
Lista de Figuras

Figura 1.1.	Representação esquemática das reações químicas envolvidas na preparação dos precursores orgânicos.....	12
Figura 1.2.	Esquema representativo da eletrooxidação da molécula de Etanol [132].....	21
Figura 1.3.	Esquema representativo da oxidação da Acetaldeído em eletrodos baseados em Platina retirado da referência [139]. Seta pontilhada indica caminho possível, mas sem provas experimentais.....	22
Figura 1.4.	(A) Representações esquemáticas bidimensionais de átomos de impurezas substitucionais e intersticiais. (B) Deformação local do retículo em torno de impurezas menores ou maiores que o raio do átomo da rede. Símbolos: ● átomo da rede; ● átomo de impureza substitucional e ● átomo de impureza intersticial.....	26
Figura 3.1.	Célula de vidro (borossilicato) utilizada nos estudos de caracterização eletroquímica. (1) eletrodo de trabalho; (2) eletrodo de platina platinizado; (3) eletrodo de referência e (4) desaerador.....	34
Figura 3.2.	Configuração final do eletrodo de trabalho.....	36
Figura 4.1.	Padrões de difração de raios X obtidos para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ na forma de pó, preparado via MPP. (●) Ta_2O_5 (ortorrômbico) [JCPDS – 25-0922] e (●) RuO_2 (rutílica) [JCPDS – 40-1290].....	45
Figura 4.2.	Perfil representativo de deconvolução dos picos de difração de raios X obtidos para a amostra na forma de pó para a composição Ru:Ta 50:50 % atômico. (●) RuO_2 (rutílica) [JCPDS – 40-1290] e (●) Ta_2O_5 (ortorrômbico) [JCPDS – 25-0922].....	46
Figura 4.3.	Padrões de difração de raios X obtidos para o sistema $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ na forma de filme fino, preparado via MPP. Ti [JCPDS – 01-1197] e (●) RuO_2 (rutílica) [JCPDS – 40-1290],.....	46

Figura 4.4.	Parâmetros de célula unitária para as amostras em pó (-▲- e -▲-) e filme fino (-□- e -□-) em função da quantidade de Rutênio para o sistema tetragonal. (●) Valores retirados da ref. [149].....	48
Figura 4.5.	Parâmetros de célula unitária em função da quantidade de Rutênio para o sistema tetragonal. (símbolos fechados) amostras na forma de pó e (símbolos abertos) amostras na forma de filme fino. (a = b) símbolos em preto; (c) símbolos em vermelhos; (-▲- e -☆-) preparado via MT [3];(-■- e -O-) preparado via MPP e (*) valores retirados da ref. [144].....	49
Figura 4.6.	Micrografia do filme com composição nominal Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ – Ru:Ta = 10:90 % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado - ampliação 2000 vezes e (B) após o TAV - ampliação 1000 vezes, preparado via MPP.....	56
Figura 4.7.	Micrografia do filme com composição nominal Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ – Ru:Ta = 30:70 % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado e (B) após o TAV, ampliação 2000 vezes, preparado via MPP.....	56
Figura 4.8.	Micrografia do filme com composição nominal Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ – Ru:Ta = 50:50 % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado e (B) após o TAV, ampliação 2000 vezes, preparado via MPP.....	57
Figura 4.9.	Micrografia do filme com composição nominal Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ – Ru:Ta = 80:20 % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado e (B) após o TAV, ampliação 2000 vezes, preparado via MPP.....	57
Figura 4.10.	(A) Micrografia do eletrodo com composição nominal Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ – Ru:Ta = 80:20 % atômico. (B) Mapeamento por EDX para os elementos: (1) Oxigênio; (2) Tântalo e (3) Rutênio. Ampliação de 500 vezes, preparado via MPP.....	61
Figura 4.11.	Espectro de EDX antes (A, C e E) e após o teste acelerado de vida (B, D e F) dos eletrodos de composição nominal: Ti/RuO ₂ -Ta ₂ O ₅ – Ru:Ta = 10:90 % atômico (A e B); 50:50 % atômico (C e D) e 80:20 % atômico (E e F), preparado via MPP.....	62

- Figura 4.12.** Voltamogramas cíclicos representativos do sistema $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{calc}} = 450^\circ\text{C}$, $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 64
- Figura 4.13.** Carga voltamétrica (q_a^*) dos eletrodos $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (por integração da curva voltamétrica, Figura 4.12) em função da composição do óxido (-■-) Método de preparação MPP em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$. (-○-) e método tradicional (MT) dados retirado da ref. [3]..... 65
- Figura 4.14.** Razão da q_a^*/q_c^* em função da composição nominal RuO_2 . (-■-) Método de preparação MPP em solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 , $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$. (-○-) e método tradicional (MT) dados retirado da ref. [3]..... 65
- Figura 4.15.** Comportamento da curva potencial-tempo em função da composição dos eletrodos sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2} em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ a $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$). (—) MPP e (—) MT [3]..... 67
- Figura 4.16.** Quantidade de Ru na camada ativa em função da composição nominal do eletrodo antes (\emptyset) e após o TAV (■) MPP e (■) MT[3], sob condições galvanostáticas (750 mA cm^{-2} em $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ à $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$)..... 68
- Figura 4.17.** Curva de Tafel para RDO do eletrodo de composição nominal $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Ru:Ta} = 80:20 \text{ \% atômico}$). Solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 ; $v = 56 \text{ }\mu\text{V s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$. Curvas: (—) antes da correção para a queda ôhmica e (—) após a correção..... 71
- Figura 4.18.** Curvas de Tafel corrigidas para RDO em função da composição. Solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 ; $v = 56 \text{ }\mu\text{V s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 72

- Figura 4.19.** Dependência da densidade de corrente (i , -■-) e densidade de corrente normalizada (i/q_a^* , -●- e -☆-) em função do conteúdo nominal de Rutênio no filme. Solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 ; $v = 56 \text{ } \mu\text{V s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$. Dados medidos na curva de Tafel corrigida no potencial de $1,55 \text{ V vs. ERH}$, sendo a média de 4 pontos obtidos de duas séries de eletrodos. (-☆-) retirado da ref. [3]..... 75
- Figura 4.20.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Ru:Ta = 80:20 % atômico). (--- e —) Eletrodo preparado via MPP e (--- e —) eletrodo preparado via MT. Traço sólido na presença de Etanol e traço pontilhado na ausência de substrato orgânico. Eletrólito de suporte, ES = solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 ; [Etanol] = $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$. 77
- Figura 4.21.** Densidade de corrente de oxidação do Etanol (i_{Etanol}) para o sistema $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$. (--- e —) $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Ru:Ta = 80:20 % atômico); (--- e —) $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Ru:Ta = 50:50 % atômico) e (--- e —) $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Ru:Ta = 30:70 % atômico). Traço sólido eletrodos preparados via MPP e traço pontilhado eletrodos preparados via MT. Solução $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4 ; [Etanol] = $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ 78
- Figura 4.22.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Ru:Ta = 80:20 % atômico). (A) Eletrodo preparado via MT e (B) eletrodo preparado via MPP. (—) Eletrólito de suporte ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de H_2SO_4), ES; (—) ES + $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de Acetaldeído, 1º. ciclo e (—) ES + $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ de Acetaldeído, 2º. ciclo.; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$; $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ 80

- Figura 4.23.** Densidade de corrente de oxidação do Acetaldeído ($i_{\text{Acetaldeído}}$) para o eletrodo de composição nominal Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico). Traço sólido (—) eletrodo preparado via MPP e traço pontilhado (----) eletrodo preparado via MT. Solução 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄; [Acetaldeído] = 0,5 mol dm⁻³; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 81
- Figura 4.24.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico). (A) Eletrodo preparado via MT e (B) eletrodo preparado via MPP. (—) Eletrólito de suporte, ES (0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄); (—) ES + 0,5 mol dm⁻³ de Ácido Acético, 1^o. ciclo e (—) ES + 0,5 mol dm⁻³ de Ácido Acético, 2^o. ciclo.; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 83
- Figura 4.25.** Curvas de Tafel corrigidas para a RDO na presença de 5 mmol dm⁻³ de Etanol. Eletrólito de suporte 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄; $v = 56 \text{ }\mu\text{V s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 85
- Figura 4.26.** Dependência da densidade de corrente (i , -□-) e densidade de corrente normalizada (i / q_a^* , -●-) em função do conteúdo nominal de Rutênio no filme na presença de Etanol. Solução 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄; $v = 56 \text{ }\mu\text{V s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$. Dados medidos na curva de Tafel corrigida no potencial de 1,55 V vs. ERH, sendo a média de 4 pontos obtidos de duas séries de eletrodos..... 85
- Figura 4.27.** Curvas de Tafel corrigidas para a RDO na presença de 5 mmol dm⁻³ de Ácido Acético em função da composição nominal do eletrodo. Eletrólito de suporte 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄; $v = 56 \text{ }\mu\text{V s}^{-1}$; $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ 87
- Figura 4.28.** Cromatogramas obtidos para oxidação do Etanol em densidade de corrente constante de 50 mA cm⁻² em meio ácido. Tempo de eletrólise: (—) 0h e (—) 5h. Condições: [Etanol] = 5 mmol dm⁻³; coluna Aminex, T = 30 °C, fase móvel = H₂SO₄ 3,33 mmol dm⁻³, fluxo de 0,6 mL min⁻¹, detector: RID..... 90

- Figura 4.29.** Cromatogramas obtidos para eletrólise do Etanol aplicando-se programa de pulso. (—) tempo de eletrólise 0 h; (---) 3 h e (---) 5 h. Condições: [Etanol] = 5 mmol dm⁻³; coluna Aminex, T = 30 °C, fase móvel = H₂SO₄ 3,33 mmol dm⁻³, fluxo de 0,6 mL min⁻¹, detector: RID..... 92
- Figura 4.30.** Variação da concentração de Etanol (símbolo fechado) e Ácido Acético (símbolo aberto) em função do tempo de eletrólise e composição de eletrodo: (-■-) 90 % Ru; (-●-) 80 % ; 70 % Ru (-▲-), preparado via MPP e (-▼-) 80 % Ru, preparado via MT. Pulso: $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ 20 s e E = -0,15 V 2s..... 93
- Figura 4.31.** Decaimento logarítmico da concentração normalizada de Etanol em função do tempo de eletrólise para o sistema RuO₂/Ta₂O₅. (-■-) 90 % Ru; (-●-) 80 %; 70 % Ru (-▲-), preparado via MPP e (-▼-) 80 % Ru, preparado via MT. Pulso: $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ 20 s e E = -0,15 V 2 s..... 94
- Figura 4.32.** Cromatogramas obtidos para eletrólise de Etanol (50 mmol dm⁻³). Tempo de eletrólise: (—) 0 h; (—) 3 h e (—) 5 h. Condições de detecção: coluna Aminex, T = 30 °C, fase móvel = H₂SO₄ 3,33 mmol dm⁻³, fluxo de 0,6 mL min⁻¹, detector: RID.. 96
- Figura 4.33.** A variação da concentração do Etanol (-▽-); Ácido Acético (-■-) e Acetaldeído (-○-) em função do tempo de eletrólise para o eletrodo com composição nominal de Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP. Condições: [Etanol] = 50 mmol dm⁻³; Pulso: $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ por 20s e E = -0,15 V vs. ERH por 2s; coluna Aminex, T = 30 °C, fase móvel = H₂SO₄ 3,33 mmol dm⁻³, fluxo de 0,6 mL min⁻¹, detector: RID..... 97
- Figura 4.34.** Percentual de orgânico formado após 5 horas de eletrólise de pulso em função da concentração do Etanol. (A) Eletrodo preparado via MPP e (B) eletrodo preparado via MT. (-■-) Ácido Acético, (-○-) Acetaldeído e (-▲-) CO₂..... 99

- Figura 4.35.** Eficiência catalítica do eletrodo Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP (coluna vermelha) e MT (coluna verde) em função da concentração de Etanol (mmol dm⁻³): (A) 5; (B) 15; (C) 25; (D) 50; (E) 250 e (F) 500..... 101
- Figura 4.36.** Percentual de oxidação do Acetaldeído em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações do Acetaldeído. Eletrodo: Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP; pulso: $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ por 20s e E = -0,15 V vs. ERH por 2s; coluna Aminex, T = 30 °C, fase móvel = H₂SO₄ 3,33 mmol dm⁻³, fluxo de 0,6 mL min⁻¹, detector: RID..... 102
- Figura 4.37.** Percentual de Ácido Acético (-■- e -□-) e CO₂ (-▲- -Δ-) em função da concentração do Acetaldeído. Eletrodo RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP (Símbolo fechado), eletrodo preparado via MT (Símbolo aberto), t = 5 horas de eletrólise..... 103
- Figura 4.38.** Eficiência catalítica do eletrodo Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP (coluna vermelha) e MT (coluna verde) em função da concentração de Acetaldeído (mmol dm⁻³): (A) 5; (B) 15; (C) 25; (D) 50; (E) 500..... 105
- Figura 6.1.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 80:20 % atômico). (—) na ausência de Etanol; (---) na presença de 5 mmol dm⁻³ de Etanol e (—) após 5 horas de eletrólise. Condições experimentais: 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄; [Etanol] = 5 mmol dm⁻³; v = 100 mV s⁻¹; T = 25 °C; T_{cal} = 450 °C; A = 2 cm² e φ = 2 μm. (A) eletrodo preparado via MPP e (B) preparado via MT..... 110
- Figura 6.2.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo Ti/RuO₂-Ta₂O₅ (Ru:Ta = 30:70 % atômico) na presença de 5 mmol dm⁻³ de Etanol. (—) antes e (—) após eletrólise. Condições experimentais: 0,5 mol dm⁻³ de H₂SO₄; [Etanol] = 5 mmol dm⁻³; v = 50 mV s⁻¹; T = 25 °C; T_{cal} = 450 °C; A = 2 cm² e φ = 2 μm. (A) eletrodo preparado via MPP e (B) preparado via MT..... 111

Figura 6.3. Célula eletroquímica utilizada nas eletrólises para verificar a formação de Etanol no contra eletrodo. (1) compartimento A; (2) compartimento B; (3) eletrodo de referência; (4) eletrodo de trabalho e (5) eletrodo auxiliar.....	113
---	-----