por voltametria cíclica

As análises eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato VersaSTAT 4 (PAR-Ametek®). Uma célula eletroquímica de 100 mL foi utilizada com a seguinte configuração de 3 eletrodos: um eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) como referência, um contraeletrodo de grafite (3,15 cm²) e os ADEs do tipo Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂-Ta₂O₅ (2 cm²) como eletrodo de trabalho. Antes de cada medida, o oxigênio dissolvido em solução foi removido utilizando o procedimento de purga com gás nitrogênio por 10 minutos.

A caracterização do sistema Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂-Ta₂O₅, frente as várias composições de eletrodos, foram investigadas via voltametria cíclica. Inicialmente, foi realizada a ativação/ hidratação dos sítios ativos do eletrodo na região de 0,2 – 1,4 V vs. ERH durante 50 ciclos em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹. As densidades de carga anódica (q_a) e catódica (q_c), foram determinadas pela integração da corrente na região de 0,4 – 1,2 V vs. ERH. Após a determinação da carga, essa foi dividida pela área do eletrodo de óxido de metal.

As curvas de polarização (Tafel) foram obtidas no intervalo de potencial 1,2 – 1,9 V vs. ERH em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ a uma velocidade de varredura de 60 μV s⁻¹, sendo determinado o coeficiente da inclinação de Tafel.

3.7.2. Teste de vida acelerado

A estabilidade do sistema Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂-Ta₂O₅ em função de sua composição foi avaliada pelo Teste de vida acelerado (TVA) a uma densidade de corrente de 750 mA cm⁻² em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. O potencial do eletrodo foi registrado em função do tempo e a vida útil dos mesmos, sendo considerada o tempo necessário para o potencial atingir 6 V vs. ERH.

3.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O ensaio de EIE foi realizado em um intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma onda senoidal de amplitude de 5 mV (p/p) com 10 pontos por década logarítmica, utilizando o modo “*single-sine*” no potencial de 1,4 V vs. ERH. As medidas de EIE dos ADEs foram realizadas antes e após o teste de TVA na presença de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. A simulação dos dados obtidos foi realizada no software NOVA 2.1.4.

3.7.4. Eletroextração de Zinco

O estudo de eletroextração de zinco foi realizado via técnica de cronopotenciometria, seguindo os parâmetros fornecidos pela indústria Nexa Resources, sendo: [Zn]_{inicial}: 55 g L⁻¹; [Zn]_{final}: 50 g L⁻¹; [Mn]: 3,09 g L⁻¹; [Mg]: 17,4 g L⁻¹ distância entre ânodo-cátodo: 9 cm; densidade de corrente: 550 A/ m²; tempo de deposição: 33 horas; consumo de energia: 3.097 kWh/t de Zn. Os mesmos foram convertidos para ensaios de bancada, onde foi utilizada [Zn]_{inicial}: 5,46 g L⁻¹; [Mn]: 0,309 g L⁻¹; e [Mg]: 1,74 g L⁻¹ aplicando uma corrente de -0,012 A cm⁻² limitando o potencial em - 5,0 V durante 1 hora. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata, onde foi verificado: (i) o comportamento dos ADEs em meio H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e 2 mol L⁻¹ e (ii) a influência da presença de Mn e Mg em meio H₂SO₄ 2 mol L⁻¹.

A massa teórica de Zn, consumo energético (kWh/t) e a extração foram calculados pelas Equações 21, 22, e 23^{83,115,116}, respectivamente.

$$m_{gramas} = \frac{I \cdot t \cdot M}{nF} \quad (21)$$

$$CE = \frac{I \cdot t \cdot V}{m_{exp}} \quad (22)$$

$$Extração_{\%} = \frac{[Zn]_{inicial} - [Zn]_{final}}{[Zn]_{inicial}} \times 100 \quad (23)$$

Em que:

I = corrente total da célula (- 0,024 A);

t= tempo de deposição (3600 s);

m = massa atômica do Zn (65,38 g);

n= número de elétrons;

F = constante de Faraday (96.500 C);

V= potencial;

m_{exp} : ganho de peso do depósitos de zinco no cátodo em gramas;

[Zn]= Concentração de Zinco.

Para esse estudo foi utilizada uma célula eletroquímica de 100 mL contendo dois eletrodos com área de 2 cm², sendo eles: o cátodo - um eletrodo de Al e como o ânodo- o ADE ou Pb com distância de 4,5 cm entre os mesmos.

3.8. Método padrão para determinação de Zinco, Manganês e Magnésio

Para a determinação da concentração de zinco, foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), modelo Optima 7000DV (Perkin Elmer). Os gases utilizados foram: argônio para o gás do plasma; ar comprimido passado através de dois filtros de umidade para o gás auxiliar; nitrogênio para o gás do nebulizador.

A curva analítica foi construída por diluição de padrões monoelementares de Zn, Mn e Mg 1000 mg L⁻¹, nas concentrações de 100 µg L⁻¹, 500 µg L⁻¹, 1000 µg L⁻¹, 5000 µg L⁻¹, e 10000 µg L⁻¹, preparadas em meio H₂SO₄ 5 x 10⁻⁴ e 2 x 10⁻³ mol L⁻¹.

As devidas diluições foram realizadas para que os teores estivessem dentro da faixa da curva de calibração. As linhas atômicas (l) utilizadas para as análises de Zn, Mn e Mg foram: 213,857 nm, 257,610 nm e 285,213 nm, respectivamente. As condições instrumentais utilizadas nas análises por ICP OES são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições instrumentais das análises realizadas por ICP OES.

Potência de radiofrequência (W)	1300
Fluxo gás de plasma (L min ⁻¹)	15
Fluxo gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,8
Fluxo gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,2
Taxa de aspiração da amostra (mL min ⁻¹)	1,5
Tempo de <i>delay</i> (s)	60
Tempo de limpeza (s)	30

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Físico-química

Visando compreender o processo de formação dos óxidos obtidos nos eletrodos durante o processo de calcinação, ou seja, verificar se a temperatura de 450 °C era adequada, foram realizados a ATG. Para isso, foi verificada a variação da massa das amostras em função da temperatura, conforme apresentado na Figura 10.

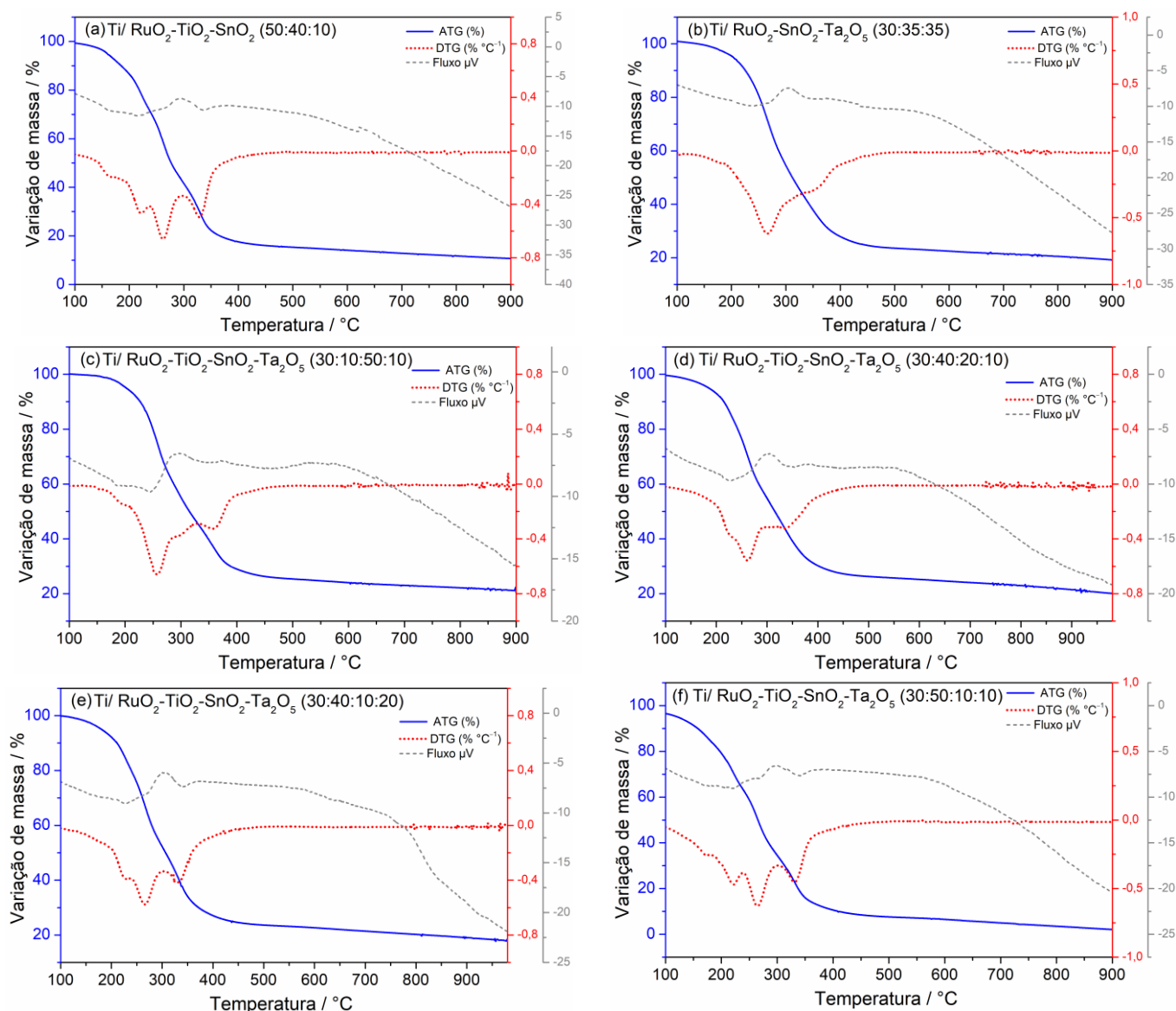


Figura 10. Termograma dos MO_x com rampa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 900°C em N₂.

Na Figura 10, os MO_x exibiram uma perda de 50% de massa a partir de 265 °C. O perfil da primeira Derivada da curva termogravimétrica (DTG), exibiu uma variação negativa do fluxo de calor, evidenciando que a perda de massa em 100 °C correspondente à evaporação do etanol, que possui o ponto de ebulição em 78,4 °C¹¹⁷. No intervalo de 150 – 263 °C ocorre a segunda perda de massa, sendo de

aproximadamente 30%. Essa perda é decorrente de um processo endotérmico, relacionado à decomposição dos compostos orgânicos ácido cítrico e etilenoglicol presentes no meio, os quais possuem ponto de ebulição de 153 °C e 197,3 °C^{118,119}, respectivamente. Em 328 - 335 °C tem-se o terceiro processo endotérmico, relacionado à decomposição térmica de formação dos polímeros com uma pequena perda de massa. A partir de 350 °C, foi verificado que a variação de massa é mínima, isso indica que a temperatura de 450 °C escolhida é suficiente para a preparação dos ADEs, pois viabiliza a remoção de compostos voláteis, garantindo que o ânodo não contenha resíduos indesejados que poderiam prejudicar à estabilidade do material^{79,117,120,121}.

A fase cristalina dos óxidos formados pelo método DPP foi verificada por difração de raios X, conforme mostrado na Figura 11. Os resultados experimentais foram correlacionados com o depositado no banco de dados (*Inorganic Crystal Structure Database* - ICSD), denominado “padrão”, vide Tabela 9.

Conforme podemos observar na Figura 11 e também nos dados apresentados na Tabela 9, é possível identificar as fases relacionadas com os óxidos investigados. Ao comparar os resultados experimentais com o padrão, pode-se inferir que o método empregado viabilizou a formação dos óxidos de interesse, com exceção do Ta₂O₅ que exibiu um alargamento dos picos e alta linha de base, perfil característico em padrão de difração de raios X de nanomateriais¹²² em consequência da calcinação a baixa temperatura (T= 450 °C). De acordo com Chen *et al.* (2008) e Ribeiro, Moats, e De Andrade (2008) para ocorrer à formação completa de Ta₂O₅, seria necessário utilizar temperatura a partir de 600 e 700 °C^{123,56}. No entanto, elevar a temperatura do método empregado não seria favorável para os ensaios eletroquímicos, pois poderia afetar a área ativa do material, como discutido nos estudos de Ardizzone, Fregonara e Trasatti (1990); Xu *et al.* (2017); e Liu *et al.* (2019)^{73,124,125}. Além disso, segundo Chen *et al.* (2013) em temperaturas acima de 550 °C pode ocorrer a passivação do eletrodo causada pela formação de TiO₂ na superfície do suporte de Ti, implicando assim na redução do tempo de vida útil do material¹²⁶.

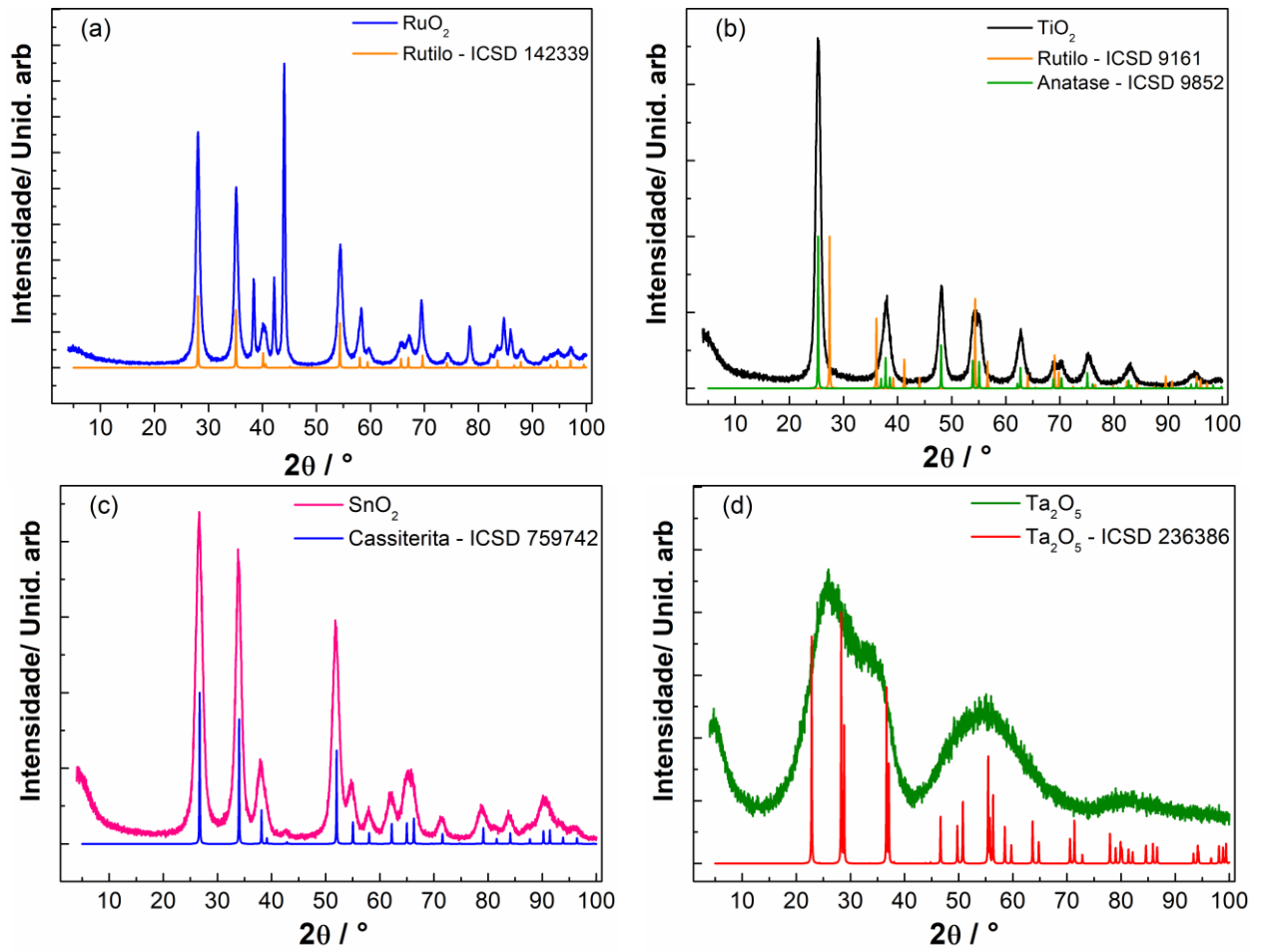


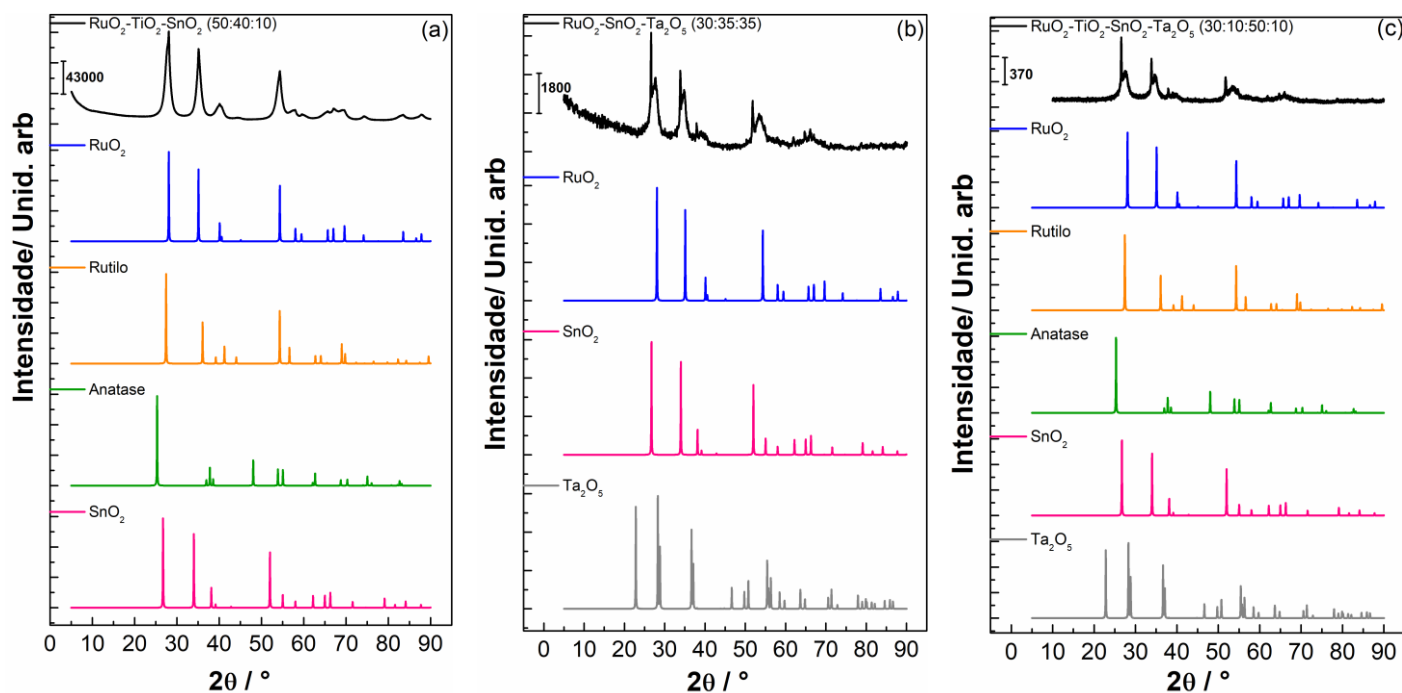
Figura 11. Padrão de Difração de raios X para as componentes (a) RuO₂, (b) TiO₂, (c) SnO₂ e (d) Ta₂O₅.

Tabela 9. Comparação do 2θ experimental e teórico para RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 e Ta_2O_5 .

Experimental / °				Padrão / °				
RuO_2	TiO_2	SnO_2	Ta_2O_5	RuO_2	TiO_2^a	TiO_2^b	SnO_2	Ta_2O_5
28,06	25,35	26,44	22,83	28,07	27,45	25,30	26,71	22,93
35,14	37,93	33,80	37,15	35,01	36,05	37,79	34,02	37,08
40,15	48,06	38,00	46,63	40,11	-	48,03	38,14	46,57
48,54	54,19	42,70	65,19	40,58	54,39	53,89	42,83	64,79
54,43	55,02	51,76	78,08	54,40	56,61	55,09	52,01	77,97
58,29	62,74	54,86	87,23	58,03	62,76	62,70	55,03	86,61
59,73	68,72	57,95	-	59,46	68,74	68,79	58,02	-
65,71	69,83	62,18	-	65,67	69,80	70,30	62,20	-
67,15	75,22	65,11	-	67,01	-	75,05	65,00	-
69,44	76,55	65,91	-	69,67	76,53	-	66,30	-
74,27	82,77	71,60	-	74,17	82,34	82,70	71,55	-
83,56	89,54	79,07	-	83,54	89,54	-	79,13	-
85,91	-	81,62	-	86,62	-	-	81,58	-
87,98	-	83,73	-	87,84	-	-	84,09	-
-	-	87,20	-	-	-	-	87,72	-

^a Rutílio; ^b Anatase.

Diante dessa perspectiva, as formas cristalinas obtidas pelo método da DPP para o sistema MO_x em pó foram verificadas pelos experimentos de difração de raios X, Figura 12. O MO_x suportado na placa de Ti foram anexados no Apêndice 7.1.



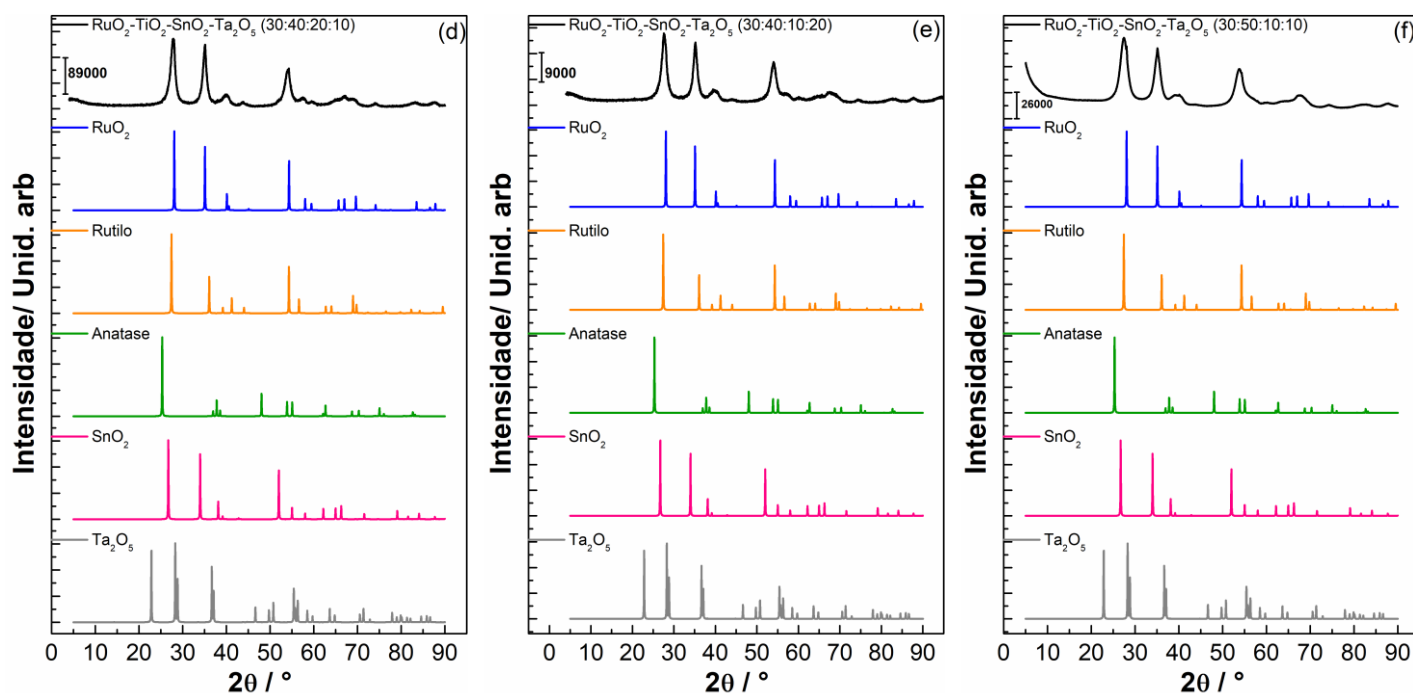


Figura 12. Padrão de Difração de raios X do pó dos óxidos (a) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (50:40:10% atômica) (b) $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (30:35:35 % atômica); (c) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (30:10:50:10 % atômica); (d) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (30:40:20:10% atômica); (e) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (30:40:10:20% atômica); e (f) $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (30:50:10:10% atômica).

O DRX do sistema MO_x em pó mostra um ligeiro deslocamento dos picos principais para valores menores de 2θ comparado com os valores dos padrões de DRX individuais, isso indica que existe uma possível contribuição conjunta dos metais Ru, Ti, Sn e Ta para o comportamento observado. Além disso, foi identificado a formação de óxido com estrutura cristalina tetragonal de RuO_2 , e TiO_2 na fase rutilo e anatase. Com relação à presença do SnO_2 e Ta_2O_5 não é possível afirmar em qual forma estão majoritariamente presentes, porém, o SnO_2 tem preferência de ficar na forma tetragonal e o Ta_2O_5 na fase ortorrômbica. Desta forma, é possível dizer que houve a formação de solução sólida entre esses óxidos, uma vez que eles seguem a regra de Hume-Rothery¹²⁷. De acordo com essa regra, a diferença do raio iônico dos elementos Ru^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , e Ta^{5+} (0,062; 0,060; 0,069; 0,064 nm, respectivamente), não excedem o valor de 15% entre eles, portanto, podemos inferir que houve a substituição catiônica nas estruturas cristalinas¹²⁷⁻¹³⁰. Comportamento semelhante foi observado nos estudos de Coteiro *et al.* (2006) para ADEs do tipo $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (25:40:35 % atômica), (25:15:60% atômica) e (30:50:20% atômica), identificando que houve a formação de um solução sólida entre RuO_2 e SnO_2 em qualquer proporção¹⁰². Carneiro *et al.* (2016) investigaram o ADE $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (30:40:30% atômica) e

observaram que o RuO_2 apresentava picos deslocados devido à incorporação de átomos de Sn e/ou Ti⁴⁸. Na literatura científica, não foi encontrado nenhum estudo sobre a presença de Ta_2O_5 com as combinações propostas ($\text{RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$). No entanto, diferentes composições são relatadas, como $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ⁵⁶, $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ¹³¹ e $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ¹³². Nesses estudos, o Ta_2O_5 é encontrado na forma amorfa devido à cristalização incompleta a uma temperatura de 450~500 °C.

A partir dos dados do DRX, Figura 11 e 12, o tamanho aparente de cristalito (D) para diferentes planos cristalográficos dos óxidos (RuO_2 e TiO_2) com estrutura tetragonal foram calculados. As composições dos filmes formados sob o suporte metálico de Ti foram analisadas por meio da técnica de EDX. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Tamanho aparente de cristalito e Porcentagem atômica dos ADEs obtidas via técnica de EDX.

Eletrodo		D																		
% atômica		nm																		
nominal	experimental	110	101	200	211	002	310	221	112	321	320	202	321	222	110	210	221	320	311	410
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (50:40:10)	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	7	8	8	6	4	4	-	-	-	-	-	4	4	-	-	4	-	5	-
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:35:35)	Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:10:50:10)	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	1	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:20:10)	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13)	7	7	16	6	36	-	-	25	-	-	6	3	-	-	6	36	-	6	17
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:40:10:20)	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17)	6	7	2	5	6	-	-	-	85	-	-	-	11	-	5	6	77	4	-
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30:50:10:10)	Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	5	23	-	3	131	-	13	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-

Ao comparar os valores do tamanho aparente de cristalito apresentado na Tabela 10, com as componentes de RuO_2 , TiO_2 e SnO_2 (Apêndice 7.2), foi observado que a composição $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (45:50:4,7) apresentou $D= 4\text{-}8$ nm, fator que pode ser atribuído a presença de óxidos (RuO_2 e TiO_2) mais cristalino e baixa quantidade de SnO_2 . Para o ADE $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (44:11:45), não foi possível estimar o D , pois de acordo com Muniz *et al.* (2016)¹¹⁴, a equação Scherrer não se aplica para valores acima de 200 nm, Já $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (43:08:38:13), exibiu $D= 1\text{-}3$ nm, talvez em razão da elevada quantidade de SnO_2 interagindo com Ta_2O_5 , formando assim, material com tamanho de cristalito menor. A composição $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (56:22:10:13), apresentou $D= 3\text{-}36$ nm, talvez devido a maior quantidade de RuO_2 . Os demais ADEs com variação entre SnO_2 e Ta_2O_5 , $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (42:32:4,8:17) e $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (40:32:06:21) exibiram $D= 2\text{-}131$ nm podendo ser atribuído ao aumento da cristalinidade a partir da interação entre SnO_2 e/ou Ta_2O_5 . Com isso, foi possível obter o tamanho aparente de cristalito de SnO_2 presente no eletrodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (40:32:06:21), isto porque foi identificado que houve separação de fase, sendo estimado em 26, 21, e 170 nm, respectivamente.

A análise de EDX indicou a formação do filme de óxido na superfície do metal, exibindo uma diferença entre a composição nominal e a experimental. Esse fator pode estar relacionado à segregação ligada à diferença na cinética de formação térmica dos óxidos, que corroboram com os resultados observados nos estudos de Lassali *et al.* (1997)¹³³. A segregação em MO_x é um fenômeno amplamente discutido na literatura^{57,134-136}, destacando-se o estudo proposto por Forti, Olivi e De Andrade (2003), onde investigaram ADE $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ de combinação semelhante a ao proposto no presente estudo, e os pesquisadores observaram que MO_x entre $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ preparado pelo método DPP tende a apresentar segregação de rutênio⁵⁷.

A morfologia da superfície do filme preparada pelo método dos precursores poliméricos analisadas por meio da técnica de MEV, Figura 13, caracteriza-se pela presença de fendas e rachaduras^{48,100}, semelhante aos estudos de Ribeiro, Moats e De Andrade (2008)⁵⁶, Carneiro *et al.* (2016)⁴⁸, e Profeti, Lassali e Olivi (2006)¹³⁷. O fenômeno observado pode ser atribuído à diferença do coeficiente de expansão térmica linear (α) entre a base metálica de Ti ($8,64 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)¹³⁸ e os materiais

depositados que são condutores e semicondutores, onde o sistema pode sofrer alterações nas propriedades físicas e estruturais sob variações de temperatura^{7676,92,96,139}.

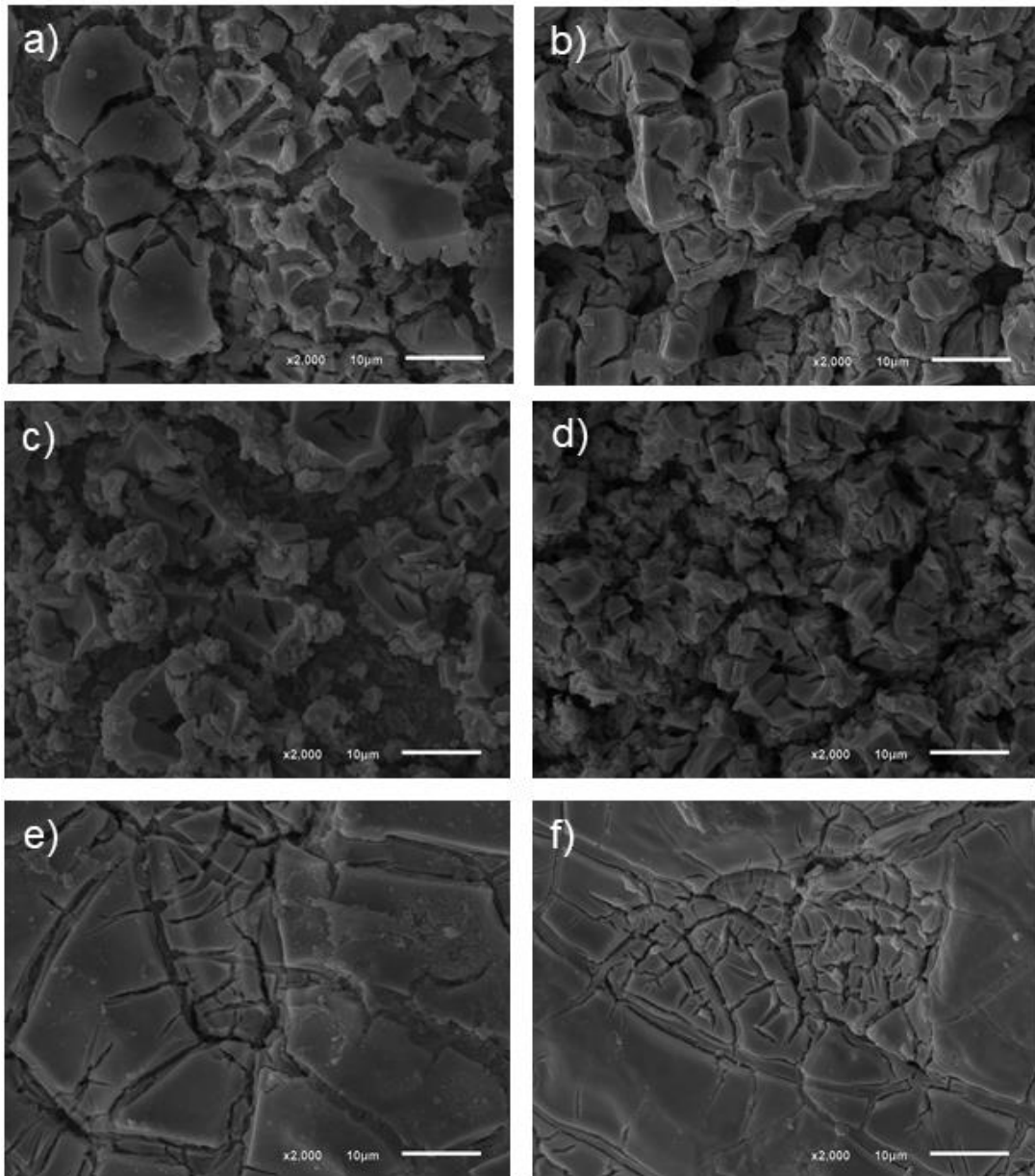
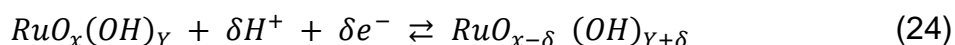


Figura 13. Micrografias dos filmes de composição nominal (a) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (45:50:4,7% atômica), (b) $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (44:11:45% atômica), (c) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (43:08:38:13% atômica), (d) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (56:22:10:13% atômica), (e) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (42:32:4,8:17% atômica), (f) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (40:32:06:21% atômica). Ampliação 2000x.

4.2. Caracterização Eletroquímica

4.2.1. Caracterização dos catalisadores por voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico dos ADEs foi investigado via voltametria cíclica, conforme mostrado na Figura 14. Pode-se observar um pico pouco definido na região entre 0,3 – 1,1 V vs. ERH atribuído a transição redox de Ru(III)/Ru(IV)^{48,78}, associados aos processos faradaicos que ocorrem na superfície do ADE entre os sítios ativos de rutênio por meio da reação de troca de íons H⁺, envolvendo a inserção e deinservação de prótons entre grupos superficiais do óxido e a solução, sendo representada pela Equação 24⁷³.



Desta maneira, os valores entre as densidades de cargas anódica (q_a) e catódica (q_c) foram calculadas para cada um dos eletrodos conforme apresentado na Tabela 11. A partir da região 1,4 V vs. ERH ocorre o início da RDO⁴³.

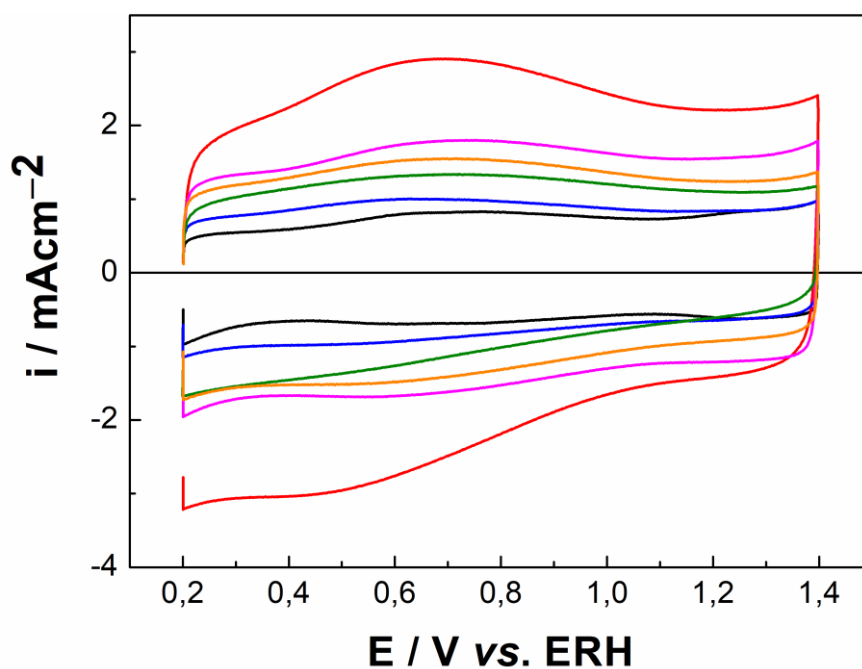


Figura 14. Voltamogramas cíclicos dos ADEs (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), (—) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica) em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ v = 50 mV s⁻¹.

Tabela 11. Valores calculados das relações entre as densidades de cargas anódica e catódica para os ADEs de composição ternária e quaternária.

Eletrodo	q_a	q_c	q_a/q_c
% atômica	mC/ cm ⁻²		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	13,2	11,2	1,18
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	41,4	35,5	1,17
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	13,9	12,3	1,13
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13)	27,1	24,4	1,10
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17)	22,1	19,0	1,17
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	18,6	15,5	1,25

Na Tabela 11, o ADE de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) apresentou menor área, seguido do ADE Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13), e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21), respectivamente. Esse comportamento pode estar relacionado à alta sinterização do eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21), resultado esse que corroboram com o MEV (Figura 13(f)), o que indica uma baixa quantidade de sítios ativos expostos à solução. Tendo vista que as propriedades eletroquímicas dos ADEs dependem da combinação com outros óxidos, foi realizada uma recombinação dos MO_x, e foi observado um aumento significativo para q_a em 68% e 106% e q_c 70,7% e 118, 6% para as composições Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13), respectivamente, comparado ao ADE ternário com RuO₂ 45 % atômica. Ao aumentar a proporção atômica dos óxidos favoráveis à estabilidade química e mecânica, a composição Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45) apresentou maior área ativa. As razões entre as q_a/q_c dos ADEs, obtida para a composição RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13) foi próximo a 1, indicando que esse eletrodo pode funcionar como capacitor, capaz de ser carregado e descarregado reversivelmente sem grandes mudanças estruturais⁷⁸. Já os ADES Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7); Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45); Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13); Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21); apresentaram um desvio entre 13 - 25%, valores que sugerem uma certa irreversibilidade das transições redox do sistema^{77,78}.

Com a finalidade de analisar o comportamento dos ADEs frente à RDO, as atividades eletrocatalíticas dos eletrodos foram avaliadas por meio de curvas de polarização representadas pela Equação 9⁸⁵.

Os dados obtidos na polarização (Tafel), sentido direto(ida) e reverso (volta), Figura 15a-l foram ajustados para remover o efeito causado pela queda ôhmica do

sistema ($R\Omega$). Na Figura 15, observa-se uma reta bem definida na região de baixo sobrepotenciais (abaixo de 1,5 V vs. ERH), e um desvio da linearidade na região posterior, definindo outro segmento linear que indicam duas etapas para a RDO em meio ácido⁷⁸. Na Tabela 12, são descritos os respectivos valores de coeficiente de tafel (b') e $R\Omega$.

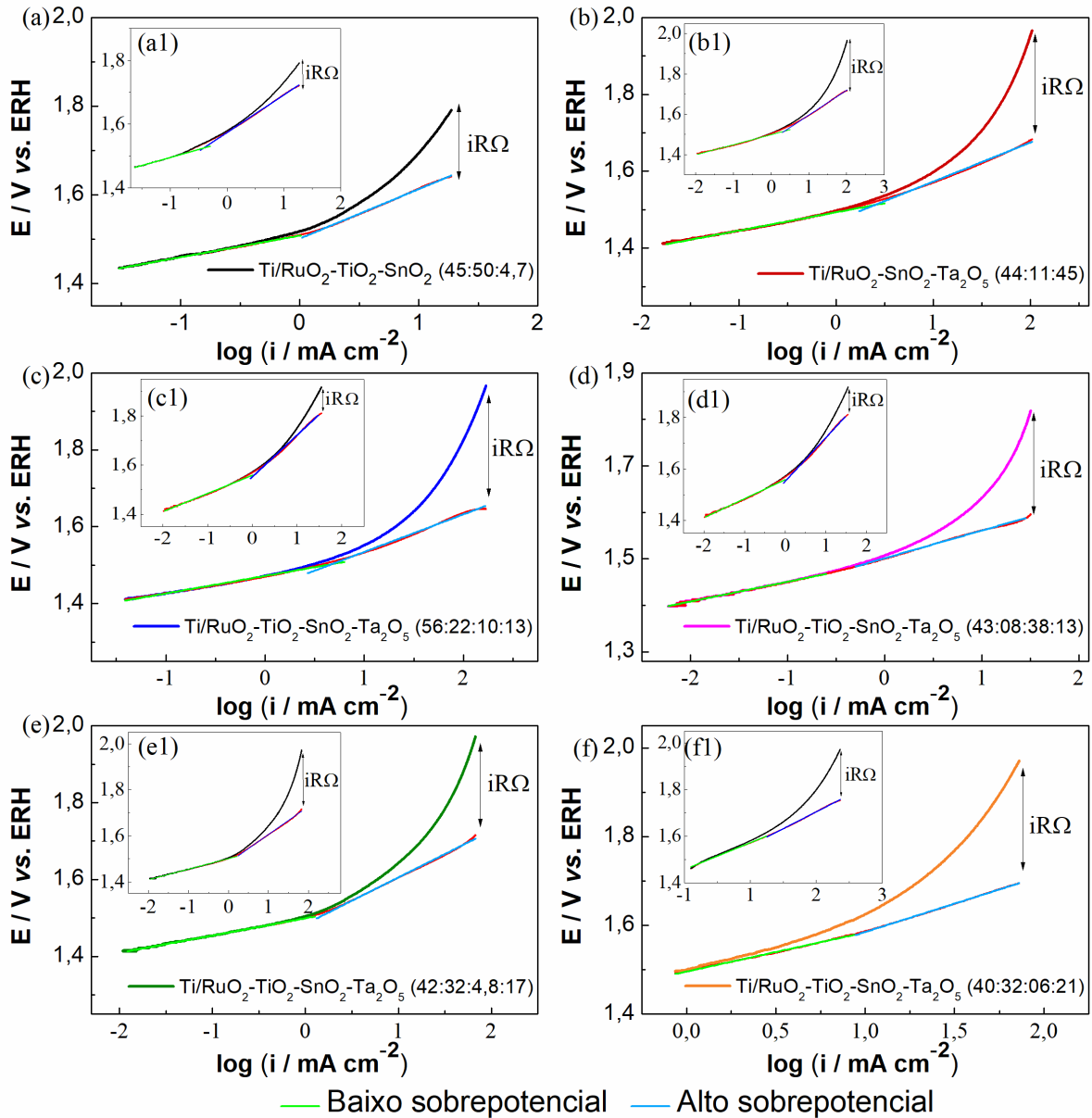


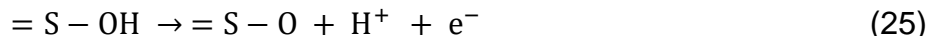
Figura 15. Curva de Tafel dos ADEs para a RDO no sentido direto (a-e) e reverso (inserção a1-e1) obtida em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} $v = 60 \mu\text{V s}^{-1}$ em (→) baixo sobrepotencial e (←) alto sobrepotencial.

Tabela 12. Valores obtidos das inclinações de Tafel (b') dos ADEs ternário e quaternários.

Eletrodo % atômica	Ida		Volta			
	mV dec ⁻¹	R Ω /ohm	mV dec ⁻¹	R Ω /ohm		
	b1 ^a	b2 ^b	b1 ^a	b2 ^b		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	40	100	0,15	69	118	0,06
Ti/ RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	40	101	0,28	40	121	0,23
Ti/ RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	40	50	0,39	70	150	0,11
Ti/ RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13)	40	127	0,33	40	90	0,29
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17)	40	120	0,26	40	122	0,14
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	50	108	0,28	70	168	0,22

^a baixo sobrepotencial; ^b alto sobrepotencial.

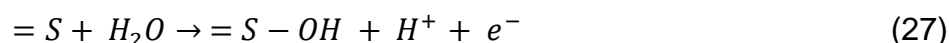
A partir dos resultados obtidos na Figura 15, resumidos na Tabela 12 e seguindo os mecanismos proposto por Krasil'Shchikov^{78,140}, observa-se que a maioria dos ADEs em baixo sobrepotencial o coeficiente de Tafel assumiu o valor médio de 40 mV, representada pela Equação 25, valor similar a composição binária (Ti/RuO₂-TiO₂) descrita na literatura^{141,142}, ou seja, a inserção de SnO₂ (4,7 – 38 % atômica) e Ta₂O₅ (13 – 45 % atômica) não afeta a inclinação da curva de Tafel. Nesta etapa da reação, a determinante de velocidade para a RDO é a segunda transferência de elétron do óxido.



Em que S corresponde o sítio ativo para a RDO, e S – O é o intermediário do oxigênio adsorvido no sítio ativo do ADE. Já o eletrodo de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21) exibiu valor médio de 50 mV, sendo representada pela Equação 26.



A partir do potencial de 1,5 V vs. ERH encontra-se a região de alto sobrepotencial a 120 mV, Equação 27. Essa etapa, está diretamente relacionada com a adsorção de água pelo sítio ativo culminando na formação do S – OH, sendo a etapa determinante de velocidade.



Durante a varredura reversa, os ADEs investigados apresentam uma mistura dos mecanismos devido à alteração entre baixo e alto sobrepotencial. Segundo Trasatti (1981)³⁸, esse comportamento pode ocorrer devido às possíveis modificações superficiais nos sítios ativos, que pode ocasionar uma mudança na interação superfície espécie intermediária. Os valores de b' encontrados neste trabalho estão

de acordo com os relatados nos estudos de De Faria, Boodts e Trasatti (1996), Ferro *et al.* (2014), e Lodi *et al.* (1978), e Gonzalez *et al.* (2016)^{141-143,78}. Além disso, os valores de b' foram menores do que ADE Ti/RuO₂-TiO₂ modificado com óxido de grafeno e grafeno reduzido, WO₃, LaCoO₃, cujo os valores de b' são de 195 – 205 mV, 184 – 244 mV, 194 – 223 mV, e 289 – 348 mV, respectivamente¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Desta maneira, pode-se observar que a inserção de Sn⁴⁺ e Ta⁵⁺ podem ser favoráveis para manter ou reduzir o b'^{56} .

4.2.2. Teste de vida acelerado

A estabilidade do sistema Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂-Ta₂O₅ em função de sua composição foi avaliada pela TVA a uma densidade de corrente de 750 mA cm⁻² em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, sendo considerado o tempo necessário para o potencial atingir 6 V vs. ERH, conforme apresentado na Figura 16. Segundo Trasatti e Lodi (1981)¹⁴⁷, Martelli, Ornelas e Faita (1994)⁸⁸ acima desse potencial o ADE é considerado inativo, devido à degradação total da camada ativa do óxido depositado, ou pela formação de um filme de TiO₂ entre a base de Ti metálico e camada ativa de óxido.

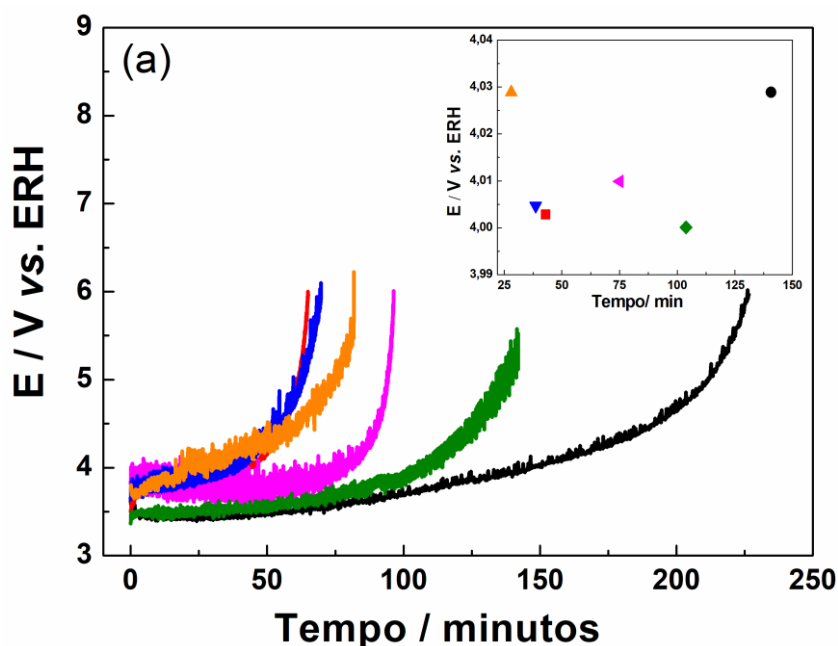


Figura 16. Comportamento da curva potencial vs. tempo em função das composições dos eletrodos (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), (—) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica) sob corrente constante de 750 mA cm⁻² em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Na inserção da Figura 16, é possível observar no potencial de 4,00, 4,01 e 4,03 V vs. ERH, respectivamente. Os ADEs de composições Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅

(40:32:06:21), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13), e Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45) exibiram variação próximas no tempo de 28, 39 e 43 minutos, respectivamente. As demais composições Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17), e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7 % atômica) apresentaram variação de potencial em função do tempo mais lenta, indicando ser suscetíveis às condições extremas. Dentre todos os ADEs de interesse, nota-se que a composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) apresentou melhor tempo de operação equivalente a 4 horas.

Ao comparar os resultados obtidos com trabalhos descritos na literatura, Tabela 13, é possível observar que todos os materiais investigados demonstraram ser mais eficientes que as composições binárias Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (10:90) e (20:80), Nb/RuO₂-TiO₂, Nb/Pt/RuO₂-TiO₂, e ternária Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (SnO₂ 30 e 40 % mol de duração 36 e 33 minutos), respectivamente. Nesse sentido, os eletrodos de composição Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13) exibiram tempo de semelhante ao estudo de Zeng *et al.* (2012) para o sistema Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (SnO₂ 10 e 15 % mol) onde o TVA foi realizado em meio H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ sob a temperatura de 40 °C¹⁴⁸. Por outro lado, o eletrodo de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21) exibiu performance melhor do que os ADEs binários Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (30:70) e Ti/RuO₂-TiO₂ (3:97). Além disso, o ADE Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13) apresentou melhor tempo quando comparado a composição Ti/RuO₂-TiO₂-WO₃ (3:94:3). Ademais, o eletrodo Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17) exibiu melhor TVA (142 minutos) que todas as outras composições mencionadas acima, bem como melhor do que as composições Ti/IrO₂, Ti/SnO₂-Sb (32,10: 1,03) e Ti/RuO₂-TiO₂-WO₃ (3:91:6), respectivamente. Por fim, o eletrodo de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) demonstrou ser o melhor material de todos os listados na Tabela 13, principalmente em relação aos estudos de Forti *et al.* (2010)⁵¹ e Kusmierek (2020)¹⁴⁵, frente a densidade de corrente aplicada (400 e 200 mA cm⁻²), bem como eletrólito suporte (H₂SO₄ e Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹). Ribeiro, Moats, e De Andrade (2008)⁵⁶ e Pathiraja *et al.* (2014)¹⁴⁹, trabalharam com mesmo eletrólito (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) e densidade de corrente semelhante do proposto neste trabalho (750 e 800 mA cm⁻²), diferenciando apenas da temperatura, fator que pode tornar o estudo mais laborioso. Já Zeng *et al.* (2012)¹⁴⁸ e Sun *et al.* (2015)¹⁵⁰ investigaram a estabilidade dos ADEs de interesse em meio H₂SO₄ mais concentrado (1,0 e 3,0 mol L⁻¹) com densidade de corrente inferior e superior do presente estudo (500 e 2000 mA

cm⁻²), indicando assim que os materiais Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (3 – 40 %mol), Ti/SnO₂-Sb (32,10: 1,03) e Ti/RuO₂-TiO₂-Nb (32,12:4,58: 2,22) são pouco estáveis em condições extremas de operação.

Tabela 13. Comparação dos ADEs em relação à TVA com estudos descritos na literatura.

Eletrólito	i^a	t^b	T^c	Ref	
% atômica	mol L⁻¹	mA cm⁻²	minutos	°C	
Nb ^d /RuO ₂ -TiO ₂ (13.40: 19.95)	H ₂ SO ₄	400	20	25	51
Nb ^e /Pt ^f / RuO ₂ -TiO ₂ (12.15: 16.76)	0,5		32		
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ (10: 90)			2,4		
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ (20: 80)	H ₂ SO ₄	750	4,8	80	56
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ (30: 70)	0,5		72		
Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40: 60)			174		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (3:97)	Na ₂ SO ₄	200	76,2	25	145
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -WO ₃ (3:94:3)	0,1		93		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -WO ₃ (3:91:6)			105,6		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ ^h	H ₂ SO ₄	2000	33-80	40	148
	1,0				
Ti/IrO ₂ ^g	H ₂ SO ₄	800	120	25	149
	0,5				
Ti/SnO ₂ -Sb (32,10: 1,03)	H ₂ SO ₄	500	120	25	150
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -Nb (32,12:4,58: 2,22)	3,0		180		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)			227		
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)			65		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	H ₂ SO ₄	750	96	25	Este estudo
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13)	0,5		70		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17)			142		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)			82		

^a densidade de corrente; ^b tempo; ^c temperatura, ^dNb: 66,65; ^eNb: 68,79; ^f Pt:2,3; ^g0,56g; ^h SnO₂ (3 – 40 %mol)

Após a TVA, foi verificado o comportamento eletroquímico dos materiais por voltametria cíclica, Apêndice 7.3, sendo calculada as q_a e q_c, onde foi observado uma diminuição de carga, demonstrando que os ADEs foram descarregados reversivelmente com algumas mudanças estruturais.

4.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Com o finalidade de investigar as modificações ocorridas na superfície dos ADEs antes e após da TVA na região da RDO, ensaios de EIE foram realizados para elucidar as modificações ocorridas sob o potencial de 1,4 V vs. ERH, conforme indicado na Figura 17-19 respectivamente.

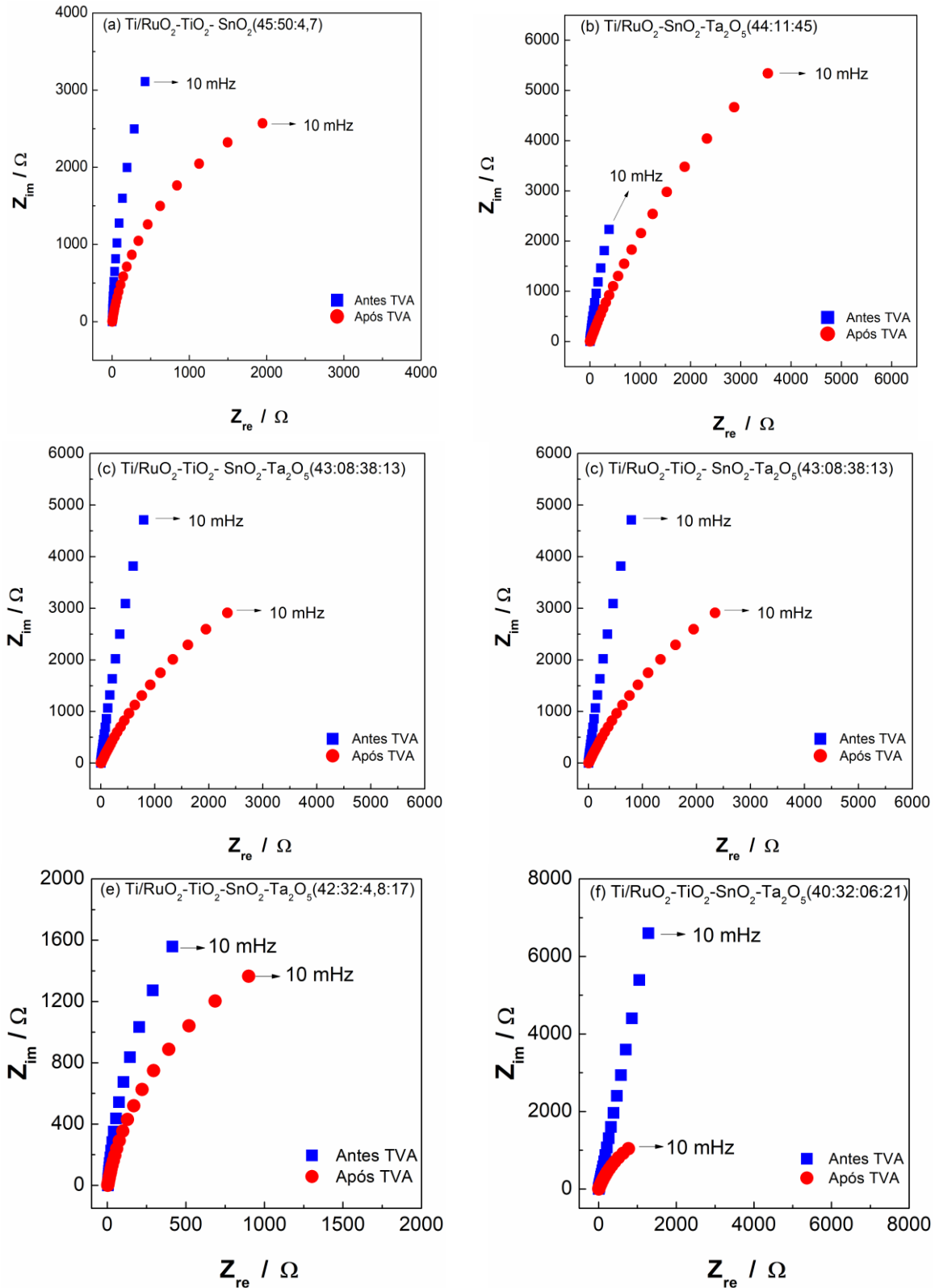


Figura 17. Diagrama de impedância no plano complexo dos ADEs antes e após do TVA.

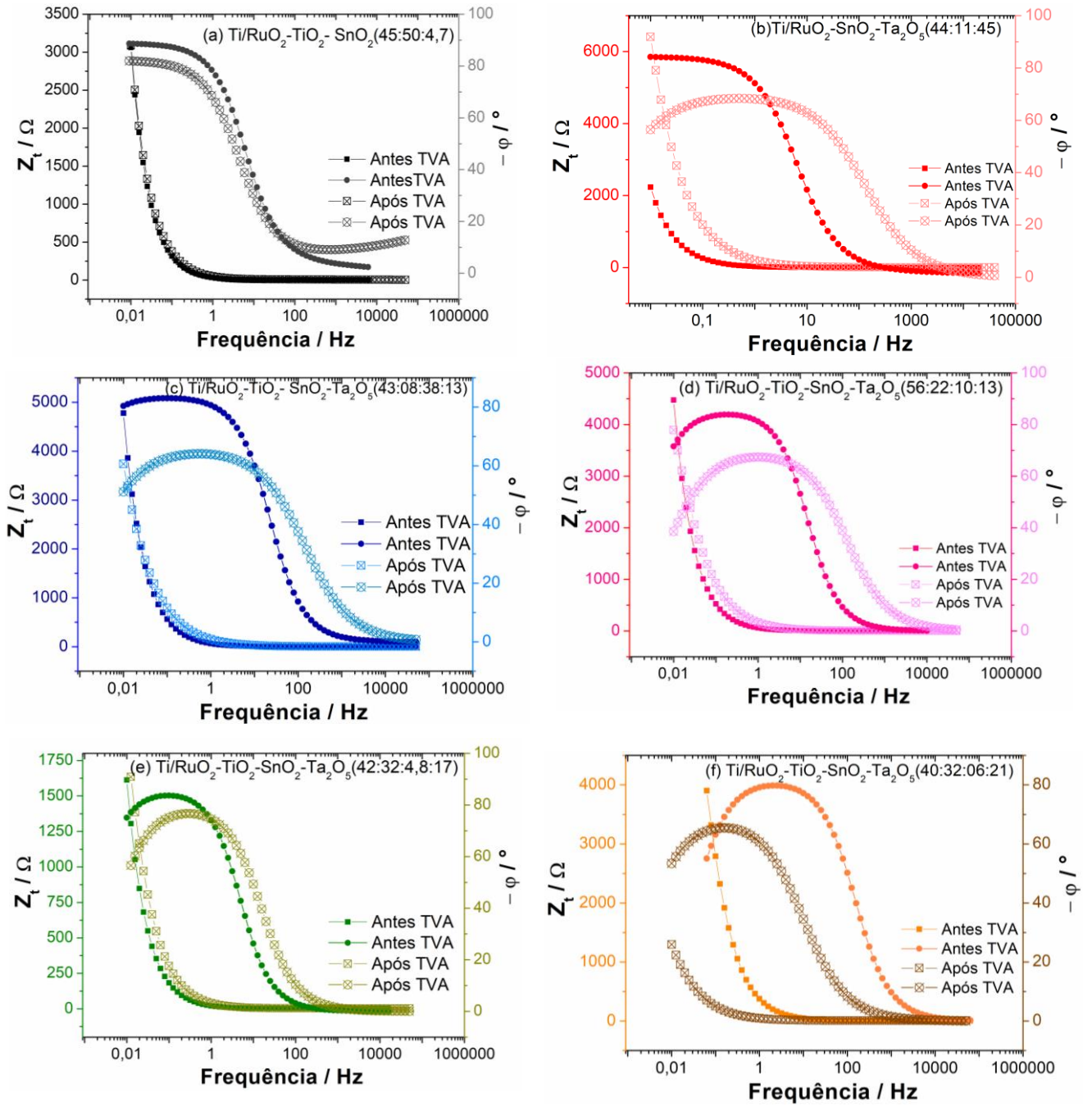


Figura 18. Diagrama de Bode dos ADEs antes e após do TVA.

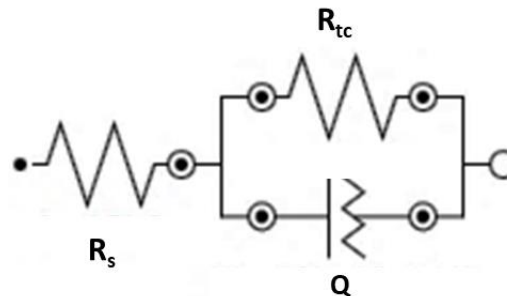


Figura 19. O circuito elétrico equivalente simulado antes e após da TVA para os ADEs. Onde: R_s = Resistência da solução; R_{tc} = Resistência de transferência de carga; Q = Elemento de fase constante (EFC).

Na Figura 17, os dados obtidos de EIE apresentam informação referente à relação da interface da camada de óxido/solução. O circuito elétrico equivalente utilizado para ajustar os dados antes do TVA para os ADEs foi na forma $R_s(R_{tc}Q)$, Figura 19. A escolha da simulação do CEE com uso de um EFC na notação em vez de capacitor puro C, indica que há presença de uma superfície heterogênea, porosa, com diferentes fases em sua microestrutura⁶⁶. Portanto, no diagrama de impedância no plano complexo antes e após do TVA, observa-se que os eletrodos Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13), e (40:32:06:21), apresentam uma linha paralela ao eixo das coordenadas com ângulo de inclinação próximo 90°, os demais eletrodos Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13) e (42:32:4,8:17) exibiram ângulo inferior¹⁵¹. Além disso, após o TVA nota-se que a linha reta tende a se tornar um início de um arco, indicando que houve alteração no mecanismo, provavelmente devido a mudanças morfológicas ou/e composição, na qual foi verificada pelo EDX (vide Apêndice 7.4). Em relação ao diagrama de Bode, Figura 18, podemos obter informação referente à variação da impedância total (Z_T) e do ângulo de fase (φ) em função da frequência antes e após do TVA. Nessa análise, são observadas, as regiões no domínio de (i) baixas frequências 10 mHz – 100 Hz, caracterizada pelos processos de transporte de massa por difusão; (ii) frequências intermediárias 100-5000 Hz, referente a R_{tc} na interface eletrodo/eletrólito; e (iii) altas frequências 50-100 kHz relacionado aos valores de R_s ^{103,105}. Os resultados obtidos nessa simulação estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14. Valores experimentais obtidos para o CEE $R_s(R_{tc}Q)$ antes e após o TVA.

Eletrodo	Antes TVA				Após TVA			
	R_s	R_{tc}	EFC	n	R_s	R_{tc}	EFC	n
% atômica	Ω	$k\Omega$	$mS s^n$		Ω	$k\Omega$	$mS s^n$	
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7) ^b	3,78	28,70	4,80	0,983	3,94	6,65	3,07	0,90
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45) ^a	4,40	32,50	5,84	0,936	3,72	26,2	1,30	0,775
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13) ^b	3,60	80,8	2,73	0,931	4,02	13,5	1,73	0,732
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13) ^b	4,40	18,4	2,96	0,952	3,75	7,04	1,46	0,776
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17) ^a	4,33	8,42	8,53	0,959	3,42	4,07	4,95	0,88
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21) ^a	3,87	8,48	0,49	0,914	7,22	4,39	5,67	0,775

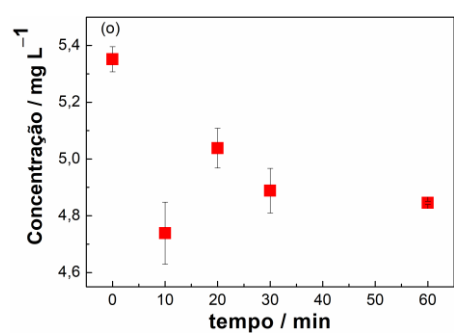
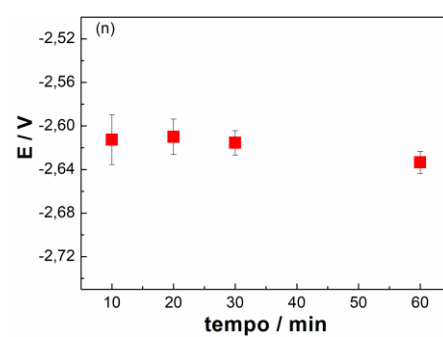
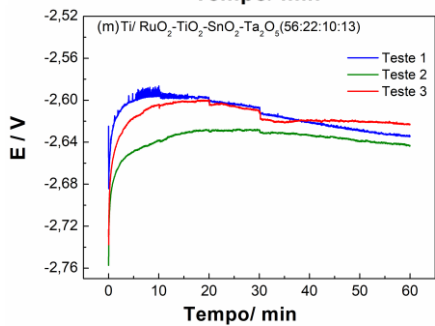
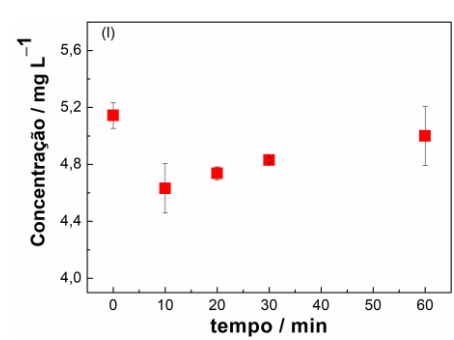
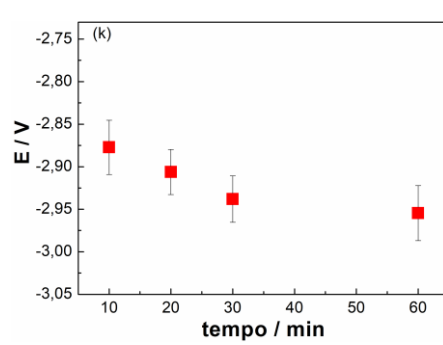
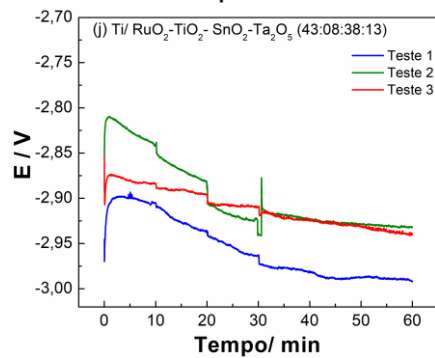
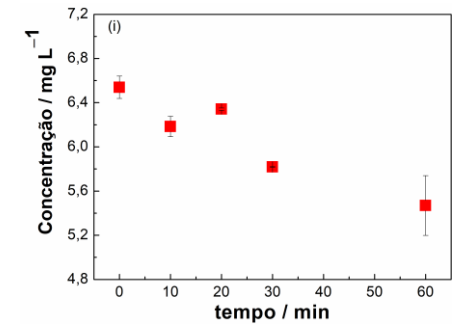
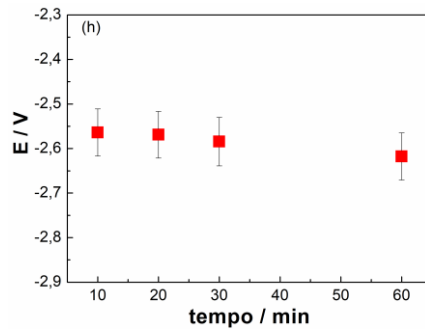
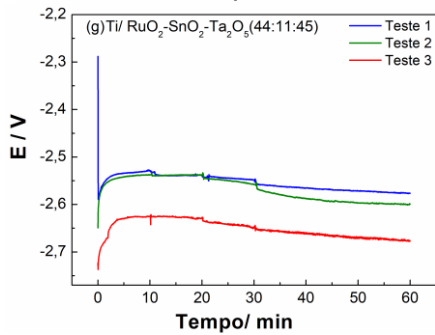
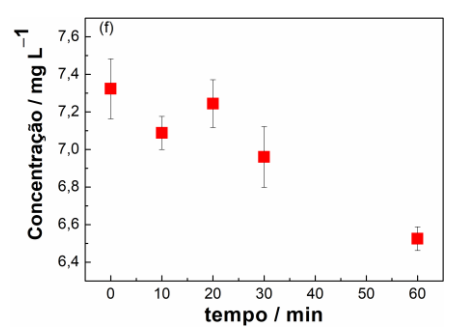
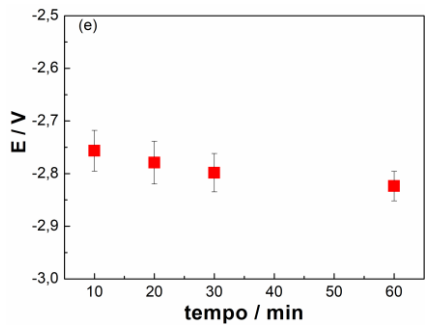
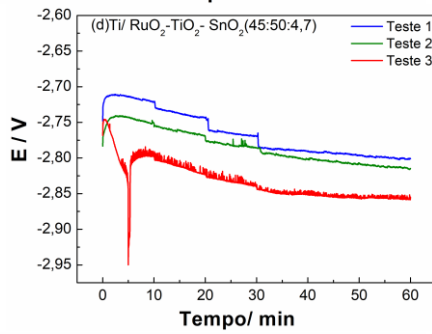
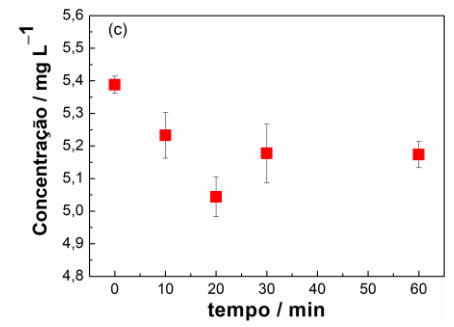
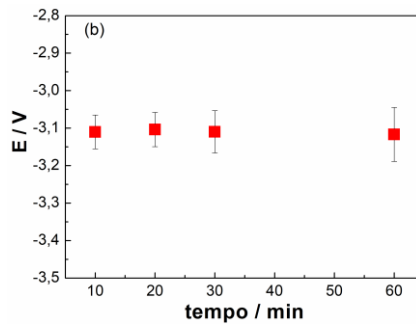
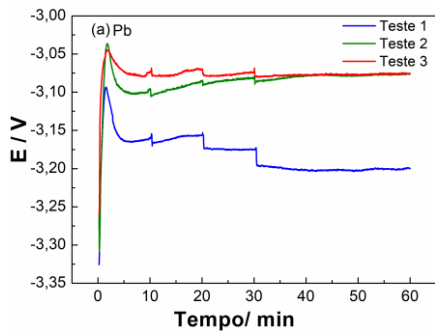
^a $\chi^2 = 10^{-3}$; ^b $\chi^2 = 10^{-2}$.

Os ADEs investigados antes e após o TVA apresentaram valores de R_s próximos variando entre 3,60 – 4,40 Ω . Para o eletrodo de composição rico em SnO_2 (38 % atômica) apresentou maior valor (80,8 k Ω) podendo estar relacionada a uma maior segregação de RuO_2 em SnO_2 ¹⁵², seguido do eletrodo de composição Ti/ RuO_2 - SnO_2 - Ta_2O_5 (44:11:45) com 32,5 k Ω , o qual segundo Abbasi e Jafarzadeh (2019) é característico de materiais com elevada quantidade de Ta_2O_5 no ADE¹⁵². Após o TVA, a R_{tc} apresentou valores menores do que o inicial, esse comportamento indica que o ADE tem atividade electrocatalítica para a RDO, representando uma melhor condutividade^{88,152}.

A utilização do EFC em eletrodos do tipo ADE vem sendo proposta por diversos pesquisadores^{104,110,151}, sendo obtida pela Equação 18. Se n for igual a 0 tem-se um resistor puro, caso o valor de n seja igual a 1 é considerado um capacitor puro, valor que é observado para a maioria dos ADEs. Com exceção das análises após o TVA, onde se observa o valor de n próximo a 0,8 para os ADEs de composições Ti/ RuO_2 - SnO_2 - Ta_2O_5 (44:11:45), Ti/ RuO_2 - TiO_2 - SnO_2 - Ta_2O_5 (43:08:38:13); (56:22:10:13); (40:32:06:21), o que pode estar relacionado ao aumento da rugosidade e porosidade do sistema¹⁵². Já o EFC, apresentou valor característico das combinações dos MO_x proposto nesse estudo, sofrendo alterações após o TVA, indicando que houve a formação de novos estados eletrônicos responsáveis por modular a condutividade eletrônica do material¹⁵². Após o TVA o eletrodo de composição Ti/ RuO_2 - TiO_2 - SnO_2 - Ta_2O_5 (42:32:4,8:17) foi a que se demonstrou suscetível a condições drásticas de operação.

4.2.4. Eletroextração de Zinco

Após a caracterização electroquímica dos ADEs, os mesmos foram utilizados na investigação com respeito a eficácia na electroextração de Zn^{2+} presente em solução de minério (sintética), bem como encontrar um substituinte para o ânodo de Pb. Para isso, os íons zinco foram removidos por electroólise. Os resultados obtidos via cronopotenciometria são apresentados na Figura 20, sendo resumidos na Tabela 15 e 16, respectivamente.



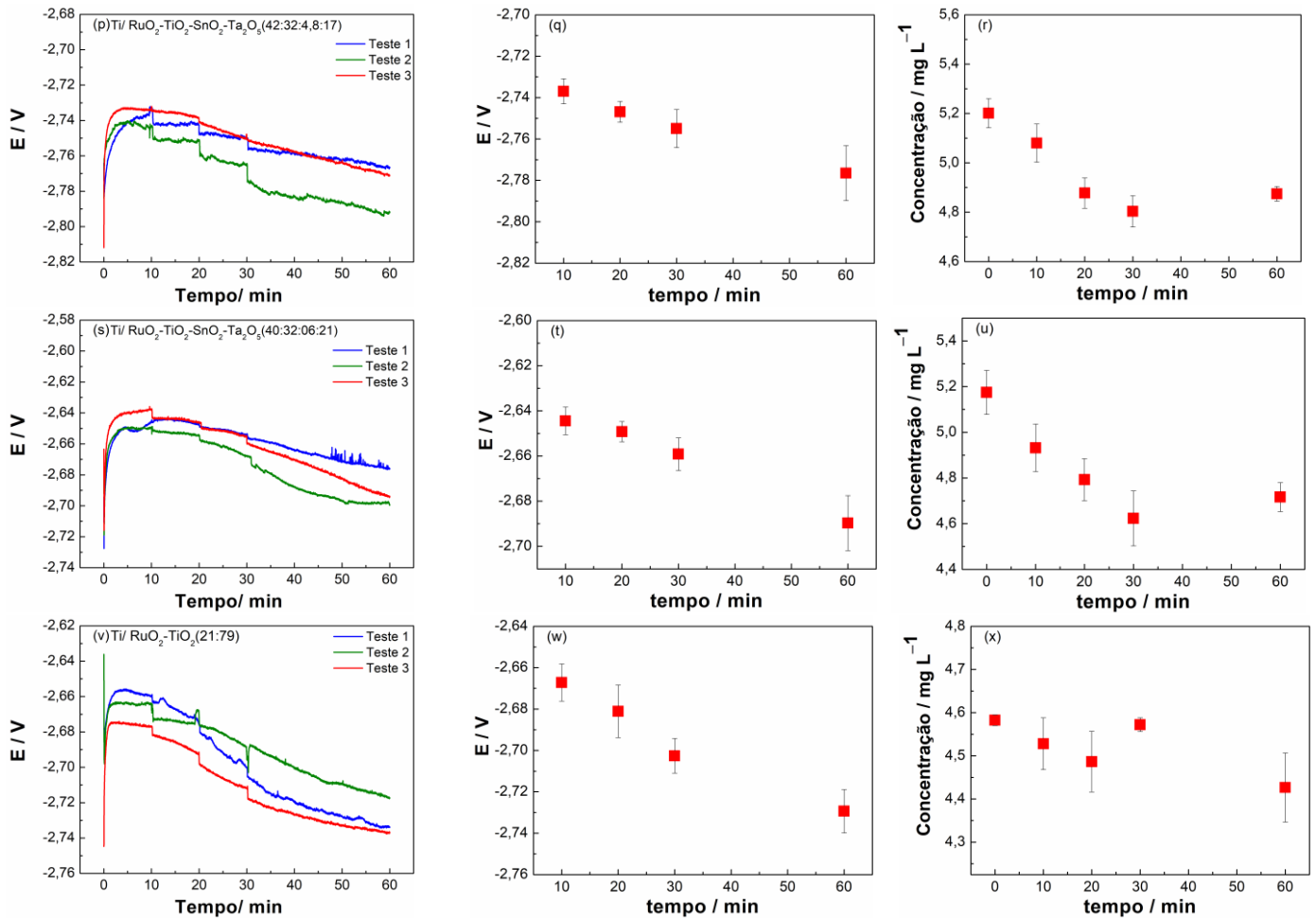


Figura 20. (a;d;g;j;m;p;s;v) Cronopotenciograma. (b;e;h;k;n;q;t;w) Curva potencial vs. tempo. (c;f;i;l;o;r;u;x) Concentração de zinco vs. tempo para o eletrodo de Pb, e dos ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂.Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica), Ti/RuO₂.TiO₂ (21:79% atômica) obtidos na presença de ZnSO₄ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 15. Valores experimentais obtidos durante a eletroextração de Zn a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ via eletroquímica.

Eletrodo	[Zn]		Massa depositada		Redução [Zn]	Consumo energético
	% atômica	mmol L ⁻¹	Teórica	Experimental	%	kWh/t
Pb ^a		8,19		14	$9,88 \pm 0,535$	5.240
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)		8,04		20	$11,45 \pm 0,139$	3.079
Ti/ RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)		8,16		18	$10,12 \pm 0,235$	4.487
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	9,08	8,38	29	14	$7,68 \pm 0,016$	1.960
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13)		8,28		18	$8,79 \pm 0,049$	5.233
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17)		8,22		15	$9,50 \pm 0,095$	5.633
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)		8,42		13	$7,27 \pm 0,006$	4.781
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (21:79) ^{a,b}		8,43		14	$7,17 \pm 0,079$	5.038

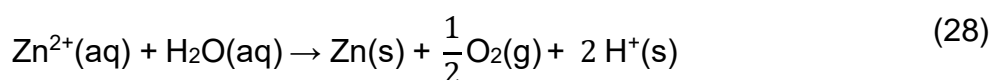
^{a,b} Informações morfológicas em apêndice 7.5

Tabela 16. Valores obtidos durante a eletroextração de Zn a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em relação ao ICP OES.

Eletrodo	Potencial			[Zn]		Redução [Zn]	Consumo energético
	% atômica	V		mmol L ⁻¹		%	kWh/t
	Inicial	Final	ΔE^a	[] _i	[] _f		
Pb	-3,32	-3,12	$-0,20 \pm 0,14$	8,24	7,91	$3,97 \pm 0,151$	3.497
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	-2,76	-2,82	$-0,07 \pm 0,05$	11,20	9,98	$10,90 \pm 0,565$	1.221
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	-2,64	-2,62	$0,02 \pm 0,02$	10,20	8,87	$13,36 \pm 0,632$	791
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	-2,88	-2,95	$-0,07 \pm 0,05$	7,87	7,65	$2,79 \pm 0,102$	2.301
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13)	-2,72	-2,63	$0,09 \pm 0,06$	8,19	7,41	$9,45 \pm 0,358$	1.252
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17)	-2,78	-2,79	$-0,02 \pm 0,01$	7,96	7,46	$6,28 \pm 0,231$	2.034
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	-2,72	-2,69	$0,03 \pm 0,02$	7,91	7,21	$8,21 \pm 0,324$	1.534
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (21:79)	-2,68	-2,73	$-0,04 \pm 0,03$	8,24	7,91	$3,40 \pm 0,110$	4.207

^a variação de potencial

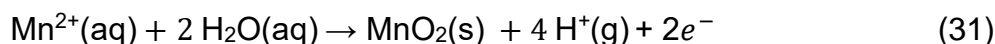
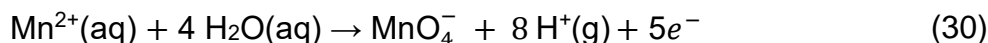
A partir das Equações 1 e 3, temos a reação global expressa pela Equação 28, com os respectivos produtos formados, sendo: zinco metálico (Zn(s)) - no cátodo, e gás oxigênio (O_{2(g)}) no ânodo, seguido do potencial padrão (E°), Equação 29.



$$E^\circ = -0,763 \text{ V} - (+1,229 \text{ V}) = -1,992 \text{ V} \quad (29)$$

Os resultados eletroquímicos para o Pb e os ADEs de interesse, apresentados na Figura 20, exibiram potencial acima do $E^\circ = -1,992$ V. De acordo com Wang *et al.* (2021), esse comportamento é esperado, pois o sistema pode apresentar maior sobrepotencial proveniente da oxidação da água, resultando no aumento da voltagem da célula e diminuindo a eficiência energética¹⁵³. Em virtude disso, nota-se na Tabela 15, que o consumo energético via eletroquímica foi acima de 3.097 kWh/t de Zn para a maioria dos materiais, com exceção das composições Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13) com 3.079 kWh/t e 1.960 kWh/t. Ao correlacionar esses resultados com o método padrão, Tabela 16, os materiais de Pb e o Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79), ambos apresentaram maior consumo energético. Em relação aos parâmetros de massa depositada, temos que foi possível eletrodepositar Zn(s) (informações morfológicas vide Apêndice 7.6). Com respeito a variação de potencial, todos os ADEs exibiram potencial de oxidação e ΔE menor do que o Pb. Esse resultado é esperado, uma vez que os ânodos de titânio revestido com RuO₂ são mais catalíticos para a RDO⁸, sendo favorável para a eletroextração de zinco¹⁵⁴. Na Tabela 15, a redução da concentração de Zn²⁺ presente na solução de minério sintética variou de 7,2 – 11,5 %, com destaque para os materiais Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (45:11:45) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (42:32:4,8:17) que exibiram eletroextração de 11,45%, 10,12% e 9,50%, respectivamente. Ao analisar as alíquotas da solução inicial e final via ICP OES, Tabela 16, os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (45:11:45) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13) exibiram eletroextração de 10,90%, 13,36%, e 9,45%, ou seja, valores melhores do que o obtido pela indústria Nexa (9% valor fornecido pela empresa).

A partir das informações mencionadas acima, correlacionando a massa eletrodepositada, eletroextração e o consumo energético apresentados na Tabela 15 e 16, os ADEs de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13), e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21) foram escolhidos para verificar a influência de Mn e Mg durante a eletrólise. Na indústria é comum a presença desses metais no minério, além disso, o Mg pode melhorar a vida útil do Pb, minimizando a contaminação da solução eletrolítica, e pode promover uma melhor deposição do Zn no cátodo. Já o Mn contribui para uma maior eficiência e qualidade do processo^{5,155}. As reações de interesse que ocorrem na superfície do ânodo, podem provocar a formação de íons MnO₄⁻, e depois difundir na solução, ou MnO₂ via eletroquímica e *in situ*, representadas pelas Equações 30, 31 e 32¹⁵⁶, respectivamente.



Os resultados encontrados são apresentados na Figura 21, sendo resumidos na Tabela 17 e 18, respectivamente.

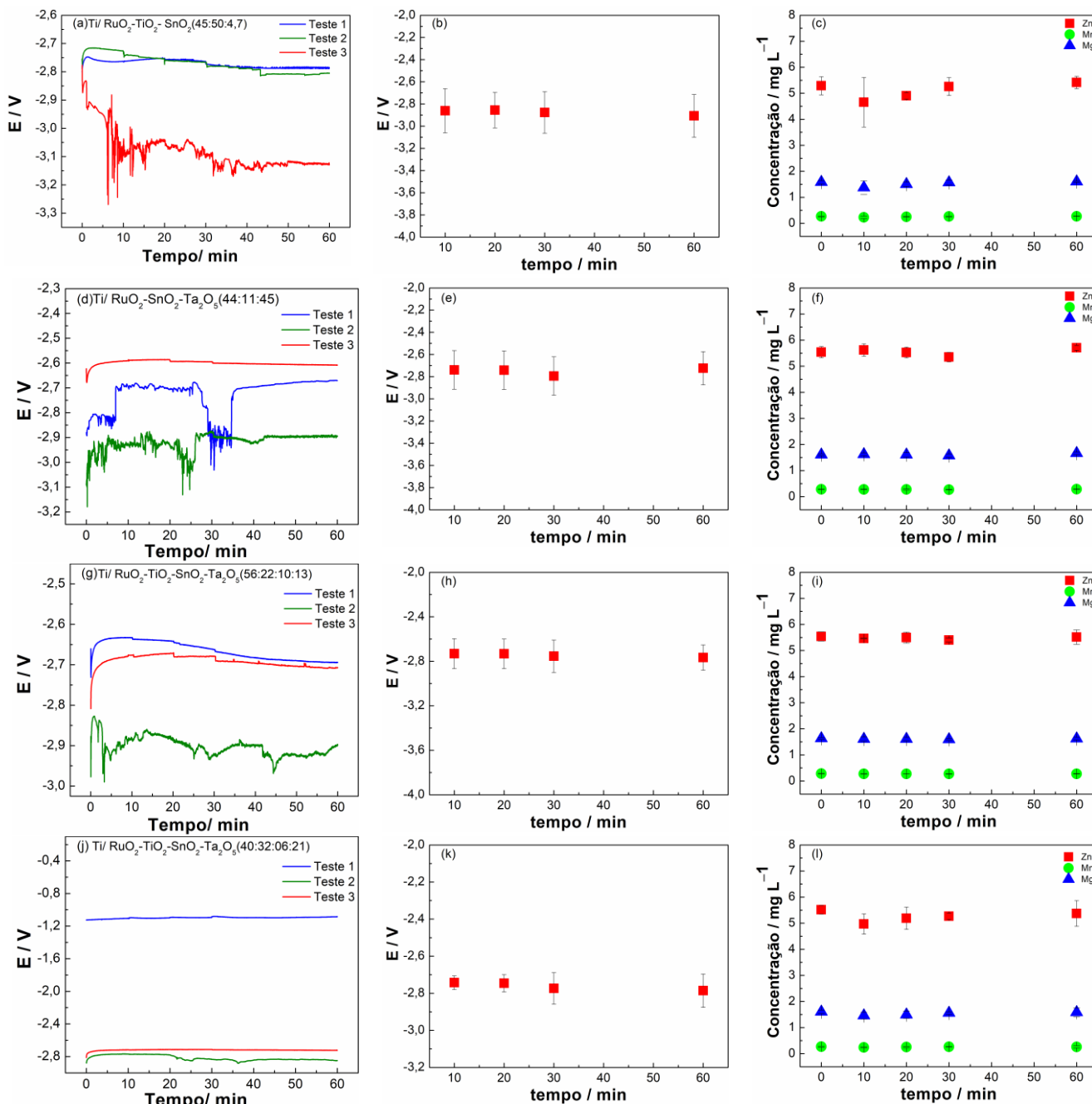


Figura 21. (a;d;g;j) Cronopotenciograma. (b;e;h;k) Curva potencial vs. tempo. (c;f;i;l) Concentração de zinco vs. tempo para o eletrodo de Pb, e dos ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica) obtidos na presença de ZnSO₄, Mn e Mg em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹.

Tabela 17. Valores experimentais obtidos durante a eletroextração de Zn na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ via eletroquímica.

Eletrodo % atômica	[Zn]		Massa teórica mg	Redução [Zn] %	Consumo energético kWh/t
	mmol L^{-1} [] _i	[] _f			
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)		8,15		$10,32 \pm 0,055$	1.043
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	9,08	8,04	29	$11,50 \pm 0,053$	972
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)		8,14		$10,42 \pm 0,039$	1.072
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)		8,16		$10,25 \pm 0,239$	879

Tabela 18. Valores obtidos durante a eletroextração de Zn, na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em relação ao ICP OES.

Eletrodo % atômica	Potencial			[Zn]		Redução [Zn] %	Consumo energético kWh/t
	Inicial	Final	ΔE	mmol L^{-1} [] _i	[] _f		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	-2,78	-2,91	$-0,13 \pm 0,09$	8,40	8,30	$0,48 \pm 0,120$	2.683
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	-2,86	-2,72	$-0,14 \pm 0,10$	8,00	9,00	-	-
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	-2,78	-2,77	$-0,02 \pm 0,01$	8,55	8,34	$2,47 \pm 0,014$	4.742
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	-2,84	-2,79	$-0,05 \pm 0,04$	8,55	7,92	$7,35 \pm 0,041$	3.267

Com o intuito de verificar se os metais presentes em solução também estavam sendo eletrodepositado sob a superfície do cátodo, foi realizada análise morfológica via EDX (vide Apêndice 7.7), sendo confirmado somente o depósito de Zn(s). Durante os ensaios eletroquímicos, foi observada uma alteração da cor da solução de minério, conforme mostra a Figura 22, o que é característico pela presença das espécies iônicas de MnO_4^- e/ou MnO_2^{156} , expressas pelas Equações 30 – 32.

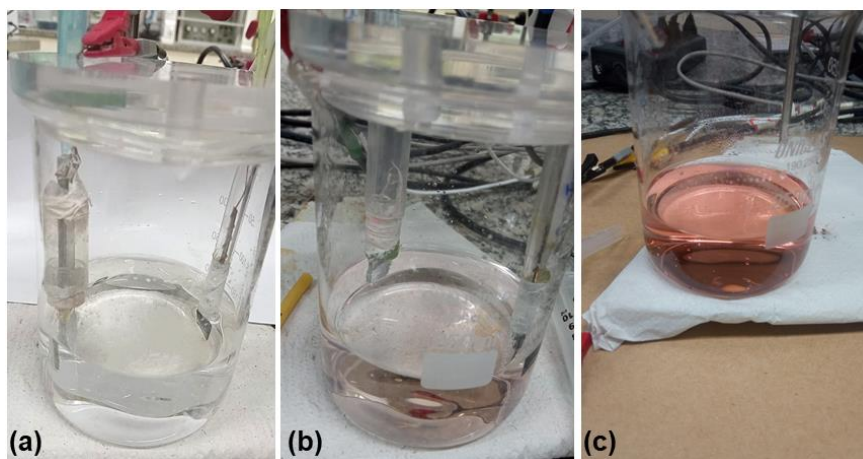
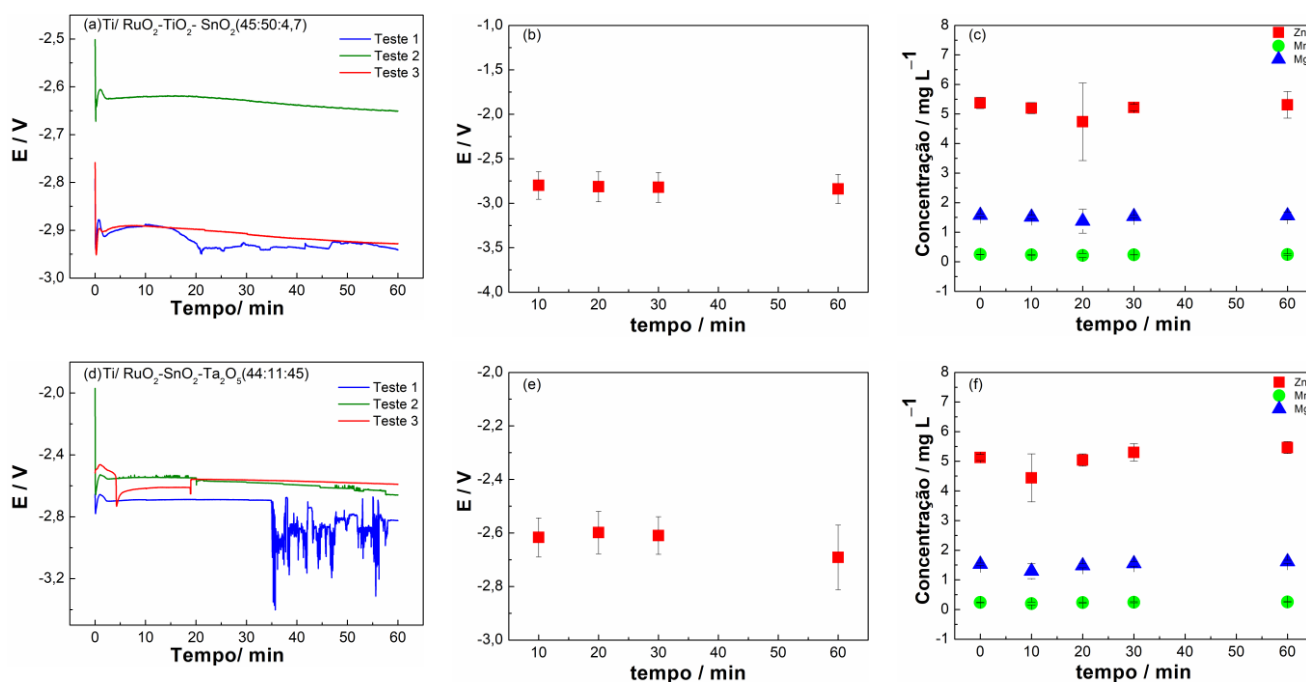


Figura 22. Solução sintética de minério durante a eletroextração (a) Inicial, (b) Em 20 min, (c) Em 60 min.

Ao comparar o consumo energético obtido pela indústria com os ensaios eletroquímicos, observou-se que os ADEs de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7); Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13), e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21) exibiram valores de consumo energético abaixo do obtido no setor industrial com valores de eletroextração de Zn maior, resultando em 10,32%, 11,50%, 10,42% e 10,25%, respectivamente.

Ao analisar os resultados apresentados na Tabela 18, comparando-os com o eletrodo de Pb (Tabela 16), os ADEs continuaram exibindo potencial de oxidação e ΔE menores. Em relação aos resultados obtidos via ICP OES, o ADE de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) foi o que exibiu o menor consumo energético de 2.683 kWh/t. Já as composições Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21) exibiram consumo energético de 4.742 e 3.267 kWh/t, ou seja, valores maiores do que o obtido pela indústria. Além disso, todos os ADEs apresentaram baixa eletroextração de Zn²⁺, esse resultado sugere que o material pode ter sofrido influência da presença de Mn e Mg.

Após os ensaios preliminares, mencionado acima, novos testes foram realizados em meio H₂SO₄ 2 mol L⁻¹ (concentração real presente na solução de minério da empresa) para a eletroextração de Zn na presença de Mn e Mg. Os resultados encontrados são apresentados na Figura 23, sendo resumidos na Tabela 19 e 20.



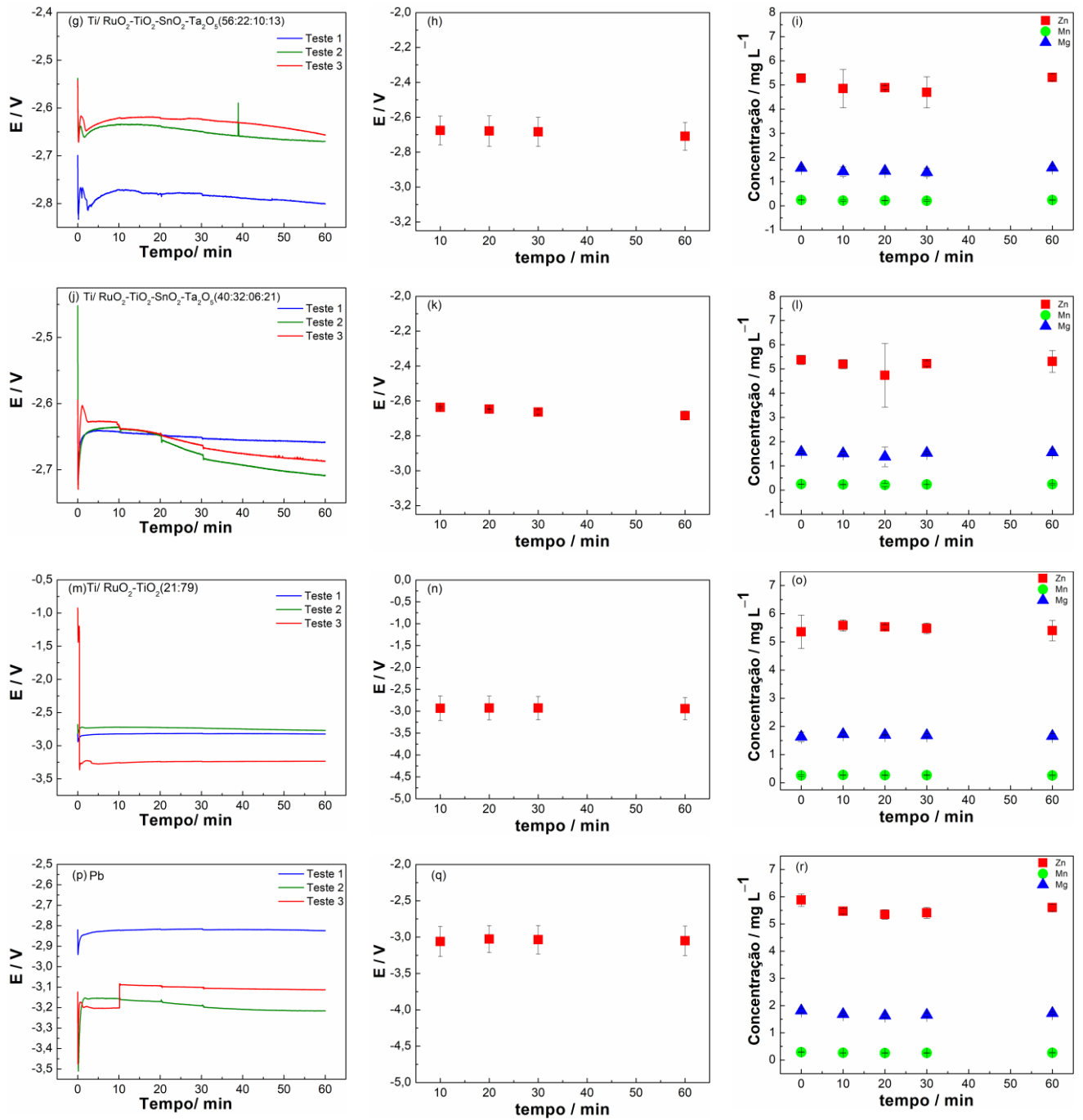


Figura 23. (a;d;g;j;m;p) Cronopotenciograma. (b;e;h;k;n;q) Curva potencial vs. tempo. (c;f;i;l;o;r) Concentração de zinco vs. tempo para os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7% atômica), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21% atômica), Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79% atômica), e Pb obtidos na presença de ZnSO₄, Mn e Mg em H₂SO₄ 2 mol L⁻¹.

Tabela 19. Valores experimentais obtidos durante a eletroextração de Zn na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 2 mol L^{-1} via eletroquímica.

Eletrodo	[Zn]		Massa depositada		Redução [Zn]	Consumo energético
	mmol L^{-1}		mg		%	kWh/t
	% atômica	$[\]_i$ $[\]_f$	Teórica	Experimental		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	8,56			34	$5,71 \pm 0,039$	1.892
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	9,08	8,56	29	36	$5,75 \pm 0,036$	1.813
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	8,60			34	$6,04 \pm 0,035$	1.899
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	8,53			36	$5,73 \pm 0,003$	1.964
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (21:79)	8,54			36	$6,06 \pm 0,011$	2.016
Pb	8,56			34	$6,11 \pm 0,068$	1.892

Tabela 20. Valores obtidos durante a eletroextração de Zn, na presença de Mn e Mg a uma corrente de $-0,012 \text{ A cm}^{-2}$ limitando o potencial em $-5,0 \text{ V}$ durante 1 hora em meio H_2SO_4 2 mol L^{-1} em relação ao ICP OES.

Eletrodo	Potencial			[Zn]		Redução [Zn]	Consumo energético	
	V			mmol L^{-1}		%	kWh/t	
	% atômica	Inicial	Final	ΔE	$[\]_i$	$[\]_f$		
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	-2,68	-2,84	-0,16	$0,11$	8,79	8,43	$4,17 \pm 0,026$	3.381
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	-2,38	-2,69	-0,31	$\pm 0,19$	8,01	8,04	-	-
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	-2,71	-2,71	-0,003	$\pm 0,002$	8,27	7,76	$6,22 \pm 0,0037$	1.900
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	-2,42	-2,68	0,27	$\pm 0,18$	8,30	7,40	$10,69 \pm 0,006$	1.114
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ (21:79)	-2,95	-2,94	0,003	$\pm 0,01$	8,82	8,52	$3,31 \pm 0,206$	3.705
Pb	-3,04	-3,13	-0,08	$\pm 0,06$	9,21	8,47	$8,06 \pm 0,053$	2.645

Os resultados eletroquímicos experimentais, exibidos na Tabela 19, demonstram que a utilização do H_2SO_4 2 mol L^{-1} viabiliza a eletroextração de Zn com uma variação entre a massa teoria e experimental na ordem de 17,2 e 24,1%. Ao comparar o consumo energético obtido pela indústria com os ensaios eletroquímicos, observou-se que o eletrodo de Pb e o ADE de composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) exibiram valores de eletroextração e consumo energético próximos, correspondente a 5,71% e 5,75% e 1.892 kWh/t e 1.813 kWh/t. Já a composição Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79) exibiu maior consumo energético do que as composições Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13), e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21), onde apresentaram valores de 1.813 kWh/t, 1.899 kWh/t e 1.964 kWh/t, respectivamente.

Comparando aos resultados experimentais da Tabela 19 com a Tabela 20, os resultados obtidos pelo ICP OES demonstram que a concentração inicial de Zn^{2+} para

o eletrodo de Pb, e os ADEs de composição Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) exibiram uma diferença de + 1,4% , - 2,9% e - 3,2%, respectivamente. Em relação à concentração final de Zn²⁺, esses mesmos materiais apresentaram variação de - 1,0%, - 0,2% e - 1,5%, ou seja, a relação entre o erro experimental exatidão e o método de referência está dentro do esperado, uma vez que há uma concordância entre os valores¹⁵⁷. Além disso, exibiram consumo energético variando de 2.645 kWh/t, 3.705 kWh/t, e 3.381 kWh/t, respectivamente. O ADE de composição Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45), demonstrou sofrer maior influência da presença de Mn e Mg, interferindo na eletroextração de Zn, portanto não foi possível estimar a eletroextração e o consumo energético do mesmo. Para os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21) a relação da concentração de Zn²⁺ inicial e final entre o experimental e o teórico foi de - 8,9 e - 9,8 %, e - 8,6 e - 13,2%. Ademais, ambos os materiais apresentaram consumo energético abaixo do obtido pela indústria. A composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21) foi a que exibiu maior eletroextração de Zn²⁺ 10,69 %, demonstrando assim ser um material promissor como substituinte do eletrodo de Pb.

5. CONCLUSÃO

Nesta tese foi investigada a influência das composições ternárias (Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂, Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅) e quaternárias (Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅) em diferentes proporções atômicas para estudar a eletroextração dos íons Zn²⁺. Os ADEs apresentaram em sua estrutura a formação das fases de RuO₂, na forma tetragonal e TiO₂ na forma anatase. A morfologia e a composição elementar dos ADEs analisada pelas técnicas de MEV exibiram presença de fendas e rachaduras. As análises eletroquímicas mostram que o eletrodo de composição Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45) apresentou maior carga anódica na camada ativa, indicando que ao aumentar a porcentagem atômica de SnO₂ e Ta₂O₅ os mesmos corroboram as propriedades eletroquímicas do sistema. Para a Tafel, os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7), Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13), (56:22:10:13) e (42:32:4,8:17) em baixo sobrepotencial exibiram valor médio de 40 mV. Esse valor concorda com a composição binária (Ti/RuO₂-TiO₂) elucidada na literatura, comprovando que inserção de SnO₂ (4,7 – 38 % atômica) e Ta₂O₅ (13 – 45 % atômica) não afeta a inclinação de Tafel. Em alto sobrepotencial, os ADEs apresentaram uma mistura de mecanismos que podem estar relacionados às possíveis modificações superficiais nos sítios ativos. Dentre as composições estudadas pelo TVA, a composição Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) demonstrou ser a mais estável, exibindo maior tempo de operação 4 horas. A técnica de EIE viabilizou identificar as modificações ocorridas na superfície dos ADEs antes e após o TVA na região da RDO, sob o potencial de 1,4 V vs. ERH. O perfil de EIE antes do TVA exibiu inclinação próxima 90° para a maioria das composições investigadas, enquanto que após o TVA foi observado a formação de um arco, indicando que pode ter ocorrido alteração na composição do eletrodo devido à degradação total da camada ativa do óxido depositado, ou pela formação de um filme de TiO₂ entre o Ti metálico/camada ativa.

Após a caracterização eletroquímica dos ADEs em meio H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, os mesmos foram investigados para a eletroextração de Zn, visando a substituição do ânodo de Pb. Nessa etapa, todos os materiais exibiram potencial de oxidação e variação de potencial menor do que o Pb. As composições Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7); Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (44:11:45), Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (56:22:10:13), e (40:32:06:21) apresentaram melhores resultados frente a massa de Zn eletrodepositada, redução da concentração de Zn, bem como consumo energético.

Ao investigar a influência de Mn e Mg em meio H_2SO_4 2 mol L^{-1} , o eletrodo de Pb, Ti/RuO₂-TiO₂ (21:79) e Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (45:50:4,7) apresentaram uma boa concordância entre os valores de concentração inicial e final de Zn, e o consumo energético. Por meio do método de referência, a composição Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:11:45), demonstrou sofrer maior influência da presença de Mn e Mg, interferindo na eletroextração de Zn. Os ADEs Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (43:08:38:13) e (40:32:06:21) exibiram variação entre a concentração de Zn²⁺ inicial e final experimental e teórica de -8,59% a -13,24 % com consumo energético abaixo de 3.097 Kwh/t, resultando na eletroextração de Zn²⁺ em 10,69% para o ADE Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (40:32:06:21), sendo portanto um material promissor para substituir o eletrodo de Pb utilizado no setor industrial.

6. REFERÊNCIAS

1. MEDEIROS, M. de A. Elemento químico: Zinco. *QNEsc*, **34**, 159-160, 2012.
2. MISI, A. Zinco no Brasil: Tipos de Depósitos, Reservas e Produção. In: Adolfo J. Melfi; Aroldo Misi; Diógenes A. Campos; Umberto G. Cordani. (Org.). **Recursos Minerais no Brasil. Problemas e Desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, **01**, 156-164, 2016.
3. QUEM SOMOS - NEXA. Disponível em: <<https://www.nexaresources.com/quem-somos/>>. Acesso em 11 de abril, 2023.
4. CARDOSO, A.; CARAVAG, M. I. Relatório votorantim metais, 2014.
5. LINS, V.F.C.; CASTRO, M.M.R., ARAÚJO, C.R., OLIVEIRA, D.B. Effect of nickel and magnesium on zinc electrowinning using sulfate solutions. *Braz. J. Chem. Eng.*, **28**, 475–482, 2011.
6. IVANOV, I.; STEFANOV, Y. Electroextraction of zinc from sulphate electrolytes containing antimony ions and hydroxyethylated-butylene-2-diol-1, 4: Part 3. The influence of manganese ions and a divided cell. *Hydrometallurgy*, **64**, 181-186, 2002.
7. MACKINNON, D.J.; BRANNEN, J.M. Effect of manganese, magnesium, sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolytes. *Hydrometallurgy*, **27**, 99-111, 1991.
8. ZHANG, Q.B.; HUA, Y. Effect of Mn^{2+} ions on the electrodeposition of zinc from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, **99**, 249-254, 2009.
9. MACKINNON, D.J. The effects of foaming agents, and their interaction with antimony, manganese and magnesium, on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolyte. *Hydrometallurgy*, **35**, 11-26, 1994.
10. MCGINNITY, J.; NICOL, M.; ZAINOL, Z.; ANG, A. Development of a rapid measurement of current efficiency in the electrowinning of zinc. *Hydrometallurgy*, **169**, 173–182, 2017.
11. RECÉNDIZ, A.; GONZALEZ, L.; NAVA, J.L. Current Efficiency Studies of the Zinc Electrowinning Process on Aluminum Rotating Cylinder Electrode (RCE) in Sulfuric Acid Medium: Influence of Different Additives. *Electrochim. Acta*, **52**, 6880-6887, 2007.
12. MSINDO, Z.S.; SIBANDA, V.; POTGIETER, J.H. Electrochemical and physical characterisation of lead-based anodes in comparison to Ti-(70%) IrO_2 /(30%) Ta_2O_5 dimensionally stable anodes for use in copper electrowinning. *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 691–699, 2009.

13. RAO, A.N.S.; VENKATARANGAIAH, V.T. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **21**, 2013.
14. YANG, C.; XU, R.; CHEN, B.; CHEN, S.; GUO, Z. Effect of Ultrasound on the Electrochemical Performance and Corrosion Resistance of the Ti/Sn–Ru–CoO_x Electrode. *ACS Omega*, **8**, 11304-11309, 2023.
15. SINCLAIR, R.J. **The Extractive Metallurgy of Zinc**. Australasian Institute of Mining and Metallurgy (AusIMM), Melbourne, Australia, 2005.
16. YANG, C.J.; ZHAO, L.X.; ZHANG, X. Service life assessment of lead and its alloy anodes during zinc electrowinning. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14**, 8720-8732, 2019.
17. FELDER, A.; PRENGAMAN, R.D. Lead alloys for permanent anodes in the nonferrous metals industry. *JOM*, **58**, 28–31, 2006.
18. YU, B.; XU, R.; WANG, X.; HE, S.; CHEN, B. Electrodeposition of MnO₂-doped Pb-0.6% Sb/ α -PbO₂/ β -PbO₂ novel composite energy-saving anode for zinc electrowinning. *J. Energy Storage*, **61**, 106264, 2023.
19. ZHANG, Y.; CHEN, B.; GUO, Z. Electrochemical Properties and Microstructure of Al/Pb–Ag and Al/Pb–Ag–Co Anodes for Zinc Electrowinning. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **27**, 331–337, 2014.
20. WANG, X.; WANG, J.; YU, B.; JIANG, W.; WEI, J.; CHEN, B., XU, R.; YANG, L. Facile synthesis MnCo₂O_{4.5}@C nanospheres modifying PbO₂ energy-saving electrode for zinc electrowinning. *J. Hazard. Mater.*, **428**, 128212, 2022.
21. HE, S.; XU, R.; SUN, L.; FAN, Y.; ZHAO, Z.; LIU, H.; LV, H. Electrochemical characteristics of Co₃O₄-doped β -PbO₂ composite anodes used in long-period zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, **194**, 105357, 2020.
22. KARBASI, M.; ALAMDARI, E.K.; DEHKORDI, E.A.; TAVANGARIAN, F. Electrochemical and anodic behaviors of MnO₂/Pb nanocomposite in zinc electrowinning. *J. Appl. Electrochem.*, **48**, 379–390, 2018.
23. HAN, Z.; XU, L.; ZHU, P.; ZHOU, S. Effect of the Sn Addition on the Electrochemical Properties of Al/Pb Anodes and Its Application in Zinc Electrowinning. *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **10**, 063008, 2021.
24. HAKIMI, F.; RASHCHI, F.; GHALEKHANI, M.; DOLATI, A.; RAZI ASTARAEI, F. Effect of a synthesized pulsed electrodeposited Ti/PbO₂–RuO₂ nanocomposite on zinc electrowinning. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60**, 11737-11748, 2021.

25. ZHANG, W. **Performance of lead anodes used for zinc electrowinning and their effects on energy consumption and cathode impurities**. Tese de Doutorado. Université Laval, 2010.
26. TRASATTI, S.; Physical electrochemistry of ceramic oxides. *Electrochim. Acta*, **36**, 225, 1991.
27. SANTOS, T.E.S.; SILVA, R.S.; EGUILUZ, K.B.; SALAZAR-BANDA, G.R. Development of $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}(\text{MO}_2)_{0.2}$ (M= Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method. *Mater. Lett.*, **146**, 4–8, 2015.
28. IWAKURA, C.; INAI, M.; MANABE, M.; TAMURA, H. The cause of the activity loss of Titanium-supported Ruthenium dioxide electrodes during the anodic evolution of oxygen. *Denki Kagaku*, **48**, 91, 1980.
29. VERCESI, G.P.; ROLEWICZ, J.; COMNINELLIS, C.; HINDEN, J. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal. *Termochim. Acta.*, **176**, 31, 1991.
30. DUBY, P.; The history of progress in dimensionally stable anodes. *JOM*, **45**, 1993.
31. RIBEIRO, J.; PURGATO, F.L.S.; LÉGER, J. -M.; DE ANDRADE, A. R. Application of $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrodes in the electrooxidation of ethanol and derivants: Reactivity versus electrocatalytic efficiency. *Electrochim. Acta*, **53**, 7845, 2008.
32. ARENAS, L.F.; PONCE DE LEÓN, C.; WALSH F.C. Critical Review—The Versatile Plane Parallel Electrode Geometry: An Illustrated Review. *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 023504, 2020.
33. ZHANG, Y.; HE, P.; JIA, L.; ZHANG, T.; LIU, H.; WANG, S.; LI, C.; DONG, F.; ZHOU, S. Dimensionally stable $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-RuO}_2$ composite electrode based highly efficient electrocatalytic degradation of industrial gallic acid effluente. *Chemosphere*, **224**, 707-715, 2019.
34. GRGUR, B.N. Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/ RuO_2 Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection. *J. Electrochem. Soc.*, **166**, E50, 2019.
35. HENRI, B.B. Electrode and method of making same: Google Patents 1966.
36. TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. *Electrochim. Acta*, **45**, 2377–2385, 2000.
37. COMNINELLIS, C.; DEBATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim. Phys.*, **93**, 673-679, 1996.

38. TRASATTI, S. L., G. IN: TRASATTI, S. (Ed), "Electrode of Conductive Metallic Oxides", part B, Elsevier, Amsterdam, **521**, 1981.
39. HENRI B. Beer to Receive the Vittorio de Nora-Diamond Shamrock Award. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1980.
40. RELATÓRIO DE CITAÇÕES. Web of science, 2022. Disponível em: <<https://www-webofscience.ez43.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/citation-report/6c341ed3-926e-4078-b5d4-3b2ce1534c9d-5519dd6c>>. Acesso em 11 de outubro, 2022.
41. NETO, S.A.; DE ANDRADE, A. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA[®] compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect. *Electrochim. Acta*, **54**, 2039-2045, 2009.
42. S. FIERRO, T. NAGEL, H. BALTRUSCHAT, C. COMNINELLIS. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂ electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *Electrochem. Commun.*, **9**, 1969-1974, 2007.
43. VASCONCELLOS, M.d.L.S.; SILVA, L.R.G.; LEE, C.-S.; FAJARDO, A.S.; GARCIA-SEGURA, S.; RIBEIRO, J. Dimensionally Stable Anode Based Sensor for Urea Determination via Linear Sweep Voltammetry. *Sensors*, **21**, 3450, 2021.
44. RODRIGUEZ, F.A; RIVERO, E.P.; LARTUNDO-ROJAS, L.; GONZALEZ, I. Preparation and characterization of Sb₂O₅-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ for dye decolorization by means of active chlorine. *J. Solid State Electrochem.*, **18**, 3153-3162, 2014.
45. BOCKRIS, J'O. M. Kinetics of activation—controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen. *J. Chem. Phys.*, **24**, 817-827, 1956.
46. CONWAY, B.E.; GU, P. Evaluation of Cl adsorption in anodic Cl₂ evolution at Pt by means of impedance and potential-relaxation experiments. Influence of the state of surface oxidation of the Pt. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2705-2714, 1991.
47. MALPASS G.R.P.; MIWA D.W.; MORTARI D.A.; MACHADO S.A.S.; MOTHEO, A.J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of the chloride concentration. *Water Res.*, **41**, 2969 - 2977, 2007.
48. CARNEIRO, J.F.; DA SILVA, J.R.; ROCHA, R.S.; RIBEIRO, J.; LANZA, M.R.V. Morphological and electrochemical characterization of Ti/M_xTi_ySn_zO₂ (M = Ir or Ru) electrodes prepared by the polymeric precursor method. *Adv. Chem. Engineer. Sci.*, **06**, 364-378, 2016.
49. DE ANDRADE, A.R.; DONATE, P.M.; ALVES, P.P.D., FIDELLIS, C.H.V.; D BOODTS, J.F.C. Ethanol electro-oxidation in ruthenium-oxide-coated titanium electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3839, 1998.

50. FATHOLLAHI, F.; JAVANBAKHT, M.; NOROUZI, P.; GANJALI, M.R. Comparison of morphology, stability and electrocatalytic properties of $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$ and $\text{Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Ir}_{0.3}\text{O}_2$ coated titanium anodes. *Russ. J. Electrochem.*, **47**, 1281–1286, 2011.
51. FORTI, J.C.; RIBEIRO, J.; LANZA, M.R.V.; DE ANDRADE, A.R.; BERTAZZOLI, R. Electrochemical Characterization of DSA[®]-Type Electrodes Using Niobium Substrate. *Electrocatalysis*, 1, 2-3, 129-138, 2010.
52. MATTOS-COSTA, F.; DE LIMA-NETO, P.; MACHADO, S.A.; AVACA, L. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived $\text{Ru}_x\text{Ir}_{1-x}\text{O}_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium. *Electrochim. Acta*, 44, 1515–1523, 1998.
53. PECHINI, M.P. **Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor**. US Patent No. 3330697, 1967.
54. PROFETI, L.P.R. **Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de platina, rutênio e estanho preparados pelo processo Pechini na oxidação de pequenas moléculas orgânicas**. Tese doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2004.
55. Rutile: Properties, Synthesis and Applications. Nova Science Publishers, Inc., 195-208, 2012.
56. RIBEIRO, J.; MOATS, M.S.; DE ANDRADE, A.R. Morphological and electrochemical investigation of $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ oxide films prepared by the Pechini–Adams method. *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 767-775, 2008.
57. FORTI, J.C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A.R. Electrochemical behavior of ethanol oxidation on a $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{SnO}_2$ electrode – The role of experimental parameters in the selectivity of the products. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 2003.
58. COSTA, C.R.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G.; OLIVI, P. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA[®] electrodes. *J. Hazard. Mater.*, **153**, 616–627, 2008.
59. SHESTAKOVA, M.; BONETE, P.; GÓMEZ, R.; SILLANPÄÄ, M.; TANG, W.Z. Novel $\text{Ti/Ta}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ electrodes for water electrolysis and electrocatalytic oxidation of organics. *Electrochim. Acta*, **120**, 302–307, 2014.
60. GONG, H.; CAO, Y.; ZHANG, YIFENG; Zhang, Y.; LIU, K.; CAO, H.; YAN, H. The synergetic effect of dual co-catalysts on the photocatalytic activity of square-like WO_3 with different exposed facets. *RSC Advances*, **7**, 19019–19025, 2017.

61. TAN, T.V.; VINH, L.T. Supported-Metal Oxide Nanoparticles-Potential Photocatalysts. Photophysics, Photochemical and Substitution Reactions - Recent Advances, 2021.
62. CHUN, W.J.; ISHIKAWA, A.; FUJISAWA, H.; TAKATA, T.; KONDO, N.J.; HARA M.; KAWAI, M.; MATSUMOTO, Y.; DOMEN, K. Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaOn, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 1798–1803, 2003.
63. BUENO, R.T.; LOPES, O.F.; CARVALHO, K.T.G.; RIBEIRO, C.; MOURAÕ, H.A. J.L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Quim. Nova*, **42**, 661–675, 2019.
64. JENSEN, C. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of tantalum oxide thin films. Thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign, 2011.
65. ATKINS, P.W. Diffraction Techniques, in Physical Chemistry, O.U. Press, Editor. 1994: Oxford. p. 721-749.
66. MALPASS, G.R.P.; NEVES, R.S.; MOTHEO, A.J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ DSA® electrodes: “In situ” and “ex situ” surface characterisation and organic oxidation activity. *Electrochim. Acta*, **52**, 936-944, 2006.
67. DIAZ, G.; ÁRENAS-ALATORRE, J. Microscopía electrónica de barrido y técnicas analíticas asociadas para la caracterización de electrocatalizadores y superficies de electrodos, in Electroquímica y electrocatálisis, N. AlonsoVante, Editor. 2003: Buenos Aires. p. 17-74.
68. ELGRISHI, N.; ROUNTREE, K.J.; MCCARTHY, B.D.; ROUNTREE, E.S.; EISENHART, T.T.; DEMPSEY, J.L. A Practical Beginner’s Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Edu.*, **95**, 197–206, 2017.
69. PACHECO, W. F; SEMAAN, F.S; ALMEIDA, G.K; RITTA, S.L; AUCELIO, Q.R. Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *RVQ*, **5**, 516-537, 2013.
70. RIBEIRO, J.; DE ANDRADE, A. R. Characterization of RuO₂-Ta₂O₅ Coated Titanium Electrode Microstructure, Morphology, and Electrochemical Investigation. *J. Electrochem. Soc.*, **151**, D106, 2004.
71. KAPAŁKA, A.; KATSAOUNIS, A.; MICHELS, N-L.; LEONIDOVA, A.; SOUENTIE, S.; COMNINELLIS, C.; UDERT, K.M. Ammonia oxidation to nitrogen mediated by electrogenerated active chlorine on Ti/PtO_x-IrO₂. *Electrochem. Commun.*, **12**, 203-1205, 2010.

72. DOS ANJOS BEZERRA, C. W., DE OLIVEIRA SANTIAGO SANTOS, G., DE SALLES PUPO, M. M., DE ANDRADE GOMES, M., DA SILVA, R. S., EGUILUZ, K. I. B., SALAZAR-BANDA, G. R. Novel eco-friendly method to prepare Ti/RuO₂–IrO₂ anodes by using polyvinyl alcohol as the solvent. *J. Electroanal. Chem.*, **392**, 113822, 2020.
73. ARDIZZONE S.; FREGONARA G.; TRASATTI S. Inner and Outer Active Surface of RuO₂ Electrodes. *Electrochim. Acta*, **35**, 263-267, 1990.
74. LOKHANDE, C.D.; DUBAL, D.P.; JOO, O.-S. Metal oxide thin film based supercapacitors. *Curr. Appl. Phys.*, **11**, 255-270, 2011.
75. TRASATTI, S. Oxide/aqueous solution interfaces, interplay of surface chemistry and electrocatalysis. *Mater. Chem. Phys.*, **16**, 157-174, 1987.
76. COMNINELLIS, C.; VERCESI, G.P. Characterization of DSA[®] oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 335-345, 1991.
77. PELEGRINO, R.R.L., VICENTIN, L.C.; DE ANDRADE, A.R.; BERTAZZOLI, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA[®]-type oxide electrodes. *Electrochem. Commun.*, **4**, 139-142, 2002.
78. GONZALEZ, I. L.; MOREIRA, J. A. B.; DE ANDRADE, A. R.; RIBEIRO, J. Estudo da Reação de Desprendimento de Oxigênio em Eletrodos do Tipo Ta/RuO₂-Ta₂O₅-TiO₂, RVQ, **8**, 1347-1365, 2016.
79. SANTOS, T. É.S.; SILVA, R.S.; CARLES JARA, C.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G.R. The influence of the synthesis method of Ti/RuO₂ electrodes on their stability and catalytic activity for electrochemical oxidation of the pesticide carbaryl. *Mater. Chem. Phys.*, **148**, 39–47, 2014.
80. ARAÚJO, D.T.; DE A. GOMES, M.; SILVA, R.S.; DE ALMEIDA, C.C.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G.R. Ternary dimensionally stable anodes composed of RuO₂ and IrO₂ with CeO₂, SnO₂, or Sb₂O₃ for efficient naphthalene and benzene electrochemical removal. *J. Appl. Electrochem.*, **47**, 4, 547–561, 2017.
81. DA SILVA, R.G.; NETO SYDNEY, A.; DE ANDRADE, A.R. Electrochemical Degradation of Reactive Dyes at Different DSA[®] Compositions. *J. Braz. Chem. Soc.*, **22**, 126-133, 2011.
82. LI, D.; LIN, C.; BATCHELOR-MCAULEY, C.; CHEN, L.; COMPTON, R.G. Tafel analysis in practice. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **826**, 117-124, 2018.
83. BARD, J. A.; FAULKNER, I. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2^o Edição, John Wiley & Sons, 2001.

84. CARDOSO, J. L.; PANOSSIAN, Z. Cinética eletroquímica: comparação de curvas de polarização teóricas com as curvas experimentais. *Conference Intercorr*, 2012.
85. VARELA H.; CÂMARA, G. A.; SCATENA JR., H.; GONZALEZ, E. R. Reação de geração de oxigênio em eletrodos de Mn_2O_3 suportados em aço inoxidável. *Quim. Nova*, **23**, 721, 2000.
86. KRISHTALIK, L.I. Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition metal oxide electrodes. *Electrochim. Acta*, **26**, 329-337, 1981.
87. RIBEIRO, J. **Estudo da substituição de TiO_2 por Ta_2O_5 em eletrodos binários de óxido de rutênio: Preparação, caracterização eletroquímica e investigação estrutural e morfológica**. Dissertação (Mestre em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, 2002.
88. MARTELLI, G.N.; ORNELAS, R.; FAITA, G. Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high-current densities. *Electrochim. Acta*, **39**, 1551-1558, 1994.
89. BECK, F. Wear mechanisms of anodes. *Electrochim. Acta*, **34**, 6, 811-822, 1989.
90. KÖTZ, R.; STUCKI, S.; SCHERSON, D.; KOLB, D.M. In-situ identification of RuO_4 as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media. *J. electroanal. Chem. interfacial Electrochem.*, **172**, 211, 1984.
91. IWAKURA, C.; HIRAO, K.; TAMURA, H. Anodic evolution of oxygen on ruthenium in acidic solutions. *Eletcrochim. Acta*, **22**, 329, 1977.
92. KANNAN, S.; SUBIRAMANIYAM, N.P.; SATHISHKUMAR, M. Synthesis and Characterization of Tin Oxide: A Review. *IJRASET*, **5**, 2370–2373, 2017.
93. DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO_2 : A comprehensive review on structures and gas sensors. *Prog. Mater. Sci.*, **66**, 112–255, 2014.
94. DODD, A.; MCKINLEY, A.; SAUNDERS, M.; TSUZUKI, T. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline SnO_2 – ZnO photocatalysts. *Nanotechnol.*, **17**, 692–698, 2006.
95. DONG, Q.; SU, H.; ZHANG, D.; ZHANG, F. Fabrication and gas sensitivity of SnO_2 hierarchical films with interwoven tubular conformation by a biotemplate-directed sol-gel technique. *Nanotechnol.*, **17**, 3968–3972, 2006.
96. SCHULZ, K.J.; PIATAK, N.M.; PAPP, J.F. Niobium and tantalum, in: Schulz, K.J.; DeYoung, J.H.; Jr. Seal II, R.R.; D.C. Bradley (Eds.), *Science for a changing world*, chap. M. **Critical mineral resources of the United States - Economic and environmental geology and prospects for future supply**, Geological Survey, United States 2017, M1– M34.

97. Mckinley, K.A.; Sandler, N.P. Tantalum pentoxide for advanced DRAM applications, *Thin Solid Films*, **291**, 440-446, 1996.
98. CARDARELLI, F.; TAXIL, P.; SAVALL, A. Tantalum protective thin coating techniques for the Chemical Process Industry: Molten salts electrocoating as a new alternative. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **14**, 365–381, 1996.
99. SANKUR, H.O.; GUNNING, W. Deposition of optical thin-films by pulsed laser assisted evaporation. *Appl. Opt.*, **28**, 2806-2808, 1989.
100. KOLESNIKOV, V.A.; NOVIKOV, V.T.; ISAEV, M. K.; ALEKSEEVA, T.V.; KOLESNIKOV A. V. Investigation of electrodes with an active layer of a mixture of the oxides TiO₂, RuO₂, SnO₂. *Glass and Ceramics*, **75**, 3-4, 2018.
101. HUSSAIN, S.; STETER, J.R.; GUL, S.; MOTHEO, A.J. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ anode: Mechanistic and kinetic features of the process. *J. Environ. Manage.*, **201**, 153-162, 2017.
102. COTEIRO, R.D.; TERUEL, F.S.; RIBEIRO, J.; DE ANDRADE, A.R. Effect of solvent on the preparation and characterization of DSA[®]- type anodes containing RuO₂-TiO₂-SnO₂. *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**, 771–779, 2006.
103. DE CARVALHO, L.A.; DE ANDRADE, A. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Quim. Nova*, **29**, 796–804, 2006.
104. PATHIRAJA, G.C.; NANAYAKKARA, N.; WIJAYASINGHE, A. Oxygen evolution reaction of Ti/IrO₂-SnO₂ electrode: a study by cyclic voltammetry, Tafel lines, EIE and SEM. *Bull. Mater. Sci.*, **39**, 803–809, 2016.
105. LASIA, A. Impedance of porous electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 27-33, 1995.
106. RIBEIRO, J. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: uma Ferramenta Nas Investigações Eletroquímicas. *Rev. Virtual Quim.*, **12**, 6, 2020.
107. FUGIVARA, C.S. **Comportamento de eletrodos a base de dióxido de estanho e sua aplicação na oxidação do cianeto**. Tese doutorado. Universidade de São Paulo Instituto de química, 1997.
108. DÓRIA, A.R.; SILVA, R.S.; OLIVEIRA JÚNIOR, P.H.; DOS SANTOS, E.A.; MATTEDI, S., HAMMER, P.; GIANCARLO R. SALAZAR-BANDA; EGUILUZ, K.I.B. Influence of the RuO₂ layer thickness on the physical and electrochemical properties of anodes synthesized by the ionic liquid method. *Electrochim. Acta*, **354**, 136625, 2020.

109. MAZHARI ABBASI, H.; JAFARZADEH, K.; MIRALI, S.M. An investigation of the effect of RuO₂ on the deactivation and corrosion mechanism of a Ti/IrO₂ + Ta₂O₅ coating in an OER application. *J. Electroanal. Chem.*, **777**, 67-74, 2016.
110. ALVES, V.A.; DA SILVA, L.A.; BOODTS, J.F.C. Surface characterisation of IrO₂/TiO₂/CeO₂ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution. *Electrochim. Acta*, **44**, 1525-1534, 1998.
111. HOSSEINI, M.G.; HOSSEINI, M.M. Evaluation of the Electrochemical Activity and Stability of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ Electrode as Anode in the Cathodic Protection Systems via Impressed Current. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **54**, 700-708, 2018.
112. Cullity, B.D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3rd ed.; Addison-Wesley: San Francisco, CA, USA, 2001.
113. MIRANDA, M.A.R.; SASAKI, J.M. The limit of application of the Scherrer equation. *Acta Crystallogr. A.*, **74**, 54-65, 2018.
114. MUNIZ, F.T.L.; MIRANDA, M.A.R.; MORILLA DOS SANTOS, C.; SASAKI, J.M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallogr. A.*, **72**, 385-390, 2016.
115. GU, W.; LIU, C.; TANG, J.; LIU, R.; YANG, H.; HU, J. Improving zinc electrodeposition in ammoniacal electrolytes with the saturated dissolved methyltrioctylammonium chloride. *Hydrometallurgy*, **175**, 43-51, 2018.
116. BEZERRA, L.F.; MATSUMOTO, T. Avaliação da remoção de matéria orgânica carbonácea e nitrogenada de águas residuárias em biorreator de membranas. *Eng.Sanit. Ambient.*, **16**, 253-260, 2011.
117. KRISTÓF, J.; SZILÁGYI, T.; HORVÁTH, E.; FROST, R.L. Investigation of RuO₂/Ta₂O₅ thin film evolution by thermogravimetry combined with mass spectrometry. *Thin Solid Films*, **485**, 90-94, 2005.
118. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS**. Disponível em: <<https://www.quimesp.com.br/pdf/acido-citrico-anidro-pa.pdf>>. Acesso em: 28 julho 2023.
119. **FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS**. Disponível em: <<https://www.quimesp.com.br/pdf/etileno-glicol-meg.pdf>>. Acesso em: 28 de julho, 2023.
120. WU, X.; TAYAL, J.; BASU, S.; SCOTT, K. Nano-crystalline Ru_xSn_{1-x}O₂ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers. *Int. J. Hydrog. Energy*, **36**, 14796-14804, 2011.

121. OSMAN, J.R.; CRAYSTON, J.A.; PRATT, A.; RICHENS, D.T. RuO₂–TiO₂ mixed oxides prepared from the hydrolysis of the metal alkoxides. *Mater. Chem. Phys.*, **110**, 256–262, 2008.
122. HOLDER, C.F.; SCHAAK, R.E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano*, **13**, 7359–7365, 2019.
123. CHEN, Y.; ZHANG, T.; WANG, X.; SHAO, Y.; TANG, D. Phase Structure and Microstructure of a Nanoscale TiO₂-RuO₂-IrO₂-Ta₂O₅ Anode Coating on Titanium. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 4154–4157, 2008.
124. XU, W.; HAARBERG, G.M.; SUNDE, S.; SELAND, F.; RATVIK, A.P.; ZIMMERMAN, E.; Shimamune, T.; Gustavsson, J.; ÅKRE, T. Calcination Temperature Dependent Catalytic Activity and Stability of IrO₂–Ta₂O₅ Anodes for Oxygen Evolution Reaction in Aqueous Sulfate Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F895–F900, 2017.
125. LIU, B.; WANG, C.; CHEN, Y.; MA, B.; ZHANG, J. Crystallization behavior-dependent electrocatalytic activity and stability of Ti/IrO₂-RuO₂-SiO₂ anodes for oxygen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 511–522, 2019.
126. CHEN, R.; TRIEU, V.; SCHLEY, B.; NATTER, H.; KINTRUP, J.; BULAN, A.; WEBER, R.; HEMPELMANN, R. Anodic electrocatalytic coatings for electrolytic chlorine production: a review. *Z. Phys. Chem.*, **227**, 651-666, 2013.
127. HUTCHINGS, R.; MÜLLER, K.; KÖTZ, R; STUCKI, S. A Structural investigation of stabilized oxygen evolution catalysts. *J. Mater. Sci.*, **19**, 3987– 3994, 1984.
128. RIBEIRO, J.; ALVES, P.D.P.; DE ANDRADE. A.R. Effect of the preparation methodology on some physical and electrochemical properties of Ti/Ir_xSn_(1-x)O₂ materials. *J. Mater. Sci.*, **42**, 9293–9299, 2007.
129. SRINIVASAN, N.; KIRUTHIKA, G.V.M. Conductivity studies on the substituted stannate pyrochlore system Gd₂Sn_{2-xy}M_xA_yO₇ (M= Ti and A = Ru; x = 0.5, 1.0 and 1.5; y = 0.2). *Solid State Sci.*, **96**, 105957, 2019.
130. MA, Y.; GOODWILL, J. M.; LI, D.; CULLEN, D. A.; POPLAWSKY, J. D.; MORE, K. L.; BRAIN, J.A; SKOWRONSKI, M. Stable Metallic Enrichment in Conductive Filaments in TaO_x Based Resistive Switches Arising from Competing Diffusive Fluxes. *Adv. Electron. Mater.*, **5**, 1800954, 2019.
131. HWANG, H.; LIM, D.; KIM, T.; LEE, D.; SHIM. S.E.; BAECK, S.-H. Electro-Catalytic Activity of RuO₂–IrO₂–Ta₂O₅ Mixed Metal Oxide Prepared by Spray Thermal Decomposition for Alkaline Water Electrolysis. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **16**, 4405–4410, 2016.

132. CHEN, Y.; ZHANG, T.; WANG, X.; SHAO, Y.; TANG, D. Phase Structure and Microstructure of a Nanoscale TiO₂-RuO₂-IrO₂-Ta₂O₅ Anode Coating on Titanium. *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 4154–4157, 2008.
133. LASSALI, T.A.F.; BULHÕES, L.O.S.; ABEID, L.M.C.; BOODTS, F.C. Surface Characterization of Thermally Prepared, Ti-Supported, Ir-Based Electrocatalysts Containing Ti and Sn. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3348, 1997.
134. FORTI, J.C.; OLIVI, P.; DE ANDRADE, A.R. Characterisation of DSA[®]- type coatings with nominal composition Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Sn_xO₂ prepared via a polymeric precursor. *Electrochim. Acta*, **47**, 913-920, 2001.
135. KAMEYAMA, K.; TSUKADA, K.; YAHIKOZAWA, K.; TAKASU, Y. The Application of Scanning Auger Microscopy to the Surface Characterization of RuO₂-TiO₂ Coated Titanium Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 966, 1993.
136. DAOLIO, S.; KRISTÓF, J.C.; PICCIRILLO, C.; A. DE BATTISTI, PAGNRA. Investigation of the formation of RuO₂-based mixed oxide coatings by secondary ion mass spectrometry. *J. Mater. Chem.*, **6**, 567–571, 1996.
137. Profeti, D.; Lassali, T.A.F.; Olivi, P. Preparation of Ir_{0.3}Sn_(0.7-x)Ti_xO₂ Electrodes by the Polymeric Precursor Method: Characterization and Life time Study. *J. Appl. Electrochem.*, **36**, 883–888, 2006.
138. LIDE, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics 89th Edition, p. 12-201, 2008.
139. TOMAZ, A.T.; COSTA, CR.; VASCONCELLOS, M.D.L.S.; PEDICINI, R.; RIBEIRO, J. Evaluation of Photoelectrocatalysis with Electrode Based on Ti/RuO₂-TiO₂ Modified with Tin and Tantalum Oxides for the Degradation of Indigo Blue Dye. *Nanomater.*, **12**, 4301, 2022.
140. KRASIL'SHCHIKOV, AI. Intermediate stages of anodic oxygen evolution. *Russ. J. Phys. Chem.* **37**, 273, 1963.
141. DE FARIA, L.A.; BOODTS, J.F.C.; TRASATTI, S. Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Ce_xO₂: oxygen evolution from acidic solution. *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1195–1199, 1996.
142. FERRO, S.; ROSESTOLATO, D.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; DE BATTISTI, A. On the oxygen evolution reaction at IrO₂-SnO₂ mixed-oxide electrodes. *Electrochim. Acta*, **146**, 257–26, 2014.
143. LODI, G.; SIVIERI, E.; DE BATTISTI, A.; TRASATTI, S. Ruthenium dioxide-based film electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 135–143, 1978.

144. ROYAEI, N.; SHAHRABI, T.; YAGHOUBINEZHAD, Y. The investigation of the electrocatalytic and corrosion behavior of a TiO₂-RuO₂ anode modified by graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets via a sol-gel method. *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 4957-4974, 2018.
145. KUSMIEREK, E. Evaluating the Effect of WO₃ on Electrochemical and Corrosion Properties of TiO₂-RuO₂-Coated Titanium Anodes with Low Content of RuO₂. *Electrocatalysis*, **11**, 555-566, 2020.
146. LI, S.; LI, YL.; ZHANG, Z-G.; CHEN, X-Y.; XIAO, H.; LIN, L.; WU, W-Q.; WU, X-Y.; JIANG, X-Y. LaCoO₃-modified RuO₂-TiO₂/Ti electrode as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *J. Appl. Electrochem.*, **50**, 723-731, 2020.
147. TRASATTI, S.; LODI, G. Oxygen and chlorine evolution at conductive metallic oxide anodes, in S. Trasatti (Ed.), *Electrode of Conductive Metallic Oxides, Part B, 1a. ed.*; Elsevier: Amsterdam, 521, 1981.
148. ZENG, X.; ZHANG, M.; WANG, X.; CHEN, X.; SU, X.; TANG, W. Effects of Sn content on Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂ anodes used in the generation of electrolyzed oxidizing water. *J. Electroanal. Chem.*, **677-680**, 133-138, 2012.
149. PATHIRAJA, G.C.; JAYATHILAKA, P.B.; WEERAKKODY, C.; KARUNARATHNE, P.; NANAYAKKARA, N. Comparison study of dimensionally stable anodes for degradation of chlorpyrifos in water. *Curr. Sci.*, **107**, 219-226, 2014.
150. SUN, Z.; H ZHANG, H.; WEI, X.; DU, R.; HU, X. Fabrication and Electrochemical Properties of a SnO₂-Sb Anode Doped with Ni-Nd for Phenol Oxidation. *J. Electrochem. Soc.*, **162**, H590- H596, 2015.
151. TEREZO, A. J.; BISQUERT, J.; PERERIRA, ERNESTO C.; GARCIA-BELMONTE, G. Separation of transport, charge storage and reaction processes of porous electrocatalytic IrO₂ and IrO₂/Nb₂O₅ electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 59-69, 2001.
152. ABBASI, M.H.; JAFARZADEH, K. Optimizing the TiO₂ Content to Obtain the Highest Corrosion Resistance in Ir-Ru-Ta-Based Mixed Metal Oxide Coating in Oxygen Evolution Reaction Application. *J. Mater. Eng. Perform.*, **28**, 5595-5604, 2019.
153. WANG, Z.; AJI, A.T.; WILSON, B.P.; JØRSTAD, S.; MØLL, M.; LUNDSTRÖM, M. Modelling the Effect of Solution Composition and Temperature on the Conductivity of Zinc Electrowinning Electrolytes. *Metals*, **11**, 1824, 2021.
154. ZHANG, W.; GHALI, E.; HOULACHI, G. Review of oxide coated catalytic titanium anodes performance for metal electrowinning. *Hydrometallurgy*, **169**, 456-467, 2017.

155. YU, P.; O'KEEFE, T.J. Evaluation of Lead Anode Reactions in Acid Sulfate Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A558, 2002.
156. ZHANG, W.; HASKOURI, S.; HOULACHI, G.; GHALI, E. Lead-silver anode behavior for zinc electrowinning in sulfuric acid solution. *Corrosion Reviews*, **37**, 157-178, 2019.
157. BACCAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S, BARONE, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**, Editora E. Blücher, 3a. edição, 2001.

7. APÊNDICES

7.1. Padrão de Difração de raios X para os ADEs na placa de Ti

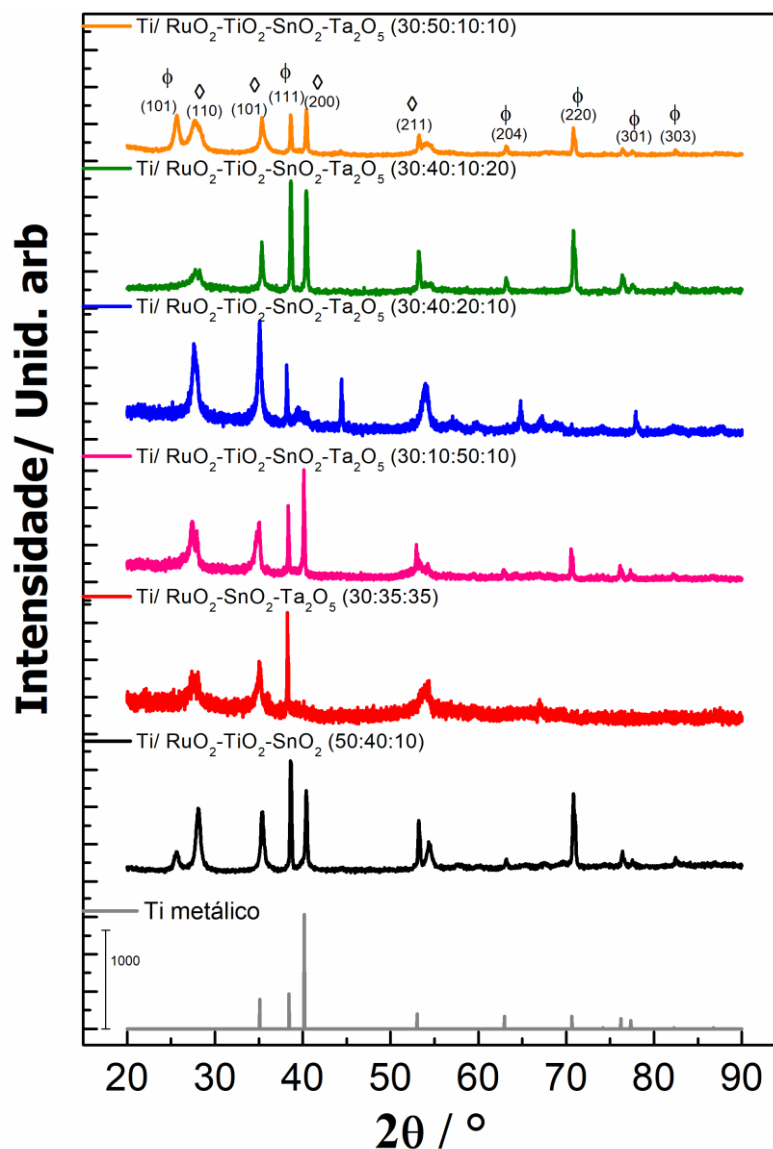


Figura A1. Padrão de Difração de raios X para os ADEs (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ (50:40:10% atômica) (—) Ti/RuO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:35:35% atômica); (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:10:50:10% atômica); (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:20:10% atômica); (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:40:10:20% atômica); e (—) Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂-Ta₂O₅ (30:50:10:10% atômica); (—) Ti- metálico; (◊) RuO₂ tetragonal (PDF-40-1290) e (⊙) TiO₂ tetragonal (PDF-21-1276).

7.2. Tamanho médio de cristalito obtido para as componentes.

Tabela A1. Tamanho aparente de cristalito obtido RuO₂, TiO₂ e SnO₂ tetragonal.

Componentes	D																
	nm																
	110	101	200	111	210	211	220	221	002	310	112	301	202	212	321	400	222
RuO ₂	11	10	33	31	25	9	8	6	-	-	7	11	17	25	27	14	8
TiO ₂	14	-	-	-	-	14	7	-	12	-	-	-	7	-	11	-	-
SnO ₂	9	8	74	-	-	7	5	-	13	5	5	17	4	-	86	-	-

7.3. Voltamogramas cíclicos dos ADEs antes e após a TVA

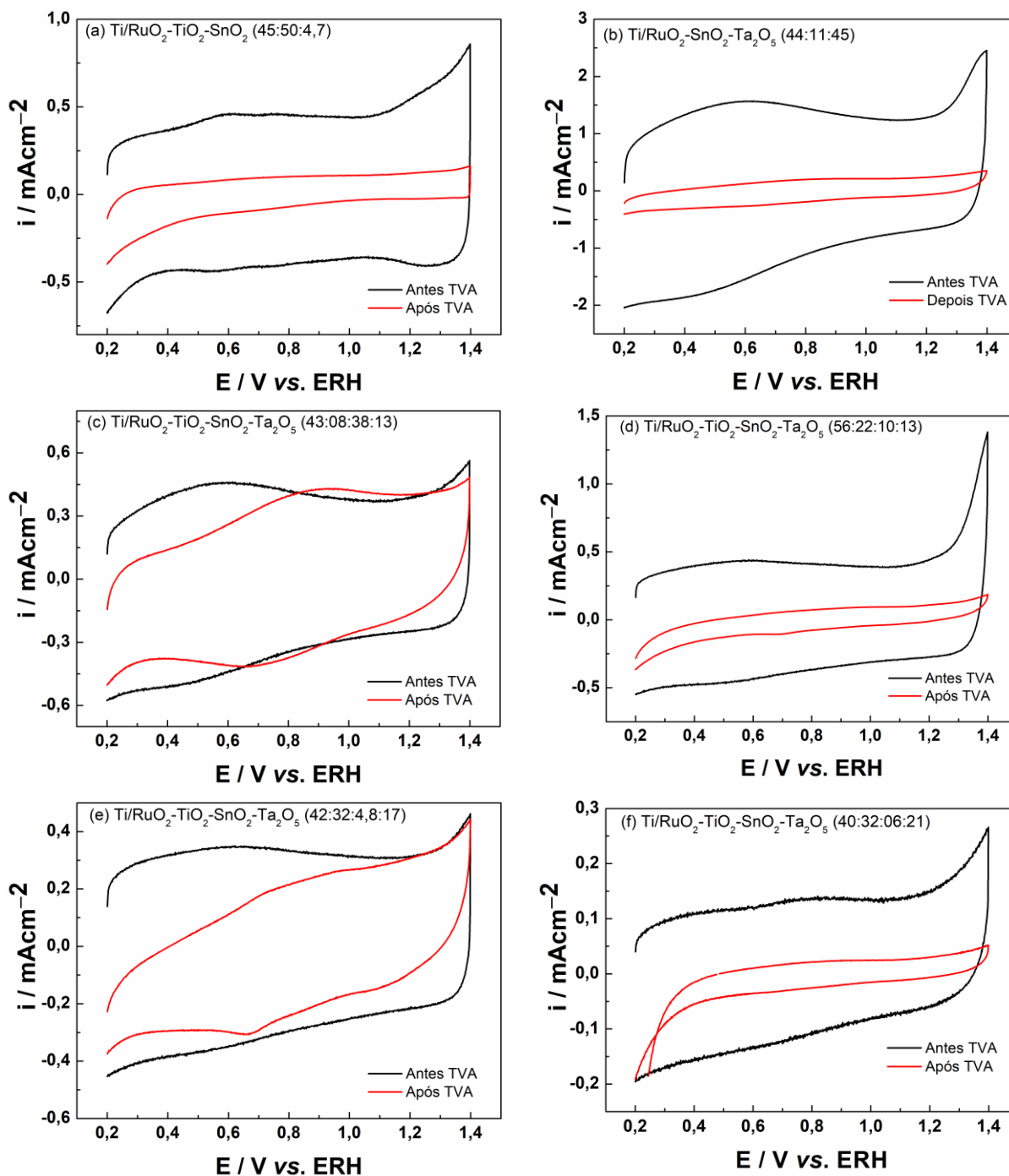


Figura A2. Voltamogramas cíclicos dos ADEs (—) Antes e (—) Após a TVA em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela A2. Valores calculados das relações entre as densidades de cargas anódica e catódica para os ADEs antes e após a TVA.

Eletrodo % atômica	q_a	q_c	q_a	q_c	q_a/q_c	q_a/q_c
	mC/ cm ²					
	Antes		Após		Antes	Após
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ (45:50:4,7)	6,76	6,54	1,37	1,60	1,03	0,85
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (44:11:45)	22,15	21,32	2,22	3,57	1,04	0,62
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (43:08:38:13)	6,60	6,31	4,87	5,67	1,05	0,86
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (56:22:10:13)	6,53	6,31	0,68	1,59	1,03	0,43
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (42:32:4,8:17)	5,20	5,14	2,38	4,00	1,01	0,60
Ti/RuO ₂ -TiO ₂ -SnO ₂ -Ta ₂ O ₅ (40:32:06:21)	2,00	1,93	0,13	0,54	1,04	0,24

7.4. Morfologia dos ADEs após a TVA

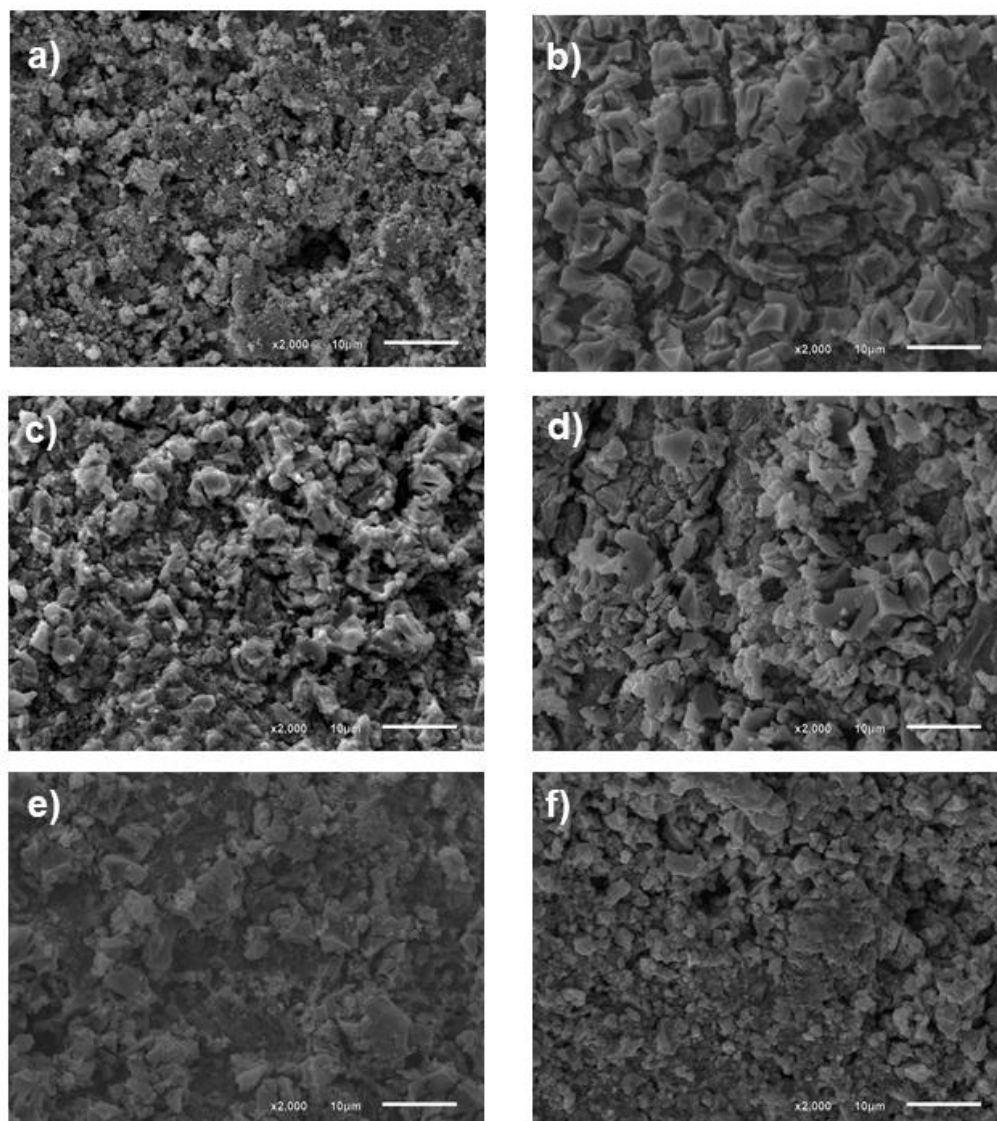


Figura A3. Micrografias dos filmes após a TVA (a) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (45:50:4,7% atômica), (b) $\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (44:11:45% atômica), (c) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (43:08:38:13% atômica), (d) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (56:22:10:13% atômica), (e) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (42:32:4,8:17% atômica), (f) $\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (40:32:06:21% atômica). Ampliação 2000x.

Tabela A3. Porcentagem atômica dos ADEs obtidas via técnica de EDX antes e após TVA.

Eletródo	
% atômica	
Antes	Depois
$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (45:50:4.7)	$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ (2:98:0)
$\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (44:11:45)	$\text{Ti/RuO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (74:25:1)
$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (43:08:38:13)	$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (3:5:92:0)
$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (56:22:10:13)	$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (26:62:02:09)
$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (42:32:4.8:17)	$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (14:75:0,32:10)
$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (40:32:06:21)	$\text{Ti/RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (24:54:01:21)

7.5. Morfologia do eletrodo de Pb e o ADE produzido em laboratório

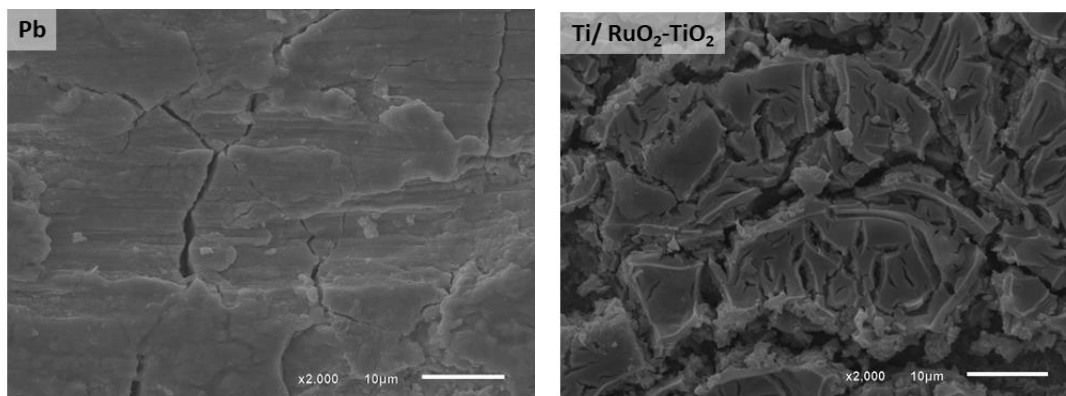


Figura A4. Micrografias do eletrodo de Pb e do ADE Ti/RuO₂-TiO₂ (30:70% atômica). Ampliação 2000x.

Tabela A4. Porcentagem atômica dos eletrodos de Pb e o ADE Ti/RuO₂-TiO₂ obtidas via técnica de EDX.

Eletrodo	
Pb ^a	Ti/TiO ₂ -RuO ₂ (30:70) ^a
Pb-Al (97,70:2,30) ^b	Ti/TiO ₂ -RuO ₂ (21:79) ^b

^a% atômica nominal; ^b% atômica experimental.

7.6. Eletroextração de zinco em meio H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹

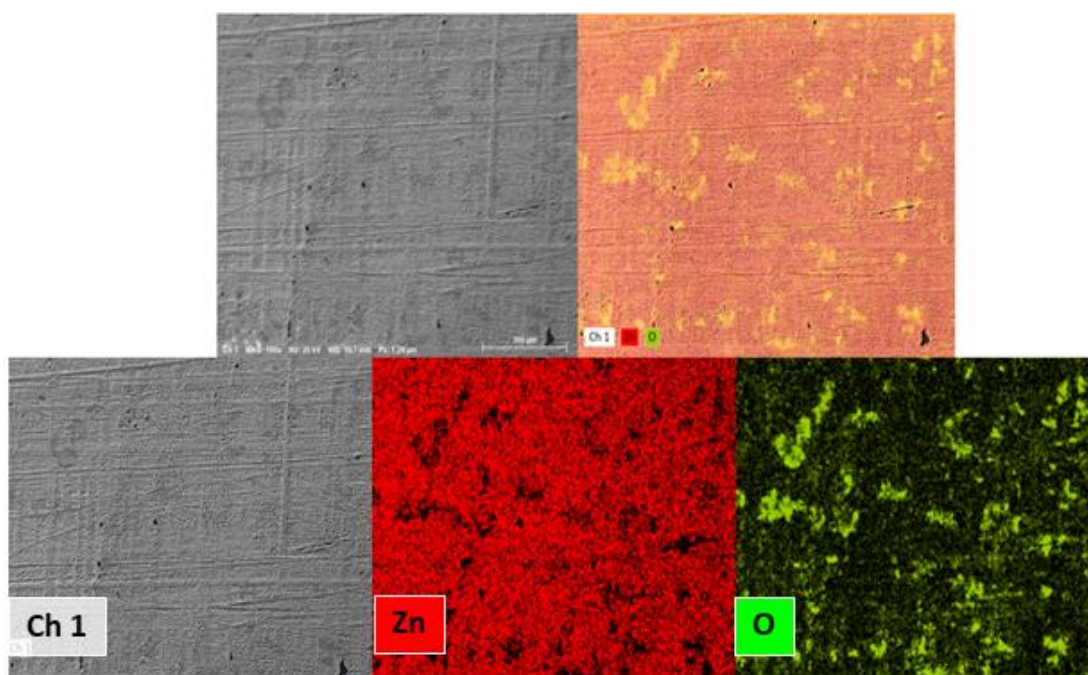


Figura A5. Mapa elemental do zinco eletrodepositado em meio H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹

7.7. Eletroextração de zinco em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de Mn e Mg.

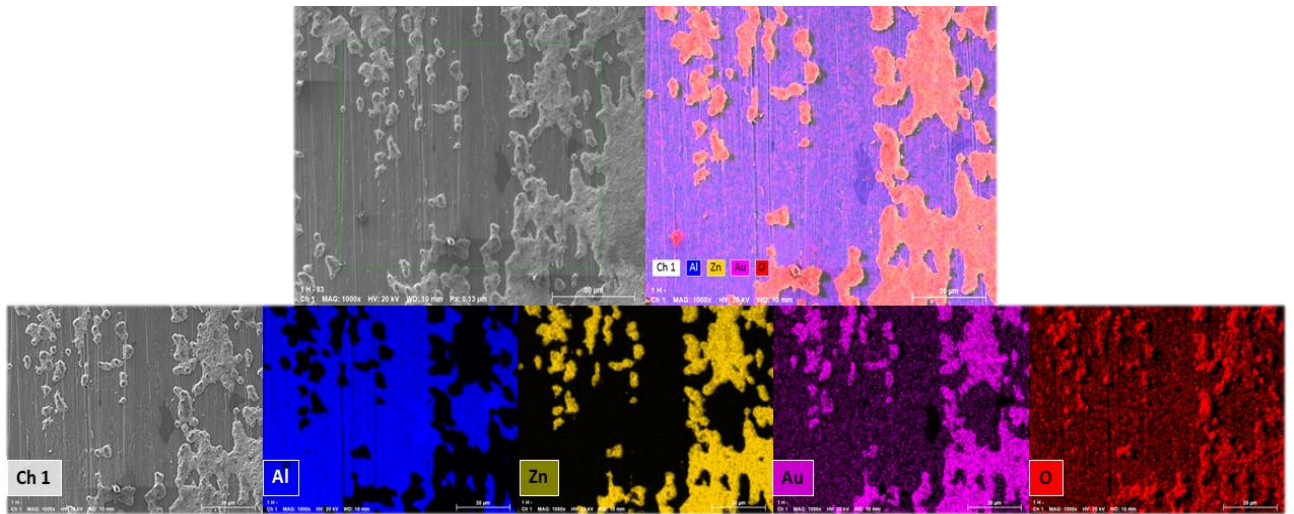


Figura A6. Mapa elemental do zinco eletrodepositado em meio H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de Mn e Mg.