



INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1507899 E**

(51) Classificação Internacional:

**C25B 11/04** (2006.01) **C25B 11/00** (2006.01)  
**C02F 1/461** (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2003.05.23</b>	(73) Titular(es): <b>DE NORA ELETTRODI S.P.A.</b> <b>VIA DEI CANZI, 1 I-20134 MILAN</b>	IT
(30) Prioridade(s): <b>2002.05.24 IT MI20021</b>		
(43) Data de publicação do pedido: <b>2005.02.23</b>	(72) Inventor(es): <b>CORRADO MOJANA</b> <b>ULDERICO NEVOSI</b> <b>RUBEN, ORNELAS JACOBO</b> <b>PAOLO ROSSI</b>	IT IT IT IT
(45) Data e BPI da concessão: <b>2006.07.12</b> <b>012/2006</b>	(74) Mandatário: <b>MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA</b> <b>RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA</b>	PT

(54) Epígrafe: **ELECTRODO PARA O DESENVOLVIMENTO DE GAS E METODO PARA A SUA PRODUÇÃO**

(57) Resumo:

## RESUMO

### **"ELÉCTRODO PARA O DESENVOLVIMENTO DE GÁS E MÉTODO PARA SUA PRODUÇÃO"**

A invenção refere-se à produção de eléctrodos multicamadas em substratos de metal de válvula, com um método que compreende a aplicação, em ciclos alternados, de uma solução que contém precursores de metais nobres, e de uma segunda solução contendo metais de transição capazes de formar camadas protectoras. Os eléctrodos resultantes são úteis em diversas aplicações, entre as quais a galvanização de cobre e outros metais e o tratamento de águas residuais ou de rede.

**DESCRIÇÃO****"ELÉCTRODO PARA O DESENVOLVIMENTO DE GÁS E MÉTODO PARA SUA PRODUÇÃO"**

A presente invenção refere-se a um eléctrodo multicamada para o desenvolvimento de gás em processos electroquímicos, e ao método para sua obtenção a partir de um substrato de metal de válvula. O eléctrodo é utilizado numa variedade de processos electroquímicos, entre os quais a electrometalurgia do cobre e o tratamento de águas residuais ou de rede.

Diversos tipos de eléctrodos são conhecidos na técnica proporcionando o uso de substratos com uma base metálica condutora inerte, recobertos com camadas electrocatalíticas constituindo o sítio de reacções electroquímicas envolvendo o desenvolvimento de gás. Um caso muito comum é, por exemplo, dado pelos ânodos na matriz de titânio ou outro metal de válvula recoberto por uma camada de metais nobres, no seu estado elementar ou como óxidos, utilizados em processos de electrólise com desenvolvimento de cloro ou de oxigénio; um outro caso comum de ânodos que formam oxigénio é dado pelas várias aplicações electrometalúrgicas (extracção por via electrolítica, electrorefinação, electrogalvanização rápida, etc.) em electrólito aquoso. Eléctrodos deste tipo são descritos, por exemplo, nas patentes US 3,428,544, US 3,711,385, e muitas outras. Em muitos casos, o ambiente de reacção é particularmente agressivo, como por exemplo devido à elevada acidez do electrólito, ou pela presença de espécies corrosivas, tais como iões de fluoreto, ou ainda pela elevada densidade de corrente em que é conduzido o processo. Nestes casos existe

o risco de ocorrer corrosão ou passivação do metal de válvula usado como substrato, através da porosidade ou eventuais defeitos do revestimento catalítico. Embora alguns metais de válvula, tais como o tântalo, apresentem características acentuadas de resistência a este tipo de fenómeno, o uso de metais de válvula mais vulneráveis, tais como o titânio, é preferido por razões de operatividade e custo. Para evitar, pelo menos em parte, a acção do ambiente de reacção, é conhecida a possibilidade de interpor uma fina camada intermédia protectora entre o substrato e o revestimento catalítico. A camada intermédia protectora é frequentemente de natureza cerâmica, e quase sempre à base de óxidos de metais de transição capazes de formar superfícies compactas por meio de espessuras muito limitadas, uma vez que a sua condutibilidade eléctrica não excepcional obriga a não exceder com a espessura para não pagar excessivas penalidades persistentes. No caso do titânio, o uso de misturas de óxidos de metais de válvula, por exemplo de óxidos de titânio e tântalo, na formulação de uma camada intermédia apropriada, é conhecido da EP 0545869.

Embora útil e por vezes necessário, a camada intermédia fina à base de óxidos de metais de transição pode não ser suficiente para transmitir a protecção desejada no caso de algumas aplicações particularmente críticas. Algumas realizações de eléctrodos foram entretanto propostas no decorrer dos anos, com ou sem camadas intermédias protectoras, dotadas de um duplo revestimento, constituídas por uma apropriada camada catalítica, ou camada de activação, e de uma camada externa de protecção, tendo uma porosidade adequada, de modo a permitir às espécies envolvidas nas reacções electroquímicas de entrar em

contacto com os sítios catalíticos da camada subjacente de activação, sem, no entanto, que neste último se dê uma renovação dos electrólitos, suficientemente eficaz para desenvolver ao máximo a acção corrosiva do substrato. Esta técnica não é limitada à utilização no campo dos ânodos: a US 4,300,992 descreve, por exemplo, o uso de um cátodo em metal de válvula para a produção de cloratos compreendendo um revestimento constituído por uma camada de activação intermédia à base de metais nobres e de uma camada protectora externa à base de óxidos de metais cataliticamente inertes; a FR 2797646 apresenta uma solução muito similar, excepto pelo facto de a camada protectora compreender também, além de óxidos de metais cataliticamente inertes (neste caso de metais de válvula), uma certa quantidade de metal nobre, embora em medida inferior com respeito àquela contida na camada intermédia de activação. Os processos electrolíticos para a produção de cloratos não são, no entanto, o único campo de aplicação no qual os fenómenos de corrosão são tão acentuados para sugerir o uso de camadas de protecção externas. A WO 01/00905 descreve, por exemplo, o uso de uma camada de protecção externa, compreendendo, por exemplo, óxidos de titânio, estanho ou tântalo, destinada a ânodos para a galvanização de cobre, cuja camada de activação compreende normalmente irídio e/ou outros materiais do grupo da platina. Uma camada de protecção externa apresenta um ulterior benefício importante, além de prolongar a vida operativa dos ânodos para galvanização de cobre e geralmente dos eléctrodos sujeitos ao desenvolvimento de gás: apenas no caso dos processos electrometalúrgicos, os banhos electrolíticos usados frequentemente prevêem a introdução de substâncias orgânicas, usadas por exemplo como clareadores/niveladores ou como transportadores. O

transportador, que regula a difusão de iões de cobre em direcção à superfície, forma uma película fina próxima à mesma superfície sem co-deposição, controlando assim o crescimento dos cristais metálicos. O clareador/nivelador, ao contrário, age a nível microscópico, inundando as áreas, adquirindo um potencial temporariamente elevado e que agiriam desse modo como sítios preferidos de deposição, forçando o metal a depositar-se em outro lugar. A contínua migração deste aditivo enquanto a distribuição local de potencial muda, favorece então a deposição uniforme de metal. Os aditivos orgânicos descritos tendem entretanto a serem destruídos quando entram em contacto com os sítios catalíticos que formam oxigénio, exigindo assim uma contínua reabilitação, conferindo um custo não insignificante. A camada externa de protecção da porosidade apropriada torna dificultoso o transporte dos aditivos aos sítios catalíticos anódicos, diminuindo de maneira drástica o seu consumo. Apesar disso, pôde ser verificado que o eléctrodo da WO 01/00905, embora aceitável em termos de potencial electroquímico apesar da presença da camada protectora externa que esconde parcialmente os sítios catalíticos, não constitui uma solução completamente adequada em termos de tempo de vida operativa: a camada protectora aplicada externamente à camada de activação, de acordo com o ensinamento da WO 01/00905, tende a ser removida depois de um certo tempo, provavelmente devido à acção erosiva exercida pelo gás que se forma na camada catalítica subjacente. Em pouco tempo (de dois a seis meses, por exemplo, nas condições operativas usuais de células de galvanização de cobre), grandes porções da camada de activação resultam descobertas e vulneráveis à acção corrosiva do electrólito, voltando além disso a agir como sítios de destruição dos aditivos orgânicos.

Um outro exemplo de aplicação no qual o uso de um eléctrodo multicamadas para o desenvolvimento de gás apresentando uma camada protectora externa e uma camada de activação intermédia entre este e o substrato revelando-se útil é dado pelos ânodos para o tratamento de águas residuais. Em tal campo, é amplamente difundido o uso de ânodos cerâmicos, por exemplo, à base de dióxido de estanho, opcionalmente dopados com outros elementos capazes de transmitir a devida condutibilidade eléctrica e de regular o potencial electroquímico dos mesmos, os quais formam oxigénio de potencial elevado na água sob tratamento (até 2 V referido ao Eléctrodo Normal de Hidrogénio). As espécies desenvolvidas pela acção anódica, tais como oxigénio atómico e ozono, alcançam neste caso uma boa destruição de resíduos orgânicos, algas, bactérias e outras formas biológicas contaminantes e/ou escamosas. Como os ânodos cerâmicos são caros, e, principalmente, apresentam características mecânicas que limitam fortemente a geometria e as dimensões, foram propostos eléctrodos alternativos, por exemplo na US 5,364,509, constituídos por um substrato de metal de válvula revestido de dióxido de estanho mais ou menos modificado, com uma camada intermédia de alta condutibilidade eléctrica e uma camada de protecção externa que serve também para regular o potencial de trabalho. A duração deste tipo de eléctrodo é entretanto extremamente penalizada pela mútua adesão escassa das diversas camadas.

De acordo com a presente invenção, é proporcionado um método para a preparação de um eléctrodo multicamada para o desenvolvimento de gás, compreendendo um substrato de metal de válvula, uma camada intermédia de activação e uma camada

externa de protecção, superando os inconvenientes da técnica prévia e apresentando tempos de vida operativa extremamente prolongados.

De acordo com um outro aspecto, é proporcionado um método para a preparação de um ânodo para o desenvolvimento de oxigénio em processos de galvanização de cobre ou outros metais superando os inconvenientes da técnica prévia, apresentando tempos de vida operativa extremamente prolongados e consumos reduzidos de aditivos orgânicos.

De acordo com um outro aspecto, é proporcionado um método para a preparação de um ânodo para o desenvolvimento de oxigénio em processos de tratamento de águas residuais ou de rede apresentando altos potenciais de desenvolvimento de oxigénio a baixa densidade de corrente por prolongados tempos de vida.

O método da invenção compreende a preparação de uma primeira solução contendo o precursor de um ou mais metais nobres e/ou óxidos relativos, a preparação de uma segunda solução contendo o precursor de pelo menos um óxido de metal de transição não nobre, a aplicação em dois ou mais ciclos alternados das duas soluções em uma ou mais camadas por ciclo, com a execução de um tratamento térmico intermédio depois de cada camada para a conversão dos precursores relativos, e por fim a execução de um tratamento térmico final.

Numa forma de realização preferida, a primeira solução contém o precursor de pelo menos um óxido de metal de transição não nobre, a uma concentração substancialmente inferior que na segunda solução.

Numa outra forma de realização preferida, a segunda solução contém também um precursor de um ou mais metais nobres e/ou óxidos relativos, a uma concentração inferior que na primeira solução.

Numa outra forma de realização preferida, ambas as soluções compreendem o precursor de pelo menos um óxido de metal de transição não nobre e o precursor de um ou mais metais nobres e/ou óxidos relativos, e a relação de concentração dos precursores é substancialmente diferente nas duas soluções.

O eléctrodo da invenção é obtido a partir de um substrato de metal de válvula; por razões de custos e operatividade, o titânio é o metal de válvula preferido, mas outros tais como tântalo, nióbio ou zircónio podem ser utilizados dependendo da necessidade. Uma camada intermédia protectora pode ser colocada em contacto directo com o substrato, como conhecido da técnica. No caso, por exemplo, em que eléctrodos de titânio são usados num ambiente ácido, a camada preferida é uma mistura de óxidos de metal de válvula, tipicamente titânio e tântalo, como descrito na EP 0545869. No substrato, provido ou não duma camada intermédia, são então formadas a camada de activação e a camada de protecção. Em vez de depositar as duas camadas completas uma depois da outra, com os problemas associados de adesão mútua evidenciados na técnica prévia, foi surpreendentemente observado que um modo muito controlável de depositar duas camadas distintas é o de formar duas soluções, uma rica em metal nobre, a outra rica em metais de transição não nobres capazes de formar óxidos protectores, e de aplicá-los em ciclos alternativos, cada

um constituído de uma ou mais camadas, executando um tratamento térmico depois de cada camada, que serve para converter os precursores das duas soluções nos componentes finais.

Foi observado, surpreendentemente, que, embora as duas soluções sejam aplicadas em modo alternado, mesmo com um número elevado de ciclos, o processo conduz para a formação de uma camada interna rica em metal nobre e relativamente pobre de metal de transição não nobre, de composição geralmente constante; e de uma camada mais externa progressivamente rica em metal não nobre, onde tal estrutura resulta dotada de alta estabilidade mecânica.

Sem querer de modo algum restringir a presente invenção a alguma teoria particular, pode-se presumir que a solução rica em metal nobre, aplicada de acordo com o método da invenção, apresente fendas ou fracturas que são preenchidas pela segunda solução, reforçando-a mecanicamente. Pode-se também presumir que fenómenos de difusão/migração seguidos do tratamento térmico final contribuam a formar o característico perfil de concentração detectável por microanálises. A camada de protecção externa resulta em qualquer modo extremamente bem ancorada à camada de activação interior, como resultado de um câmbio gradual de composição em direcção à superfície, sem bruscas descontinuidades.

De modo a melhorar a compatibilidade entre camada intermédia e camada de activação, pode ser conveniente inserir entre as duas uma segunda camada intermédia protectora, muito rica em metal nobre. Para esta finalidade, o método da invenção prevê a aplicação ao

substrato de metal de válvula, na seguinte sequência:

- do precursor da camada intermédia fina, por exemplo à base de óxidos de titânio e tântalo
- de algumas camadas da solução rica em metal nobre
- de pelo menos dois ciclos alternados das duas soluções, uma rica em metal nobre, a outra rica em metal de transição não nobre capaz de formar óxidos de protecção, cada um dos ciclos compreendendo a deposição de uma ou mais camadas da solução correspondente.

A aplicação da solução pode ser realizada de diversos modos, por exemplo por rotação ou por pulverização, opcionalmente assistida por um campo electrostático. Após cada camada, é necessário realizar um tratamento térmico a uma temperatura compreendida entre 300 e 700 °C para efectuar a conversão dos precursores nos componentes finais.

Como metais de transição não nobres capazes de formar óxidos protectores, os preferidos são as misturas de titânio, tântalo e estanho; este último é particularmente preferido no caso de eléctrodos destinados a trabalhar em banhos de galvanização contendo fluoretos, uma impureza que é presente em muitas aplicações metalúrgicas (cromagem galvânica, electrometalurgia primária de cobre e de zinco) capaz de estabelecer sérios fenómenos de corrosão e de desactivação dos eléctrodos a partir de níveis de contaminação de uma pequena parte por milhão. O estanho é também o elemento típico de protecção para ânodos destinados a trabalhar a alto potencial no tratamento de

águas residuais ou de rede; é tipicamente misturado com antimónio para aumento da condutibilidade e das propriedades catalíticas. Uma solução de precursores de metais de transição capazes de formar óxidos protectores para ânodos destinados ao tratamento da água residual contém, numa forma de realização preferida, estanho, antimónio e opcionalmente um condutor seleccionado entre cobre e/ou irídio; neste caso o estanho constitui tipicamente pelo menos 90% do metal total expresso como percentagem ponderal, enquanto que o conteúdo total de cobre e/ou irídio é compreendido entre 0,1 e 2%.

Como os metais nobres, quase todos os elementos do grupo da platina, especialmente irídio, a própria platina, e ainda ruténio, paládio e ródio são empregados; um caso típico de solução rica em metal nobre, também contendo metal de transição não nobre, pode conter tântalo e irídio, por exemplo sob forma de cloretos, preferivelmente numa relação Ta:Ir compreendida entre 20:80 e 45:55 por peso. A carga típica de metal nobre na camada de activação varia entre 4 e 30 g/m<sup>2</sup>, excepto no caso de eléctrodos para o tratamento de águas residuais ou de rede onde os potenciais elevados exigidos obrigam um teor de metal nobre muito inferior, tipicamente compreendido entre 0,5 e 3 g/m<sup>2</sup>

#### **EXEMPLO 1**

Uma lâmina de titânio grau 1 de acordo com ASTM B 265, com uma espessura de 1,5 mm, com uma superfície de 35 cm x 35 cm, foi sujeita a um tratamento de desengorduramento com acetona seguido de jacto de areia com corindo, recozimento a 570 °C e decapagem em ácido sulfúrico. A lâmina foi então recoberta com duas camadas de uma solução de cloretos de tântalo e titânio com uma razão em peso de 1:4 referido aos

metais, e sujeita a tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, dando lugar a uma película de óxido correspondente a 1 g/m<sup>2</sup> expressa como a soma de tântalo e titânio.

Foram então aplicadas 4 camadas de uma solução ácida contendo cloretos de tântalo e irídio numa razão em peso de 35:65 referido aos metais, para então aplicar aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup> de metal por camada. Depois de cada camada foi efectuado um tratamento térmico de dez minutos a 550 °C.

Foram então aplicadas, em 6 ciclos alternados de 2 camadas cada um, com tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, a mesma solução ácida de cloretos de Ta e Ir aplicada anteriormente e uma segunda solução ácida contendo 55 g/l de Ti Cl<sub>3</sub> em ácido clorídrico.

Foi efectuado um tratamento térmico final a 550 °C por duas horas. A lâmina foi cortada em metade e sujeita a análise linear com uma sonda EDAX no sentido da espessura. A análise evidenciou a formação de uma camada intermédia de aproximadamente 4 micrómetros de espessura de composição geralmente constante, com uma razão (Ta+Ti):Ir de aproximadamente 1:1 em peso, e de uma camada externa com aproximadamente 2 micrómetros de espessura com uma razão (Ta+Ti):Ir que aumenta gradualmente de 1:1 a 3:1 em peso procedendo no sentido da superfície.

## **EXEMPLO 2**

Uma lâmina de titânio grau 1 de acordo com ASTM B 265, com uma espessura de 1,5 mm, com uma superfície de 35 cm x 35 cm, foi sujeita a um tratamento de desgorduramento com

acetona seguido de um jacto de areia com corindo, recozimento a 570 °C e decapagem em ácido sulfúrico. A lâmina foi então recoberta com duas camadas de uma solução de cloretos de tântalo e titânio numa razão em peso de 1:4 referido aos metais, e sujeita a tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, dando lugar a uma película de óxido correspondente a 1 g/m<sup>2</sup> expressa como a soma de tântalo e titânio.

Foram então aplicadas 4 camadas de uma solução ácida contendo cloretos de tântalo e irídio numa razão em peso de 35:65 referido aos metais, para então aplicar aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup> de metal por cada camada. Depois de cada camada foi efectuado um tratamento térmico de dez minutos a 550 °C.

Foram então aplicadas, em 10 ciclos alternados de 2 camadas cada um, com tratamento térmico a 550 °C depois de cada camada, a mesma solução ácida de cloretos de Ta e Ir aplicada anteriormente e uma segunda solução ácida contendo 50 g/l de Ta Cl<sub>5</sub> em ácido clorídrico.

Foi então efectuado um tratamento térmico final a 550 °C por duas horas. A lâmina foi cortada em metade e sujeita a análise linear com sonda EDAX no sentido da espessura. A análise evidenciou a formação de uma camada intermédia de aproximadamente 6 micrómetros de espessura de composição geralmente constante, com uma razão em peso de Ta:Ir de aproximadamente 1:1, e de uma camada externa com espessura de aproximadamente 2 micrómetros com uma razão Ta:Ir que aumenta gradualmente de 1:1 a 2.5:1 procedendo no sentido da superfície.

**CONTRA-EXEMPLO 1**

Uma lâmina de titânio grau 1 de acordo com ASTM B 265, com 1,5 mm de espessura, com uma superfície de 35 cm x 35 cm, foi sujeita a um tratamento de desengorduramento com acetona seguido de um jacto de areia com corindo, recozimento a 570 °C e decapagem em ácido sulfúrico. A lâmina foi então recoberta com duas camadas de uma solução de cloretos de tântalo e titânio com uma razão em peso de 1:4 referido aos metais, e sujeita a tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, dando lugar a uma película de óxido correspondente a 1 g/m<sup>2</sup> expressa como a soma de tântalo e titânio.

Em seguida foram aplicadas 14 camadas de uma solução ácida contendo cloretos de tântalo e irídio com uma razão em peso de 35:65 referido aos metais, para então aplicar aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup> de metal total (irídio mais tântalo) para cada camada. Depois de cada camada foi efectuado um tratamento térmico de dez minutos a 550 °C.

Foram finalmente aplicadas 4 camadas, com tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, de uma solução ácida contendo 55 g/l de Ta Cl<sub>5</sub> em ácido clorídrico. Depois dessas aplicações, a quantidade total de metal depositado, expresso como a soma de tântalo e irídio, resultando em aproximadamente 15 g/m<sup>2</sup>.

Foi efectuado um tratamento térmico final a 550 °C por duas horas. A lâmina foi cortada em metade e sujeita a análise linear com sonda EDAX no sentido da espessura. A análise evidenciou a formação de uma camada intermédia de aproximadamente 5 micrómetros de espessura de composição variável, com uma razão em peso de Ta:Ir aumentando

gradualmente de 1:2 a 2:1 procedendo no sentido da superfície, e de uma camada externa com 2 micrómetros de espessura livre de irídio.

#### **CONTRA-EXEMPLO 2**

Uma lâmina de titânio grau 1 de acordo com ASTM B 265, com 1,5 mm de espessura, com uma superfície de 35 cm x 35 cm, foi sujeita a um tratamento de desengorduramento com acetona seguido de jacto de areia com corindo, recozimento a 570 °C e decapagem em ácido sulfúrico. A lâmina foi então recoberta com duas camadas de uma solução de cloretos de tântalo e titânio com uma razão em peso de 1:4 referido aos metais, e sujeita a tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, dando lugar a uma película de óxido correspondente a 1 g/m<sup>2</sup> expressa como a soma de tântalo e titânio.

Foram aplicadas 24 camadas de uma solução ácida contendo cloretos de tântalo e irídio com uma razão em peso de 1:1 referido aos metais, para então aplicar aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup> de metal total para cada camada. Depois de cada camada foi efectuado um tratamento térmico de dez minutos a 550 °C. Foi efectuado um tratamento térmico final a 550 °C por duas horas. A lâmina foi cortada em metade e sujeita a análise linear com sonda EDAX no sentido da espessura. A análise evidenciou a formação de uma camada intermédia com aproximadamente 6 micrómetros de espessura de composição geralmente constante, com uma razão em peso de Ta:Ir de aproximadamente 1:1, e de uma camada externa com aproximadamente 2 micrómetros de espessura com uma razão Ta:Ir que aumenta gradualmente de 1:1 a 2,5:1 procedendo no sentido da superfície.

**EXEMPLO 3**

As quatro amostras dos exemplos e contra-exemplos anteriores foram sujeitas a um teste acelerado de duração que consiste em operá-las como ânodos para o desenvolvimento de oxigénio de alta densidade de corrente numa electrólise agressiva, medindo o tempo de desactivação expresso como número de horas de funcionamento necessárias para fazer com que suba a sobretensão do eléctrodo num valor predeterminado. O valor de duração obtido neste tipo de teste, onde as condições de processo são extremamente exasperadas com respeito àquelas da prática industrial, permite de extrapolar com uma certa confiança a duração nos processos reais em que esses são destinados, como conhecido pelos técnicos do sector.

O teste de duração utilizado consiste no uso da amostra como ânodo para o desenvolvimento de oxigénio numa célula de teste que realiza a electrólise de uma solução aquosa de ácido sulfúrico com uma concentração de 150 g/l a 60 °C, e uma densidade de corrente anódica de 30 kA/m<sup>2</sup>. Como contra-eléctrodo utiliza-se um cátodo de zircónio para desenvolvimento de hidrogénio de grande superfície, cujo potencial é substancialmente constante no decorrer do teste. A tensão inicial de célula nestas condições é de aproximadamente 4,5 V; o ânodo é considerado como desactivado quando tal tensão de célula alcança o valor convencional de 8 V.

As amostras dos exemplos 1 e 2 demonstraram uma duração de 2.250 e 2.400 horas, a do contra-exemplo 1 uma duração de 1.815 horas; no caso do contra-exemplo 2, foi detectada uma tensão de célula inicial mais elevada (4,7 V), com uma duração de 990 horas.

Sem querer restringir a invenção a nenhuma teoria particular, pode-se presumir que a última amostra, embora uma análise EDAX seja quase indistinguível da amostra 2, tenha de facto uma condutibilidade electrónica insuficiente, sendo constituída por uma mistura de óxido de tântalo pouco condutor contendo uma dispersão de óxido de irídio condutor; com uma composição 1:1 em peso, a quantidade de irídio é insuficiente para garantir uma condução eléctrica adequada à camada: as partículas de óxido de irídio são dispersas de modo quase homogéneo e são portanto separadas e não capazes de formar filas contínuas. Ao contrário, os eléctrodos dos exemplos 1 e 2 são constituídos de camadas fracturadas mas electricamente contínuas de óxido de irídio, cuja porosidade é preenchida com óxido de tântalo que apresenta a sua função protectora sem alterar as pontes de condução local; embora a EDAX não tenha uma resolução suficiente para distinguir as duas fases, elas são menos interpenetradas e o funcionamento do eléctrodo não é em algum modo comprometido, permitindo uma tensão de célula análoga àquela do eléctrodo do contra-exemplo 1 e não muito mais alta do que obtenível com um eléctrodo desprovido de uma camada de protecção externa.

#### **EXEMPLO 4**

As amostras dos exemplos 1 e 2 e do contra-exemplo 1 foram sujeitas a um teste em condições de funcionamento industriais, num processo de galvanização de cobre. Foi utilizado um electrólito aquoso contendo 140 g/l de  $\text{CuSO}_4$  e 200 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , com 100 ppm de cloretos totais e com a adição de 50 cc/l de um nivelador comercializado como SBH pela Shipley Company, L.L.C., Marlborough, MA/ USA. O cátodo de cobre era em forma de lâmina fina, e o processo

de galvanização foi conduzido a uma densidade de corrente de 3 kA/m<sup>2</sup>. A neutralização da acidez devida ao desenvolvimento anódico de oxigénio e a reabilitação do cobre depositado foram efectuadas mediante a adição de óxido cuproso. Nos primeiros três meses de trabalho, os eléctrodos dos exemplos 1 e 2 requereram uma reintegração de 650 cc de nivelador por 100 litros de solução, contra 800 cc por 100 litros de solução do eléctrodo do contra-exemplo 1. Depois de três meses, a reintegração do nivelador requerido pelo eléctrodo do contra-exemplo 1 aumentou em 100%, enquanto que a necessária com os eléctrodos dos exemplos 1 e 2 se manteve substancialmente constante.

#### **EXEMPLO 5**

Duas lâminas de titânio grau 1 de acordo com ASTM B 265, de espessura 1,5 mm, com uma superfície de 35 cm x 35 cm, foram submetidas a um tratamento de desengorduramento com acetona seguido de jacto de areia com corindo, recozimento a 570 °C e decapagem em ácido sulfúrico. Ambas as lâminas em seguida foram recobertas com duas camadas de uma solução de cloretos de tântalo e titânio com uma razão em peso de 1:4 referida aos metais, e submetidas a um tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, dando lugar a uma película de óxido correspondente a 1 g/m<sup>2</sup> expresso como a soma de tântalo mais titânio.

Na primeira lâmina foram aplicadas 20 camadas de uma solução ácida contendo cloretos de tântalo e irídio com uma razão em peso de 35:65 referida aos metais, para então depositar aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup> de metal complexo (irídio mais tântalo) por camada. Depois de cada camada foi efectuado um tratamento térmico de dez minutos a 530 °C, e

então um tratamento térmico final a 550 °C por duas horas.

Na segunda lâmina foram aplicadas, em 10 ciclos alternados de 2 camadas cada um, com tratamento térmico a 530 °C depois de cada camada, a mesma solução ácida de cloretos de Ta e Ir aplicada na primeira lâmina e uma segunda solução ácida contendo 20 g/l de oxalato de estanho em solução nítrica, para um depósito final de 14 g/m<sup>2</sup> de metal complexo. Foi então efectuado um tratamento térmico final a 550 °C por duas horas. A segunda lâmina foi cortada em metade e submetida a análise linear com sonda EDAX no sentido da sua espessura. A análise evidencia a formação de uma camada intermédia com espessura de aproximadamente 6 micrómetros de composição geralmente constante, com uma relação (Ta+Sn):Ir de aproximadamente 1:1, e de uma camada externa com espessura de aproximadamente 2 micrómetros com uma relação (Ta+Sn):Ir que cresce gradualmente de 1:1 a 4:1 procedendo em direcção da superfície.

Os dois eléctrodos assim obtidos foram submetidos ao mesmo teste de duração do exemplo 3, com a diferença que ao electrólito sulfúrico foram adicionados 5 ppm de fluoretos.

O eléctrodo obtido da primeira lâmina, activada com tântalo e irídio, mostrou uma duração de 275 horas; o eléctrodo obtido da segunda lâmina, contendo estanho, evidenciou uma duração de 1.320 horas.

### **CONTRA-EXEMPLO 3**

Uma lâmina de titânio grau 1 de acordo com ASTM B 265, com uma espessura de 1,5 mm, com uma superfície de 35 cm x 35 cm, foi submetida a um tratamento de desengorduramento com acetona seguido de jacto de areia com corindo, recozimento

a 570 °C e decapagem em ácido sulfúrico. A lâmina foi então recoberta com duas camadas de uma solução de cloretos de tântalo e titânio em com uma razão em peso de 1:4 referida aos metais, e submetida a tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, dando lugar a uma película de óxido correspondente a 1 g/m<sup>2</sup> expresso como a soma de tântalo mais titânio.

Na lâmina foram aplicadas então 10 camadas de uma solução ácida contendo cloretos de tântalo e irídio com razão em peso de 35:65 referida aos metais, para então depositar aproximadamente 1 g/m<sup>2</sup> de metal complexo por camada. Depois de cada camada foi efectuado um tratamento térmico de dez minutos a 530 °C.

Sucessivamente foram aplicadas 4 camadas, com tratamento térmico a 530 °C depois de cada camada, da mesma solução nítrica de oxalato de estanho do exemplo precedente, correspondendo a um depósito final de 14 g/m<sup>2</sup> de metal complexo.

Foi então efectuado um tratamento térmico final a 550 °C por duas horas. A lâmina foi cortada em metade e submetida a uma análise linear com sonda EDAX no sentido da sua espessura. A análise evidencia a formação de uma camada intermédia com espessura de aproximadamente 6 micrómetros de composição variável, com uma relação Ta:Ir que cresce gradualmente de 1:2 a 2:1 procedendo em direcção da superfície, e de uma camada externa com espessura 2 micrómetros fundamentalmente constituída por dióxido de estanho.

O eléctrodo foi submetido ao mesmo teste do exemplo 5,

segundo o qual foi revelada uma duração de 400 horas.

#### **EXEMPLO 6**

Duas lâminas de titânio grau 1 de acordo com ASTM B 265, com uma espessura de 1,5 mm, com uma superfície de 35 cm x 35 cm, foram submetidas a um tratamento de desengorduramento com acetona seguido de jacto de areia com corindo, recozimento a 570 °C e decapagem em ácido sulfúrico. Ambas lâminas foram então recobertas com duas camadas de uma solução de cloretos de tântalo e titânio com uma razão em peso de 1:4 referida aos metais, e submetidas a um tratamento térmico de dez minutos a 550 °C depois de cada camada, dando lugar a uma película de óxido correspondente a 1 g/m<sup>2</sup> expresso como a soma de tântalo mais titânio.

Na primeira lâmina foram então aplicadas, em 10 ciclos alternados de 2 camadas cada um, com tratamento térmico a 530 °C depois de cada camada, uma solução ácida muito diluída contendo cloretos de tântalo e irídio com uma razão em peso de 35:65 referida aos metais, para então depositar aproximadamente 0,1 g/m<sup>2</sup> de metal por camada, e uma segunda solução ácida contendo 22 g/l totais de oxalato de estanho, cloreto de antimónio e cloreto de irídio (IV) em solução nítrica, com uma razão em peso de 93,5%, Sb 4,5%, Ir 2%.

A segunda lâmina foi recoberta da mesma maneira, com a excepção de que a segunda solução ácida continha oxalato de estanho, cloreto de antimónio e nitrato cúprico hexahidratado em solução nítrica, com uma razão em peso de Sn 93,5%, Sb 4,5%, Cu 2%.

Foi então efectuado um tratamento térmico final a 550 °C

por duas horas. As lâminas foram cortadas em metade e submetidas a análise linear com sonda EDAX no sentido da sua espessura. A análise evidencia, no primeiro caso, a formação de uma camada intermédia com espessura de aproximadamente 5 micrómetros de composição geralmente constante, com um conteúdo de irídio de aproximadamente 2% de razão em peso, e de uma camada externa com espessura de aproximadamente 3 micrómetros com irídio progressivamente decrescente até a 0,5% em correspondência da superfície; no último caso uma situação equivalente, mas com um conteúdo de irídio na camada externa diminuído a nível de traços em correspondência da superfície.

As duas lâminas foram caracterizadas como eléctrodos para a potabilização de água de rede à temperatura ambiente, de encontro a um cátodo de zircónio. O potencial anódico, medido em ácido sulfúrico 0,1 N à temperatura ambiente a uma densidade de corrente de 100 A /m<sup>2</sup>, resultou ser 1,85 V para o eléctrodo obtido pela primeira lâmina, 2,10 V para o eléctrodo obtido pela segunda.

Embora tenham sido descritas aquelas formas de realização que se julga as melhores da presente invenção, será evidente aos peritos da técnica que outras variações ou modificações podem ser introduzidas sem fugir ao âmbito da mesma.

Lisboa, 10 de Outubro de 2006

## **REIVINDICAÇÕES**

1. Um método para a produção de um eléctrodo para o desenvolvimento de gás em processos electroquímicos num substrato de metal de válvula compreendendo:

- a preparação de uma primeira solução e de uma segunda solução, ambas contendo o precursor de pelo menos um óxido de metal de transição não nobre e o precursor de pelo menos um metal nobre ou seu óxido

- a aplicação da referida primeira solução em uma ou mais camadas, com a execução de um tratamento térmico intermédio entre uma camada e a sucessiva

- a sucessiva aplicação das referidas primeira e segunda soluções em pelo menos dois ciclos alternados por cada solução, cada um dos referidos ciclos consistindo de uma ou mais camadas, com a execução de um tratamento térmico intermédio entre uma camada e a sucessiva

em que as referidas primeira e segunda soluções contém o referido precursor do referido pelo menos um óxido de metal de transição não nobre e referido precursor do referido pelo menos um metal nobre ou seu óxido em proporção diferente, a referida proporção sendo inferior para a solução directamente aplicada ao substrato de metal de válvula no primeiro dos referidos ciclos de aplicação.

2. Um método para a obtenção de um eléctrodo num substrato de metal de válvula para o desenvolvimento de gás em processos electroquímicos, apresentando uma camada intermédia de activação e uma camada externa de protecção,

ambas contendo pelo menos um óxido de metal de transição não nobre e pelo menos um metal nobre ou seu óxido, a relação entre metal de transição não nobre e metal nobre sendo definido e distinto nas duas camadas de activação e de protecção, compreendendo:

- a preparação de uma primeira solução contendo o precursor do referido pelo menos um metal nobre ou seu óxido
- a preparação de uma segunda solução contendo o precursor do referido pelo menos um óxido de metal de transição não nobre
- a aplicação das referidas primeira e segunda soluções em pelo menos dois ciclos alternados para cada solução, cada um dos referidos ciclos consistindo de uma ou mais camadas, ao referido substrato de metal de válvula, com execução de um tratamento térmico intermédio entre uma camada e a sucessiva
- a execução de um tratamento térmico final a uma temperatura compreendida entre 300 e 700 °C,

em que a referida proporção definida e distinta entre metal de transição não nobre e metal nobre é maior na camada externa de protecção do que na camada intermédia de activação.

3.0 método de acordo com as reivindicações precedentes, em que o referido metal de transição não nobre é escolhido do grupo formado por titânio, tântalo e estanho, e em que o pelo menos um metal nobre compreende irídio.

4.0 método de acordo com as reivindicações precedentes, em que pelo menos uma camada intermédia protectora fina, compreendendo uma mistura de óxidos de metais de transição não nobres, é aplicada ao referido substrato de metal de válvula antes da aplicação da referida camada intermédia de activação e da referida camada externa de protecção.

5.0 método de acordo com a reivindicação 4, em que a referida pelo menos uma camada intermédia protectora compreende uma mistura de óxidos de titânio e tântalo.

6.0 método de acordo com a reivindicação 5, em que sucessivamente à referida pelo menos uma camada intermédia protectora, compreendendo uma mistura de óxidos de titânio e tântalo, é também aplicada uma segunda camada intermédia protectora compreendendo pelo menos um metal nobre.

7.0 método de acordo com a reivindicação 6, em que a referida segunda camada intermédia protectora é aplicada a partir da referida primeira solução, a qual compreende o precursor do referido pelo menos um metal nobre ou seu óxido.

8. Um ânodo obténivel de acordo com o método das reivindicações 5 a 7, em que a referida primeira solução contém tântalo e irídio numa razão de peso compreendida entre 20:80 e 45:55, e em que a referida segunda solução contém um ou mais metais escolhidos entre titânio, tântalo, estanho e antimónio.

9.0 ânodo de acordo com a reivindicação 8, em que a referida primeira solução e a referida segunda solução são soluções ácidas e a referida segunda solução contém um ou

mais componentes, escolhidos do grupo dos cloretos e oxalatos do referido tântalo, titânio, estanho e antimónio.

10. O ânodo de acordo com as reivindicações 6 ou 7, em que a referida aplicação das referidas primeira e segunda solução em ciclos alternados é efectuada num número total de ciclos compreendido entre 6 e 10.

11. Um ânodo obténivel de acordo com o método das reivindicações 6 a 7, em que a referida primeira solução contém tântalo e irídio com uma razão em peso compreendida entre 20:80 e 45:55, e a referida segunda solução contém estanho com uma razão em peso superior a 90%, antimónio e opcionalmente cobre ou irídio com uma razão em peso compreendida entre 0,1 e 2%.

12. O ânodo de acordo com a reivindicação 11, em que a referida primeira solução é uma solução ácida dos referidos tântalo e irídio, e a segunda solução é uma solução nítrica de oxalato de estanho e cloreto de antimónio, contendo opcionalmente cloreto de irídio ou nitrato de cobre.

13. O ânodo de acordo com a reivindicação 11 ou 12, em que a referida aplicação da referida primeira e segunda solução em ciclos alternados é efectuada num número total de ciclos compreendido entre 4 e 10.

14. Uma célula de galvanização de metal compreendendo um ânodo de acordo com as reivindicações 8 a 10.

15. A célula de acordo com a reivindicação 14, em que o referido metal a ser galvanizado é escolhido entre cobre, cromo e zinco.

16. A célula de acordo com a reivindicação 14 ou 15, em que o banho de galvanização compreende aditivos orgânicos e/ou fluoretos.

17. Uma célula para o tratamento de águas residuais compreendendo um ânodo de acordo com as reivindicações 14 a 13.

Lisboa, 10 de Outubro de 2006