

FFCLRP - Departamento de Química de Ribeirão Preto

Programa de Pós-Graduação em Físico-Química

**"INVESTIGAÇÃO DE MATERIAIS ELETRÓDICOS ALTERNATIVOS PARA  
AS REAÇÕES DE DESPRENDIMENTO DE O<sub>2</sub> E Cl<sub>2</sub>:  
O SISTEMA IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>".**

*Luíza Maria Crisci Abeid*

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP,  
como parte das exigências para a obtenção do Título  
de Mestre em Ciências. Área: Físico-Química.

Ribeirão Preto - SP

\* 1997 \*

FFCLRP - Departamento de Química de Ribeirão Preto  
Programa de Pós-Graduação em Físico-Química

**"INVESTIGAÇÃO DE MATERIAIS ELETRÓDICOS ALTERNATIVOS PARA  
AS REAÇÕES DE DESPRENDIMENTO DE O<sub>2</sub> E Cl<sub>2</sub>:  
O SISTEMA IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>".**

*Luíza Maria Crisci Abeid*

Orientador: Professor Julien F. C. Boodts

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP,  
como parte das exigências para a obtenção do Título  
de Mestre em Ciências. Área: Físico-Química.

Ribeirão Preto - SP

\* 1997 \*

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE LUIZA MARIA CRISCI ABEID, APRESENTADA A FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DE RIBEIRÃO PRETO DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, NO DIA 04 DE ABRIL DE 1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. JULIEN FRANÇOISE COLETA BOODTS (orientador)

Prof. Dr. PAULO OLIVI

Prof. Dr. LUIZ ANTÔNIO DE FARIA

À Deus, sobre todas as coisas.

Aos meus pais, José Jorge (in memorian) e Lilian Déa;

Aos meus avós, Pedro e Rina;

Aos meus avós, José Jorge e Odila (in memorian);

Aos meus bisavós, Nono Zefferino, Nona Luíza, Francisco, Maria Rosa, Capitão Tito  
(in memorian)

Às minhas irmãs, cunhados e sobrinhos;

Aos meus padrinhos Pedro, Rina e Maria Lígia;

Aos meus tios e primos;

À todos meus entes queridos (in memorian);

Aos meus amigos de ontem, hoje e sempre;

À Pipoca & Cia. Ltda.

Por tudo que me ensinaram a ser e ao que sou hoje.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Julien F. C. Boodts pela orientação durante todos estes anos, a qual com certeza contribuiu de maneira significativa na minha formação profissional,

Ao Prof. Sergio Trasatti da Universidade de Milão, Itália, uns dos maiores expoentes na área de eletrodos de óxidos, pela honra e oportunidade de ter sido mantido um intercâmbio científico durante o trabalho,

Aos amigos do grupo: Carmem, Tânia, Pedro, Valéria, Luís (Mineirinho), Prof. Luiz (Lampa), Prof. Otávio (Tatá), Prof. Tonholo, Prof<sup>a</sup>. Adalgisa, Prof. Paulo, Paulo (PC), Dane e Gilmar, pelo companheirismo, apoio, incentivo e por terem sempre proporcionado ao laboratório um local de trabalho gostoso e produtivo,

Aos meus amigos, que diariamente proporcionaram os melhores almoços da minha vida: Carmem, Tânia, Valéria, Luís, Virginia, Vera Lúcia, Suely, Paulo, Gisa, Carlos, Pedro, Pirapó, Leandro, Santoro, Alexandre, Juliane, Larissa, etc.

Aos colegas, professores e funcionários do Departamento de Química e da secretaria de PG da FFCLRP - USP,

Ao Departamento de Química da FFCLRP - USP, por oferecer condições adequadas para a realização desta pesquisa,

À Fapesp, ao PADCT II/CNPq e TWAS pelos auxílios financeiros recebidos.

# ÍNDICE

CAPÍTULO I .....	1
I.1- INTRODUÇÃO .....	1
I.2 - ASPECTOS GERAIS E IMPORTÂNCIA DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS .....	2
I.3 - ELETRODOS DE ÓXIDOS NA ELETROOXIDAÇÃO ORGÂNICA .....	5
I.4 -TIPOS DE ÓXIDOS USADOS E SUAS FUNÇÕES .....	8
I.5 -TÉCNICAS UTILIZADAS NA PREPARAÇÃO DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS .....	10
I.6 - ESTRUTURA CRISTALINA .....	12
I.7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLOGIA .....	13
I.8 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E MORFOLÓGICAS DOS ADEs BASEADOS EM $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ .....	15
I.9 - PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE ELETRODOS DE $\text{IrO}_2 + \text{RuO}_2$ .....	16
I.10 - PROPRIEDADES MICRO-ESTRUTURAIS DE $\text{IrO}_2$ FORMADO TERMICAMENTE A PARTIR DE $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	16
I.11 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE ÓXIDOS.....	17
I.12 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO $\text{IrO}_2$ FORMADO TERMICAMENTE A PARTIR DO $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	20
I.13 - CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	22
I.14 -MORFOLOGIA DE UMA CAMADA DE ÓXIDO E SUA CAPACIDADE INTRÍNSECA DE TROCAR PRÓTONS COM A SOLUÇÃO .....	24
I.15 - A INTERFACE ÓXIDO/SOLUÇÃO.....	25
I.16 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	28
I.17 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO $E_{ca}$ .....	31
I.18 - MISTURAS DE ÓXIDOS E EFEITOS SINERGÉTICOS .....	31
I.19 - A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO (RDCI).....	31
I. 20 - A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO (RDO).....	36
I.21 - ELETROCATÁLISE.....	40
I.22 - A RELAÇÃO CORRENTE-POTENCIAL .....	42
I.23 - ORDEM DE REAÇÃO .....	44
I.24 - OBJETIVOS .....	45
CAPÍTULO II .....	47
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	47
II.1 - ELETRODOS .....	47
II.1.1 - PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO .....	47
II.1.2 - PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS AUXILIARES .....	50
II.1.3 - OS ELETRODOS DE REFERÊNCIAS UTILIZADOS .....	51

II.2 - APARELHAGEM E VIDRARIA (CÉLULA) UTILIZADAS NOS ESTUDOS POTENCIODINÂMICOS (V.C.) E POTENCIOSTÁTICOS (CURVAS DE TAFEL E ORDENS DE REAÇÃO).....	51
II.2.1 - CÉLULA UTILIZADA.....	51
II.2.2 - APARELHAGENS UTILIZADAS.....	52
II.3 - ELETRÓLITOS, GASES E LIMPEZA DE MATERIAIS.....	52
II.4 - TÉCNICAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	52
II.4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE ELETRÓDICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	52
A - Medida do potencial em circuito aberto, $E_{ca}$ .....	52
B - Registro dos voltamogramas cíclicos, VC.....	53
C - Obtenção da carga voltamétrica, q.....	53
II.4.2 - PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS.....	54
II.4.2.1 - LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE TAFEL.....	54
A - Obtenção das curvas potencioestáticas (Tafel) para a RDO.....	54
B - Obtenção das curvas potencioestáticas (Tafel) para a RDCl.....	55
II.4.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO, $\nu$ .....	55
A - Para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO).....	55
B - Para a Reação de Desprendimento de Cloro (RDCl).....	57
B.1 - Ordem de reação com respeito à concentração de $Cl^-$ , $\nu_{Cl^-}$ .....	57
B.2 - Ordem de reação com respeito à concentração protônica, $\nu_{H^+}$ .....	58
CAPÍTULO III.....	60
PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ELETROCATALÍTICAS DO SISTEMA $Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO.....	60
III.1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA "IN SITU" DA SUPERFÍCIE ELETRÓDICA EM MEIO ÁCIDO $HClO_4$ 1,0 mol.dm <sup>-3</sup> .....	60
III.1.1 - Potencial de Circuito aberto.....	60
III.1.2 - Voltametria Cíclica.....	64
III.1.2.A - Curvas voltamétricas.....	64
III.1.2.B - Carga voltamétrica.....	65
III.2 - INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA ELETRÓDICA DO SISTEMA $Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO.....	68
III.2.1 - LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE TAFEL.....	68
III.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO À CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA.....	74
III.3 - ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA.....	76
III.4 - PROPOSTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO.....	77
CAPÍTULO IV.....	79

PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ELETROCATALÍTICAS DO SISTEMA	
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO.....	79
IV. 1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA “IN SITU” DA SUPERFÍCIE.....	79
ELETRÓDICA DO SISTEMA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ EM MEIO ÁCIDO	
$5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ .....	79
IV.1.1 - MEDIDAS DO POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO ( $E_{ca}$ ).....	79
IV.1.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	81
IV.1.2.A - Curvas da voltametria cíclica.....	81
IV.1.2.B -Ciclização do potencial após o estudo prolongado do desprendimento de cloro.....	82
IV.1.2.C - Carga voltamétrica. ....	83
IV.2 - INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA ELETRÓDICA PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO DO SISTEMA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ .....	85
IV.2.1 - LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE TAFEL.....	85
IV.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO .....	88
IV.2.2.A - Ordem de Reação com Respeito ao íon $\text{Cl}^-$ .....	88
IV.2.2.B - Ordem de reação com respeito ao íon $\text{H}^+$ .....	91
IV.3 - ATIVIDADE CATALÍTICA.....	93
IV.4 - PROPOSTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO.....	94
CAPÍTULO V.....	99
PRINCIPAIS CONCLUSÕES .....	99
V.1 - REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO.....	99
V.2 - REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO .....	100
FUTUROS ESTUDOS.....	103
BIBLIOGRAFIA.....	104

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I - Requisitos principais para eletrodos com aplicações tecnológicas. ....	4
TABELA II - Principais sistemas de óxidos utilizados como materiais eletródicos.....	9
TABELA III - Pré-requisitos básicos para obter-se um excelente ADE.....	11
TABELA IV - Dados cristalográficos de alguns compostos $\text{MO}_2$ de estrutura rutilica de interesse em eletrocatalise.....	13
TABELA V - Resistividade de alguns dióxidos de metais de transição de interesse em eletrocatalise. ....	18
TABELA VI- Termólise do $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .....	23
TABELA VII - Parâmetros cinéticos para a RDCI para vários materiais eletródicos <sup>a</sup> .....	35
TABELA VIII - Mecanismos clássicos propostos para a reação de desprendimento de cloro <sup>a</sup> .....	35
TABELA IX - Mecanismos propostos para a RDO em meio ácido <sup>a</sup> .....	39
TABELA X - Massa de óxido teórica e experimental em função da composição para obtenção de uma camada de óxidos de $2\mu\text{m}$ de espessura nominal.....	48
TABELA XI - Concentrações das soluções precursoras após padronizações.....	48
TABELA XII - Volumes de solução precursora pura utilizadas para a obtenção de uma mistura precursora visando a preparação de uma camada ativa com composição desejada. ....	49
TABELA XIII - Preparação das soluções de trabalho para a determinação da ordem de reação com respeito à atividade protônica para a reação de desprendimento de $\text{O}_2$ .....	55
TABELA XIV - Determinação da ordem de reação com respeito ao íon $\text{Cl}^-$ em força iônica $[5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ e acidez ( $\text{HCl } 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) constantes. Preparação das soluções de trabalho.....	57
TABELA XV - Determinação da ordem de reação com respeito à $\text{H}^+$ com concentração constante de $\text{Cl}^- [5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ ; preparação das soluções de trabalho .....	58
TABELA XVI - Valores da resistência ôhmica extraídas do gráfico de $\Delta E$ vs. $i$ e valores da inclinação de Tafel ( $b/mV$ ) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de "ida"). ....	70
TABELA XVII - Valores da resistência ôhmica extraídas do gráfico de $\Delta E$ vs. $i$ e valores da inclinação de Tafel ( $b/mV$ ) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de "volta"). ....	70
TABELA XVIII - Valores da resistência ôhmica (extraídas do gráfico de $\Delta E$ vs. $i$ ) e da inclinação de Tafel ( $b/mV$ ) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de "volta"). ....	87
TABELA XIX - Valores da resistência ôhmica extraídas do gráfico de $\Delta E$ vs. $i$ e da inclinação de Tafel ( $b/mV$ ) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de "ida" e "volta"). Para o segundo estudo de Tafel feito logo após o estudo de desprendimento prolongado de cloro ( conjunto 1). ....	87
TABELA XX - Valores de ordem de reação, com respeito ao íon $\text{Cl}^-$ , em função da composição do eletrodo. $E = + 1,088 \text{ V/ECSS}$ ; força iônica constante em $5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . $T = 25^\circ\text{C}$ . ....	90
TABELA XXI - Valores de ordem de reação, com respeito ao íon $\text{Cl}^-$ , em função da composição do eletrodo. $E = + 1,088 \text{ V/ECSS}$ ; força iônica constante em $5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . $T = 25^\circ\text{C}$ . ....	91
TABELA XXII - Valores de ordem de reação, com respeito ao íon $\text{H}^+$ , em função da composição do eletrodo. $E = + 1,088 \text{ V/ECSS}$ , força iônica constante em $5,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . $T = 25^\circ\text{C}$ . ....	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema representativo da camada ativa depositada sobre suporte de Ti .....	15
FIGURA 2 - Representação esquemática do mecanismo de interação intergrão, responsável pela condutividade apresentada por sistemas do tipo (Ti)/RuO <sub>2</sub> e (Ti)RuO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> . .....	18
FIGURA 3 - Resistividade das camadas de óxidos cerâmicos como uma função da temperatura de preparação.....	19
FIGURA 4 - Coeficiente de temperatura da resistividade de camadas de óxidos cerâmicos em função da temperatura de preparação. ....	20
FIGURA 5 Curvas de ATD (a) e ATG (b) para IrCl <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O em ar e em argônio. ....	23
FIGURA 6 - Esquema mostrando a hidroxilação da superfície do óxido.....	27
FIGURA 7 - Representação esquemática da configuração de uma interface óxido/solução mostrando um sítio superficial ionizado.....	28
FIGURA 8 - Comportamento voltamétrico de um eletrodo de (Ti)RuO <sub>2</sub> registrado entre 0,0-1,4 V (ERH), 40 mV s <sup>-1</sup> , em 1,0 mol.dm <sup>-3</sup> HClO <sub>4</sub> . ....	29
FIGURA 9 - Relação entre a densidade da corrente de troca (j <sub>0</sub> ) e a inclinação de Tafel na avaliação das propriedades eletrocatalíticas de dois eletrodos. ....	41
FIGURA 10 - Dependência dos componentes da diferença de potencial aplicada (ΔV) a uma célula eletrolítica com o fluxo de corrente.....	42
FIGURA 11 - (A) suporte de Ti; (B) camada de óxido depositada sobre o suporte de Ti e (C) contato elétrico sobre a haste do suporte de Ti. ....	49
FIGURA 12- Configuração final do eletrodo de trabalho. ....	50
FIGURA 13 - Célula de vidro utilizada em todos os estudos feitos. ....	51
FIGURA 14 - Programas de potenciais utilizados na determinação da ordem de reação com respeito ao íon H <sup>+</sup> na RDO.....	56
FIGURA 15 - Programas de potenciais utilizados na determinação da ordem de reação com respeito aos íons H <sup>+</sup> e Cl <sup>-</sup> na RDCI.....	59
FIGURA 16 - Dependência do potencial de circuito aberto, E <sub>ca</sub> , em função do conteúdo de SnO <sub>2</sub> no sistema Ir <sub>0,3</sub> Ti <sub>(0,7-x)</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> preparado por decomposição térmica HClO <sub>4</sub> 1 mol dm <sup>-3</sup> .....	61
FIGURA 17 - Dependência do potencial de circuito aberto, E <sub>ca</sub> , em função do conteúdo de SnO <sub>2</sub> no sistema Ir <sub>0,3</sub> Ti <sub>(0,7-x)</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> preparado por decomposição térmica. HClO <sub>4</sub> 1,0 mol dm <sup>-3</sup> , antes de começar o levantamento das curvas de Tafel. ....	62
FIGURA 18 - Dependência do potencial de circuito aberto, E <sub>ca</sub> , em função do conteúdo de SnO <sub>2</sub> no sistema Ir <sub>0,3</sub> Ti <sub>(0,7-x)</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> preparado por decomposição térmica. HClO <sub>4</sub> 1,0 mol dm <sup>-3</sup> . ....	62
FIGURA 19 - Dependência do potencial de circuito aberto, E <sub>ca</sub> , em função do conteúdo de SnO <sub>2</sub> no sistema Ir <sub>0,3</sub> Ti <sub>(0,7-x)</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> em HClO <sub>4</sub> 1,0 M. Antes do estudo da ordem de reação pela abordagem anódica, porém, depois do mesmo estudo pela abordagem catódica. ....	63

FIGURA 20 - Comportamento voltamétrico de eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em função do conteúdo de $\text{SnO}_2$ .	65
FIGURA 21 - Dependência da carga anódica $q_a$ de eletrodos $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em função da composição.	66
FIGURA 22 - Curvas voltamétricas em função da “história” do eletrodo de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ .	68
FIGURA 23 - Curva corrente-potencial para a RDO do eletrodo de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$ obtida em $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ .	69
FIGURA 24 - Coeficiente de Tafel, $b$ , de eletrodos $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em função da composição para a RDO em $1,0 \text{ mol. dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ .	71
FIGURA 25 - Gráfico de $\Delta E$ em função de $i$ , derivada da curva de polarização experimental para o eletrodo de $\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$ segundo o método proposto por Shub e Reznik.	73
FIGURA 26 - Dependência da resistência ôhmica com a composição do eletrodo.	74
FIGURA 27- Dependência da corrente normalizada em $1,45\text{V/ERH}$ com a concentração do íon $\text{H}^+$ para a RDO para eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Força iônica constante ( $\text{NaClO}_4 + \text{HClO}_4 = 5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ), aproximação anódica	75
FIGURA 28 - Dependência da corrente normalizada, $(j/q_a)$ , em $1,45 \text{ V/ERH}$ com o conteúdo de $\text{SnO}_2$ . Correntes obtidas nos experimentos de determinação da ordem de reação da RDO.	77
FIGURA 29 - Dependência do potencial de circuito aberto, $E_{ca}$ , com o conteúdo de $\text{SnO}_2$ em eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Solução eletrolítica: $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ .	79
FIGURA 30 - Dependência do potencial de circuito aberto, $E_{ca}$ , com o conteúdo de $\text{SnO}_2$ em eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Solução eletrolítica: $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ .	80
FIGURA 31 - Voltamogramas cíclicos em função da % $\text{SnO}_2$ de eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ .	81
FIGURA 32 - Comportamento voltamétrico antes (1) e após (2) do estudo prolongado de desprendimento de cloro em função da composição de eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ .	83
FIGURA 33 - Dependência da carga voltamétrica anódica, $q_a$ , com a composição de eletrodos de $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ em $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ .	84
FIGURA 34 - Curvas voltamétricas em função da “história” do eletrodo de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ .	85
FIGURA 35 - Curva corrente-potencial para a RDCI do eletrodo de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ em $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ (1º estudo de tafel). A correção para a queda ôhmica da varredura de ida também é mostrada.	86

FIGURA 36 - Dependência típica de $\Delta E$ em função de $i$ , derivada da curva de polarização experimental para o eletrodo de $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$ segundo o método proposto por Shub e Reznik. ..	86
FIGURA 37 - Dependência da corrente em 1,088V/ECSS com a concentração do íon $\text{Cl}^-$ para a RDCI para eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Força iônica constante ( $\text{NaCl} + \text{NaClO}_4 = 5,0 \text{ mol dm}^{-3} + 0,010 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ).....	89
FIGURA 38 - Dependência da corrente em 1,088V/ECSS com a concentração do íon $\text{H}^+$ para a RDCI. Conjunto 2 de eletrodos de composição nominal $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Força iônica constante ( $\text{NaCl} + \text{HCl} = 5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ).....	92
FIGURA 39 - Dependência da corrente normalizada, $j/q_a$ , em função do conteúdo em $\text{SnO}_2$ do óxido. Eletrólito: $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ . (1,088V/ECSS). Correntes lidas em 1,088V/ECSS nos experimentos de determinação da ordem de reação.....	94



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES

A: Área Voltamétrica da Curva  $i$  vs  $E$

ADE<sup>®</sup>: Ânodos Dimensionalmente Estáveis

AES: Espectroscopia Eletrônica Auger

ATG: Análise Termogravimétrica

$b$ : Coeficiente de Tafel

$d$ : Densidade ( $\text{g cm}^{-3}$ )

EDX: Espectro por Separação de Energia de Raios-X

$\Delta E^{\circ}$ : Diferença de Potencial Termodinâmico Padrão

$\Delta E_p$ : Diferença de Potencial entre os Picos Anódicos e Catódicos

$edv$ : Etapa Determinante da Velocidade

$E^{\circ}$ : Potencial Termodinâmico Padrão

$E_{ca}$ : Potencial em Circuito Aberto

$E_{eq}$ : Potencial de Equilíbrio Termodinâmico

$E_{\lambda,c}$ : Potencial de Retorno (Corte) Catódico

ECSS: Eletrodo de Calomelano Saturado de Sódio

EPEPI: Espectroscopia por emissão de plasma induzida

ERH: Eletrodo Reversível de Hidrogênio

$F$ : Constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )

$i$ : Corrente

$j$ : Densidade de Corrente

$j_0$ : Densidade de Corrente de Troca no Equilíbrio

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

$n$ : Número de Elétrons Transferidos na Reação Global

OR: Ordem de Reação

$p_i$ : Ordem de Reação Química

$p_{i,\text{anódico}}$ : Ordem de Reação Eletroquímica (Reação Anódica)

$p_{i,\text{catódico}}$ : Ordem de Reação Eletroquímica (Reação Catódica)

$q_t$ : Carga Voltamétrica Total

$q_a$ : Carga Anódica

$q_c$ : Carga Catódica

$q_i$ : Carga da Superfície Interna da Camada Ativa

$q_s$ : Carga da Superfície Externa da Camada Ativa

$r$ : Constante da Equação de Bockris, cujo valor é 0 ou 1, dependendo se a edv é Química ou Eletroquímica, respectivamente

$R$ : Resistência Ôhmica Total (do Eletrodo)

RBS: Rutherford Backscattering

RDCI: Reação de Desprendimento de Cloro

RDH: Reação de Desprendimento de Hidrogênio

RDO: Reação de Desprendimento de Oxigênio

$T$ : Temperatura Absoluta

$v$ : Velocidade da Reação Química

$\Delta V$ : Diferença de Potencial Aplicado à Célula

$\Delta V(t)$ : Diferença de Potencial Associado com a Estabilidade do Eletrodo

$\Delta V_{\Omega}$ : Diferença de Potencial Associado com a Queda Ôhmica

XPS: Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

$Y$ : Fundo de Escala do Eixo da Corrente do Registrador

$\alpha$ : Coeficiente de Transferência Anódico

$\eta$ : Sobrepotencial

$v$ : Velocidade de Varredura do Potencial ( $\text{mV s}^{-1}$ )

$\rho$ : Resistividade

$\nu$ : Ordem de reação

## RESUMO

Este trabalho explora um material alternativo ao do ADE<sup>®</sup> industrial RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> usando-se como componente catalítico o IrO<sub>2</sub> e como agente estabilizante o TiO<sub>2</sub>. Com o intuito de modelar as propriedades destes ânodos, visando uma maior seletividade e/ou resistência à corrosão anódica, foi introduzido como terceiro componente o SnO<sub>2</sub>. Com o objetivo de se avaliar o efeito da introdução de SnO<sub>2</sub> sobre as propriedades eletrocatalíticas do sistema IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> foram preparados dois conjuntos de eletrodos de composição nominal Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,7) por decomposição térmica (400 °C) de misturas das soluções precursoras, preparadas a partir dos respectivos cloretos dissolvidos em solução aquosa de HCl 1:1 (v/v), como solvente. A mistura precursora foi aplicada ao suporte metálico de Ti (10x10x0,12mm) por pincelamento. A caracterização da superfície, a estabilidade da camada de óxidos, o mecanismo e a cinética eletródica e o comportamento eletrocatalítico foram investigados por técnicas “in situ”, usando as reações de desprendimento de oxigênio e cloro (RDO e RDCl) como modelo. A caracterização superficial, por voltametria cíclica, demonstrou que estes eletrodos são estáveis tanto em meio ácido (HClO<sub>4</sub> 1,0 mol.dm<sup>-3</sup>) quanto em solução concentrada de Cl<sup>-</sup> (5,0 mol.dm<sup>-3</sup> NaCl, pH = 2). A eletroquímica superficial é controlada pela dupla Ir(III)/Ir(IV) cujas transições são reversíveis. O levantamento das curvas de Tafel revelou para a RDO uma inclinação de Tafel de 35 mV.dec.<sup>-1</sup> e para a RDCl uma inclinação de Tafel de 32 mV.dec.<sup>-1</sup>, independente da composição do eletrodo e do potencial para ambas as reações. Para a RDO, uma ordem de reação com respeito ao H<sup>+</sup>, em potencial constante, de - 1,5 foi obtida. Para a RDCl, a ordem de reação resultou em valores de 1,5 com respeito ao Cl<sup>-</sup>, explicável pela adsorção específica do Cl<sup>-</sup>. A ordem de reação com respeito ao H<sup>+</sup> apresentou um valor entre 0 e <<-0,5, revelando a ocorrência de um efeito de inibição da RDCl, explicável em termos de um efeito depressivo exercida pela concentração de H<sup>+</sup> (na interação das ligações S-O-H) e também pela alteração na distribuição de cargas (com a variação do pH). Baseado nos resultados experimentais propôs-se um mecanismo eletródico para ambas as reações.

Na região de 10 ≤ SnO<sub>2</sub> ≤ 30 % mol, a introdução de SnO<sub>2</sub> na composição binária básica resultou numa inibição tanto para a RDO quanto para a RDCl. Para SnO<sub>2</sub> ≥ 40 % mol um efeito sinérgico ocorre resultando em maior atividade catalítica real para a RDCl.

## ABSTRACT

A systematic investigation was conducted with an alternative electrode material to the classical RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> DSA<sup>®</sup>. The IrO<sub>2</sub>-based, TiO<sub>2</sub> stabilized and SnO<sub>2</sub> containing ternary oxide mixtures of nominal Ir<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) composition were prepared by the thermal decomposition procedure (400 °C), using appropriate mixtures of the chloride precursor salts dissolved in HCl 1:1 (v/v). The precursor mixture was applied by brush to a Ti-support (10x10x0,12mm) and a final annealing for 1h with an O<sub>2</sub> flow rate of 5 L.min.<sup>-1</sup> was used. The surface characterization, the oxide layer stability, the electrode mechanism and the kinetics and electrocatalytic behaviour were investigated by “in situ” techniques using oxygen and chlorine evolution (OER, ClER) as model reactions. Surface characterization by cyclic voltammetry revealed these electrode material to be stable in both acid (HClO<sub>4</sub> 1.0 mol.dm<sup>-3</sup>) and high chloride concentrations (NaCl 5.0 mol.dm<sup>-3</sup> + HCl 10<sup>-2</sup> mol.dm<sup>-3</sup>). A Tafel slope of 35 mV was obtained for acid conditions (OER) while for the ClER a 32 mV Tafel slope was observed. Both values are independent of overpotential and electrode composition. The value obtained for the OER an order of reaction, at constant potential, with respect to H<sup>+</sup>,  $\nu_{H^+}$ , of - 1.5 was obtained. For the ClER,  $\nu_{Cl^-} = 1.5$ , explained in terms of Cl<sup>-</sup> specific adsorption, and the reaction order between 0 and << - 0.5 for H<sup>+</sup>, reveal a proton inhibition in the ClER, what is explained by changes occurring in the strength of the intermediate/surface interactions or, alternatively, by a real double layer effect due to changes in surface charge distribution. Based on these findings electrode mechanisms are proposed for both model reactions.

In the 10 ≤ SnO<sub>2</sub> ≤ 30% mol region, substitution of TiO<sub>2</sub> by SnO<sub>2</sub> results in an inhibition of both the OER and ClER. For SnO<sub>2</sub> ≥ 40% mol, contrary to the OER, a synergetic effect was obtained, resulting in a real catalytic effect for the ClER.

# CAPÍTULO I

## I.1- INTRODUÇÃO

A indústria do cloro-álcali substituiu, desde a década de 60, as células convencionais de grafite/mercúrio pelos Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) com enorme sucesso [1]. Os ADEs são constituídos basicamente de um suporte metálico, freqüentemente titânio, sobre o qual deposita-se uma mistura de óxidos, normalmente usando o processo da decomposição térmica de precursores apropriados (pirólise).

O ADE industrial é formado basicamente da mistura de dióxido de rutênio e dióxido de titânio, freqüentemente contendo outro(s) óxido(s) adicionado(s) com o propósito de modular uma propriedade específica. Cada componente na mistura desempenha um papel bem definido: um dos óxidos atua como eletrocatalisador e o outro como promotor (agente) de estabilidade mecânica e química sendo freqüentemente empregado um aditivo visando melhorar (aumentar) a seletividade, etc.. A ação de cada componente depende da sua estrutura eletrônica e cristalina e da sua afinidade com os outros componentes da mistura.

No caso dos ADEs industriais o  $\text{RuO}_2$  confere à camada ativa as propriedades eletrocatalíticas enquanto que o  $\text{TiO}_2$  confere a resistência mecânica e a inércia química. Devido a sua condutância metálica, o  $\text{RuO}_2$  confere também propriedades elétricas favoráveis à mistura de óxidos. A indústria utiliza os ADEs normalmente com uma proporção de 30% mol de  $\text{RuO}_2$  e 70% mol de  $\text{TiO}_2$ , introduzindo na mistura aditivos que estão presentes em menor concentração, esta mistura é então depositada sobre uma base metálica de titânio. A adição de dopantes (moduladores) como  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sb}$  têm a finalidade de inibir a reação de  $\text{O}_2$  [2], como também aumentar a resistência à corrosão anódica. O eletrodo industrial apresenta uma camada ativa com uma espessura entre 1-3  $\mu\text{m}$  depositada sobre o suporte de titânio.

A pesquisa fundamental visa investigar principalmente aspectos eletrocatalíticos fundamentais destes materiais, estudar camadas ativas alternativas diferentes do  $\text{RuO}_2$  e investigar a aplicação destes eletrodos em outros campos além da produção do cloro.

Na obtenção destes ânodos geralmente é usado o método da decomposição térmica de uma mistura de sais precursores apropriados, aplicada por pincelamento, pulverização, imersão ou sol/gel. A metodologia da decomposição térmica para a obtenção de eletrodos constituídos por óxidos condutores foi extensivamente revisada por Trasatti [1].

A composição superficial e a morfologia dos eletrodos feitos por decomposição térmica são altamente dependentes das condições adotadas para a sua preparação, sendo freqüentemente não-estequiométricos. Esta dependência está relacionada intimamente à ocorrência de interações e equilíbrios entre as diferentes espécies presentes na solução precursora, segundo Roginskaya et al [3]. Em solução aquosa, os cloretos de Sn, Ir e Ti, dependendo da acidez do meio, têm a tendência de hidrolisarem-se conduzindo a formação de hidroxiloro-complexos, seguida de reações de hidrólise completa e condensação. O número de espécies reagentes que realmente participam dos sucessivos estágios da termólise são bem mais complexos do que poder-se-ia esperar da composição nominal da solução precursora originando, desta maneira, óxidos cristalograficamente não idênticos, pois as diferentes espécies presentes em solução transformar-se-ão em óxidos por diferentes rotas químicas e com velocidade de reação diferente.

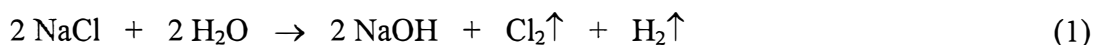
Além disto, as propriedades do filme de óxido obtido pela técnica de decomposição térmica são afetadas por outros fatores de complicações como: a natureza do ânion do sal utilizado como precursor; a composição do solvente utilizado; formação de solução sólida; ocorrência de enriquecimento ou segregação superficial de um dos componentes, etc.

Os estudos sistemáticos que visam investigar a relação entre a síntese do óxido e suas propriedades eletrocatalíticas e físico-químicas requerem o estudo de uma gama de parâmetros experimentais. Embora seja indiscutivelmente eficiente o processo tradicionalmente utilizado para a construção dos ADEs, deve-se ressaltar que, sob certas condições, poder-se-ia considerá-lo

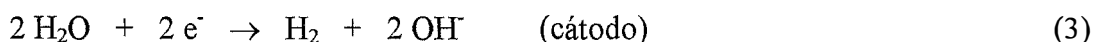
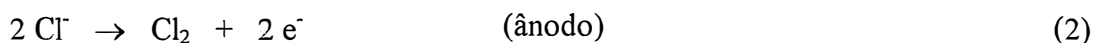
problemático e pouco reprodutível, e devido a sua importância tecnológica mereceria estudos que aprimorassem a metodologia e alternativas de preparação. Uma destas alternativas atualmente explorada é o processo sol/gel.

## I.2 - ASPECTOS GERAIS E IMPORTÂNCIA DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.

Uma das mais antigas [4] explorações comerciais, de uma reação eletroquímica sob escala industrial, é a produção eletroquímica do cloro,  $\text{Cl}_2$ , através de eletrólise de soluções de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ). Cloro e soda cáustica são produzidos simultaneamente na eletrólise de  $\text{NaCl}$ , independente da tecnologia aplicada, através do seguinte esquema reacional:



onde:



A principal diferença nestas tecnologias é a maneira pela qual evita-se a mistura dos produtos reacionais com o objetivo de assegurar um alto grau de pureza dos mesmos.

Inicialmente as células usadas eram as de amálgama de mercúrio/grafite, como as desenvolvidas originalmente por Hamilton Young Castner em 1892; posteriormente foram introduzidas as células de diafragma de asbestos e recentemente introduziu-se as células de membrana de troca iônica baseadas no uso de membranas de teflon<sup>®</sup> sulfonadas da Du Pont, comercializadas sob o nome de nafion<sup>®</sup> [5].

Atualmente 75% da produção mundial de cloro é obtida eletroliticamente através do uso de células de membranas e diafragmas [6].

Ânodos de grafite foram usados intensivamente na produção de cloro em células de cloro-álcali (assim chamadas por produzirem cloro e soda cáustica simultaneamente) no período de 1900 a 1960. A vida útil destes eletrodos era em média de 6 a 24 meses, isto devido principalmente à oxidação do carbono a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e ao desgaste físico causado pela ação mecânica do desprendimento de gás.

Os produtos da degradação do grafite contaminavam o meio reacional afetando de forma negativa a qualidade dos produtos. Por outro lado, com o desgaste do eletrodo de grafite aumentava a distância ânodo-cátodo, aumentando o consumo de energia: o principal insumo da indústria de cloro-soda. Para evitar aumentos significativos no custo de produção era necessário, periodicamente, ajustar a distância entre os eletrodos para minimizar estes efeitos. Deste modo, os principais problemas ligados às células de mercúrio/grafite eram: um conteúdo elevado de  $\text{CO}_2$  no gás produzido (0,5 - 1%), o consumo elevado de energia e custos de manutenção elevados devido à substituição periódica dos ânodos de grafite.

A utilização de ânodos metálicos para a produção de  $\text{Cl}_2$  foi introduzida como consequência dos trabalhos de Stevens [7] em 1913 com o desenvolvimento de ânodos de tântalo e tungstênio revestidos de platina. Cotton [8] estendeu estes estudos para suportes de titânio revestidos por metais nobres. Porém, estes ânodos metálicos apresentaram alta velocidade de desgaste, alto potencial do eletrodo e passivação da superfície com o tempo de operação.

Os eletrodos conhecidos como ADEs ou ânodos metálicos ativados foram descobertos por Henri B. Beer [9]. Beer investigou por cerca de 20 anos, sem sucesso, um material anódico melhor para substituir o ânodo de grafite, como, por exemplo, a magnetita, etc., usados costumeiramente

até então. Entre os anos de 1954 - 1957 experimentou um novo método de produzir materiais com óxidos de magnetita, como, por exemplo, ferritos, por meio de um processo eletrolítico. Para tal, ele utilizou metais como Fe, Ni, Co, etc., os quais eram dissolvidos anodicamente e então quimicamente co-precipitados sem causar nenhuma mudança no eletrólito. Em 1956 alguém pediu-lhe para preparar ferrotitanato de acordo com este método. Fazendo uso de uma solução de cloreto de ferro e um ânodo de Ti, cedo percebeu que não poderia dissolver o Ti anodicamente na sua mistura usual de  $\text{Cl}^-$  contendo o eletrólito, porque uma camada de óxido de Ti bloqueava completamente a passagem da corrente elétrica. Beer tentou com vários outros eletrólitos obtendo resultados semelhantes aos anteriores. Foi este fenômeno que o conduziu a idéia que Ti poderia ser uma boa base metálica, ideal e econômica para ânodos, caso o Ti pudesse ser revestido por um óxido condutor elétrico e eletrocatalisador ativo: por exemplo, um óxido dos metais platínicos. Entre 1956 - 1957, Beer deu-se conta das propriedades especiais do Ti e altamente desejáveis para uso como base metálica para a fabricação de ânodos para a indústria do cloro-álcali.[9].

Posteriormente, Vittorio de Nora e colaboradores, na segunda metade da década de 60, aprofundaram as investigações iniciadas por Beer. A descoberta de Beer [10] de que a performance de ânodos metálicos revestidos de óxidos de metais nobres era melhor do que os correspondentes metais puros, provocou uma revolução tecnológica na indústria eletrolítica sendo adotada imediatamente pela indústria do cloro-álcali, tornando obsoleto o eletrodo de grafite.

Basicamente, o novo ânodo, desenvolvido por Vittorio de Nora [11], consistiu inicialmente de uma camada de uma mistura apropriada de dióxido de rutênio e dióxido de titânio ( $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ ) depositada sobre substratos de titânio (Ti), e foi patenteado [12] mundialmente pela Diamond Shamrock Technologies S.A. (Genebra - Suíça) com o nome comercial de DSA<sup>®</sup> (Dimensionally Stable Anodes), daqui para a frente chamados genericamente de Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE).

Os ADEs apresentam as seguintes vantagens em relação aos ânodos de grafite:

- Sobrepotencial anódico reduzido;
- Estabilidade dimensional permitindo desenho mais favorável da célula industrial;
- Maior durabilidade (ao redor de 08 anos nas células de diafragma);
- Facilidade de perfuração resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido;
- Mais leve e maior versatilidade de fabricação de acordo com o desenho da célula;
- Maior área eletroquimicamente ativa;
- Propriedades elétricas bastante aceitáveis.

Os ADEs substituíram os ânodos de grafite pelas vantagens descritas acima, como também, pelo fato dos elevados custos de manutenção e consumo de energia dos ânodos de grafite serem diminuídos.

Atualmente os principais fabricantes de cloro-álcali do mundo converteram suas células tradicionais pelas modernas contendo os ADEs.

Nas células comerciais os eletrodos de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  apresentam um baixo sobrepotencial para a reação de desprendimento de cloro,  $\text{RDCl}$ , e um elevado tempo de vida útil. Em células de diafragmas operando a  $0,4 \text{ A.cm}^{-2}$ , camadas contendo  $6 \text{ g.m}^{-2}$  de Ru e estabilizadas pela adição de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc., tem um tempo de vida útil médio de 10 anos [2]. Isto corresponde a uma carga específica de aproximadamente  $35.000 \text{ A.h.cm}^{-2}$  [6]. Todavia, seu desempenho é dependente de fatores como: concentração e pH do eletrólito de suporte utilizado, densidade de corrente adotada, composição da camada ativa e metodologia de preparação do eletrodo.

Todavia, o grande impacto tecnológico causado pela introdução dos ADEs não foi acompanhado pela comunidade científica. A primeira pesquisa fundamental sobre as propriedades eletroquímicas do  $\text{RuO}_2$ , o principal componente dos ADEs, apareceu na literatura somente em 1971 [13]. Desta data em diante, o número de investigações fundamentais que envolvem os ADEs estão aumentando quase que exponencialmente [1], buscando conhecer os fatores responsáveis pela boa performance dos ADEs.

A condução elétrica, a estabilidade química e a atividade eletrocatalítica são as propriedades que mais vêm sendo investigadas visando melhorias. As reações eletródicas de desprendimento de

cloro e oxigênio são as utilizadas como reações modelo para testar novos materiais anódicos. A importância da reação de cloro deve-se ao fato de que a produção de cloro é uma das maiores aplicações tecnológicas da eletroquímica e baseia-se na descarga anódica direta dos íons cloreto.

Já, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), além de reação principal (eletrolisadores), frequentemente é uma reação secundária inevitável em muitos processos anódicos em meio aquoso (produção de cloro, eletrólise da água, etc.).

Para aplicações tecnológicas os principais requisitos para um material eletródico ser útil são reunidos na Tabela I. A avaliação de todas as características mencionadas na Tabela I resulta na escolha de um material para fins práticos, porém os itens que normalmente prevalecem quando as densidades de corrente empregadas são grandes são os itens (2) e (4). A maioria dos requisitos da Tabela I são preenchidos pelos óxidos dos metais de transição com condutividade metálica ou quase-metálica[1]. Basicamente, a escolha de um material eletródico é um compromisso entre atividade, estabilidade e custo [14], ou seja, para aplicações o parâmetro custo/benefício é decisivo.

Após a descoberta de Beer e sua imediata adoção pela indústria, o uso destes eletrodos também foi estendido à eletrólise da água [15].

As pesquisas fundamentais investigam intensamente os itens (3), (4) e (5) porque estes itens englobam o maior conjunto de conceitos e implicações interdisciplinares além de ter reflexos imediatos para aplicações tecnológicas.

**TABELA I** - Requisitos principais para eletrodos com aplicações tecnológicas.

(1)	GRANDE ÁREA SUPERFICIAL
(2)	ELEVADA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA
(3)	BOAS PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS
(4)	ELEVADA ESTABILIDADE QUÍMICA E MECÂNICA
(5)	ELEVADA SELETIVIDADE
(6)	DISPONIBILIDADE E BAIXO CUSTO
(7)	NÃO POLUENTE

O  $\text{RuO}_2$  [13] tem sido ou é o protótipo dos óxidos dos metais de transição, o qual apresenta uma atividade adequada, porém um custo relativamente elevado. A pesquisa aplicada está caminhando para substituir os eletrocatalisadores bons, por materiais mais baratos cujas propriedades eletrocatalíticas possam ou não ser tão excelentes quanto as anteriores.

O parâmetro custo/benefício faz com que um excelente eletrocatalisador porém com vida útil limitada seja menos interessante tecnologicamente do que um material de propriedades eletrocatalíticas inferiores porém apresentando uma estabilidade superior. Por exemplo, pode-se citar o caso do  $\text{IrO}_2$ , que apesar de ser um eletrocatalisador com desempenho um pouco inferior ao do  $\text{RuO}_2$  e muito mais caro, é usado misturado com o  $\text{RuO}_2$  para aumentar a estabilidade do último [16]; exemplo este feito em algumas aplicações sob condições particulares severas (E anódico elevado) como na eletrólise da água em células do tipo SPE (eletrolito de polímero sólido).

Pesquisas fundamentais sobre as propriedades eletrocatalíticas dos óxidos condutores têm crescido quase que exponencialmente nos últimos 20 anos [1, 17].



### I.3 - ELETRODOS DE ÓXIDOS NA ELETROOXIDAÇÃO ORGÂNICA

Os ADEs são bastante promissores para a síntese orgânica por via eletroquímica, pois alguns estudos preliminares [18 - 20] demonstraram a viabilidade da oxidação de compostos orgânicos num potencial inferior àquele observado sob Pt, sem degradação completa dos substratos.

Nas últimas décadas houve uma intensa expansão na área da eletroquímica orgânica tanto com objetivos mecanísticos quanto sintéticos, devido ao desenvolvimento de novos equipamentos, o emprego de novas técnicas e atualmente devido às exigências legais ambientais cada vez mais restritivas a processos químicos.

A oxidação é uma das etapas mais importantes em síntese orgânica. A oxidação através de reação química geralmente necessita de agentes oxidantes que muitas vezes são caros, perigosos e poluentes. Já o processo eletroquímico traz a vantagem de que o agente oxidante é o próprio elétron ou então encontra-se imobilizado no eletrodo, como é o caso da eletrocatalise heterogênea [21 - 31, 41].

A excelente atividade catalítica obtidas dos eletrodos revestidos por óxidos ( $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  em suporte de Ti) para a reação de desprendimento de  $\text{Cl}_2$  e  $\text{O}_2$ , e as propriedades físico-químicas destes materiais, tem levado a comunidade científica a explorar mais ativamente os ADEs para a eletrooxidação orgânica [32 - 36, 41].

Entre os óxidos de metais nobre, o  $\text{RuO}_2$  tem recebido considerável atenção, pois o  $\text{RuO}_2$  suportado em titânio, preparado por calcinação de  $\text{RuCl}_3$ , apresenta excelente atividade eletrocatalítica e estabilidade, além de evitar a passivação do titânio [37, 38]. No entanto, o fator mais importante são os vários pares redox  $\text{Ru(II)/Ru(III)}$ ,  $\text{Ru(III)/Ru(IV)}$ ,  $\text{Ru(IV)/Ru(VI)}$ , e  $\text{Ru(VI)/Ru(VII)}$ , existentes na superfície do eletrodo, entre a faixa de potencial delineada pelos processos de desprendimento de hidrogênio e oxigênio [39, 40]. O par redox  $\text{Ru(VI)/Ru(VII)}$  (rutenato/perrutenato) é especialmente adequado como mediador heterogêneo devido à excelente reversibilidade e estabilidade [40, 16]. Tais características fazem dos eletrodos de  $\text{RuO}_2$  um ânodo com grande potencialidade para eletrossíntese orgânica.

Burke e Murphy [42] publicaram um dos primeiros trabalhos na literatura envolvendo oxidação de compostos orgânicos em eletrodo de  $\text{RuO}_2$ , investigando a oxidação do metanol em meio ácido. O eletrodo de  $\text{RuO}_2$  suportado em Ti apresentou apreciável corrosão na presença do substrato.

Em 1981 Burke e Healy [43] discutiram a atividade catalítica dos diversos estados de transição do óxido de rutênio para a oxidação de compostos orgânicos, demonstrando com isto que pode-se explorar a atividade catalítica dos oxi-rutenatos na seletividade do produto desejado.

O'Sullivan e White [32] investigaram a oxidação do formaldeído em diferentes eletrodos de óxidos ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  e  $\text{RhO}_2$ ) concluindo que o  $\text{IrO}_2$  e o  $\text{RhO}_2$  apresentam menor efeito catalítico que o  $\text{RuO}_2$  para a oxidação do formaldeído. A seguinte escala de reatividade foi apresentada para a reação de desprendimento de  $\text{O}_2$ :  $\text{RuO}_2 > \text{IrO}_2 > \text{RhO}_2$ . Segundo os autores a mesma atividade catalítica é seguida para a eletrooxidação do formaldeído.

Recentes estudos da oxidação de álcoois aromáticos e alifáticos (álcool benzílico [35] e etanol [36]) com eletrodos de  $\text{RuO}_2$  em  $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaOH}$ , confirmam a atividade eletrocatalítica do perrutenato na oxidação dos álcoois.

Além do  $\text{RuO}_2$  outros óxidos tem sido investigados na eletrossíntese de compostos orgânicos com maior ou menor sucesso.

A oxidação do isopropanol [44] em eletrodo de  $\text{Ti/Cr}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  apresenta a passivação do eletrodo através da formação de um filme de  $\text{CrO}_3$  com alta resistividade. O  $\text{CrO}_3$  formado apresenta relativa dissolução no meio ( $1 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) formando o ácido crômico. Além da dissolução do material eletródico, o ácido crômico formado compete com a reação heterogênea na oxidação do substrato. Devido à passivação do eletrodo, um maior sobrepotencial é exigido para a oxidação do substrato.

Outro tipo de óxido estudado são os rutenatos com composição nominal  $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ , [45] onde A é o agente modelador (Pb, Bi). Tais compostos tem a propriedade de oxidar olefinas através

da transferência de oxigênio do retículo formando o epóxido com posterior formação do aldeído. A atividade catalítica destes eletrodos para as olefinas foi associada a catálise redox heterogênea através do perrutenato,  $\text{RuO}_4^-$ , atuando como mediador, prevalecendo sobre a oxidação através do O do retículo.

O uso de  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  (cerâmico), tem sido explorado por Ravichandran et al. [46] na redução de anilinas. Os resultados mostram uma maior atividade do eletrodo de óxido quando comparada ao cátodo de cobre. O rendimento dos produtos e da corrente efetiva tem apresentado resultados animadores.

Em todos os estudos apresentados verificou-se que as condições experimentais, o material eletródico e o meio reacional são fatores fundamentais nos processos de oxidação e de redução de compostos orgânicos.

Devido à atividade catalítica, estabilidade, seletividade e à facilidade de controle reacional, os eletrodos de óxidos tem despertado grande interesse para o uso no tratamento de efluentes [47 - 49] envolvendo substratos orgânicos. Rajeshwar et al [50] apresenta uma revisão recente do desenvolvimento de métodos eletroquímicos com potencialidade de emprego na destruição e na reciclagem de produtos químicos nocivos ao meio ambiente.

Comminellis et al [49, 51, 52] tem estudado intensivamente a oxidação do fenol em ânodos de  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  e  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$ . Verificaram que a corrente efetiva da oxidação do fenol em  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ti}/\text{PbO}_2$  e  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  é relativamente baixa, enquanto que a oxidação em  $\text{Ti}/\text{SnO}_2$  ocorre com alta eficiência de corrente e combustão quase completa dos compostos orgânicos, com desprendimento simultâneo de oxigênio. Segundo estes autores, o ânodo de  $\text{SnO}_2$  favorece a combustão completa, enquanto o ânodo de  $\text{IrO}_2$  favorece a oxidação seletiva dos intermediários.

Os substratos mais estudados devido a sua importância para o desenvolvimento de células de combustível são os álcoois e os aldeídos. Estudos de eletrooxidação de olefinas e cetonas em ADEs são poucos [45, 53].

Está sendo desenvolvido no laboratório de Eletrocatalise heterogênea da FFCLRP/USP um estudo da oxidação eletrocatalítica de uma série de olefinas de interesse sintético, usando-se como material eletródico os ADEs. Os ADEs inicialmente considerados são os sistemas binários de composição nominal  $\text{Ru}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$  e  $\text{Ir}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$  onde  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  são os componentes ativos (catalíticos) e o  $\text{TiO}_2$  é o óxido que confere a inércia química, estabilizando a mistura. As olefinas selecionadas para este estudo são: isoforona, IF; ciclohexeno, CH; safrol, SF, e isosafrol, ISF [41].

A oxidação de olefinas e cetonas são processos preparativos de grande interesse sintético. Visto que a oxidação através de agentes mediadores homogêneo exige procedimentos experimentais envolvendo várias etapas, os reagentes utilizados geralmente exigem manipulação complicada e às vezes são de grande toxicidade [54 - 57], a oxidação eletroquímica heterogênea torna-se uma alternativa de grande interesse.

Degner publicou uma revisão intitulada "Eletrossíntese Orgânica na Indústria" [58] na qual apresenta a oxidação de olefinas, compostos aromáticos, carbonílicos e álcoois em diversos materiais eletródicos. Neste trabalho pode-se apreciar a importância dos ADEs no desenvolvimento da eletrossíntese de alguns processos industriais.

Os ADEs aparecem como um excelente material eletródico na oxidação de vários substratos, a epoxidação de olefinas sendo um exemplo representativo.

A eletrossíntese de óxido do propileno, desenvolvido pela Bayer [59] em escala de planta piloto, consiste na oxidação do propileno em solução aquosa de cloreto de sódio e hidróxido de sódio sobre ânodo de  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ . O processo ocorre com 85 a 90% de eficiência de corrente sendo o processo promissor para a síntese em escala industrial.

Por enquanto, a eletrossíntese do óxido de propileno ainda encontra-se em fase experimental. No entanto, a eletrossíntese do óxido do hexafluoropropileno através da oxidação do hexafluoropropileno em ânodo de aço/ $\text{PbO}_2$ . [60, 61] foi implantado a nível industrial pela Hoechst.

Exemplos de importantes processos eletroquímicos sob investigação para aplicação em escala industrial utilizando ânodos de  $\text{PbO}_2$  são: a oxidação do benzeno à p-benzoquinona [62 - 64], produto de grande interesse sintético; a síntese do trimetil-p-benzoquinona [65], material

de partida para a produção da vitamina E; a síntese do ácido picolínico [66], do ácido propinóico [67 - 68] e do ácido dicarboxílico acetilênico [67 - 68].

A investigação como material eletrodico do  $Ti/RuO_2$ , para a eletrossíntese de aldeídos substituídos [69] e a cloração de compostos aromáticos [70] são processos de grande interesse.

Recente trabalho de Ye e Beck [71] estudaram a oxidação de uma série de dicetonas aromáticas e alifáticas em eletrodo de  $Pb/PbO_2$ , Pt e C, apresentando esquemas mecanísticos e comparando a influência estrutural dos compostos no processo de oxidação.

Cox e Pletcher [72] realizaram a eletrossíntese de álcoois e aminas em ânodo de  $Ni/NiCO_2O_4$  em meio básico. Segundo estes autores o eletrodo de  $Ni/NiCO_2O_4$  apresentou maior atividade catalítica na oxidação dos álcoois e aminas em relação ao eletrodo de  $NiO_x$ . A maior atividade do espinelho foi associada à maior área superficial ou propriedades químicas específicas do material.

Apesar dos resultados das investigações apontarem para uma maior atividade catalítica dos eletrodos de óxidos, a maioria dos trabalhos encontrados estudam a oxidação de compostos orgânicos em eletrodos metálicos como: platina [73], platina modificada [74 - 76], ligas de Pt-Ru [77, 78] e outros metais nobres [79 - 81].

Analisando os trabalhos apresentados no 189<sup>th</sup> Meeting of The Electrochemical Society, realizado em Maio de 1996 em Los Angeles, USA, confirma-se a escassez de trabalhos envolvendo oxidação de moléculas orgânicas usando óxidos metálicos como material eletrodico.

Há apenas dois trabalhos envolvendo a oxidação de compostos orgânicos em ADEs: o do grupo de Eletrocatalise heterogênea da FFCLRP/USP [41] referente à oxidação do SF, ISF, CH e ISF em  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  e  $Ti/Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  e o trabalho de Comninellis [82] sobre a oxidação de fenol em  $Ti/IrO_2$ .

Roquet et al. [83] estão estudando a síntese do aldeído de propargil (ALP) (importante matéria prima para a produção de fungicidas) através da oxidação do álcool propargílico (AP) em eletrodos de Pt e  $Pb/PbO_2$ . Neste estudo verificou-se que a oxidação do AP ocorre simultaneamente à reação de desprendimento de  $O_2$ , ocorrendo a oxidação do composto orgânico preferencialmente. Usando um ânodo de platina verificou-se a conversão de 50% do material inicial com rendimento de 80% em ALP. Já em eletrodo de  $Pb/PbO_2$  a velocidade da reação de oxidação do substrato é 30 vezes maior que a observada com o eletrodo de platina, porém a seletividade para a produção de ALP é de 50% em condições otimizadas.

Franklin et al. [84] utilizam surfactantes catiônicos para inibir a oxidação da água e ampliar a faixa de potencial disponível, possibilitando estudar a oxidação de vários compostos orgânicos em potenciais mais anódicos. Como material eletrodico foi usado o óxido de bismuto suportado em Pt ou como suspensão em solução. Em ambos os casos verificou-se que a oxidação envolve o estado de oxidação mais elevado do óxido (Bi (V)) ocorrendo, no entanto, a degradação do substrato à  $CO_2$ . Quantidade não apreciável dos compostos intermediários foi formada.

Comninellis [82] avalia a oxidação de fenóis em eletrodo de  $Ti/IrO_2$  usando  $Na_2SO_4$  ou NaCl como eletrólito de suporte. A oxidação de fenol em  $Na_2SO_4$  apresenta uma boa seletividade com respeito à formação da hidroquinona, apresentando 90% de conversão do material de partida com 85% de seletividade resultando na formação de uma mistura de hidroquinona, benzoquinona e catecol. A hidroquinona é obtida numa razão de 5/1 em relação aos demais produtos. Comportamento completamente diferente é observado utilizando NaCl como eletrólito de suporte. Na presença do NaCl, o fenol é rapidamente oxidado a  $CO_2$ . Neste caso, a atividade catalítica é associada a formação de cloro ativo que oxida o substrato próximo a superfície do eletrodo ou em solução. A oxidação do fenol ocorre antes da RDO ou RDCI (na presença de cloretos). No entanto, maior velocidade de oxidação dos substratos foi observada em potenciais onde a RDO ocorre simultaneamente. Em potenciais antecedendo a RDO, o processo de oxidação é bastante seletivo. Já em potenciais localizados na região do potencial da RDO o composto orgânico é oxidado a  $CO_2$ . O processo catalítico ocorre com a participação do par redox  $Ir(IV)/Ir(VI)$  como mediador [82].

Nos casos acima, os estudos mecanístico e cinético podem ser dificultados pela ocorrência simultânea das reações. Uma possibilidade a ser explorada é a variação do pH. Em meio básico verifica-se o deslocamento da RDO para potenciais mais anódicos sendo possível observar a banda de transição  $Ir(IV)/Ir(VI)$  antes da RDO viabilizando a análise dos dois mecanismos distintos.

O trabalho desenvolvido no laboratório de Comninellis mostra claramente que o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub> pode ser usado para a eletrossíntese de compostos orgânicos (na ausência de cloretos) ou para tratamento de águas e efluentes (na presença de NaCl).

O principal produto da oxidação do ISF, o piperonal, é um produto muito utilizado na formulação de fragrâncias e aromatizantes. Num processo em larga escala o piperonal é obtido através da oxidação do isosafrol utilizando Cr(VI) como agente oxidante [85]. Este processo é insatisfatório devido a problemas ambientais com o agente oxidante. Um método alternativo é a utilização do ozônio como agente oxidante [86]. No entanto, este processo requer um controle rigoroso da temperatura (0 - 5°C).

A síntese do piperonal também foi estudada utilizando brometos [87] e Ce(IV) [88] como mediadores. Em trabalho recente Grimshaw e Hua [89] estudaram a síntese do piperonal através da oxidação direta do isosafrol em Pb/PbO<sub>2</sub> e indireta através do dióxido de manganês (em suspensão). A eletrólise do ISF em Pb/PbO<sub>2</sub> foi realizada a corrente controlada em 25% etanol + 75% ácido sulfúrico 0,5 mol.dm<sup>-3</sup>, a 18°C. O rendimento máximo obtido foi de 35% com 60% de conversão do material de partida. Na oxidação indireta, o dióxido de manganês foi preparado através da oxidação de sulfato de manganês tetra hidratado em ânodo de chumbo. O dióxido é então isolado e adicionado em excesso a uma solução de ISF em ácido sulfúrico 2 mol.dm<sup>-3</sup>. A mistura é agitada por 13 horas a 60°C. O produto obtido é extraído com solvente orgânico sendo o dióxido de manganês e o íon manganês (II), retidos na fase aquosa, posteriormente regenerados. Este processo ocorre com 54% de rendimento em piperonal, valor superior ao obtido através da oxidação direta. No entanto, o resultado é ainda inferior ao obtido na oxidação com sulfato de Ce(IV) como mediador, processo o qual apresenta 83% de rendimento [88].

#### **I.4 - TIPOS DE ÓXIDOS USADOS E SUAS FUNÇÕES.**

Os eletrocatalisadores ativos para o desprendimento de Cl<sub>2</sub> são principalmente baseados no RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>. Os candidatos para substituir os óxidos de metais preciosos são os do tipo espinélio, especialmente Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MnO<sub>2</sub> em alguns casos. Aditivos para estabilizar o eletrodo e para melhorar a seletividade são, por exemplo, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>.

É interessante notar que para melhorar a eletrocatalise da RDCl procura-se sempre um “mau” eletrocatalisador para a RDO, ou seja, melhora-se indiretamente a seletividade para a reação desejada. Tal situação deve-se ao fato da RDCl ser pouco sensível ao material eletródico enquanto a RDO apresenta grande dependência deste.

Grande interesse também tem sido despertado na obtenção de misturas que atuem como material eletrocatalítico ativo e estável para o desprendimento de O<sub>2</sub>.

Recentemente, a atenção também está voltada para o uso de eletrodos de óxidos como cátodos ativadas para a reação de desprendimento de H<sub>2</sub>, RDH. Embora termodinamicamente instáveis, RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> têm-se mostrado convenientes como cátodos. Óxidos do tipo espinélio também tem sido investigados, igualmente ao NiO<sub>x</sub>. Em todos os casos, contudo, um agente estabilizante, para minimizar a velocidade de redução dos componentes da camada do óxido é necessária para garantir a estabilidade. O mecanismo de ação dos estabilizadores catódicos é ainda desconhecido. Por exemplo, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro é catodicamente instável, mas sua velocidade de redução por H<sub>2</sub> gasoso pode ser diminuída pelo uso dos óxidos do tipo espinélio contendo Cr, La, Al, Zr ou Zn. Isto constitui um campo ainda quase inexplorado pela pesquisa fundamental.

Um número cada vez maior de óxidos simples e mistos tem sido investigado. A Tabela II resume alguns sistemas estudados até este momento.

**TABELA II** - Principais sistemas de óxidos utilizados como materiais eletródicos.

Tipo Rutilo	RuO <sub>2</sub> , IrO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> PbO <sub>2</sub> , OsO <sub>2</sub> , ReO <sub>2</sub>	Óxidos mistos com TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> Óxidos dopados com SnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub>
Tipo Espinélio	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Ni, Mn, Cr) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (M = Ni, Co, Mn)	Óxidos dopados com Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Tipo Perovsquita	NiM <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , (M = La, Pr, Nd) M' <sub>(1-x)</sub> Sr <sub>x</sub> MO <sub>3</sub> (M = Mn, Co, Fe, Ni, e para x = 0,1: LaCoO <sub>3</sub> , LaNiO <sub>3</sub> , SrFeO <sub>3</sub> M' = La, Nd)	
Outros Óxidos	NiO <sub>x</sub> , PdO, M <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> , Bi <sub>2</sub> M <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (M = Rh, Ru) Li <sub>0,5</sub> Pt <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , SrPd <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Ti <sub>2</sub> O ABO <sub>2</sub> (A = Pt, Pd, Ag, Cu e B = Co, Cr, Ru, Ir) ABO <sub>4</sub> .xMO <sub>2</sub> (A = Al, Rh ; B = SB, Nb, Ta, e M = Ru, Ir)	

Tabela extraída da ref [90]

Os óxidos foram agrupados de acordo com a seguinte classificação:

Óxidos tipo rutilo: apresentam composição química MO<sub>2</sub> e célula unitária de simetria tetragonal;

Óxidos tipo espinélio: são sistemas binários de composição MM'<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com célula unitária de estrutura cúbica de face centrada;

Óxidos tipo perovsquita: são sistemas de composição química MM'O<sub>3</sub> com estrutura predominantemente cúbica de corpo centrado.

Investigações visando aplicações dos diversos tipos de óxidos são:

(a) - RuO<sub>2</sub> + IrO<sub>2</sub> usado na eletrólise da água em células do tipo SPE (eletrólito de polímero sólido) [16];

(b) - NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para a reação de desprendimento de oxigênio em solução alcalina [15];

(c) - Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para a reação de desprendimento de oxigênio em solução alcalina e também como substituto do RuO<sub>2</sub> em ânodos na eletrólise de salmouras [91];

(d) - e alguns perovsquitas [92] visando a RDO em meio alcalino.

Raramente os óxidos são usados puros em aplicações tecnológicas [1, 17]. Normalmente os óxidos são dopados ou misturados (em maior ou menor intensidade) com óxidos menos ativos porém que possuam uma estabilidade química superior.

Nos últimos anos o IrO<sub>2</sub> tem recebido uma atenção especial. O IrO<sub>2</sub> é uma escolha natural, do ponto de vista eletrocatalítico, para substituir o RuO<sub>2</sub> nos ADEs, pois ambos possuem a menor sobrevoltagem para a RDO de todos os metais platínicos. Além disto, o IrO<sub>2</sub>, possui a vantagem sobre o RuO<sub>2</sub> de ser estável até um potencial de aproximadamente 1,85 V (vs ERH), potencial este onde o RuO<sub>2</sub> já apresenta uma velocidade de corrosão bastante significativa. Candidatos para substituir estes óxidos metálicos preciosos são os espinélios [93], especialmente Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e em alguns casos o MnO<sub>2</sub> [94].

Aditivos para estabilizar o eletrodo e para aumentar a seletividade são, por exemplo, TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> [95, 96]. Reconhece-se que o SnO<sub>2</sub> [95] aumenta a estabilidade dos óxidos de metais preciosos, além de melhorar a seletividade com respeito ao gás cloro [96] nas células industriais de

cloro-álcali.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [14] é ativado pela adição de uma pequena porcentagem de  $\text{RuO}_2$ , visando alcançar a atividade eletrocatalítica máxima para a RDCI.

Iwakura et al. [95] e Spasojevic et al. [96] investigaram a influência da adição do  $\text{SnO}_2$  em eletrodos de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  sobre a RDCI e RDO. Os autores do segundo trabalho [96] alegam, baseando-se na análise da composição dos gases formados, que o  $\text{SnO}_2$  apresenta um efeito catalítico seletivo para a RDCI.

Boodts e Trasatti [97] fizeram um estudo sistemático substituindo, em passos de 10%, o  $\text{TiO}_2$  por  $\text{SnO}_2$  mantendo constante o  $\text{RuO}_2$  em 30% mol. Concluíram que a substituição de 10 - 15% de  $\text{TiO}_2$  por  $\text{SnO}_2$  aumenta drasticamente o efeito catalítico sobre a RDCI enquanto que para a RDO o efeito é bem menos acentuado. Concluíram também que não é seletivo o efeito catalítico.

Despertou-se também o interesse para o uso dos ADEs como cátodo a partir do momento que algumas patentes alegaram que os mesmos apresentam um desempenho muito satisfatório para a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) [98 - 100]. Neste aspecto, convém relatar que, na literatura, há poucos trabalhos envolvendo aspectos cinéticos da RDH em óxidos.

- O trabalho mais antigo é de Trasatti e Colaboradores [18], que levantaram curvas de Tafel sobre  $\text{RuO}_2$  sem porém, apresentar um mecanismo completo.

- Boodts e Trasatti [101], em vista das poucas informações básicas disponíveis, investigaram em detalhes aspectos cinéticos e mecanísticos da RDH em  $\text{IrO}_2$ , apresentando não somente dados cinéticos como também um mecanismo eletródico detalhado.

- Boodts et al. [102], num outro trabalho, investigaram o comportamento da superfície dos eletrodos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  frente a RDH, concluindo que tanto o  $\text{RuO}_2$  quanto o  $\text{IrO}_2$  são bons eletrocatalisadores para a RDH; que a atividade eletrocatalítica não é influenciada pela temperatura de calcinação; que a formação de "sítios reduzidos" promove a hidratação da superfície; que o óxido térmico não apresenta redução no interior da camada ativa (contrariamente ao comportamento dos óxidos crescidos anodicamente); que o desprendimento de hidrogênio em óxidos apresenta uma ordem de reação diferente daquela prevista para um mecanismo clássico; e que, no caso do  $\text{RuO}_2$ , os parâmetros cinéticos dependem da história prévia da superfície do eletrodo.

## **I.5 - TÉCNICAS UTILIZADAS NA PREPARAÇÃO DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.**

Há vários procedimentos para preparar eletrodos revestidos por óxidos condutores. As diferentes técnicas adotadas para a preparação de eletrodos contendo óxidos têm como principal objetivo a combinação dos fatores descritos na Tabela III.

Os principais métodos são:

- por rota química [1], na qual dióxidos de metais de transição hidratados podem ser obtidos pela precipitação a partir de solução de precursores adequados;

- por rota eletroquímica [103, 104], onde eletrodos metálicos são submetidos a condições anódicas para o crescimento de camadas do óxido desejado. Os óxidos crescidos anodicamente apresentam a limitação de serem pouco estáveis [104];

- por decomposição térmica [1] de solução de sais precursores numa faixa de temperatura entre 300 a 700 °C;

- pelo processo sol-gel [105, 106] onde a camada eletroativa é preparada a partir de sóis contendo metais na forma de alcóxidos metálicos, água para promover a hidrólise e álcool como solvente;

- pelo processo de transporte de vapores químicos [107], que emprega altas temperaturas (> 800 °C) e um gás transportador ( $\text{O}_2$ ,  $\text{I}_2$ , etc.) o qual transporta os compostos voláteis do óxido em interesse para uma zona de menor temperatura onde é depositado sob forma de mono-cristal;

Os ADEs, para aplicações tecnológicas, são construídos usando-se um suporte metálico, geralmente o titânio (pode ser utilizado o Ta, etc. [108; 109]), sobre o qual é depositado uma camada do óxido por decomposição térmica de uma solução precursora adequada.

As técnicas em uso para preparar os ADEs tem por finalidade obter a melhor combinação possível dos seguintes pré-requisitos:

**TABELA III** - Pré-requisitos básicos para obter-se um excelente ADE

1	Um suporte metálico que seja o mais barato possível, mas que, também apresente uma excelente condutância elétrica, fácil de trabalhar, de grande disponibilidade.
2	Uma camada ativa com espessura a mais fina possível, contendo a menor quantidade possível de óxido do metal valioso, para manter o custo do eletrodo baixo, além de minimizar o efeito de uma camada com propriedades elétricas não totalmente favoráveis.
3	Um modo fácil, simples, eficiente e rápido de construir o eletrodo.
4	Uma camada ativa com alta estabilidade mecânica e química.
5	Obtenção de eletrodos que apresentem alta condutividade elétrica

A estequiometria do óxido é altamente dependente do procedimento utilizado na preparação do eletrodo. Dentre os procedimentos anteriormente citados, apenas o transporte por vapores produz óxidos de composição estequiométrica e é utilizado para obtenção de mono-cristais com estrutura cristalina perfeita. Classifica-se este procedimento como uma técnica de alta temperatura e produz óxido estequiométrico, com alto grau de pureza e cristalinidade. Como mencionado anteriormente, os mono-cristais (óxidos estequiométricos) são produzidos pela técnica conhecida como transporte a vapor químico (Chemical Vapor Transport), TVQ; que consiste em aquecer o óxido (ou o metal) na presença de um gás transportador e criar um gradiente de temperatura, em consequência do qual, o dióxido cristaliza-se na parte mais fria do tubo, em forma de mono-cristal [107]. Os gases transportadores mais usuais nesta técnica são o  $O_2$  e o  $I_2$ . Os dióxidos obtidos por esta técnica através do  $O_2$  são:  $RuO_2$  [110],  $IrO_2$  [111] e  $OsO_2$  [112] e pelo  $I_2$  são:  $MoO_2$  [113],  $ReO_2(b)$  [114],  $VO_2$  [115] e  $WO_2$  [113].

Os mono-cristais obtidos são utilizados em estudos para investigar as propriedades físico-químicas fundamentais, sua condutância elétrica e as propriedades eletroquímicas de faces com orientação bem definidas.

A técnica da decomposição térmica é o procedimento mais utilizado na indústria para a preparação dos ADEs. Vale salientar aqui que este procedimento produz óxidos não-estequiométricos, com a composição química dependente da temperatura, do tempo de calcinação, da natureza dos precursores, do fluxo de  $O_2$ , do solvente, etc..

Óxidos não-estequiométricos são também obtidos através de procedimentos bem mais simples que são por crescimento eletroquímico, ou alternativamente, a partir do pó do óxido altamente purificado e transformado em pastilhas por pressão e sinterização, ou misturando o pó do óxido com um agente ligante ("binder") e evaporar o solvente [116].

Os sais utilizados com sucesso como precursores são os nitratos [117]; os carbonatos [118]; os cloretos [119], os quais geralmente produzem óxidos contendo cloro em sua estrutura [120]; os acetilacetoados [121] e outros sais orgânicos [122].

A temperatura de calcinação do precursor depende da sua natureza e de limitações impostas pelo tipo de suporte escolhido. Por exemplo, uma limitação do suporte de titânio é que o metal não pode ser usado na preparação de camadas de óxidos em temperaturas superiores a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , pois a superfície do titânio estufa-se e torna-se frágil [123]. Neste caso, as opções para o preparo de camadas ativas em temperaturas mais elevadas podem ser o quartzo, a sílica ou a platina, a qual

apresenta o problema de ocorrer a difusão de  $PtO_x$  dentro da camada ativa. Os dois primeiros, pelo fato do  $SiO_2$  possuir a estrutura rutilica, apresentam uma boa adesão para os demais óxidos com a mesma estrutura cristalográfica (por exemplo, os óxidos condutores) [120].

Foi demonstrado que o metal sobre o qual é depositada a camada ativa pouco efeito exerce sobre o comportamento eletrocatalítico do eletrodo [120]. O metal preferido como suporte é o titânio. Outros materiais como Ta, Nb, Zr, Mo, Pt, Bi, Hf, etc., foram utilizados (sozinhos, combinados ou em ligas) como suporte. Atualmente o uso quase que exclusivo do Ti se deve à:

1- Seu baixo custo;

2- Por formar  $TiO_2$  ao ser aquecido. Como este óxido apresenta isomorfismo com outros óxidos que possuem a simetria tetragonal (estrutura rutilica) [124], obtém-se uma excelente adesão destes óxidos ao suporte de titânio;

3- No caso do  $RuO_2$  e do  $TiO_2$  os seus volumes molares são muito próximos, o que resulta numa adesão máxima, sendo esta uma das razões do sucesso industrial destes eletrodos.

Difícilmente obter-se-á uma boa adesão da camada ativa ao suporte metálico mesmo para óxidos com estruturas idênticas mas que tenham volumes molares bem diferentes. Pode-se, neste caso, melhorar a adesão usando uma camada intermediária de um óxido cujo volume molar tenha um valor intermediário.

É aconselhável sempre fazer um ataque químico ao suporte, por mais favoráveis que sejam os parâmetros físicos, visando aumentar a rugosidade da superfície metálica. A aplicação da solução precursora sobre o suporte pode ser executada por imersão, pincelamento, vaporização, etc..

Quanto à temperatura de calcinação ela deve ser alta o suficiente para obter-se a decomposição do sal; todavia não deve ultrapassar o ponto onde ocorra a sinterização e cristalização extensiva do óxido.

A análise termo-gravimétrica, ATG, é a técnica analítica mais adequada para determinar-se a temperatura de decomposição do sal [125]. Às vezes a escolha da temperatura de decomposição é bastante crítica. Um bom exemplo deste comportamento crítico é o caso do dióxido de manganês,  $MnO_2$  [117] devido ao fato das temperaturas de transformação do  $MnO_2$  em  $Mn_2O_3$  encontrarem-se muito próximas. Deste modo, quando não se exerce um controle adequado da temperatura obtém-se uma camada de  $MnO_2$  revestida por uma película de  $Mn_2O_3$ . Tal fato tem efeito extremamente negativo sobre a condutância elétrica da camada como um todo.

## 1.6 - ESTRUTURA CRISTALINA

$IrO_2$  estequiométrico, obtido pela técnica de transporte de vapores químico, apresenta estrutura cristalina que pertence ao sistema tetragonal e exibe estrutura rutilica não distorcida, independentemente da temperatura. Os átomos de irídio estão octaedricamente coordenados com os átomos de oxigênio exibindo três comprimentos de ligações distintos O-O e dois Ir-Ir.

$IrO_2$  obtido pela técnica de decomposição térmica e depositado sobre um substrato mantém sua estrutura cristalina básica. Entretanto seu grau de cristalinidade e tamanho dos cristais são dependentes da temperatura de calcinação, do sal precursor, do solvente, e do procedimento adotado para preparação.

Análises por difração de Raio X [126, 127] comprovam que óxidos obtidos por decomposição térmica e mono-cristais apresentam a mesma estrutura cristalina. Uma diferença é que os picos dos óxidos térmicos apresentam-se ligeiramente alargados e deslocados para valores de ângulos de difração menores. Este deslocamento é maior quanto menor a temperatura de calcinação empregada [126].

Esta técnica também revela deformações na estrutura cristalina principalmente para óxidos obtidos a partir de  $IrCl_3$ , provavelmente relacionado à presença de Cl residual na estrutura cristalina [128, 129]. A quantidade de cloro residual decresce quando a temperatura e/ou o tempo de calcinação aumenta/am. Quanto menor a temperatura de calcinação maior o grau de microcristalinidade.



Camadas de IrO<sub>2</sub> preparadas a temperatura de decomposição ao redor de 300-400°C apresentam-se finamente dispersas em pequenos cristalitos. Para temperaturas superiores, ocorre sinterização e crescimento dos cristalitos, como revelado pelo decaimento acentuado da carga voltamétrica,  $q_t$ , em função da temperatura<sup>1</sup>.

A Tabela IV reúne os parâmetros cristalinos de alguns óxidos de interesse.

Como regra, mudanças na cristalinidade e tamanho dos cristalitos são também observadas [130, 131] quando a temperatura de decomposição térmica é variada. Estas propriedades são dependentes da natureza do solvente do precursor, indicando uma influência na velocidade e talvez no mecanismo de deposição.

**TABELA IV** - Dados cristalográficos de alguns compostos MO<sub>2</sub> de estrutura rutilica de interesse em eletrocatalise.

Óxidos	a (Å)	c (Å)	10 <sup>3</sup> x V/nm <sup>3</sup>	Conf. Eletron.	Dist. Média (Å) Me-O	Dist. Média (Å) Me-Me
TiO <sub>2</sub>	4,594	2,958	62,43	3d	1,959	2,96
RuO <sub>2</sub>	4,4906	3,1064	62,64	4d <sup>4</sup>	1,971	3,11
PtO <sub>2</sub>	4,4867	4,5366	63,85	5d <sup>6</sup>	1,99	-----
IrO <sub>2</sub>	4,4990	3,1546	63,85	5d <sup>5</sup>	1,99	3,15
RhO <sub>2</sub>	4,4862	3,0884	62,15	4d <sup>5</sup>	1,98	3,09
SnO <sub>2</sub>	4,738	3,188	71,57	4d <sup>10</sup>	2,053	3,19

Dados extraídos da referência [132].

O comportamento do TiO<sub>2</sub> na presença de RuO<sub>2</sub> provavelmente é devido a formação de uma solução sólida entre estes dois óxidos para eletrodos preparados a 450°C. A existência de uma verdadeira solução sólida entre estes dois componentes encontra apoio no isomorfismo e no valor semelhante dos volumes molares do TiO<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>.

Entretanto, a literatura não descarta a possibilidade da formação de uma solução sólida metaestável ou mesmo de uma mistura finamente dispersa de duas fases [133], já que alguns estudos realizados em temperaturas superiores a 550°C evidenciam o desdobramento de pico no difratograma.

## 1.7 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA.

A composição química e a estrutura da camada de óxido exercem um papel importante no desempenho eletrocatalítico dos ânodos revestidos por óxidos condutores. A presença de fases metaestáveis, soluções sólidas e distribuição dos diferentes componentes nas diversas regiões da camada condiciona o comportamento eletroquímico dos ADE. Técnicas como MEV<sup>2</sup>, EDX<sup>3</sup>, ATG<sup>4</sup>, EES<sup>5</sup>, EPEPI<sup>6</sup>, Difração de Raio-X<sup>7</sup>, são freqüentemente usadas para caracterizar as propriedades físico-químicas e morfológicas destes materiais.

<sup>1</sup> A carga voltamétrica, obtida por integração do voltamograma registrado na região de potencial característica dos processos superficiais da dupla redox ativa, é função do número de sítios ativos superficiais e portanto proporcional à área ativa da camada de óxidos. Um decaimento de  $q_t$  em função da temperatura corresponde, portanto, a uma diminuição da área ativa do eletrodo.

<sup>2</sup> MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura.

<sup>3</sup> EDX: Energia Dispersiva de Raio-X.

<sup>4</sup> ATG: Análise Termo-Gravimétrica.

<sup>5</sup> EEA: Espectroscopia Eletrônica Auger.

A composição química do IrO<sub>2</sub> não-estequiométrico mostra-se essencialmente dependente da temperatura de calcinação e dos precursores adotados para sua preparação. Análises químicas e XPS<sup>8</sup> [134] indicam que a não-estequiometria observada para o óxido de irídio, obtido por decomposição térmica, resulta devido a uma deficiência no conteúdo de oxigênio e da presença de Cl residual na estrutura cristalina (para amostras preparadas a partir de IrCl<sub>3</sub>).

Como as análises de Raio-X mostram que a estrutura cristalina básica do IrO<sub>2</sub> é mantida, acredita-se que o Cl substitua de alguma maneira o oxigênio dentro da rede cristalina. O mecanismo pelo qual o cloro fica preso na estrutura cristalina é ainda não totalmente esclarecido. No entanto, recentes estudos por Gomes e Boodts [135] de suspensões de TiO<sub>2</sub> investigadas pela técnica de microeletroforese com espalhamento de luz sugerem que o Cl<sup>-</sup> não se incorpora na estrutura cristalina do óxido, e sim fica preso por inclusão na massa de óxido. De fato, a substituição na rede cristalina de O<sup>-2</sup> por Cl<sup>-</sup> levaria a um excesso de carga positiva (-2 substituído por -1), previsão não apoiada pelo comportamento zeta o qual evidencia um excesso de carga negativa no TiO<sub>2</sub>. A concentração de cloro mostra-se dependente da temperatura de calcinação. Quanto maior este parâmetro menor a porcentagem de cloro detectada. A análise do perfil de profundidade da camada de óxidos também revela que o conteúdo de cloro decresce, enquanto o de oxigênio aumenta até atingir valores constantes próximos do valor nominal de dois em regiões mais internas da camada de óxidos [134].

Enriquecimento superficial em um dos componentes constituintes da camada ativa às vezes é observado para eletrodos de óxidos mistos. Como este fenômeno provavelmente é ligado a efeitos cinéticos durante a precipitação dos diferentes óxidos, o procedimento de preparação adotado para construção dos eletrodos pode influir significativamente na composição superficial da amostra.

Eletrodos de RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> apresentam superfícies preferencialmente enriquecidas em titânio [136, 137], provavelmente associado a um processo de difusão preferencial do Ti para a superfície durante a calcinação, enquanto para eletrodos de RuO<sub>2</sub> + IrO<sub>2</sub> observa-se segregação superficial em irídio [138]. Fenômenos de segregação superficial também são observados para os sistemas RuO<sub>2</sub> + Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [139] e RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> [140].

Eletrodos de óxidos condutores preparados pela técnica de decomposição térmica numa faixa de temperatura entre 300 - 500°C apresentam uma grande área superficial, independentemente de serem obtidos na forma de pó ou suportados sobre uma superfície metálica.

Morfologicamente, eletrodos contendo dióxido de irídio caracterizam-se por apresentar uma superfície composta de fendas, fissuras e micro-rachaduras produzindo uma superfície formada de um grande número de discretas ilhas. Este tipo de morfologia, na literatura, é freqüentemente denominada de barro rachado (*cracked dried-mud surface*). Este aspecto morfológico resulta de tensões mecânicas dentro da camada de óxido devido a diferenças no coeficiente de expansão térmica dos óxidos constituintes. Eletrodos compostos de IrO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> apresentam superfície morfologicamente semelhante aos eletrodos contendo IrO<sub>2</sub> puro. Entretanto, quanto maior a porcentagem de Ir na composição da camada maior a concentração de micro-rachaduras.

O aspecto morfológico do eletrodo é extremamente dependente de fatores como: concentração da solução precursora, técnica de aplicação sobre o suporte, espessura da camada, temperatura de calcinação, atmosfera e velocidade de calcinação. Uma correta manipulação destes fatores pode produzir superfícies mais homogêneas e compactas, embora sob certos aspectos uma elevada área superficial pode trazer benefícios tecnológicos e portanto ser desejada.

A decomposição térmica como procedimento de preparação dos eletrodos conduz, contrariamente ao procedimento de crescimento anódico, a uma estrutura da camada de óxidos compacta e pouco hidratada. Esta particularidade do processo térmico é de fundamental importância na compreensão do comportamento eletroquímico destes eletrodos.

---

<sup>6</sup> EPEPI: Espectroscopia por emissão de plasma induzida.

<sup>7</sup> DRX: Difração de Raio-X.

<sup>8</sup> XPS: Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X.

## I.8 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E MORFOLÓGICAS DOS ADEs BASEADOS EM $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ .

As camadas constituídas de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  são policristalinas e estruturalmente complexas. A camada catalítica possui propriedades condutoras sendo constituída essencialmente por uma mistura de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ . É relatado [141] que estes óxidos formam soluções sólidas na camada catalítica. A formação de uma solução sólida é atribuída ao fato dos óxidos ( $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ ) apresentarem a mesma estrutura cristalina (rutílica) com características cristalográficas “idênticas”.

A Figura 1 mostra as características fundamentais de um ADE. A placa de titânio oferece a resistência mecânica e o contato elétrico, além de servir como suporte para a camada ativa.

Análise espectroscópica por difração de raios-X do sistema  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  mostra que a mistura coexiste como soluções sólidas, apresentando dois tipos de estrutura: “anatase” [142] do  $\text{TiO}_2$  (dependendo das condições de preparação) e “rutílica” do  $\text{RuO}_2$ , com as fases exibindo defeitos estruturais e baixo grau de cristalinidade. Na presença de pelo menos 30% mol de  $\text{RuO}_2$ , a forma rutílica do  $\text{TiO}_2$  é estabilizada. O tamanho dos cristais é tipicamente inferior a  $0,1 \mu\text{m}$  e as camadas cristalinas exibem uma espessura que variam de 100 a  $500 \text{ \AA}$  [13] na faixa de temperatura de decomposição térmica entre  $300 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Estudos com a técnica MEV [143] mostram uma superfície com micro-rachaduras composta de ilhas discretas (cristalitos) separadas por rachaduras (uma estrutura descrita como “mud-cracked” ou “barro-rachado”), a qual é novamente uma função das variáveis usadas na preparação da amostra.



**FIGURA 1** - Esquema representativo da camada ativa depositada sobre suporte de Ti.  
Extraída da referência 143.

Esta morfologia é a responsável pela grande área superficial e pela microcristalinidade das camadas. Medidas da área superficial pelos métodos eletroquímicos [144] e BET [141] (Brunauer, Emmett e Teller) resultaram em valores da ordem de aproximadamente  $200 \text{ cm}^2$  por unidade ( $\text{cm}^2$ ) de área geométrica, sendo o valor exato uma função do tratamento térmico e da composição química da camada.

A dependência dos parâmetros elétricos com as características morfológicas das camadas ativas, foi particularmente evidenciada nos estudos específicos sobre filmes de RuO<sub>2</sub> “rachados” e “compactos”<sup>9</sup>. No caso das camadas “rachadas”, foi relatado [143] que a resistividade é duas ordens de grandeza superior, enquanto seu coeficiente de temperatura é negativo ( $d\rho/dT < 0$ ), apesar da composição química (por exemplo, o conteúdo de cloro), não diferir entre os dois tipos de camadas. Foi sugerido [145], devido a estes resultados, que as causas da resistividade estão concentradas principalmente nas regiões “inter-grãos”, e que a condutividade da camada ocorre através do tunelamento de elétrons através do espaço entre dois grãos: quanto maior a distância entre dois grãos, maior a barreira de energia aparente.

## **I.9 - PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DE ELETRODOS DE IrO<sub>2</sub> + RuO<sub>2</sub>**

Sabe-se que ânodos de IrO<sub>2</sub> + RuO<sub>2</sub> apresentam maior estabilidade da camada de óxido frente à RDO [146] em relação ao ânodo de RuO<sub>2</sub>. Porém, eletrodos de composição equimolar IrO<sub>2</sub> : RuO<sub>2</sub> 50 : 50 mol % [147] não apresentam características eletroquímicas definidas de RuO<sub>2</sub> ou de IrO<sub>2</sub> em seus voltamogramas cíclicos. Através de experimentos de raios-X, ficou evidenciado a presença de picos largos e baixos, demonstrando cristalitos de pequeno tamanho e pobre cristalinidade.

Medidas de XPS [147] foram feitas com a finalidade de investigar a composição real da superfície externa desta mistura binária de óxidos. A surpreendente presença de um sinal de Ti numa mistura não contendo este componente pode ser explicada por:

- migração de TiO<sub>2</sub> formado no suporte metálico, durante a calcinação [148], em direção à camada mais externa do óxido. Todavia, não é assegurada rápida difusão na temperatura em que estes eletrodos foram preparados (400 °C);
- ataque do suporte metálico pela acidez do solvente (normalmente o precursor é dissolvido em ácido (por exemplo, HCl) para evitar hidrólise do(s) precursor(es).

Verificou-se, também, um enriquecimento superficial em Ir, apesar de diferenças no procedimento de preparação dos eletrodos (contudo, em ambos os casos, os cloretos foram oxidados termicamente), o que está de acordo com os resultados de Hutchings et alii [149].

Pode ser que a predominância de Ir na superfície externa esteja relacionada com as diferentes afinidades dos dois metais para o oxigênio. A afinidade de Ru por oxigênio é maior que àquela do Ir [150]. Isto, por exemplo, resulta num potencial menos positivo para a oxidação de Ru com respeito à Ir [151]. A suposição de uma velocidade de oxidação mais baixa do sal de Ir por oxigênio pode resultar numa deposição mais lenta de IrO<sub>2</sub>, resultando, com isto, num enriquecimento superficial com Ir, da camada ativa. Por outro lado, não foi observado enriquecimento superficial de óxidos preparados por “reactive sputtering” [152]; sugerindo com isto que o enriquecimento superficial é governado pela interação eletrônica dos componentes. Todos os sítios superficiais tornam-se energeticamente similares quando é alcançada dispersão em nível atômico. Este é um importante aspecto da eletroquímica de misturas de óxidos, que enfatiza a possibilidade de preparar eletrocatalisadores para reações específicas.

## **I.10 - PROPRIEDADES MICRO-ESTRUTURAIS DE IrO<sub>2</sub> FORMADO TERMICAMENTE A PARTIR DE IrCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O.**

Usando-se a técnica de análise não-destrutiva ex-situ “Rutherford Backscattering” (RBS) [153 - 155] para caracterizar filmes de IrO<sub>2</sub> termicamente preparados à 400 °C a partir da

<sup>9</sup>Camadas ou filmes “compactos” são formados em temperaturas mais elevadas e possuem interfaces maiores entre os grãos, os quais estão em contato mais próximo entre si (cristalinidade e grau de sinterização maior).

decomposição térmica de  $\text{IrCl}_3$ , observou-se que a composição média do óxido é  $\text{IrO}_{2,5}$  [156], ou seja, há um excesso de oxigênio presente na composição do óxido. Deve ser ressaltado que uma camada de óxido com espessura constante e diferente da nominal foi obtida (por exemplo: nominal  $0,3 \mu\text{m}$  e real  $0,15 \mu\text{m}$ ). Contudo, esta diferença era esperada por causa da não estequiometria do óxido<sup>10</sup>. Deve ser salientado que a espessura calculada da camada de óxido depende do valor da densidade do óxido, enquanto que a razão atômica medida não é influenciada por este parâmetro.

Também foi determinada a espessura de  $0,1 \mu\text{m}$  para a região interfacial óxido/titânio. No caso do  $\text{IrO}_2$ , esta espessura é praticamente constante, mesmo para filmes de óxidos de espessura nominal maiores ( $0,6$  e  $0,9 \mu\text{m}$ ), sendo sua espessura determinada quase que totalmente pela rugosidade do suporte. A possível interdifusão dos componentes entre o suporte e a camada de óxido, como é bem documentada para o caso do  $\text{RuO}_2$  [157], é outro fator que poderia influenciar na espessura da região interfacial.

Observou-se que a composição do óxido aproxima-se da composição estequiométrica, quando um filme de  $\text{IrO}_2$ , após sua preparação, é submetido a um tratamento térmico posterior a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de oxigênio. Verificou-se, porém, que a espessura da camada do óxido ativa, cuja composição permanece constante, diminui consideravelmente enquanto que a espessura da região interfacial aumenta drasticamente, o que foi atribuída à oxidação do suporte metálico.

A microscopia eletrônica de varredura mostra que as camadas de  $\text{IrO}_2$  preparadas termicamente apresentam rachaduras [158], cujas profundidade e largura aparentemente diminuem com o aumento da temperatura de calcinação e não se observa diferenças morfológicas apreciáveis entre as amostras decompostas a partir de soluções aquosas ou de isopropanol.

## I.11 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE ÓXIDOS.

Devido ao fato dos ADEs industriais normalmente serem operados em densidade de corrente elevada ( $280 - 350 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), suas propriedades elétricas, em particular a condutividade, assumem importância primordial para a sua performance, principalmente no que diz respeito a problemas associados com a queda ôhmica.

Embora a maior parte dos óxidos conhecidos sejam considerados materiais semicondutores ou isolantes, óxidos do grupo de metais de transição, principalmente  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ , são condutores metálicos, ou seja, apresentam características metálicas, com condutividade da ordem de  $10^4 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , à temperatura ambiente [159 - 161]. Mesmo na presença de óxidos classificados como isolantes, como o  $\text{TiO}_2$ , com condutividade à temperatura ambiente da ordem de  $10^{-13} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , raramente a condutividade de uma camada ativa de misturas de óxidos constitui-se num problema visto que, estes geralmente podem ser dopados com óxidos condutores que modelam as propriedades elétricas.

O problema real de queda ôhmica deve-se a camada isolante de  $\text{TiO}_2$  que inevitavelmente forma-se na interface Ti (suporte)/camada ativa, durante o processo de decomposição térmica. Este efeito torna-se maior com o aumento da temperatura de calcinação devido à oxidação do suporte tornar-se mais intensa. Mesmo assim, a resistência ôhmica de uma fina camada de óxidos, de alguns  $\mu\text{m}$ , depositada sobre titânio metálico é relativamente baixa. Tipicamente, no caso de misturas contendo um mínimo de 30 mol % de um óxido condutor, a resistência é de  $0,5 - 1,0 \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Entretanto, a resistência dos óxidos cerâmicos depende de um número de variáveis de preparação, de modo que é difícil estabelecer uma regra geral. A Tabela V mostra a resistividade de alguns dióxidos de metais de transição de interesse como ADE.

<sup>10</sup>Os valores foram computados com base na densidade de  $\text{IrO}_2$ , dado na literatura [1], enquanto que para a região interfacial foi adotada uma densidade média entre àquela do  $\text{IrO}_2$  e àquela do  $\text{TiO}_2$ . Os valores computados de espessura podem ser usados para comparar diferentes amostras, porém o erro estimado é  $\sim 20\%$  para a profundidade na qual a composição é constante e  $\sim 30\%$  para a espessura da região interfacial, de um ponto de vista absoluto.

**TABELA V** - Resistividade de alguns dióxidos de metais de transição de interesse em eletrocatalise.

Composto	Resistividade ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>a</sup>	Tipo de condução <sup>b</sup>
CrO <sub>2</sub>	$1,2 - 2,5 \times 10^{-4}$	M
IrO <sub>2</sub>	$3 - 6 \times 10^{-5}$	M
MnO <sub>2</sub> ( $\beta$ )	$10^{-1} - 10^{-2}$	S
NbO <sub>2</sub>	10	S
PtO <sub>2</sub>	$10^6$	S
RhO <sub>2</sub>	$< 10^{-4}$	M
RuO <sub>2</sub>	$3 - 5 \times 10^{-5}$	M
TiO <sub>2</sub>	$1 \times 10^{13}$	I
SnO <sub>2</sub>	$4 \times 10^6$	S
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$1 \times 10^5$	S
CeO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	$4 \times 10^{12}$	I
Cu	$1,7 \times 10^{-6}$	M
Ru	$7 \times 10^{-6}$	M

<sup>a</sup> temperatura ambiente

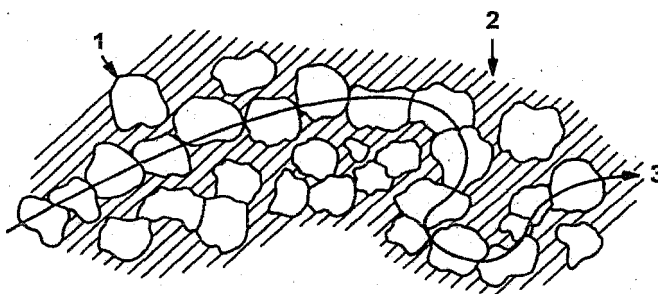
<sup>b</sup> M = metal; S = semicondutor; I = isolante

<sup>c</sup> dióxido de terra rara

(Dados extraídos da referência 1)

Eletrodos com morfologia do tipo "barro rachado", ou seja de grande área superficial, apresentam condutividade em torno de 3 vezes inferior ao mono-cristal sendo alguns dos óxidos às vezes classificados na literatura como semicondutores [162]. No caso dos óxidos metálicos condutores mais comumente empregados (p. ex. RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>, etc.) o material nunca chega a se comportar como um semicondutor. Como enfatizado anteriormente, o abaixamento da condutividade quando comparado às camadas compactas parece ter origem nas regiões de inter-grãos (Figura 2), sendo que o mecanismo de condução provavelmente ocorre pelo tunelamento de elétrons através do intervalo entre dois grãos [145]. Quanto maior este intervalo maior a resistência à passagem de corrente elétrica. Assim eletrodos mais compactos seriam melhores condutores que eletrodos de alta área superficial, os primeiros podendo apresentar condutividade tão alta quanto à observada para RuO<sub>2</sub> estequiométrico.

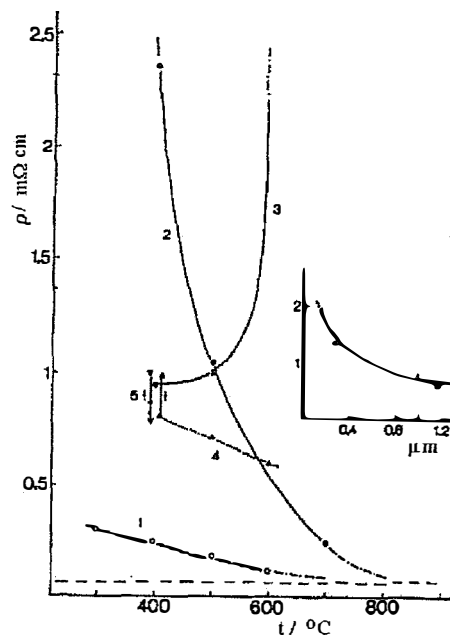
A sinterização (formação de cristalitos maiores) explica porque a condutividade de eletrodos de RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> cresce com o aumento da temperatura de calcinação por conduzir à formação de camadas mais compactas, ou seja, a área correspondente às regiões intergranulares diminua.



**FIGURA 2** - Representação esquemática do mecanismo de interação inter-grão, responsável pela condutividade apresentada por sistemas do tipo (Ti)/RuO<sub>2</sub> e (Ti)RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. (1) Partícula de óxido condutor; (2) Matriz de TiO<sub>2</sub>; (3) Caminho da condução eletrônica.

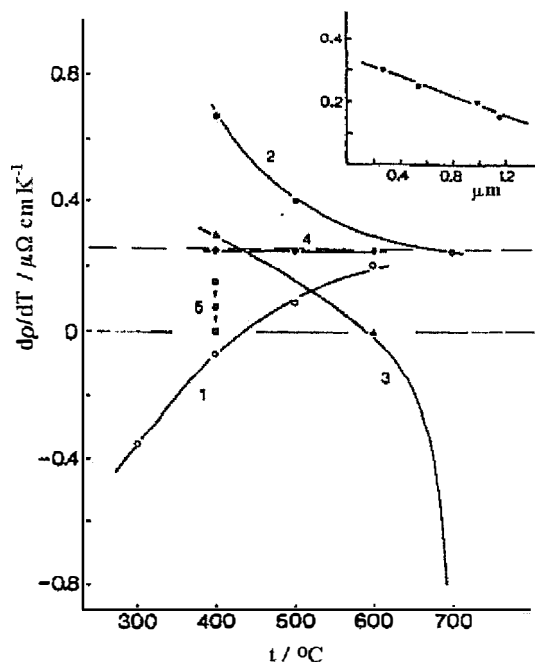
As propriedades elétricas do  $\text{RuO}_2$  governam o comportamento elétrico de eletrodos de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  para composições acima de 25 - 30% em  $\text{RuO}_2$ . Este comportamento deve-se provavelmente ao mesmo mecanismo citado acima, com a formação de pequenos aglomerados de  $\text{RuO}_2$  distribuídos aleatoriamente na matriz de  $\text{TiO}_2$ , sendo o contato entre eles responsável pela formação de uma cadeia infinita permitindo a condução elétrica (Figura 2). Para conteúdos inferiores a 25% esta cadeia é interrompida e a resistividade tende a altos valores.

As resistividades de filmes de  $\text{RuO}_2$  [134] e  $\text{IrO}_2$  [163] preparados em diferentes temperaturas têm sido medidas pelo depósito destes óxidos em quartzo. A resistividade ( $\rho$ ) destes filmes decrescem com o aumento da temperatura de preparação, mas há grandes diferenças entre  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ , como pode ser observada na Figura 3. Quando aumenta-se a temperatura de calcinação, tanto o  $\text{RuO}_2$  quanto o  $\text{IrO}_2$  tendem para o valor de  $\rho$  típico do mono-cristal, mas a resistividade decresce mais acentuadamente (bruscamente) para o  $\text{IrO}_2$  do que para o  $\text{RuO}_2$ . Se camadas de  $\text{IrO}_2$  são preparadas em temperatura mais baixa e então calcinadas em temperaturas mais altas, o efeito oposto é observado com a resistividade aumentando quando a temperatura de calcinação é aumentada. Isto é presumivelmente relacionado à cinética de decomposição que é diferente para as regiões mais profundas da camada de óxidos ( mais próximas do suporte metálico).



**FIGURA 3** - Resistividade das camadas de óxidos cerâmicos como uma função da temperatura de preparação. (1)  $\text{RuO}_2$ ; (2)  $\text{IrO}_2$ ; (3)  $\text{IrO}_2$  preparado a 350 °C, calcinados em temperatura mais alta em  $\text{O}_2$ ; (4)  $\text{IrO}_2$  preparado a 400 °C calcinado sob fluxo de  $\text{O}_2$ . Inserção: dependência da resistividade do  $\text{IrO}_2$  preparado a 400 °C com a espessura do filme (- -) monocristal. (Extraída da Ref. 134)

A diferença entre os filmes de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  é também evidente através do coeficiente de temperatura da resistividade, conforme pode ser observado na Figura 4.



**FIGURA 4** - Coeficiente de temperatura da resistividade de camadas de óxidos cerâmicos em função da temperatura de preparação. (1)  $\text{RuO}_2$ ; (2)  $\text{IrO}_2$ ; (3)  $\text{IrO}_2$  preparado a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , calcinado em alta temperatura em  $\text{O}_2$ ; (4)  $\text{IrO}_2$  preparado em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , calcinado em  $\text{N}_2$ ; (5)  $\text{IrO}_2$  preparado em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , calcinado em  $\text{O}_2$ . Inserção: efeito da espessura da camada para  $\text{IrO}_2$  preparado em  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . (---) Monocristal. (Extraída da Referência 134).

No caso do  $\text{RuO}_2$ ,  $dp/dT < 0$  a baixas temperaturas, variando monotonamente para  $dp/dT > 0$  quando a temperatura de calcinação é aumentada, alcançando o valor limite esperado para os mono-cristais tanto para o  $\text{RuO}_2$  quanto para o  $\text{IrO}_2$  [161]. Contudo, para camadas de  $\text{IrO}_2$   $dp/dT$  é sempre positivo (condução metálica) enquanto que o coeficiente decresce quando a temperatura de calcinação é aumentada. Isto pode ser relacionado com a possibilidade de que Ir metálico é formado junto com  $\text{IrO}_2$  devido a um efeito de desproporcionamento durante a reação de decomposição térmica a baixas temperaturas [164]. No entanto, no caso do  $\text{IrO}_2$ , as tendências opostas de  $\rho$  e  $dp/dT$  com o aumento da temperatura são intrigantes e enfatizam a complexidade dos fatores governando as propriedades estrutural e eletrônica destas camadas de óxidos [131]. Uma alternativa para explicar o comportamento peculiar do  $\text{IrO}_2$  pode ser o fato de que a decomposição do  $\text{IrCl}_3$  é somente completada a temperaturas mais altas do que no caso do  $\text{RuCl}_3$  [128].

## I.12 - PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO $\text{IrO}_2$ FORMADO TERMICAMENTE A PARTIR DO $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Há uma grande diferença entre um voltamograma do  $\text{IrO}_2$  “anidro”, obtido termicamente [158], e àquele do  $\text{IrO}_2$  “hidratado”, formado eletroquimicamente, o qual exhibe picos bem definidos [165]. No entanto, as curvas de ambos os tipos de óxidos concordam no fato de que os processos redox da superfície se localizam no intervalo do potencial entre  $0,4 - 1,4\text{ V}$  (vs. ERH). No voltamograma do  $\text{IrO}_2$  formado termicamente observa-se duas bandas largas em  $\sim 0,8$  e  $1,25\text{ V}$



(vs. ERH) enquanto que no do IrO<sub>2</sub> formado eletroquimicamente os picos são ao redor de ~ 0,95 e 1,35 V (vs. ERH). Atribui-se esta diferença ao grau de hidratação do óxido [158].

Normalmente, a espessura da camada de óxido é de poucos microns, por exemplo: uma camada de 5 μm de espessura irá opor uma resistência de 5 μΩ por unidade de área superficial aparente (1 cm<sup>2</sup>). Sob um fluxo de corrente de 1 Acm<sup>-2</sup>, a queda ôhmica será somente de 5 μV. Para poder medir uma queda ôhmica detectável de 5 mV, a resistividade da camada deveria ser três ordens de magnitude maior, valor este raramente encontrado, mesmo no caso de óxidos semicondutores tais como MnO<sub>2</sub> [166], Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [167] e LaCoO<sub>3</sub> [168].

O real problema relacionado com a queda ôhmica está na camada de TiO<sub>2</sub> que inevitavelmente se forma na interface camada ativa/suporte durante a preparação do eletrodo.

Uma camada isolante de TiO<sub>2</sub> aumenta ΔV<sub>Ω</sub> na equação (4), diminuindo, a eficiência da energia, equação (5) [ΔV<sub>(t)</sub> não é levado em consideração aqui]:

$$\Delta V = \Delta E + \eta_a + \eta_c + \Delta V_{\Omega} + \Delta V_{(t)} \quad (4)$$

e

$$\varepsilon = \Delta E / \Delta V = \Delta E / (\Delta E + \Sigma \eta + \Delta V_{(t)} + \Delta V_{\Omega}) \quad (5)$$

onde:

ΔV: é a diferença de potencial aplicado à célula,

ΔE: é a diferença de potencial termodinâmico o qual é independente do material eletródico,

η<sub>a</sub> e η<sub>c</sub>: são os termos de sobrepotencial para as reações anódicas e catódicas, respectivamente,

ΔV<sub>Ω</sub>: é a diferença de potencial associado com a queda ôhmica,

ΔV<sub>(t)</sub>: em termos práticos, representa o que é chamado de “estabilidade do eletrodo” e está relacionado com a deterioração da superfície externa do material eletrocatalítico e/ou da interface suporte/camada ativa ao longo do uso do eletrodo,

ε: é a eficiência da energia.

A queda ôhmica, associada principalmente com a interface suporte/óxido e com a solução, pode ser detectada nas curvas de Tafel (potencial vs. log i) manifestando-se como um desvio da linearidade da reta de Tafel nas densidades de corrente mais altas. Observa-se que com as curvas de Tafel não é possível separar estes dois efeitos; somente com a utilização de impedância faradáica esta separação será possível. Quando aumenta-se a temperatura de calcinação do eletrodo, observa-se que a queda ôhmica torna-se maior, sugerindo que a oxidação do suporte aumenta com a temperatura de calcinação [169]. Realmente, foi verificado experimentalmente que a quantidade de Ti oxidado, abaixo da sobrecamada de RuO<sub>2</sub>, é maior em 500 °C que em 300 °C [148].

Sabe-se que RuO<sub>2</sub> forma solução sólida com o TiO<sub>2</sub> [170]. Como conseqüência, este fato diminui drasticamente a queda ôhmica causada pelo último. De fato, este é o mecanismo pelo qual a camada de TiO<sub>2</sub> é “dopada” pela sobrecamada de RuO<sub>2</sub>, resultando numa diminuição da resistividade. Este comportamento específico da interface é uma das razões para o sucesso do ADE industrial. Todavia, se a espessura do filme de TiO<sub>2</sub> for muito grossa o mecanismo de “doping” não é tão efetivo e altas quedas ôhmicas podem ser observadas [166]. Camadas grossas de TiO<sub>2</sub> são obtidas: (a) quando o eletrodo é preparado em altas temperaturas de calcinação (T > 500 °C); (b) o procedimento de preparação for executado inadequadamente; (c) o outro componente da camada ativa não for o RuO<sub>2</sub> (por exemplo, o IrO<sub>2</sub>). É fato que o eletrodo de Ti/IrO<sub>2</sub> exibe maior queda ôhmica que o de Ti/RuO<sub>2</sub> [157], apesar da condução metálica do IrO<sub>2</sub>. A explicação para este fato está na menor solubilidade deste óxido em TiO<sub>2</sub>, em comparação ao RuO<sub>2</sub>, demonstrando a importância da solubilidade entre si dos óxidos usados como eletrocatalisadores em TiO<sub>2</sub> [166].

Para diminuir a queda ôhmica dos eletrodos poder-se-ia colocar uma fina camada de RuO<sub>2</sub> entre o suporte e a camada ativa desejada. Contudo, nos estudos fundamentais, tal camada intermediária de RuO<sub>2</sub> pode modificar as propriedades da camada ativa sob investigação, se a difusão de Ru até a superfície tornar-se substancial [171].

Valores típicos de queda ôhmica de 0,5 à 1,0  $\Omega$  são, geralmente, medidos em laboratório utilizando-se células com capilar de Luggin e soluções moderadamente concentradas (1,0 mol.dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>). Este valor é principalmente devido à resistência da solução entre a extremidade do capilar e a superfície do eletrodo, conforme resultados de estudos, realizados com eletrodos recém-preparados, usando a técnica da impedância faradáica, os quais demonstraram que  $R_{\Omega} < R_{\text{filme}}$  [172].

Com eletrodos extensivamente utilizados, uma alternativa para explicar o aumento da queda ôhmica destes eletrodos de óxidos, é a ocorrência do fenômeno de passivação do suporte durante a reação anódica devido à penetração de oxigênio em toda a profundidade da camada ativa através dos poros, até atingir a base metálica.

### I.13 - CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE IrCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O

A cinética da decomposição térmica do sal de IrCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, foi estudada tanto em atmosfera reativa (ar) quanto em atmosfera inerte (argônio) [173]. A termólise em argônio ocorre numa temperatura mais baixa do que em ar. Newkirk e MacKee [119] observaram efeitos drásticos de atmosfera (ar versus H<sub>2</sub>); em temperaturas  $\leq 200$  °C, foi observada a completa conversão de IrCl<sub>3</sub> à Ir no último caso. No trabalho de Jang e Rajeshwar [173] foram feitas análises por DRX das amostras que foram aquecidas a 750 °C, em atmosfera de argônio, as quais relevaram uma mistura<sup>11</sup> de Ir e IrO<sub>2</sub> [174]. Em contrapartida, as amostras obtidas por termólise em ar a 950 °C, resultaram em IrO<sub>2</sub> “puro”.

Pode-se representar a degradação oxidativa de IrCl<sub>3</sub> anidro pela reação (6):



A oxidação incompleta prevalece em atmosfera de argônio e o processo dissociativo, representado pela equação (7), é competitivo, fornecendo uma mistura de IrO<sub>2</sub> e Ir como produtos da termólise:



Analisando a curva termogravimétrica (ATG) de IrCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O, encontrou-se que até  $\sim 300$  °C a termólise resulta em perda de água. Cálculos feitos a partir dos resultados mostraram conteúdo de água de  $16,4 \pm 0,2$  %, o que corresponde a  $n = 3,25$ .

Com respeito às reações (6) e (7) as perdas de massas “teóricas” são 21, 12% e 30, 20%, respectivamente. Experimentalmente os valores obtidos foram 19,4% em ar e 23,8% em Ar [173]. Relaciona-se com a reação (6) esta perda de peso observada em ATG sob atmosfera de ar.

O IrO<sub>2</sub> formado passiva o IrCl<sub>3</sub> impedindo a continuação da degradação oxidativa até atingir temperaturas entre 850 ° - 950 °C, quando há uma ruptura da camada de óxido provocada pelo gás cloro, facilitando desta forma a difusão de O<sub>2</sub> para a superfície do metal. Espera-se que esta passivação seja bem menos importante em Ar, onde o caminho predominante é a reação (7). Uma perda de peso de 9,07% é procedente da dissociação do IrO<sub>2</sub>, reação (8):



<sup>11</sup> Uma mistura de óxido e metal é obtida na termólise sob condições de atmosfera inerte. ● caso limitante em direção à esta tendência é obtido em vácuo ou H<sub>2</sub>, onde a termólise procede claramente até o metal.

que é muito mais próximo do valor registrado em ar (8,2%) que em Ar (5,4%). Isto está de acordo com a oxidação incompleta de  $\text{IrCl}_3$  que obtém-se em Ar. A formação de Ir metálico via reação (8) é confirmada por difração de raios-X [175].

Um resumo das reações ocorrendo na termólise de  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  é fornecido na Tabela VI.

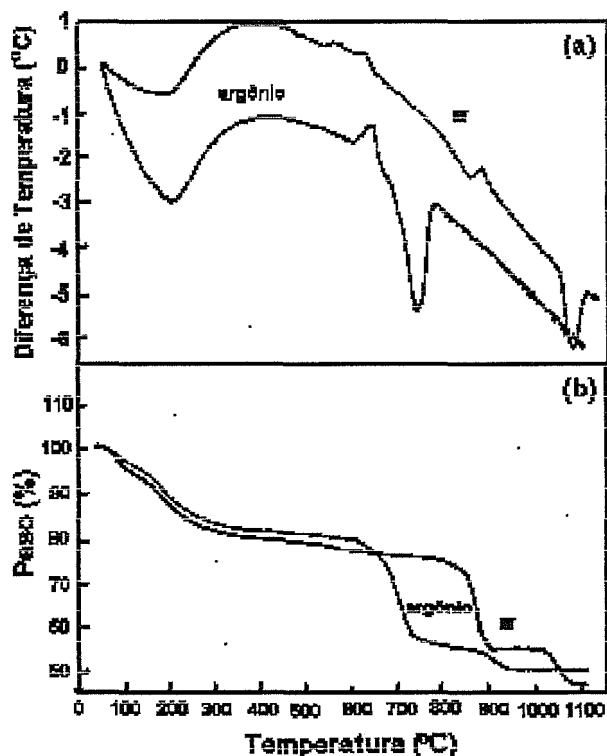


FIGURA 5 - Curvas de ATD<sup>12</sup> (a) e ATG (b) para  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  em ar e em argônio.

Tabela VI- Termólise do  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Regime de temperatura (°C)	Produtos da termólise	
	Voláteis	Sólidos
25 - 300	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{IrCl}_3$
550	$\text{Cl}_2$	$\text{IrCl}_3 + \text{IrO}_2$
550 - 750	$\text{O}_2$	$\text{IrO}_2$
800 - 950 (600 - 750) <sup>a</sup>	$\text{Cl}_2$	$\text{IrO}_2 (\text{Ir} + \text{IrO}_2)$ <sup>a</sup>
1000 - 1100 (850 - 950) <sup>a</sup>	$\text{O}_2$	Ir

<sup>a</sup> Os produtos e as temperaturas entre parênteses são para Ar.

As propriedades micro-estruturais de camadas de  $\text{IrO}_2$  depositadas por pirólise a 400 °C sobre sílica, a partir do pincelamento do cloreto hidratado dissolvido previamente em uma mistura de água/isopropanol, foram investigadas por Lodi et alii [164] e comparadas com os resultados termoanalíticos obtidos a partir de  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  na forma de pó.

Nas camadas de  $\text{IrO}_2$  investigadas, que foram depositadas primeiramente a partir da pirólise a 400 °C por 2h, e posteriormente submetidas a três diferentes temperaturas finais (400°, 500° e 600°C) de pirólise por 15h, é interessante salientar que irídio metálico foi encontrado.

A formação de Ir metálico não ocorre também quando a temperatura de pirólise da amostra é igual ou superior à 500°C. Usando-se isopropanol quase anidro como solvente para dissolver o sal

<sup>12</sup> ATD: Análise Termo-Diferencial.

de irídio [176] e preparando-se camadas de irídio, sob as mesmas condições vistas acima, em temperaturas entre 350 ° a 700 °C, o Ir na forma metálica também não é detectado.

O processo de decomposição térmica do pó hidratado ( $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) foi feito sob atmosfera de oxigênio “seco” e “úmido” e acompanhado por técnicas termoanalíticas e análise de DRX. As evidências difratométricas confirmam que a pirólise do tricloreto de irídio hidratado envolve a formação do metal como um dos produtos finais. A formação de Ir metálico a partir da pirólise do sal é um pouco antecipado no caso de camadas suportadas quando comparado com o sal em forma de pó. Embora a comparação direta dos dados envolvendo pó e camadas deva ser feita com muita cautela, os resultados experimentais obtidos são consistentes. A decomposição do sal está realmente ligada com seu grau de dispersão, que é maior no caso de camadas. Provavelmente a distribuição do reagente e a área de contato da superfície com o ambiente influenciam na cinética de decomposição do sal. Estes parâmetros experimentais são muito diferentes para o caso de camadas suportadas e de pó. Todavia, no caso de preparação de filmes de  $\text{IrO}_2$  depositados sobre placas de sílica ou folhas de titânio [176] o uso de um número maior de aplicações resultou em camadas de óxidos nas quais não foram detectadas irídio metálico, por DRX.

Com a finalidade de justificar a presença de Ir metálico nos seus estudos, Lodi et al. [164] argumentam que a água presente no solvente usado é suficiente para facilitar a formação de hidróxido de irídio, durante a etapa de secagem preliminar do precursor aplicado. E, como acontece no caso do hidróxido de rutênio (III) [177, 178], por um processo de dismutação, durante a pirólise, este pode originar Ir e  $\text{IrO}_2$ . Deste modo, durante o processo de decomposição térmica, a obtenção em cada etapa intermediária de uma camada de sal volumosa e a exposição da mesma à umidade atmosférica por longos períodos, conduzem provavelmente à formação do irídio metálico.

Geralmente, adota-se temperaturas de pirólise relativamente baixas no preparo de camadas de óxidos, favorecendo, desta maneira, a formação de Ir metálico nas camadas e, conseqüentemente, afetando as propriedades catalíticas, resistência ao desgaste e a condutividade do material do eletrodo.

Estudo termogravimétrico [179] da transformação de  $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{IrO}_2$  aponta, por outro lado, para diferenças substanciais desta com àquela que envolve cloreto de rutênio (III) hidratado [119, 164, 173]. Particularmente, na referência 164, mostrou-se que ocorrem reações complexas no estado sólido, afetadas pela presença de água no sistema reacional, durante o processo pirolítico, com base nos resultados termoanalíticos e difratométricos para filmes e pó.

Experimentos termogravimétricos complementares àqueles da ref. 164 foram feitos com a finalidade de obter-se algumas informações adicionais da cinética de decomposição química do cloreto de irídio (III) hidratado [179]. Deste sal foi feita a termólise a 350°, 450° e 700°C, sendo que nas duas primeiras temperaturas observou-se uma significativa perda de peso e a seguir, a esta perda, o processo termolítico ocorre em uma velocidade bastante baixa. A passivação<sup>13</sup> local não controlada de porções do filme de sal precursor, impedindo oxidação posterior, foi utilizada para explicar este fato.

#### **I.14 -MORFOLOGIA DE UMA CAMADA DE ÓXIDO E SUA CAPACIDADE INTRÍNSECA DE TROCAR PRÓTONS COM A SOLUÇÃO**

A morfologia de uma camada de óxido suportada é formada por cristalitos de óxidos separados por regiões altamente defeituosas. Poros também podem estar presentes.

Três tipos de interfaces devem ser consideradas:

(a) a interface originada na superfície “externa” óxido/solução;

---

<sup>13</sup> A passivação ocorre em decorrência ao conteúdo de cloro presente, 2-3% átomo <7. Conteúdos mais altos são encontrados nas amostras preparadas em temperaturas mais baixas, na maioria dos casos, porém não se conseguiu estabelecer a existência de uma relação entre o conteúdo de cloro e qualquer um dos parâmetros do tratamento térmico [299].

(b) a interface originada na superfície “interna” óxido/solução, devido à penetração de líquido nos poros e nas regiões entre os grãos; e

(c) a interface suporte/camada ativa.

As duas primeiras são importantes principalmente para a eletrocatalise; a última para a estabilidade, por causa do filme isolante de  $\text{TiO}_2$  formado no processo de calcinação, o qual apresenta isomorfismo com os óxidos de estrutura rutilica ( $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ) normalmente usados como catalisadores.

O aspecto principal dos eletrodos de óxidos termicamente preparados é a sua estrutura superficial em solução [171]. Óxidos possuem alta energia superficial com um forte caráter hidrofílico. Moléculas de solvente ligam-se aos cátions metálicos quando um óxido interage com a água, comportando-se como um ácido de Lewis, geralmente com a transferência de prótons para um sítio de oxigênio vizinho (embora moléculas de água não-dissociadas possam também estar presentes). Como resultado desta adsorção dissociativa, a superfície é coberta com um “tapete” de grupos OH os quais mediam as interações da superfície de óxido com as espécies em solução [180]. Através de métodos espectroscópicos [181] pode-se confirmar a presença de grupos superficiais OH sobre óxidos. Somente grupos OH são encontrados no interior da camada de óxido (não há moléculas de água).

É importante salientar a presença de grupos OH sobre a superfície de eletrodos de óxidos, pois os grupos OH são responsáveis:

- pela ordem de reação fracionária muitas vezes observada na RDO e na RDH;
- pela alta atividade eletrocatalítica exibida por estes óxidos para as mesmas reações.

O porquê do comportamento específico destes eletrodos encontra-se no fato de que:

- o mecanismo de carregamento da superfície de eletrodos de óxidos difere daquele de superfícies metálicas, sendo governado exclusivamente pelas propriedades superficiais ácido-base dos grupos OH no caso dos óxidos;
- a superfície ativa não somente é àquela na interface externa óxido/solução, mas também os sítios superficiais localizados em regiões mais internas da estrutura irregular do óxido que podem também estar disponíveis [101]. A contribuição, maior ou menor, das regiões mais internas depende principalmente do raio da espécie eletrolisada. Assim, a RDCl é considerada uma reação de superfície por usar, principalmente, a superfície externa da camada de óxidos.

A base do mecanismo pelo qual sítios “internos” podem ser ativos em reações envolvendo moléculas de água está baseado no fato de que os grupos superficiais OH comportam-se como ácidos ou bases fracos, podendo trocar prótons com a solução.

## 1.15 - A INTERFACE ÓXIDO/SOLUÇÃO.

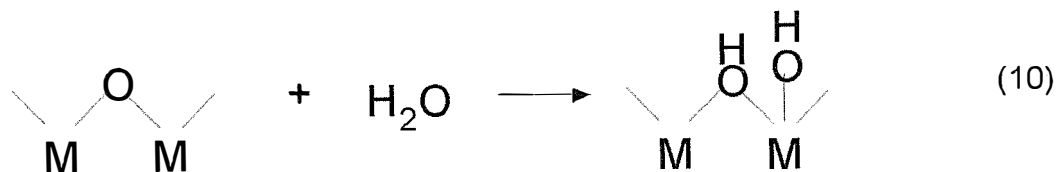
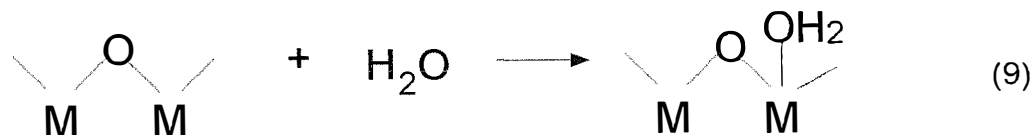
A superfície de um eletrodo de óxido condutor, logo após sua preparação, será composta simplesmente por átomos de oxigênio e do metal. Entretanto ela será quimicamente e eletrostaticamente instável o que lhe conferirá um alto grau de reatividade.

Algumas evidências fornecidas por medidas de XPS [182], indicam que a estrutura superficial sofre uma relaxação logo após a sua formação, onde o íon mais polarizável será afetado pelo campo elétrico do outro íon e produzirá um efeito de proteção. Se o oxigênio for o íon mais polarizável na superfície do óxido, ele será projetado para fora do plano da superfície e os íons do metal de transição estarão deslocados em relação a estes. Este efeito será o principal responsável pelo início da diferença de potencial na superfície,  $\chi^{\text{ox}}$ .

A superfície tenderá a compensar esta insaturação através de processos de adsorção ou novas ligações químicas. Os cátions presentes na superfície poderão atuar como ácidos de Lewis e agirão como doadores de elétrons.

A adsorção de moléculas de água é a mais importante do ponto de vista eletroquímico, pois a superfície eletródica estará em contato direto com a solução aquosa e a formação da dupla camada

elétrica envolverá processos de adsorção de água. A adsorção da água ocorre preferencialmente sobre os sítios catiônicos e pode ocorrer com ou sem dissociação das moléculas de água:



A ocorrência de um ou de outro processo é dependente da força do ácido de Lewis, ou seja, das propriedades químicas dos componentes presentes na camada de óxido. Em alguns casos, principalmente para camadas constituídas de misturas de óxidos, existe a possibilidade da presença de diferentes sítios ativos de forma que ambas reações (9) e (10) podem ocorrer simultaneamente sobre o mesmo material.

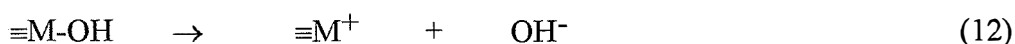
A superfície do óxido torna-se portanto recoberta por uma camada de grupos hidroxila, OH. Esta nova configuração da superfície pode ser melhor compreendida a partir da análise da Figura 6.

A formação desta superfície hidroxilada transforma os anteriores ácidos ou bases de Lewis em ácidos ou bases de Brønsted. A molécula de água coordenada sobre o sítio metálico exibirá diferentes propriedades dependendo da natureza do cátion. O grupo OH ligado a íons metálicos na equação (13) deve exibir características de um ácido de Brønsted devido à forte ação polarizadora dos cátions metálicos sobre o oxigênio. Entretanto sua acidez depende da eletronegatividade da ligação M-O: quanto menor seu valor maior o caráter ácido do grupo OH.

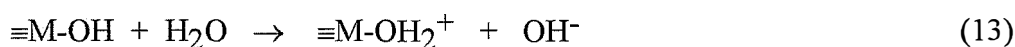
O aspecto mais importante da interface óxido-solução é a capacidade destes grupos OH de sofrerem dissociação, o que conseqüentemente conduz a sítios superficiais carregados, em outras palavras, carrega a superfície. Grupos ácidos dissociam-se de acordo com a seguinte reação (onde M representa um sítio superficial):



produzindo cargas superficiais negativas, enquanto sítios básicos produzem cargas superficiais positivas:



ou

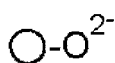
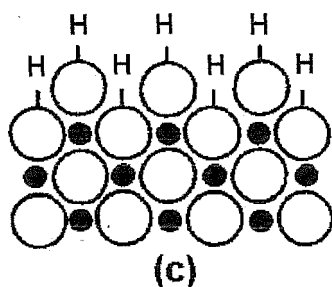
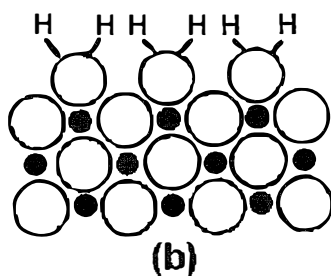
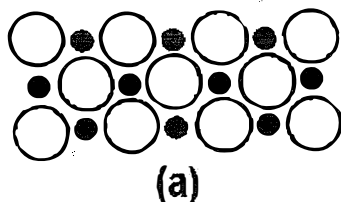


Resumindo, a presença de grupos OH na superfície dos óxidos confere a eles propriedades ácido-base que são responsáveis pelo carregamento da superfície através de um mecanismo de dissociação protônica. A carga na superfície de um óxido é portanto dependente do pH da solução na qual a superfície encontra-se em contato. Dependendo do pH da solução e das constantes ácido/base, pKa, destes óxidos, a superfície poderá adquirir cargas positiva ou negativa.

A quantidade de carga superficial de um eletrodo de óxidos dependerá do valor do pH, dependendo do potencial aplicado, diferentemente do carregamento superficial de um eletrodo metálico o qual torna medidas de capacitância a pH constante irrelevante, no caso de superfícies de óxidos, para determinação de parâmetros de dupla camada.

Os valores fracionários de ordem de reação obtidos para as reações de desprendimento de oxigênio e hidrogênio [1] comprovam o equilíbrio ácido-base do carregamento da superfície de um óxido.

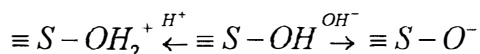
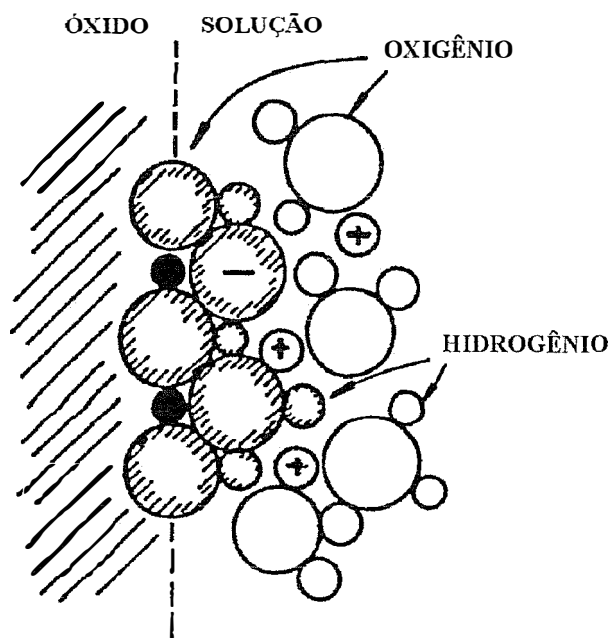
Um valor fracionário de ordem de reação só pode ser compreendido em termos de uma variação do potencial elétrico no plano reacional em função do pH através de um comportamento descrito pela equação de Nernst.



**FIGURA 6** - Esquema mostrando a hidroxilação da superfície do óxido: (A) superfície livre; (B) moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas preferencialmente sobre sítios catiônicos; (C) moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  dissociadas em grupos OH.

Um conhecimento da estrutura da dupla camada e das interações superficiais dos óxidos condutores estão ainda a nível de intuição e são descritas através de modelos semelhantes àqueles propostos para superfícies metálicas. Ainda não são completamente conhecidas a estruturação e a espessura da dupla camada formada pela interface óxido-solução, e suas características são altamente dependentes do caráter dos óxidos usados e de toda a história de preparação do óxido.

A Figura 7 apresenta um esquema da possível configuração da dupla camada de um óxido.



**FIGURA 7** - Representação esquemática da configuração de uma interface óxido/solução mostrando um sítio superficial ionizado (Extraído da referência 183).

## I.16 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.

Geralmente a caracterização eletroquímica de eletrodos de óxidos condutores é realizada com o auxílio da voltametria cíclica. Esta técnica é um poderoso meio de caracterização "in situ" da superfície eletródica, já que os comportamentos quantitativo e qualitativo da curva  $i$  vs.  $E$  encontram-se intimamente relacionados as condições superficiais do eletrodo.

As curvas voltamétricas visando a caracterização de eletrodos de óxidos condutores são geralmente registradas dentro do intervalo de potencial delineado por: (a) no lado catódico pelo processo de desprendimento de  $H_2$  e (b) no lado anódico pelo desprendimento de  $O_2$ . No caso de eletrodos contendo  $RuO_2$  e  $IrO_2$  este intervalo encontra-se, para meio ácido ( $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ ), entre 0,4 a 1,4 V (ERH). Neste intervalo do potencial localizam-se as transições redox no estado sólido e o carregamento da dupla camada.

Deste modo a metodologia padrão [1] usada na caracterização superficial "in situ" dos eletrodos de óxidos consiste em registrar o voltamograma cíclico em  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  ou  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , a  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , cobrindo o intervalo de potencial de 0,4 a 1,4 V/ERH.

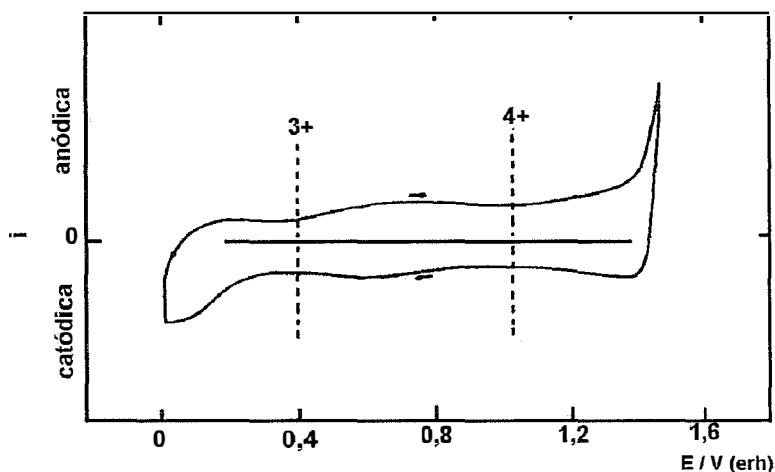
A Figura 8 mostra o comportamento voltamétrico de um eletrodo de  $Ti/RuO_2$  registrado entre 0,0 - 1,4 V (ERH),  $40 \text{ mV s}^{-1}$ , em  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  [1]. Este voltamograma mostra que filmes de  $RuO_2$  policristalino comportam-se como um grande capacitor que pode ser carregado e descarregado reversivelmente.

No intervalo do potencial delineado pela RDH e RDO (0,4 - 1,4 V/ERH) a curva voltamétrica é praticamente descaracterizada apresentando somente algumas bandas largas e achatadas relacionadas às transições redox superficiais.

A posição destas bandas é usada para indicar a natureza das transições redox superficiais e sua largura permite uma estimativa da heterogeneidade de distribuição destes sítios. Estas bandas

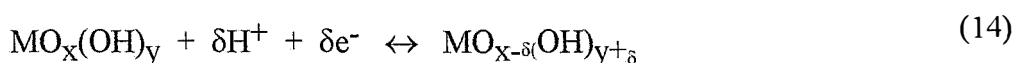


podem ser interpretadas como conseqüentes de uma variação do estado de oxidação do Ru através da seguinte seqüência: Ru (II/III) próximo a 0,2 - 0,4 V; Ru (III/IV) entre 0,4 - 1,0V; Ru(IV/V) entre 1,0 - 1,4V (início do desprendimento de oxigênio) [1].



**FIGURA 8** - Comportamento voltamétrico de um eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> registrado entre 0,0 - 1,4 V (ERH), 40 mV s<sup>-1</sup>, em 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub> (Extraído da referência 1). A linha tracejada delimita o intervalo de potencial onde acredita-se predominar o estado de valência do Ru indicado na figura.

O aumento do pH do eletrólito de suporte produz uma diminuição da carga voltamétrica de eletrodos contendo RuO<sub>2</sub> e também uma diminuição gradual dos picos voltamétricos até total desaparecimento em torno de pH = 6,2 [162]. Este comportamento sugere que os processos redox que ocorrem na superfície envolvem a participação de íons H<sup>+</sup>. Durante o registro de uma curva voltamétrica, a superfície é oxidada e reduzida reversivelmente através de um mecanismo que envolve troca de prótons com a solução:



onde M = Ru, Ir.

De acordo com esta reação, prótons são injetados na região da camada eletroativa durante a varredura catódica e expelidos quando o potencial é varrido anodicamente [13]. Penetração de prótons através de um processo de difusão em eletrodos contendo RuO<sub>2</sub> vem sendo detectado por técnicas como salto de potencial [184], salto de corrente [185, 186], espectroelectroquímica [187], análises de impedância [188], etc.. Outra forte indicativa da ocorrência deste processo está na dependência dos valores da carga voltamétrica<sup>14</sup> com a velocidade de varredura do potencial [127]. Esta dependência está relacionada com a existência de regiões de difícil acesso na camada do óxido, tais como poros, rachaduras, etc. as quais tornam-se progressivamente excluídas a medida em que aumenta-se a velocidade de varredura.

A carga voltamétrica anódica total, q<sub>a</sub>, pode ser então considerada como uma somatória de duas contribuições diferentes: q<sub>i</sub>, devido a microestrutura do óxido, e q<sub>s</sub>, devido a superfície:

<sup>14</sup> q<sub>a</sub> depende de v. Portanto, a velocidade de carregamento e descarregamento é limitada por difusão de próton. Extrapolação de q<sub>a</sub> para v → ∞ e v → 0 forneceu um meio de dividir a carga total em uma carga superficial externa e uma interna.

$$q_a = q_i + q_s \quad (15)$$

onde:

$q_a$  é a carga voltamétrica anódica total da camada;

$q_s$  é a carga em altas velocidades de varredura e está relacionada com a superfície externa;

$q_i$  é a carga “interna” (carga subsuperficial) e provavelmente é originada pela penetração de prótons em algumas regiões de difícil acesso, tais como: poros, micro-rachaduras, regiões entre cristalitos, etc. [189].

e que  $q_a = q_s$  quando a velocidade de varredura tende a infinito.

Resultados mostraram que  $q_s$  e  $q_i$  estão linearmente inter-relacionados e que a razão é quase 2, no caso do  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ . Isto está consistente com a análise de outros parâmetros, confirmando que  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  são bastante porosos.

Curvas voltamétricas de  $\text{RuO}_2$  em solventes apróticos são achatadas e apresentam uma carga muito pequena. Isto é uma clara evidência de que a troca de prótons superficial é extinguida e não há carregamento da superfície.

Baseada no supra exposto, a carga voltamétrica obtida pela integração do voltamograma cíclico pode ser considerada como uma medida relativa do número de sítios ativos, ou seja, da área superficial eletroativa, estando desta forma relacionada a aspectos morfológicos da camada de óxidos.

A disponibilidade de um parâmetro que descreve (mesmo de forma relativa) a área eletroquimicamente ativa é importante para a separação dos fatores eletrônicos dos geométricos (ou seja, a normalização da atividade pela unidade de área superficial verdadeira) quando compara-se diferentes materiais ou diferentes tipos de preparação de eletrodo de modo a poder isolar os efeitos realmente catalíticos dos morfológicos.

Quaisquer pequenas modificações que possam ocorrer na estrutura da superfície do óxido podem ser detectadas através das curvas voltamétricas, pois elas são bastante sensíveis para tal. Por tudo o que foi exposto acima pode-se afirmar que as curvas voltamétricas monitoram “in situ” e em tempo real qualquer variação que por ventura possa ocorrer nas condições superficiais dos eletrodos de óxidos [190].

Além dos valores de  $q_a$ , as curvas voltamétricas também fornecem os valores de  $\Delta E_p$ , ou seja, a diferença de potencial entre os picos anódicos e catódicos. Normalmente, um alto valor de  $\Delta E_p$  indica irreversibilidade para reações de espécies dissolvidas. No caso específico de reações redox de sítios superficiais de óxidos, depositados sobre Ti, este alto valor de  $\Delta E_p$  é analisado como sendo uma consequência do crescimento de uma camada isolante de  $\text{TiO}_2$  abaixo do material eletrocatalítico, que por sua vez aumenta a queda ôhmica.

Como normalmente ocorre,  $q_a$  decresce com o aumento da temperatura de calcinação devido à ocorrência de sinterização e crescimento dos cristalitos, a qual resulta numa diminuição da área real devido à eliminação de poros, trincas, etc. [191].

Qualitativamente, a dependência de  $q_a$ , para amostras preparadas a partir de  $\text{IrCl}_3$  dissolvido em água ou isopropanol, com a temperatura é a mesma, só que, o valor absoluto de  $q_a$  é efetivamente maior para a água.

O valor de  $q_a$  quando medido em solução alcalina (pH ~ 13,5) é sistematicamente menor, por um fator de 1,5 - 2,0, do que o valor de  $q_a$  medido em solução ácida (pH ~ 0,4). Para  $\text{IrO}_2$ ,  $q_a$  medida em solução básica é realmente menor do que à medida em solução ácida. Contudo, o fator de redução é dependente da espessura da camada de óxido [147]. Exemplificando: para camadas de  $1\mu\text{m}$ , o fator é próximo da unidade.

## I.17 - POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO $E_{ca}$ .

Com a finalidade de monitorar as propriedades da superfície eletródica principalmente em função de seu uso, são efetuadas medidas de potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ). O valor de  $E_{ca}$  pode fornecer alguma indicação sobre o par redox que governa a eletroquímica superficial de eletrodos de óxidos condutores e também contribuir para a elucidação do que acontece durante o processo de decomposição térmica. Neste contexto, os diagramas E vs. pH de Pourbaix [192] são de grande utilidade. O  $E_{ca}$  para eletrodos de óxidos condutores obtidos termicamente é rapidamente estabelecido, em geral sendo necessário um período de 5 - 15 minutos. Geralmente, a velocidade máxima de obtenção de seu valor é observada em soluções neutras. O valor de  $E_{ca}$  é extremamente reprodutível, principalmente se os eletrodos forem armazenados em ar ou água. Todavia, mostra-se extremamente sensível a história prévia do eletrodo e geralmente contorna-se este problema através do condicionamento da superfície eletródica.

## I.18 - MISTURAS DE ÓXIDOS E EFEITOS SINERGÉTICOS.

Eletrocatalisadores raramente são baseados em dióxidos puros. Normalmente, na indústria, usa-se uma mistura com a finalidade de estabilizar e de modular as propriedades dos eletrodos através de efeitos sinérgicos, os quais surgem da interação eletrônica entre os componentes [171]. Por exemplo, no eletrodo industrial de composição  $Ti/(Ru + Ti)O_2$ ,  $RuO_2$  contribui com a atividade eletrocatalítica enquanto que o  $TiO_2$  confere a inércia química ao mesmo [19].

Investigando-se a dependência da atividade eletrocatalítica com a composição da mistura de óxidos, em potencial constante, pode-se detectar efeitos sinérgicos. Para testar efeitos sinérgicos é mais apropriada a reação de  $O_2$  do que a reação de  $Cl_2$ , porque a reação de  $Cl_2$  não é muito sensível à natureza da superfície do material eletródico [171], sugerindo, com isto, que a manifestação destes efeitos depende também da natureza da reação eletródica.

A inclinação de Tafel pode ser usada como um parâmetro “indicador”, se a edv da reação teste é diferente sobre os óxidos puros. Exemplificando: o desprendimento de  $O_2$  sobre misturas de óxidos de Ru e Ir [138]. A inclinação de Tafel varia de 40 mV no caso do  $RuO_2$  para 60 mV no caso do  $IrO_2$  [171].

Geralmente, não é prudente utilizar como critério de comparação apenas as inclinações de Tafel, visto que uma mesma inclinação de Tafel não assegura a mesma atividade eletrocatalítica [171], sendo também importante comparar as correntes em potencial constante. Neste caso, as correntes devem ser normalizadas para eliminar os “efeitos geométricos”, antes de fazer-se a comparação das mesmas. No caso de óxidos, esta normalização é feita através da relação entre a corrente e a carga voltamétrica de um determinado eletrodo,  $i/q^*$ .

É importante salientar que para aplicações tecnológicas o melhoramento das propriedades catalíticas não é o único critério de julgamento usado. Neste caso, o melhoramento do desempenho global (além de parâmetros físicos) é de interesse, ou seja, efeitos sinérgicos, de área, estabilidade, etc.

## I.19 - A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO (RDCI).

$Cl_2$  e  $O_2$  possuem potenciais termodinâmicos diferentes. Durante a eletrólise de uma solução ligeiramente acidificada de NaCl,  $Cl_2$  é formado pela oxidação anódica do íon  $Cl^-$ . Porém, termodinamicamente, a RDO é favorecida sobre todo intervalo de pH, ou seja, independente do pH, o potencial termodinâmico para a RDO é inferior ao da RDCI, conforme pode ser observado a seguir:



Na prática, entretanto, a RDCI ocorre com baixo sobrepotencial sobre a maioria dos metais, enquanto que a RDO apresenta normalmente um elevado valor do sobrepotencial com forte dependência do material eletrodico. Esta dependência é a responsável pelo fato de que em baixos valores de pH, a RDCI ocorre em potenciais inferiores a RDO tornando viável a produção de  $\text{Cl}_2$  a partir de soluções aquosas de  $\text{Cl}^-$ . De fato, em soluções com alta concentração de  $\text{Cl}^-$  e pH inferior a 4,  $\text{Cl}_2$  pode ser obtido com alto grau de pureza.

Sob condições de eletrólise industrial (solução saturada, pH entre 2 e 4) cloro é produzido com um conteúdo variável de oxigênio dependente do material eletrodico [193].

Em valores elevados de pH e soluções diluídas de  $\text{Cl}^-$ , o desprendimento de  $\text{Cl}_2$  diminui devido às reações secundárias [193, 194] tais como:



e oxigênio e clorato podem ser gerados através da oxidação eletroquímica do HClO de acordo com:



Conseqüentemente, a eficiência da RDCI depende da concentração e da composição do eletrólito, temperatura [195], densidade de corrente e natureza do eletrodo.

Devido a sua grande importância tecnológica, a reação de desprendimento de cloro tem sido extensivamente estudada sobre diversos materiais eletrodicos.

Condições de equilíbrio para a reação de  $\text{Cl}_2$  parecem ser facilmente estabelecidas sobre a maioria dos materiais eletrodicos, indicando que não estão envolvidas quebras de ligações fortes e que a reação procede via etapas simples. Desta forma, apesar de sempre ser possível algum efeito do material do eletrodo, a reação é pouco sensível ao tipo de material eletrodico utilizado, ou seja, esta reação não é a mais adequada para classificar a atividade eletrocatalítica de diferentes materiais (avaliar as propriedades eletrocatalíticas de um dado eletrodo). De fato, para a RDCI, quase todos os óxidos metálicos podem ser encontrados na literatura patentada, puros ou combinados com um ou mais óxidos [1].

Eletrodos contendo  $\text{RuO}_2$  apresentam um menor sobrepotencial para produção de  $\text{Cl}_2$  e maior resistência mecânica que os ânodos convencionais de grafite. O excelente desempenho destes óxidos condutores como materiais eletrodicos para esta reação estimulou inúmeras investigações sobre a cinética e o mecanismo deste processo.

O primeiro estudo mecanístico da RDCI sobre ânodos contendo  $\text{RuO}_2$  surgiu num trabalho publicado por Krishtalik e colaboradores [196] em 1972. A primeira proposta mecanística é baseada nas seguintes reações:

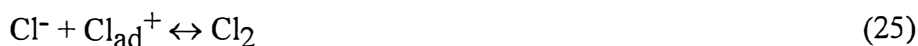


Na literatura estas reações são comumente referidas como: reação de descarga (Eq.21), desorção eletroquímica (Eq.21), e recombinação química (Eq.22) ou por analogia com a RDH, como reações de Volmer, Heyrovsky, e Tafel respectivamente. A combinação das etapas 20 e 21 fornecem o mecanismo de Volmer-Heyrovsky, sendo a desorção eletroquímica a etapa determinante de velocidade (edv) com uma inclinação de Tafel de 40 mV a 30°C. Por outro lado, as etapas 21 e

22 fornecem o mecanismo de Volmer-Tafel com a recombinação química como edv e apresentando inclinação de Tafel de 30 mV a 30°C. Independente do mecanismo considerado devemos esperar uma ordem de reação igual a 2 em relação ao íon cloreto e uma ordem de reação zero com respeito ao H<sup>+</sup>.

Ambos os mecanismos já foram extensivamente discutidos na literatura para eletrodos de grafite e platina policristalina, e sua proposta para óxidos condutores baseou-se exclusivamente em valores de inclinação de Tafel. Valores de inclinação de Tafel de 30 - 40 mV foram observados principalmente para eletrodos de RuO<sub>2</sub> mono e policristalinos [197]. A obtenção de valores de 30 mV para estes eletrodos foram interpretadas por alguns autores como resultante da lenta difusão do Cl<sub>2</sub> formado na superfície do eletrodo para a solução [198]. Eletrodos contendo RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> apresentam em geral valores de 30mV para a inclinação de Tafel.

Um valor da ordem de reação para o íon Cl<sup>-</sup> igual a 1, reportado pela maioria dos trabalhos na literatura, mostra-se incoerente com o mecanismo de Volmer-Tafel ou Volmer-Heyrovsky descritos acima. Erenburg e colaboradores [199] sugeriram, a partir dos valores da inclinação de Tafel e ordem de reação para Cl<sup>-</sup>, obtidos de 0,1 a 1 mol.dm<sup>-3</sup> de NaCl em 2 mol.dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um mecanismo alternativo:



De acordo com este mecanismo, se a etapa (24) for considerada a edv, a RDCl ocorrerá com primeira ordem em relação ao íon Cl<sup>-</sup>. O valor da inclinação de Tafel dependerá do valor do coeficiente de transferência de carga ( $\alpha$ ): para  $\alpha$  igual a 1/2 nas etapas 23 e 24 o coeficiente de Tafel será igual a 40mV, ou se  $\alpha = 1$  o coeficiente de Tafel tenderá a 30mV e a reação será considerada um processo "barrierless". Este mecanismo tem sido criticado com base na oxidação energeticamente desfavorável do íon Cl<sup>-</sup> a Cl<sub>ad</sub><sup>+</sup> [200].

Um mecanismo coerente para a RDCl deve levar em conta alguns fatores que podem afetar os parâmetros cinéticos deste processo sobre eletrodos de óxidos condutores. Tais fatores incluem porosidade, formação de bolhas, remoção do produto, passivação do suporte, morfologia e composição da camada ativa, adsorção específica de íons e efeito do pH. Uma ótima revisão da atuação destes fatores foi realizada por Trasatti [197].

Efeitos de porosidade originam-se da dificuldade dos íons Cl<sup>-</sup> difundirem-se para regiões internas dos óxidos, tornando estas regiões escassas em reagente e possibilitando a ocorrência da formação de O<sub>2</sub>. A acidez destas regiões tendem a aumentar inibindo a RDCl, como veremos mais adiante, e o desgaste devido ao desprendimento de O<sub>2</sub> conduz a alterações morfológicas no decorrer do processo, o que muitas vezes pode afetar os valores dos parâmetros cinéticos em função do tempo de uso do eletrodo.

A liberação de O<sub>2</sub> no interior de poros pode também conduzir a formação de uma camada de TiO<sub>2</sub> isolante sobre a superfície de titânio, contribuindo para um aumento da queda ôhmica destes materiais.

A morfologia da camada ativa parece exercer influência sobre os valores de inclinação de Tafel observados na literatura. Uma diminuição da temperatura de calcinação conduz a uma diminuição no valor da inclinação de Tafel de 40 para 30 mV [186].

Inclinações de Tafel de 30 mV/dec. são freqüentemente interpretadas como indicativa de uma etapa determinante de velocidade envolvendo a recombinação de átomos de cloro sobre a superfície eletródica. Entretanto, algumas vezes seu valor pode ser decorrente de uma lenta remoção de Cl<sub>2</sub> produzido na superfície conduzindo ao seguinte mecanismo:



A influência deste efeito sobre a reação de desprendimento de  $\text{Cl}_2$  foi extensivamente estudada por Losev [198] e este fenômeno é freqüentemente referido na literatura como "Efeito de Losev".

A lenta remoção do produto conduz a uma supersaturação de  $\text{Cl}_2$  devido a sua acumulação na superfície do eletrodo, permitindo a ocorrência do seguinte equilíbrio:



Este equilíbrio desloca o potencial conduzindo às regiões lineares com baixa inclinação de Tafel, algumas vezes até mesmo menores que 30mV.

Embora com base em considerações puramente termodinâmicas, não devemos esperar uma influência da concentração protônica na cinética da RDCl, inúmeros resultados experimentais apontam uma grande dependência da velocidade de reação com este parâmetro experimental.

Os primeiros estudos sistemáticos em função do pH foram realizados em 1981 por Erenburg e colaboradores [201], sendo que a partir de então diversos autores [202 - 205] observaram um efeito depressivo da concentração protônica sobre a velocidade da RDCl. O efeito do pH mostra-se particularmente significativo na determinação da ordem de reação com respeito a concentração do íon  $\text{Cl}^-$ .

Trasatti e colaboradores [203] observaram uma resposta linear para gráficos de  $\log j$  vs.  $\log \text{Cl}^-$  apenas quando os experimentos foram conduzidos em pH e força iônica constantes. A dependência do comportamento do gráfico de ordem de reação para  $\text{Cl}^-$ , em função da variação do pH, foi confirmado para eletrodos de  $\text{IrO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  policristalinos,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{RuO}_2 + \text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  e  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  [203]. Os resultados mostraram ser complexos, dependentes da composição e do óxido condutor estudado. Enquanto a maioria dos óxidos apresentam um valor de ordem de reação com respeito ao pH próximo a -1, eletrodos de  $\text{RuO}_2$  policristalino mostram uma resposta não linear com valores que variam de 0 a  $\leq -2$  para soluções muito ácidas.

Erenburg [202, 204] foi o primeiro a sugerir que este comportamento deve estar relacionado com a existência de um equilíbrio ácido-base superficial dos óxidos condutores e que a variação do pH conduz a uma variação na concentração dos diferentes sítios ativos:



Entretanto, este mesmo autor, e mais tarde Trasatti [203], sugeriram que outros fatores também podem contribuir para o efeito depressivo do pH sobre a cinética da RDCl. Se os sítios ativos disponíveis para a RDCl são formados através de uma etapa de oxidação, sua concentração superficial pode ser dependente do pH da solução;



Valores de ordem de reação integrais (-1), observados para  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , podem ser explicados em termos destes dois tipos de efeito.

Valores fracionários de ordem de reação, principalmente observados para eletrodos contendo  $\text{RuO}_2$ , podem ser justificados se considerarmos que a variação do pH pode produzir alterações no potencial elétrico do plano reacional, já que as reações 29 e 30 alteram a carga na superfície.

Mais de um destes efeitos podem estar operando em um determinado material eletródico, como provavelmente é este o caso do RuO<sub>2</sub>, conduzindo a uma resposta não linear do gráfico de log j vs. pH.

Fatores como a posição do plano reacional e do plano de adsorção de íons dependem da estrutura superficial do óxido e portanto de sua natureza. Trasatti [203] discutiu todas as possíveis combinações mecanísticas que possam originar destes efeitos.

Tamura et al [206, 207] investigaram a RDCl sobre vários eletrodos de óxidos. Os resultados estão resumidos na Tabela VII.

A atividade de vários eletrodos de óxidos [206, 207] avaliada em termos de corrente de troca,  $i_0$  (a velocidade da reação no equilíbrio, em  $\eta = 0$ ), usando-se o eletrodo baseado em RuO<sub>2</sub> como referência é mostrada na Tabela VII. RuO<sub>2</sub> é o mais pobre material electrocatalítico para a RDCl, com exceção do Eu<sub>0,1</sub>WO<sub>3</sub>, de acordo com o critério da corrente de troca.

A Tabela VII fornece também os parâmetros cinéticos [206] para a RDCl sobre os vários materiais eletródicos.

O mecanismo da RDCl foi discutido para eletrodos de grafite [208 - 220] e para eletrodos de metal do grupo platínico [221 - 226]. Mecanicamente é uma reação simples, similar em muitos aspectos à reação de desprendimento de hidrogênio (RDH).

Há poucos trabalhos sobre o mecanismo da RDCl quando comparado com o extenso número de trabalhos publicados sobre a RDH desde, por exemplo, 1904 (Tafel) [227].

**TABELA VII** - Parâmetros cinéticos para a RDCl para vários materiais eletródicos<sup>a</sup>.

Eletrodo	$\Delta\eta/V^b$	b/V	e.d.v. <sup>c</sup>	$i_0$ (mA.cm <sup>-2</sup> )
RuO <sub>2</sub>	0	0,04	I (ii)	1,0
IrO <sub>2</sub>	+0,018	0,04	I (ii)	3,3
Eu <sub>0,1</sub> WO <sub>3</sub>	+0,038	0,04	I (ii)	0,16
(Pt)MnO <sub>2</sub>	+0,025	0,03	II (ii)	3,5
(Ti)PtO <sub>2</sub>	+0,009	0,03	II (ii)	4,7
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>3</sub>	+0,007	0,03	II (ii)	3,7
LaNiO <sub>3</sub>	+0,038	0,03	II(ii)	1,2

<sup>a</sup> Dados da referência 206

<sup>b</sup> Em 1 mA.cm<sup>-2</sup>

<sup>c</sup> Ver Tabela VIII, onde e.d.v. significa etapa determinante da velocidade.

A Tabela VIII resume os mecanismos reacionais clássicos para a RDCl. Além destes dois mecanismos também é fornecido o mecanismo III. [228].

**TABELA VIII** - Mecanismos clássicos propostos para a reação de desprendimento de cloro<sup>a</sup>

( I ) Íon + Átomo	(i) $\equiv S + Cl^- \rightarrow \equiv S-Cl + e^-$ (ii) $\equiv S-Cl + Cl^- \rightarrow \equiv S + Cl_2 + e^-$
( II ) Recombinação	(i) $\equiv S + Cl^- \rightarrow \equiv S-Cl + e^-$ (ii) $2 \equiv S-Cl \rightarrow 2 \equiv S + Cl_2$
( III ) Krishtalik	(i) $\equiv S + Cl^- \rightarrow \equiv S-Cl + e^-$ (ii) $\equiv S-Cl \rightarrow \equiv S-Cl^+ + e^-$ (iii) $\equiv S-Cl^+ + Cl^- \rightarrow \equiv S + Cl_2$

<sup>a</sup> Extraídos da referência 1 (Vol. B , página 534).

No mecanismo I, a remoção de Cl<sub>2</sub> da superfície do eletrodo ocorre via combinação íon + átomo (etapa ii), mais conhecida como “etapa eletroquímica”, enquanto no mecanismo II ocorre via recombinação átomo + átomo (etapa ii), mais conhecida como “recombinação ou desorção

química". O mecanismo III é uma variação do mecanismo I onde o intermediário  $Cl_{ad}$  é posteriormente oxidado para  $Cl^+$  e é então quimicamente removido da superfície (etapa iii).

Nestes mecanismos, a RDCI procede com baixos valores do coeficiente de Tafel e geralmente não é observada uma mudança de coeficiente na reta de Tafel, mesmo em elevadas densidades de corrente, portanto, não sugerindo uma mudança de mecanismo eletródico em altas sobrevoltagens.

Deve-se observar que nenhum dos mecanismos eletródicos da Tabela VIII é capaz de explicar uma ordem de reação com respeito à concentração hidrogeniônica,  $v_{H^+}$ , diferente de zero. Deste modo, caso experimentalmente se obtém  $v_{H^+} \neq 0$ , é necessário modificar as propostas mecanísticas da Tabela VIII introduzindo nelas uma etapa capaz de explicar esta dependência da acidez do meio reacional.

## I. 20 - A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO (RDO)

Embora a reação de desprendimento de oxigênio apresente um menor interesse industrial quando comparada a RDCI, a cinética e mecanismo deste processo eletródico vêm sendo, há muito tempo, estudado sobre uma grande variedade de materiais. Tal interesse deve-se ao fato de ser a reação anódica acoplada a maioria dos processos catódicos tais como: eletrodeposição de metais; eletrossínteses orgânicas; é a reação secundária (competitiva) na produção de cloro.

Globalmente, o processo eletródico da RDO pode ser representado como:



Inúmeros estudos sobre a RDO (equações 32 e 33), têm demonstrado ser esta um processo eletródico bastante complexo. A baixa reprodutibilidade dos dados disponíveis na literatura com respeito à RDO sobre vários materiais eletródicos, deve-se à formação de uma película de óxido sobre o metal quando exposto a condições anódicas. Desta forma, a RDO apresenta-se altamente dependente das forças de interação existentes na superfície e da composição do óxido formado sobre o eletrodo, os quais por sua vez variam com o potencial aplicado e com as condições experimentais empregadas. Devido a estes fatores, a RDO, diferentemente da RDCI, é considerada uma reação "difícil" e altamente sensível a natureza e a estrutura do material eletródico.

O comportamento eletroquímico de eletrodos contendo Ru metálico e  $RuO_2$ , é caracterizado por uma forte afinidade ao oxigênio e pelo baixo sobrepotencial para a RDO, o que tem atraído um interesse especial na aplicabilidade destes materiais como ânodo na eletrólise da água.

Eletrodos de rutênio metálico apresentam, entretanto, elevada tendência a corrosão anódica conduzindo, em soluções ácidas e potenciais localizados dentro da região de desprendimento de  $O_2$ , à formação de  $RuO_4$  (ou  $H_2RuO_5$ ) volátil [229].

O desempenho de ânodos de óxidos condutores contendo  $RuO_2$  para a RDO apresenta-se altamente dependente das condições de preparação adotadas. Embora eletrodos de  $RuO_2$  e  $RuO_2 + TiO_2$  apresentem uma maior estabilidade, a corrosão anódica destes materiais continua sendo um problema [16, 230] e a adição de outros componentes como  $IrO_2$ ,  $SnO_2$ , etc, tem como objetivo aumentar a sua resistência a este processo de dissolução.

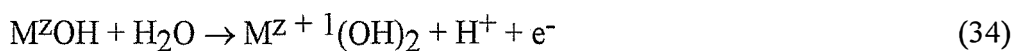
Estudos mecanísticos têm-se baseado principalmente na determinação da inclinação de Tafel em condições quase-estacionárias e da ordem de reação em relação a concentração hidrogeniônica. Valores para as inclinações de Tafel variando entre 30 - 120 mV/dec. podem ser encontrados na literatura para diferentes eletrodos de óxidos condutores. Eletrodos contendo  $RuO_2$  apresentam valores na ordem de 30 - 40 mV/dec tanto para soluções ácidas como para básicas. Entretanto este valor apresenta elevada dependência com a morfologia do material eletródico.



Eletrodos de óxidos que apresentam uma grande área superficial, evidenciada por um elevado valor de sua carga voltamétrica, apresentam as menores inclinações de Tafel com valores na ordem de 30 mV/dec. Contudo, quanto maior o grau de cristalinidade do eletrodo maior o valor de sua inclinação de Tafel para a RDO. O mesmo comportamento é observado em função da temperatura de calcinação. Quanto maior a temperatura menor a carga voltamétrica e maior será a inclinação de Tafel, até atingir valores semelhantes aos dos eletrodos de IrO<sub>2</sub> monocristalino.

Efeitos de porosidade, remoção do produto da superfície eletródica, etc, que comumente distorcem os parâmetros cinéticos da RDO, parecem não influenciar a RDCI sugerindo que este processo é superficial (poros, etc., não participam da reação de desprendimento de cloro).

Inúmeros mecanismos foram propostos para a RDO sobre eletrodos metálicos. Bockris e Damjavovic [231] apresentaram pelo menos 14 diferentes mecanismos possíveis para interpretar os diferentes resultados experimentais encontrados na literatura. A Tabela IX fornece alguns dos mecanismos mais freqüentemente encontrados na literatura para descrever a RDO. Independente do mecanismo, a primeira etapa consiste da descarga de moléculas de água (ou OH<sup>-</sup> em soluções alcalinas) e oxidação dos sítios ativos:



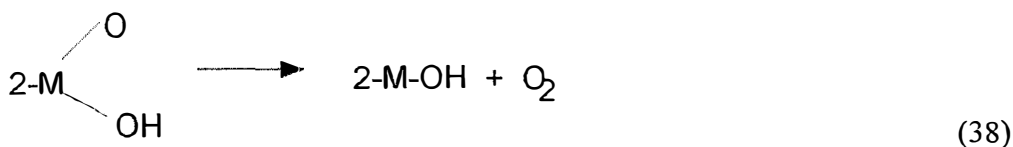
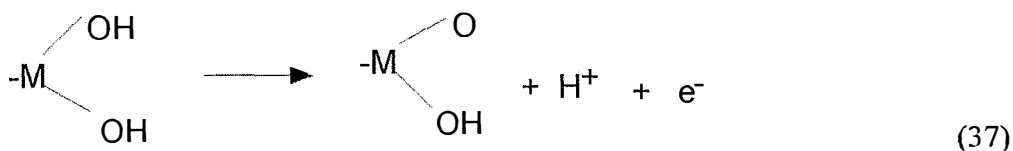
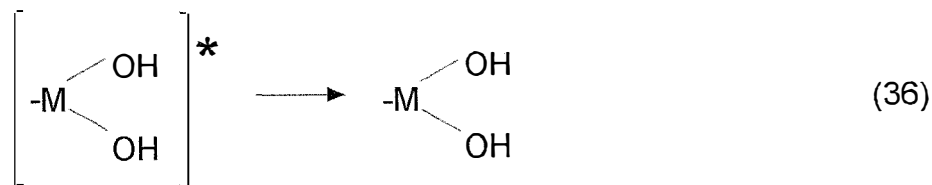
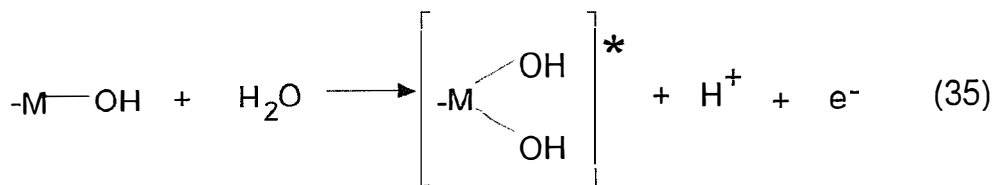
As etapas subsequentes serão função das forças de interação entre o sítio ativo e o intermediário oxigenado, as quais variam com a natureza do óxido. Esta primeira etapa é comum entre as reações de desprendimento de O<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub> sugerindo uma íntima relação entre estes dois processos podendo até ocorrer paralelamente dependendo do material eletródico.

Inclinações de Tafel de 120mV, observadas para vários eletrodos em meio ácido, podem sugerir a primeira etapa de oxidação dos sítios ativos como sendo determinante de velocidade. Lodi e Trasatti [232] propuseram o *mecanismo eletroquímico* (ver Tabela IX) para a RDO sobre eletrodos de RuO<sub>2</sub> compactos (b ≈ 40mV), e o *mecanismo químico* quando o eletrodo apresentava elevados valores de carga voltamétrica (b ≈ 30mV). O aumento da inclinação de Tafel com a diminuição de q<sub>1</sub> foi associado a diminuição da energia de ligação S-OH o que, conforme os autores, conduziria a uma mudança de mecanismo.

O *mecanismo eletroquímico* também tem sido proposto para explicar valores de inclinação de Tafel próximos a 40 mV encontrados para eletrodos de RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>, independente do pH da solução. O mecanismo eletródico parece não se alterar com a introdução de SnO<sub>2</sub> [233, 234], e de CeO<sub>2</sub> [235, 236] como terceiro componente no sistema RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>.

Mudanças da inclinação de Tafel em regiões de altos sobrepotenciais, normalmente observadas para eletrodos contendo RuO<sub>2</sub>, tem sido explicadas baseada em: (a) - mudança da e.d.v. dentro do mesmo mecanismo; (b) - mudança de mecanismo eletródico; (c) - formação de TiO<sub>2</sub> isolante entre o suporte metálico e a camada de óxido. Alguns autores relacionam a mudança no coeficiente de Tafel em altos sobrepotenciais com um processo paralelo de dissolução do eletrodo em condições anódicas severas [229].

Tem sido proposto um mecanismo alternativo, que permite explicar inclinações de Tafel de 60mV, observadas para monocristais de RuO<sub>2</sub> [237], para IrO<sub>2</sub> puro [238] e para algumas misturas ternárias contendo estes óxidos [239]:



A espécie marcada com \* é um intermediário metaestável, o qual é convertido em uma forma mais estável na etapa 36, sendo então posteriormente oxidada. De acordo com este mecanismo, inclinações de Tafel de 120, 60, e 40mV, comumente observadas na literatura, podem ser interpretadas se as etapas 35, 36 e 37 forem consideradas determinantes de velocidade, respectivamente. O principal fator que determinará o valor da inclinação de Tafel será a força da ligação M-OH.

Com base em todos os mecanismos eletródicos sugeridos na literatura, é de se esperar valores integrais para a ordem de reação com respeito à concentração hidrogeniônica. Entretanto ordens de reação com respeito ao  $H^+$  são freqüentemente fracionárias e geralmente próximas a 1,5, principalmente para eletrodos contendo  $RuO_2$ . Geralmente, ordens de reação fracionárias surgem de efeitos de dupla camada (efeito de Frumkin) quando os experimentos não são executados em força iônica constante [236]. Para eletrodos de óxidos, valores fracionários podem ser observados mesmo que esta exigência seja satisfeita. Este comportamento parece intimamente relacionado com as propriedades superficiais ácido-base destes eletrodos. A variação do pH da solução conduz a mudanças no valor da carga líquida da superfície eletródica produzindo uma variação do potencial elétrico  $\phi^*$  do plano reacional, num comportamento que segue a seguinte relação [240]:

$$\phi^* = \alpha - 2,303(RT/F)pH \quad (39)$$

onde:

$\phi^*$  é a variação do potencial elétrico do plano reacional

$\alpha$  é o coeficiente de transferência

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

T é a temperatura absoluta (K)

F é a constante de Faraday ( $\cong 96485 \text{ C}$ )

Se o valor de  $\phi^*$  for introduzido na equação cinética que descreve a RDO, obtém-se valores fracionários de ordem de reação dependendo do valor da inclinação de Tafel.

A linearidade da curva de Tafel é freqüentemente observada sobre duas ou três décadas de corrente. O desvio da linearidade em correntes superiores é atribuído [241] à resistência ôhmica não compensada, porém tal explicação é parcialmente inadequada. A formação de bolhas de gás e efeitos de fechamento dos poros [242] também são insuficientes para explicar este aumento.

**TABELA IX** - Mecanismos propostos para a RDO em meio ácido<sup>a</sup>.

Mecanismos	Inclinação de Tafel (b/mV)
(I) Mecanismo Eletroquímico	
(a) $\equiv\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{S-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	120
(b) $\equiv\text{S-OH} \rightarrow \equiv\text{S-O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	40
(c) $2 \equiv\text{S-O} \rightarrow 2 \equiv\text{S} + \text{O}_2$	15
(II) Mecanismo Químico	
(a) $\equiv\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{S-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	120
(b) $2 \equiv\text{S-OH} \rightarrow \equiv\text{S-O} + \equiv\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	30
(c) $2 \equiv\text{S-O} \rightarrow 2 \equiv\text{S} + \text{O}_2$	15
(III) Krasil'shchikov	
(a) $\equiv\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{S-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	120
(b) $\equiv\text{S-OH} \rightarrow \equiv\text{S-O}^- + \text{H}^+$	60
(c) $\equiv\text{S-O}^- \rightarrow \equiv\text{S-O} + \text{e}^-$	40
(d) $2 \equiv\text{S-O} \rightarrow 2 \equiv\text{S} + \text{O}_2$	15
(IV) Peróxido de Hidrogênio	
(a) $4 \equiv\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \equiv\text{S-OH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	120
(b) $2 \equiv\text{S-OH} \rightarrow \equiv\text{S-H}_2\text{O}_2 + \equiv\text{S}$	30
(c) $\equiv\text{S-H}_2\text{O}_2 + \equiv\text{S-OH} \rightarrow \equiv\text{S-OH}_2 + \equiv\text{S-O}_2\text{H}$	20
(d) $\equiv\text{S-O}_2\text{H} + \equiv\text{S-OH} \rightarrow \equiv\text{S-H}_2\text{O} + \equiv\text{S} + \text{O}_2$	20

<sup>a</sup>Extraído da referência 1 (Vol. B, pg. 530).

## I.21 - ELETROCATÁLISE

O termo eletrocatalise geralmente é definido como: “a dependência da velocidade da reação eletrodica com a natureza do material do eletrodo”. Segundo a definição de Parsons [243], é a influência da superfície do eletrodo sobre a cinética e o mecanismo das ligações formadas entre os reagentes, produtos e/ou intermediários com a superfície do eletrodo.

No estudo de processos catalíticos alguns conceitos fazem-se necessários:

- Consumo de energia: um material é considerado como tendo maior atividade eletrocatalítica que outro quando, em sobrepotencial constante, uma dada reação procede mais rapidamente no primeiro do que no segundo, ou quando uma reação de redução ou oxidação ocorre em menor sobrepotencial, ou seja, uma menor quantidade de energia é necessária para converter uma determinada massa de um substrato num determinado produto.

- Corrente efetiva: é a fração da carga total do processo que é gasta na formação do produto. Um eletrodo é um bom catalisador quando temos o máximo de eficiência de corrente.

-.Rendimento: é a fração do material inicial que é convertida no produto desejado. Este fator depende da seletividade do eletrodo, pois, dependendo do número de produtos formados tem-se um baixo rendimento, além de ser necessário introduzir algumas etapas de purificação, que inevitavelmente aumenta a complexidade do processo e portanto, o custo.

- Rendimento em função do espaço e tempo: é um dos fatores mais importante e está relacionado com a quantidade de produto obtido por unidade de área da célula por unidade de tempo. Esta relação depende principalmente da densidade de corrente; da corrente efetiva e da área do eletrodo. Todos estes parâmetros dependem do material e da facilidade na manufatura do eletrodo.

Há um grande interesse industrial e acadêmico na eletrocatalise. A finalidade dos estudos fundamentais de eletrocatalise é estabelecer os parâmetros que governam a eletrocatalise de modo que se possa prever o desempenho e a otimização de catalisadores. Estas previsões somente poderão ser feitas se forem identificados os fatores responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas. É este o objetivo fundamental da pesquisa na eletrocatalise.

Pletcher et al [244] apresentaram, recentemente, uma revisão sobre materiais eletródicos em eletrossíntese. Tal trabalho ressalta a importância do material do eletrodo, a engenharia da célula, discute as propriedades desejáveis para a seleção do material eletródico e o desenvolvimento de novos materiais.

Os principais fatores apontados como os responsáveis pela atividade catalítica dos eletrodos revestidos com óxidos são: natureza química do catalisador; morfologia (estado dispersado, tamanho do cristal, cristalinidade, distorção estrutural, etc.); não-estequiometria (defeitos iônicos, efeitos eletrônicos, propriedades redox do estado sólido, etc.); propriedades magnéticas; fatores geométricos; estrutura eletrônica da superfície; estrutura da banda do óxido; efeitos sinérgicos (óxidos mistos e dopados) e energia de estabilização do campo cristalino.

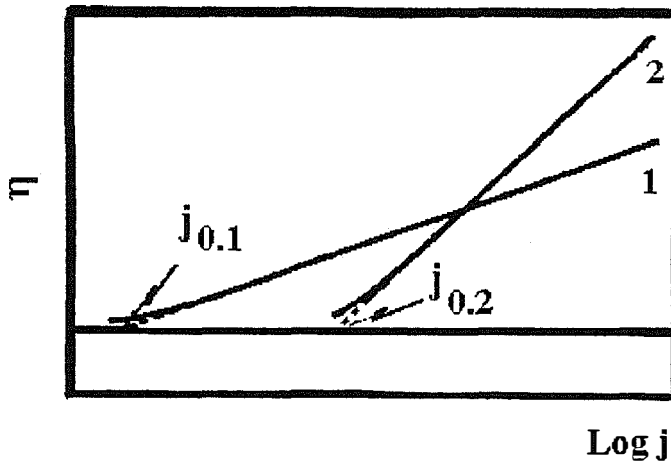
Para que um eletrodo seja considerado melhor eletrocatalisador que um outro, uma dada reação deve-se processar mais rapidamente sobre o mesmo, num mesmo valor de sobrepotencial  $\eta$  (ou potencial). A comparação do desempenho de eletrodos pode ser feita em termos do sobrepotencial em uma certa densidade de corrente constante. Tais comparações podem, porém, acarretar problemas porque, conhecer a área superficial efetiva do eletrodo e, por conseqüência, a verdadeira densidade de corrente, nem sempre é uma tarefa fácil. Atualmente, o melhor método disponível é normalizar a corrente (experimental) dividindo-a pela carga voltamétrica.

Pode-se dizer, portanto, que para a eletrocatalise um dos fatores importante é a área superficial efetiva. A comparação em sobrepotencial constante ou em corrente constante somente terá significado se for feita em valores constantes de área superficial verdadeira, ou seja, quando eliminada da resposta experimental, a influência da área do eletrodo. De outra maneira, somente desempenhos aparentes serão comparados. Praticamente, para aumentar a eficiência de um determinado catalisador basta que sua área efetiva seja aumentada e com isto, obter-se-á rendimentos de reação em sobrepotenciais relativamente baixos. Cabe ressaltar que o uso da corrente não-normalizada, do ponto de vista industrial, é um critério bastante aceitável, visto que a

indústria não se preocupa com o fato do desempenho global do material eletródico provir de um efeito catalítico verdadeiro (sinérgico) ou de um efeito de área.

Um procedimento frequentemente utilizado para classificar os eletrocatalisadores é a densidade de corrente de troca ( $j_0$ ). Este, porém, somente será um procedimento correto se a reação proceder com o mesmo mecanismo sobre todos os eletrodos considerados. A velocidade de mudança de  $\log i$  vs.  $\eta$ , ou seja, a inclinação de Tafel,  $b$ , também é útil para avaliar o desempenho catalítico de um material eletródico, desde que o mecanismo não mude.

Infelizmente, vários trabalhos de pesquisa reportados na literatura, ainda avaliam o desempenho do material pela simples comparação de  $b$  e  $i_0$  para diferentes materiais [206, 245]. Pode ocorrer que alguns eletrodos sejam eletrocatalisadores pobres em termos de  $j_0$ , todavia eletrocatalisadores bons em sobrepotenciais elevados se a inclinação de Tafel for excepcionalmente pequena (Figura 9).



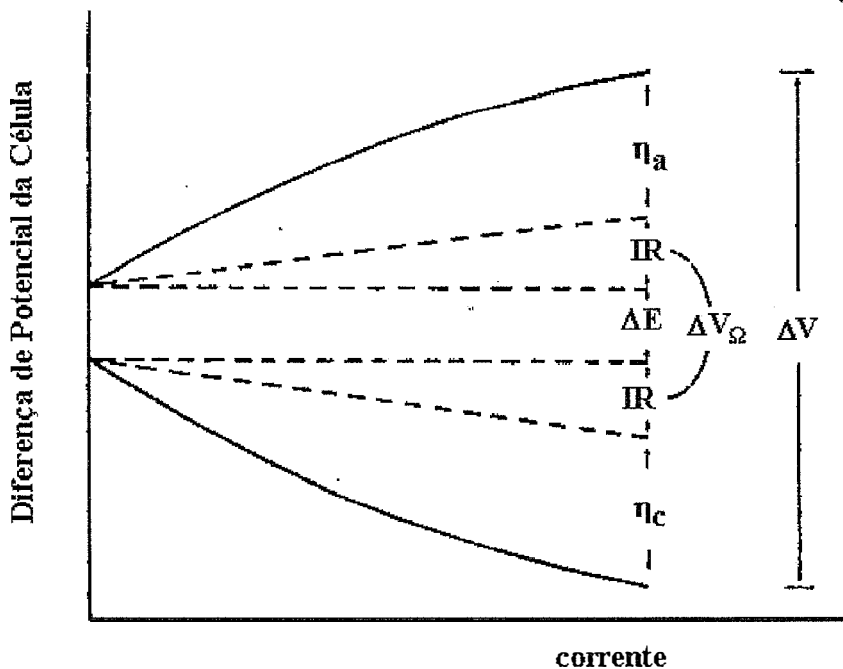
**FIGURA 9** - Relação entre a densidade da corrente de troca ( $j_0$ ) e a inclinação de Tafel utilizada na avaliação das propriedades eletrocatalíticas de dois eletrodos. (EXTRAÍDA DA REFERÊNCIA 1)

O maior objetivo da pesquisa fundamental é a obtenção de materiais para conseguir uma diferença de potencial aplicada à célula ( $\Delta V$ ) o mais próximo possível do valor termodinâmico.

A diferença de potencial ( $\Delta V$ ) aplicada à célula pode ser dividida em vários termos, como mostrado na Figura 10, alguns dos quais dependentes da magnitude da densidade de corrente,  $j$ . Verifica-se que os sobrepotenciais para as reações anódica ( $\eta_a$ ) e catódica ( $\eta_c$ ) aumentam logaritmicamente com a densidade de corrente, enquanto que a queda ôhmica aumenta linearmente, vide Figura 10. Pode-se dizer que problemas de queda ôhmica tornam-se mais importantes quando a velocidade da eletrólise é maior.

Em princípio, a queda ôhmica é um problema de engenharia da célula, enquanto que diminuir  $\eta_a$  e  $\eta_c$  é um problema de eletrocatalise. Contudo, geralmente, estes fatores podem estar inter-relacionados. Com o objetivo de economizar energia, ou seja, obter-se um valor mínimo de  $\Delta V$  para que ocorra uma eletrólise, a indústria vem explorando a possibilidade de substituir alguns pares de reações eletródicas secundárias, não desejadas, que apresentam grandes valores de  $\Delta E$ , por outras de menores  $\Delta E$ , onde, propositalmente é projetada a reação secundária do processo eletródico não desejado.

A Figura 10 não reproduz uma situação real. A estabilidade de um eletrocatalisador com o tempo é um parâmetro essencial que o caracteriza. Sobrepotenciais, quedas ôhmicas e também  $\Delta E$ , se as condições termodinâmicas mudarem, podem modificar-se com o tempo nos experimentos de longa duração, geralmente aumentando o valor de  $\Delta V$  [247].



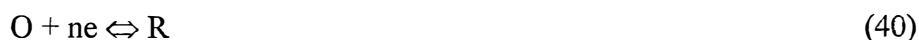
**FIGURA 10** - Dependência dos componentes da diferença de potencial aplicada ( $\Delta V$ ) a uma célula eletrolítica com o fluxo de corrente. EXTRAÍDA DA REFERÊNCIA [246]

Pode ocorrer também o desgaste de um eletrodo sem que ocorra efeitos elétricos visíveis, até que todo catalisador seja consumido. Neste caso, somente quando o eletrodo colapsa-se abruptamente será observado um aumento de  $\Delta V$ . O custo de manutenção aumenta devido à necessidade de interrupção do processo para a substituição do eletrodo ou da camada electrocatalítica do mesmo, além do custo da perda do material que o constitui, visto que normalmente estão presentes materiais preciosos na constituição da camada ativa.

Em resumo, a tendência atual da pesquisa electrocatalítica aplicada é: substituir materiais contendo metais preciosos por materiais mais baratos, encontrar substitutos para materiais poluentes, estabilizar os materiais eletródicos para o uso prolongado, melhorar a atividade electrocatalítica para reações desejadas e poder diminuir a atividade electrocatalítica para as reações não desejadas.

## I.22 - A RELAÇÃO CORRENTE-POTENCIAL

Para uma reação electroquímica genérica,



a velocidade da reação (densidade de corrente) no sentido anódico é dada por:

$$j_a = j_0 \exp \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta. \quad (41)$$

e no sentido catódico por:

$$j_c = j_0 \exp \frac{-\alpha nF}{RT} \eta \quad (42)$$

onde:

$j$  = densidade de corrente (a = anódica e c = catódica);  
 $j_0$  = densidade de corrente de troca;  
 $\alpha$  = coeficiente de transferência;  
 $n$  = número de elétrons envolvidos;  
 $F$  = constante de Faraday ( $\sim 96485$  C);  
 $T$  = temperatura absoluta;  
 $\eta$  = sobrepotencial.

onde, com respeito ao potencial reversível ( $E_{rev}$ ), o sobrepotencial  $\eta$  é definido como:

$$\eta = E - E_{rev} \quad (43)$$

A densidade de corrente líquida no eletrodo é dada por:

$$j = j_a - j_c \quad (44)$$

Segue-se:

$$j = j_0 \{ \exp [(1 - \alpha)nF / RT] * \eta - \exp (- \alpha nF / RT) * \eta \} \quad (45)$$

A equação (45) é conhecida como equação de Butler-Volmer [248].

Podem ser distinguidos dois casos limites da equação (45):

a - Os termos exponenciais podem ser expandidos em série visto que  $e^x = 1 + x + \dots$  se  $x$  tende a zero, quando  $\eta \ll RT/nF$  (da ordem de alguns milivolts). Tem-se, portanto:

$$j = j_0 \left\{ 1 + \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta + \dots - \left( 1 - \frac{\alpha nF}{RT} \eta \right) + \dots \right\} \quad (46)$$

ou

$$\eta \approx \frac{j R T}{n F j_0} \quad (47)$$

Há uma dependência linear entre a densidade de corrente e o sobrepotencial neste caso, numa condição muito próxima do equilíbrio e a equação (47) assemelha-se à Lei de Ohm e portanto, a relação  $RT/nFj_0$  representa a resistência à polarização.

b - Quando  $|\eta| > 0,1$  V um dos termos exponenciais é da ordem de 1% em relação ao outro e, deste modo, poder-se-á desprezá-lo.

Desta maneira, o processo parcial anódico prevalece sobre o catódico, quando  $\eta$  é positivo e grande. Então, quando:

$$\exp \left\{ \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta \right\} \gg 1, \quad (48)$$

a relação obtida é dada pela equação (41). Transformando a equação (41) para a forma logarítmica obtém-se:

$$\ln j_a = \ln j_0 + \frac{(1 - \alpha)nF}{RT} \eta \quad (49)$$

A equação (49) sendo resolvida para o sobrepotencial tem-se que:

$$\eta = \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} (\ln j_a - \ln j_0) \quad (50)$$

De maneira análoga, predomina o processo catódico, quando  $\eta$  é negativo e grande, ou seja:

$$\exp \frac{-\alpha nF}{RT} \eta \gg 1 \quad (51)$$

e, na forma logarítmica, resulta em:

$$\ln j_c = \ln j_0 - \frac{-\alpha nF}{RT} \eta \quad (52)$$

Resolvendo a equação (52) para o sobrepotencial, obtém-se:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} (\ln j_0 - \ln j_c) \quad (53)$$

As equações (50) e (53) podem ser escritas de uma forma geral como:

$$\eta = a \pm b \ln j \quad (54)$$

A equação (54) estabelece uma relação linear entre o sobrepotencial e o logaritmo da densidade de corrente e esta equação é mais conhecida como equação de Tafel, onde as constantes  $a$  e  $b$  contêm os parâmetros cinéticos.

A determinação dos parâmetros  $\alpha$ ,  $b$ ,  $j_0$  e a ordem de reação é o objetivo do estudo cinético dos processos eletródicos, e a partir daí, interpretá-los com base num mecanismo (modelo) eletródico apropriado.

### I.23 - ORDEM DE REAÇÃO

Para uma reação química genérica,



pode-se expressar a velocidade da seguinte forma:

$$v = K a_A^{v_a} \cdot a_B^{v_b} \quad (56)$$

onde:

$K$  é a constante de velocidade,

“ $a$ ” é a atividade da espécie sob consideração e

$v_i$  representa a ordem de reação química com respeito a uma espécie considerada.

$v_i$  é obtido geralmente pela expressão:



$$v_i = \left( \frac{\partial \ln v}{\partial \ln a_i} \right)_{T, P, a_i \neq j} \quad (57)$$

Considerando o processo anódico para uma reação eletroquímica, por exemplo, tem-se que:

$$j_a = n F v = n F K \exp \left[ \frac{(1 - \alpha) n F E}{R T} \right] \prod a_i^{v_i} \quad (58)$$

Pode-se calcular a ordem de reação  $v_i$  na expressão acima conforme dois diferentes casos:

a - sendo constantes  $T, P, a_i \neq j, E$

b - sendo constantes  $T, P, a_i \neq j, \eta$

No primeiro caso escreve-se que:

$${}_{E}v_i = \left( \frac{\partial \ln j}{\partial \ln a_i} \right)_{T, P, a_i \neq j, E} \quad (59)$$

onde  ${}_{E}v_i$  é equivalente a ordem de reação quimicamente significativa, e é obtida numa diferença de potencial constante.

No segundo caso, pode-se escrever, considerando um eletrodo de referência reversível ao íon em questão, como sendo:

$$\ln j = \ln nF + \ln K + \frac{(1 - \alpha) n F E_{rev}}{RT} + \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \eta + \sum v_i \ln a_i \quad (60)$$

da qual tem-se:

$$(v_i) = \left( \frac{\partial \ln j}{\partial \ln a_i} \right)_{T, P, \eta, a_i \neq j} = \frac{(1 - \alpha) n F}{RT} \left( \frac{\partial E_{rev}}{\partial \ln a_i} \right)_{T, P, \eta, a_i \neq j} + {}_{E}v_i \quad (61)$$

A equação (61) demonstra que não resulta na ordem de reação com significado químico, visto que a expressão envolve o  $E_{rev}$ , o qual, por si próprio, é uma função da atividade  $a_i$ , e a equação demonstra a dependência da densidade de corrente com a atividade em sobrepotencial constante,  $\eta$ .

Normalmente, a ordem de reação com significado químico é àquela determinada em potencial constante,  ${}_{E}v_i$ , que pode ser relacionada com a ordem de reação obtida em  $\eta$  constante,  ${}_{\eta}v_i$ , por intermédio da relação:

$${}_{E}v_i = {}_{\eta}v_i - \gamma. \quad (62)$$

onde  $\gamma$ , é chamado de coeficiente de transferência observável, ou aparente, e é o fator no denominador de Tafel [249].

## I.24 - OBJETIVOS

A investigação de novos materiais é de grande interesse tanto do ponto de vista aplicado quanto fundamental. Mesmo a modificação dos atuais materiais, visando desenvolver camadas ativas

com melhor desempenho eletrocatalítico, maior seletividade e maior resistência à corrosão anódica é um objetivo de interesse.

Tradicionalmente, os ânodos industriais têm sido baseado em misturas de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  cuja atividade catalítica é devida ao  $\text{RuO}_2$  enquanto o  $\text{TiO}_2$  fornece a estabilidade química ao sistema [19]. São necessários aditivos ou para aumentar a estabilidade [95] ou para aumentar a seletividade [248] para aplicações mais específicas.

De modo geral, atividade e seletividade são relacionadas à posição relativa das transições redox superficiais [250]. Portanto, uma exigência para modular as propriedades dos ADEs é modificar o nível redox. Normalmente, consegue-se isto pela adição de um terceiro componente na mistura binária.

Investigações fundamentais de óxidos ternários são escassas e são geralmente efetuadas de um modo não-sistemático. Relatou-se o comportamento da mistura ternária ( $\text{Ru} + \text{Ti} + \text{Sn}$ ) em função da sua composição pela substituição sistemática de Ti por Sn no sistema inicialmente contendo 30% mol  $\text{RuO}_2 + 70\%$  mol  $\text{TiO}_2$  [97]. Este procedimento permitiu uma comparação direta entre as propriedades dos dois componentes inertes (Ti e Sn) quando misturados com  $\text{RuO}_2$ .

A substituição do  $\text{RuO}_2$  por  $\text{IrO}_2$  nos ânodos dimensionalmente estáveis, ADE, é motivada por ser o  $\text{IrO}_2$  estável até um potencial de + 1,85 V/ERH, sendo que o  $\text{RuO}_2$  neste potencial já apresenta uma velocidade de corrosão bastante significativa, além de possuir propriedades intrínsecas (p. ex., condutividade metálica) de interesse para os ADE, enquanto o  $\text{SnO}_2$  é introduzido na mistura binária ( $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2$ ) para modelar o comportamento catalítico do eletrodo com respeito à reação desejada (desprendimento de  $\text{O}_2$  e  $\text{Cl}_2$ ). A influência do pH sobre a reação de desprendimento de oxigênio deve ser investigada para entender o comportamento desses eletrodos.

Considerando que não existe na literatura um estudo sistemático do sistema ternário  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ ; que o sistema equivalente contendo  $\text{RuO}_2$  como catalisador é reportado na literatura permitindo uma comparação de ambos; considerando ainda as observações acima feitas, coloca-se como objetivo desta dissertação um estudo sistemático das propriedades eletrocatalíticas e superficiais do sistema com composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0,7$ ) usando as reações de desprendimento de cloro e oxigênio como reações modelos.

## CAPÍTULO II

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### II.1 - ELETRODOS

##### II.1.1 - PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.

Os eletrodos de IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> foram preparados pelo método da decomposição térmica dos cloretos dos sais precursores. Foi construída uma série de oito eletrodos de diferentes composições, partindo-se da composição com 30% mol de IrO<sub>2</sub> + 70% mol TiO<sub>2</sub>, sendo que o conteúdo de IrO<sub>2</sub> foi mantido constante em 30% mol enquanto que o TiO<sub>2</sub> foi substituído, sistematicamente, em passos de 10% mol por SnO<sub>2</sub>, resultando em eletrodos de composição nominal: Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,7). O eletrodo Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> serviu como padrão de comparação do comportamento eletroquímico das demais composições, já que apresenta uma razão molar Ir/Ti similar àquela dos eletrodos industriais. Todos os eletrodos foram construídos em triplicatas, sendo que uma das amostras foi exclusivamente preparada para futura caracterização físico-química do revestimento (difração de raio-X, MEV e EDX) e as demais empregadas nos estudos eletroquímicos.

Todos os eletrodos foram calcinados a 400 °C. Esta temperatura foi escolhida por assegurar a decomposição completa dos sais precursores, como sugerido por curvas termogravimétricas dos diferentes sais [251]. A espessura nominal da camada de óxido depositada sobre o suporte de titânio (10x10x0,12 mm) previamente tratado foi sempre mantida constante em 2 µm.

Decidiu-se manter a espessura da camada ativa constante em 2µm. Considerando as diferentes densidades dos óxidos e que a composição foi variada foi necessário adequar a massa de óxido aplicada ao suporte à composição. Face ao exposto, a massa a ser aplicada foi calculada pela equação (63), sendo as teórica e experimental mostradas na Tabela X.

$$\text{massa (g)} = \text{volume camada (cm}^3\text{)} \times [\% \text{ I.d(I)} + \% \text{ II.d(II)} + \% \text{ III.d(III)}] \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \quad (63)$$

onde: I é o IrO<sub>2</sub>, II é o TiO<sub>2</sub> e III é o SnO<sub>2</sub>

É necessário conhecer a densidade dos respectivos óxidos na fórmula acima. Estas foram tomadas como sendo [252]: d (IrO<sub>2</sub>) = 11,665 g.cm<sup>-3</sup> ; d (TiO<sub>2</sub>) = 4,21 g. cm<sup>-3</sup> ; d (SnO<sub>2</sub>) = 6,95 g.cm<sup>-3</sup>. Considerando que a espessura nominal é de 2 µm e sendo a placa de titânio de 10 x 10 x 0,12 mm, o volume total de óxido a ser depositado será de 4 x 10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup>, pois, devemos levar em consideração que ambos os lados do suporte são revestidos.

Foram preparadas soluções estoque de molaridades idênticas com a finalidade de otimizar o procedimento de preparo das várias misturas precursoras. Deste modo, pode-se preparar as soluções precursoras pela mistura de volumes apropriados das soluções estoques individuais nas razões exigidas pela composição da camada ativa do eletrodo. Preparou-se, portanto, soluções ≅ 0,20 mol.dm<sup>-3</sup> de IrCl<sub>3</sub> (Carlo Erba, pa) , TiCl<sub>4</sub> (Aldrich, pa, 99,9%) , SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub> O (Mallinckrodt, pa) usando-se como solvente HCl 1:1 (v/v). As soluções foram padronizadas gravimetricamente sabendo-se que somente IrO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub> são formados a 600 °C. A solução de SnO<sub>2</sub> foi padronizada por absorção atômica para evitar possíveis complicações em consequência da baixa temperatura de volatilização (133 °C) do SnCl<sub>4</sub> (eventualmente produzido a partir do SnCl<sub>2</sub>).

**TABELA X** - Massa de óxido teórica e experimental em função da composição para obtenção de uma camada de óxidos de 2µm de espessura nominal.

<b>Composição (nominal) da camada ativa</b>	<b>massa teórica (mg)</b>	<b>massa experimental (mg)</b>	<b>conjuntos</b>
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	2,58	2,76	1
		2,34	2
		2,20	3
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	2,69	2,49	1
		4,20	2
		2,12	3
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$	2,80	2,70	1
		3,01	2
		2,42	3
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$	2,91	3,14	1
		2,84	2
		2,86	3
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$	3,02	3,03	1
		2,65	2
		3,33	3
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$	3,13	2,94	1
		3,15	2
		3,19	3
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_2$	3,24	3,06	1
		3,40	2
		3,05	3
$\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	3,35	3,31	1
		3,52	2
		3,36	3

A Tabela XI mostra as concentrações das soluções precursoras após as padronizações.

**TABELA XI** - Concentrações das soluções precursoras após padronizações

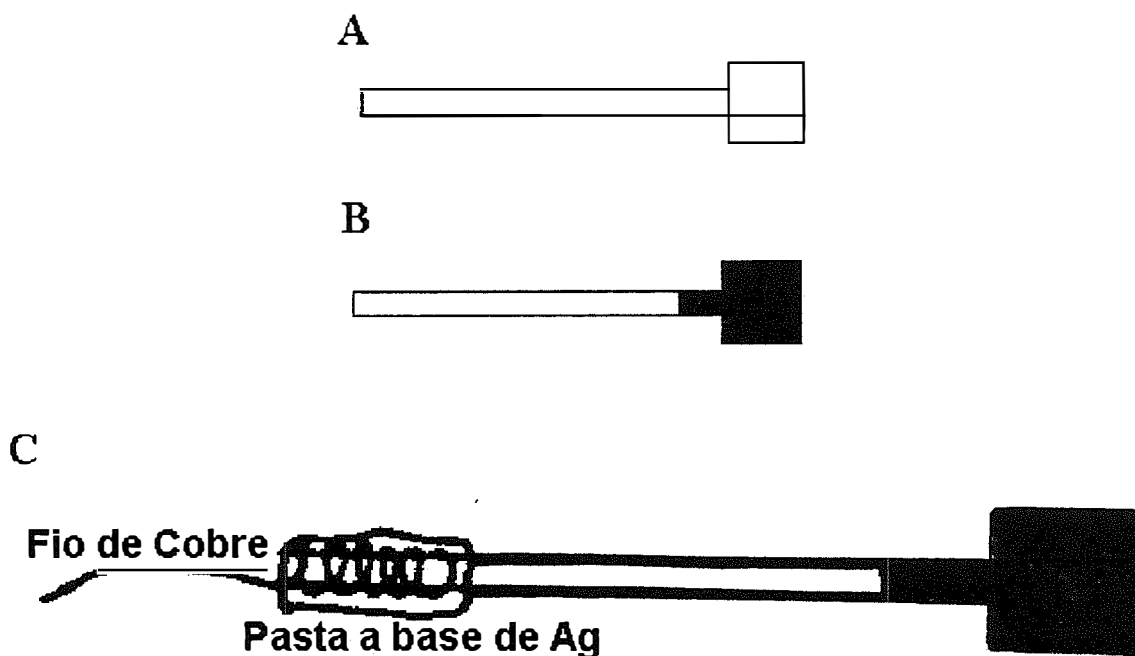
<b>Solução</b>	<b>Concentração (mol.dm<sup>-3</sup>)</b>
$\text{IrCl}_3$	0,19995
$\text{TiCl}_4$	0,19630
$\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,19984

As misturas precursoras para preparar os eletrodos foram então preparadas misturando-se um volume de  $\text{IrCl}_3$  constante de 0,60 ml e volumes variáveis das soluções estoques de Ti e Sn mantendo-se, porém, o volume final constante de 2,00 ml (ver Tabela XII). O uso de um solvente com acidez elevada fez-se necessário devido à grande tendência de hidrólise dos sais precursores.

**TABELA XII** - Volumes de solução precursora pura utilizadas para a obtenção de uma mistura precursora visando a preparação de uma camada ativa com composição desejada.  
 $V_t$ : 2,00 ml;  $\text{IrCl}_3$  0,2 mol.dm<sup>-3</sup> em HCl 1:1 (v/v);  $\text{TiCl}_{4(l)}$  0,2 mol.dm<sup>-3</sup> em HCl 1:1 (v/v);  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,2 mol.dm<sup>-3</sup> M em HCl 1:1 (v/v)

Composição nominal da camada ativa	$\text{IrCl}_3$ (ml)	$\text{TiCl}_4$ (ml)	$\text{SnCl}_2$ (ml)
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$	0,60	1,40	0,00
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$	0,60	1,20	0,20
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Sn}_{0,2}\text{O}_2$	0,60	1,00	0,40
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$	0,60	0,80	0,60
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,3}\text{Sn}_{0,4}\text{O}_2$	0,60	0,60	0,80
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,2}\text{Sn}_{0,5}\text{O}_2$	0,60	0,40	1,00
$\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Sn}_{0,6}\text{O}_2$	0,60	0,20	1,20
$\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$	0,60	0,00	1,40

O suporte metálico de titânio foi previamente jateado com areia para obtenção de uma superfície com alto grau de rugosidade. Em seguida, desgordurou-se as placas de Ti (suporte) (1 cm x 1 cm x 12 mm e haste de 5 cm de comprimento, ver a Figura 11 A) em isopropanol por 24 horas.



**FIGURA 11** - (A) suporte de Ti; (B) camada de óxido depositada sobre o suporte de Ti e (C) contato elétrico sobre a haste do suporte de Ti.

A partir deste momento utilizou-se uma pinça metálica para todas as manipulações seguintes do suporte metálico. Após a etapa de desgorduramento com isopropanol, lavou-se abundantemente os suportes com água bidestilada e submeteu-se os mesmos a um ataque químico com ácido oxálico (10%), em ebulição, por 5 minutos. Este ataque químico tem por finalidade remover a fina película de  $\text{TiO}_2$  não condutiva que cobre a superfície do suporte. Novamente, os suportes foram lavados copiosamente com água bidestilada e secos por meio de um jato de ar quente (secador de cabelo) com  $T < 100$  °C. A seguir, pesou-se o(s) suporte(s) e aplicou-se por pincelamento a mistura precursora dos sais. Evaporou-se o solvente com uma corrente de ar quente ( $\cong 80$  °C) novamente. Levou-se os suportes ao forno (mufla) previamente aquecido à 400°C

(temperatura padrão de calcinação) por 10 minutos sob fluxo contínuo e constante de  $O_2$  ( $5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Depois, pesou-se novamente os eletrodos e por diferença, obteve-se a massa de óxido já depositada. Repete-se a operação de pincelamento e calcinação tantas vezes quanto for necessária para obter-se a massa teórica desejada (foram necessárias em média 4 - 5 pinceladas). Após a obtenção da massa desejada, procedeu-se a calcinação final durante 01 hora sob fluxo de  $O_2$  de  $5 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  constante e contínuo.

A Tabela X reúne as massas experimentais e teóricas para todas as composições preparadas. A Figura 11 B mostra uma camada de óxido depositada sobre a superfície de Ti. O procedimento descrito acima é o procedimento padrão adotado nas preparações de camadas de óxidos pelo procedimento térmico.

Procedeu-se a montagem final do eletrodo após o depósito da camada ativa do óxido. Para isto, enrolou-se um fio fino de cobre (previamente lixado e desengordurado em isopropanol) ao redor da haste do suporte de Ti e aplicou-se pasta de prata (HANOVIA) dissolvida em uma quantidade mínima de isopropanol (Merck) obtendo-se um excelente contato elétrico (Figura 11 C). Esperou-se 24 horas para secar a pasta de prata. A seguir, o conjunto foi inserido num tubo de vidro pirex ( $\varnothing$  interno 4 mm,  $\varnothing$  externo 6 mm, comprimento: 15 cm) o qual continha um pedaço de tubo de teflon de  $\approx 2,5$  cm numa das extremidades sendo, em seguida, esta extremidade vedada com cola de silicone transparente. Nesta operação é necessário tomar os devidos cuidados para não inutilizar áreas da camada ativa com cola. Introduziu-se então dois tapos "cônicos" de teflon, ainda com a cola fresca, fechando hermeticamente esta parte do tubo. Deixou-se a cola de silicone curar por 24 horas, tempo suficiente para obter-se um endurecimento apropriado da cola. Finalmente, fez-se um contato elétrico mais rígido na outra extremidade do fio fino de cobre com um pedaço mais grosso de fio de cobre e pasta de prata. Após 24 horas de secagem da pasta de prata, vedou-se esta extremidade com cola de silicone, esperando também 24 horas para curar a cola, obtendo-se, então, o eletrodo de trabalho na sua forma final conforme mostra a Figura (12).



**FIGURA 12-** Configuração final do eletrodo de trabalho.

## **II.1.2 - PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS AUXILIARES.**

Os eletrodos auxiliares utilizados foram fios de platina de  $\approx 15$  cm de comprimento ( $\varnothing$  0,5 mm) enrolados em espiral e platinizados, dispostos de forma simétrica em relação ao eletrodo de trabalho monitorando, desta forma, ambas as faces deste eletrodo, (vide Figura 13).

A platinização foi efetuada galvanostaticamente aplicando-se uma corrente de 30 mA durante 15 minutos sobre o eletrodo. A solução eletrolítica continha um grama de ácido hexacloroplátinico ( $H_2PtCl_6$ , Merck) dissolvidos em 100 ml de água bidestilada contendo 30 mg de acetato de chumbo,  $Pb(OAc)_2$ . A utilização de uma pequena massa de  $Pb(OAc)_2$  na solução se destina a melhorar a aderência da Pt finamente dividida ao fio de Pt. A eletrólise do  $H_2PtCl_6$  foi executada sob agitação magnética [253].

### II.1.3 - OS ELETRODOS DE REFERÊNCIAS UTILIZADOS.

Em todos os estudos da RDCI utilizou-se como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado de cloreto de sódio (ECSS) em contato com a solução de trabalho ( $x \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + y \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ ). Durante todas as medidas a solução de trabalho foi mantida sob forte agitação através do borbulhamento de  $\text{N}_2$ . A seqüência experimentalmente adotada para a montagem deste eletrodo de referência foi a mesma sugerida por Sawyer [253].

Em todos os estudos da RDO foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), como eletrodo de referência, constituído basicamente por um fio de platina platinizado (platinização esta efetuada conforme o procedimento descrito acima) em contato com a solução de trabalho ( $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  ou mistura de  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ ) e sob um fluxo constante e contínuo de  $\text{H}_2$  (1 atm). Convém lembrar que, apesar do ERH ser um excelente eletrodo de referência, o seu potencial é função do pH da solução na qual encontra-se mergulhado ( $E = -0,059 \text{ pH}$ ).

## II.2 - APARELHAGEM E VIDRARIA (CÉLULA) UTILIZADAS NOS ESTUDOS POTENCIODINÂMICOS (VC.) E POTENCIOSTÁTICOS (CURVAS DE TAFEL E ORDENS DE REAÇÃO)

### II.2.1 - CÉLULA UTILIZADA

A Figura 13 mostra uma representação esquemática da célula eletrolítica utilizada em todos os estudos eletroquímicos. Sua capacidade é de 220 ml, sendo que, os dois eletrodos auxiliares estão dispostos estrategicamente de modo que as duas faces do eletrodo de trabalho sejam monitoradas, pois, as duas faces do eletrodo de trabalho ficam expostas a dois eletrodos auxiliares, uma de cada lado.

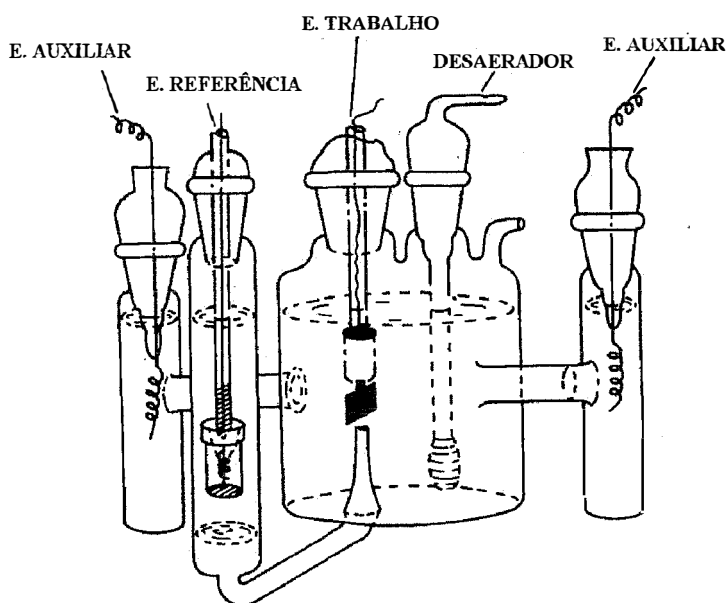


FIGURA 13 - Célula de vidro utilizada em todos os estudos feitos.

Esta célula, confeccionada em vidro pirex, é constituída de 4 diferentes compartimentos. O compartimento principal, com capacidade de aproximadamente 220 ml, permite a introdução do eletrodo de trabalho, de um borbulhador de gás e de uma saída de gás. Dois compartimentos laterais, separados do principal por placas de vidro sinterizado, reservados para os eletrodos auxiliares. O quarto compartimento, reservado para o eletrodo de referência, é munido de um capilar do tipo Luggin, para minimização da queda ôhmica, além de ser separado do corpo principal da célula por placa de vidro sinterizado.

## **II.2.2 - APARELHAGENS UTILIZADAS.**

Os experimentos eletroquímicos (voltametria cíclica, curvas de Tafel, ordens de reação) foram efetuados utilizando-se um sistema eletroquímico da PAR (potenciostato/galvanostato modelo 173 acoplado a um gerador de funções modelo 175), sistema eletroquímico modelo 273A da PAR, ou um sistema eletroquímico da FAC (potenciostato/galvanostato modelo 200A acoplado a um gerador de rampa modelo 201B). As curvas experimentais foram registrados num Registrador XY modelo RE0091 EGΣG Princeton Applied Research. Quando necessário, usou-se um Freqüencímetro Digital modelo R-8300 da Radionave Indústria Eletrônica Ltda para cronometrar o tempo. O ajuste e a leitura dos potenciais foram feitos com um multímetro digital da Keithley modelo 197A. A integração da área sob as curvas voltamétricas foi executada numa mesa digitalizadora Digigraph, modelo Da Vinci, acoplada a um microcomputador PC AT 286 da Itautec cujo “software” de comunicação foi desenvolvido no Grupo de Eletrocatalise Heterogênea da FFCLRP/USP. [254].

## **II.3 - ELETRÓLITOS, GASES E LIMPEZA DE MATERIAIS.**

Todos os eletrólitos foram preparados com água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com. Ltda, S.P.). Utilizou-se como reagentes para a preparação dos eletrólitos de suporte:  $\text{HClO}_4$  (Merk, p.a.),  $\text{NaCl}$  (Merk, p.a.),  $\text{HCl}$  (Merck, p.a.). O  $\text{NaClO}_4$ , utilizado na determinação da ordem de reação com respeito ao  $\text{H}^+$ , foi preparado a partir da neutralização de  $\text{NaOH}$  (Merck, p.a.) com  $\text{HClO}_4$  (Merck, p.a.). Todos os eletrólitos de suporte utilizados foram preparados volumetricamente pela transferência da massa ou volume necessário. Os eletrodos de trabalho foram preparados pelo procedimento térmico ( $400^\circ\text{C}$ ) sob fluxo de oxigênio (Oxigênio do Brasil; S.A.) de  $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Durante todas as medidas eletroquímicas a solução de trabalho foi mantida sob forte agitação através do borbulhamento de nitrogênio purificado (Oxigênio do Brasil; S.A.).

## **II.4 - TÉCNICAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

### **II.4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE ELETRÓDICA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.**

#### **A - Medida do potencial em circuito aberto, $E_{ca}$ .**

Após 15 minutos da introdução do eletrodo de trabalho na célula, registrou-se o potencial de circuito aberto ( $E_{ca}$ ) visando monitorar o estado da superfície eletródica. A medida do  $E_{ca}$  é executada sistematicamente antes de cada experimento eletroquímico. Deve-se tomar os devidos cuidados para não polarizar o eletrodo antes de ter executado a medida de  $E_{ca}$ . Esta precaução



faz-se necessária visto que  $E_{ca}$  envolvendo equilíbrios no estado sólido levam horas (às vezes dias) para retornar ao estado de equilíbrio.

## B - Registro dos voltamogramas cíclicos, VC.

Eletrodos de óxidos condutores são geralmente caracterizados voltametricamente a  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ , adotando-se como padrão o intervalo de potencial entre 0,4 a 1,4V/ERH. Este intervalo de potencial é delineado pelo fim da RDH (limite catódico) e o início da RDO (limite anódico). Este intervalo de potencial caracteriza-se por apresentar apenas o carregamento da dupla camada eletródica e as transições redox no estado sólido dos sítios ativos. Deste modo, a caracterização da superfície dos eletrodos em função de sua composição foi realizada registrando-se VC em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  a  $20 \text{ mV.s}^{-1}$  no intervalo de potencial entre 0,4 a 1,4V/ERH. No caso de eletrodos recém-preparados, após medida do potencial em circuito aberto,  $E_{ca}$ , submeteu-se os mesmos à ciclização contínua do potencial até alcançar-se o estado estacionário (VC não muda mais). VC's, nas condições padrões, foram sistematicamente registrados antes e após cada experimento eletroquímico. Este procedimento visa monitorar "in situ" o comportamento da superfície dos eletrodos ao longo de todo trabalho.

Nos estudos da RDCl os VC's foram registrados no intervalo de 0,0 a 1,0 V/ECSS.

Todos os VC's foram obtidos sob forte fluxo de nitrogênio sendo registrada a curva  $i$  vs.  $E$  correspondente à 2ª varredura.

Após cada estudo experimental a superfície eletródica era recondicionada mantendo-se o potencial constante por 5 minutos em + 1,2V/ERH (RDO) ou + 0,85V/ECSS (RDCl). Este procedimento foi adotado com o objetivo de obter-se um estado superficial da camada eletroativa sempre reproduzível, eliminando-se efeitos da história prévia do eletrodo sobre seu comportamento. Os eletrodos foram sempre armazenados em água após cada experimento.

## C - Obtenção da carga voltamétrica, $q$ .

A integração da curva  $i$  vs  $E$  no intervalo padrão resulta na carga voltamétrica, que é um parâmetro representativo do número de sítios ativos do eletrodo. Assim, a carga voltamétrica foi determinada antes e depois de qualquer experimento de modo a permitir o monitoramento da superfície do eletrodo. Com esta finalidade, a área (em  $\text{cm}^2$ ) obtida pela integração das curvas voltamétricas foi convertida em carga (mC) através da equação:

$$Q = [A (\text{cm}^2) \cdot Y (\text{mV.cm}^{-1}) \cdot CR (\text{mA}) \cdot 2,5 (\text{seg/cm})] / [2 \times 1000 (\text{mV})] \quad (64)$$

onde:

$Q$  = carga do eletrodo,  $\text{mC/cm}^2$ ;

$A$  = área voltamétrica,  $\text{cm}^2$  (obtida por integração);

$Y$  = fundo de escala do eixo da corrente do registrador;

$CR$  = sensibilidade da corrente ("current range") do potenciostato;

2,5 = fator de conversão da velocidade ( $\text{mV/cm}$ ) em tempo ( $\text{seg/cm}$ );

2  $\text{cm}^2$  = as duas faces do eletrodo são empregadas nos experimentos;

1000 = fundo de escala do potenciostato.

## II.4.2 - PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS

### II.4.2.1 - LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE TAFEL

#### A - Obtenção das curvas potencioestáticas (Tafel) para a RDO

Os estudos cinéticos e mecanísticos da RDO, em solução ácida, foram executados a partir da obtenção e análise de curvas potencioestáticas sob condições quase-estacionárias (curva de Tafel).

O procedimento experimental para o levantamento da curva de Tafel consistiu:

- 1 - desaerar com um fluxo intenso de  $N_2$  o eletrólito de suporte de  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;
- 2 - lavar abundantemente o eletrodo de trabalho com água de qualidade Milli-Q, introduzir na célula eletrolítica e medir o potencial de circuito aberto após 15 minutos da introdução do eletrodo de trabalho na célula eletrolítica;
- 3 - registro do VC sob condições padrões;
- 4 - preparar a superfície eletródica para o levantamento da curva de Tafel mantendo-se o potencial constante durante 15 minutos em cada um dos seguintes potenciais 1,20; 1,25; 1,30 e 1,35 V/ERH consecutivamente. Este procedimento foi adotado objetivando a obtenção de uma superfície eletródica reprodutível, eliminando-se possíveis contribuições na resposta eletroquímica devido ao seu uso anterior;
- 5 - após 15 min. em 1,35 V começou-se o levantamento da curva de Tafel, aumentando-se o potencial em degraus de 10 mV, mantendo-o constante por um período de 3 minutos. Ao final deste período, adotado por ser um tempo suficiente para a corrente atingir o estado estacionário, registra-se o valor da corrente. A cada novo potencial esperou-se 3 minutos, após este tempo lia-se a corrente; este procedimento de aumentar o potencial anodicamente em degraus de 10 mV, esperar-se 3 minutos e anotar a corrente foi feito até que a corrente atingisse um valor próximo de 100 mA (aqui também esperou-se 3 minutos e anotou-se a corrente). Este procedimento é denominado de “varredura de ida”;
- 6 - quando atingiu-se uma corrente aproximada de 100 mA esperou-se mais 3 minutos, anotou-se a corrente e executou-se o mesmo procedimento descrito acima porém no sentido contrário, ou seja, inverte-se o sentido da varredura diminuindo-se o potencial em degraus de 10 mV. Este procedimento é chamado de “varredura de volta”;
- 7 - após levantamento da curva de Tafel registra-se novamente o voltamograma cíclico (2ª varredura) sob condições padrões;
- 8 - finalmente recondiciona-se a superfície eletródica mantendo-se o potencial constante em + 1,20 V/ERH por 5 minutos.
- 9 - Registrou-se novamente o voltamograma cíclico após a primeira varredura.
- 10 - Estoca-se o eletrodo em água.

Em todas as etapas descritas manteve-se um alto fluxo de  $N_2$  visando manter a solução de trabalho sempre homogeneizada e eliminar o  $O_2$  produzido, garantindo assim uma renovação da solução em regiões próximas a superfície eletródica.

## B. - Obtenção das curvas potencioestáticas (Tafel) para a RDCI.

O procedimento experimental foi idêntico àquele descrito para a RDO com exceção do eletrólito de suporte ( $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ ) e dos potenciais selecionados para a preparação da superfície eletródica. O preparo da superfície do eletrodo (etapa 4 do procedimento) foi efetuado aplicando-se os seguintes potenciais: 0,85; 0,90, 0,95 e 1,00 V (versus ECSS) durante 15 minutos em cada um destes potenciais. No final de cada experimento, aplicou-se um potencial de 0,85 V (versus ECSS) ao eletrodo durante 5 minutos com a finalidade de recondicionar a superfície do eletrodo e guardou-se o eletrodo em  $\text{H}_2\text{O}$ .

## II.4.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO, $v$ .

### A - Para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO).

Com a finalidade de determinar a ordem de reação com respeito ao próton,  $v_{\text{H}^+}$ , foram preparadas cinco soluções com  $[\text{HClO}_4]$  entre 0,1 e  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ , mantendo-se a força iônica constante em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  pela adição de  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaClO}_4$ .

Uma solução estoque de  $8,3002 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{NaClO}_4$  foi preparada pela neutralização de  $\text{NaOH}$  (Merck, 99%) com  $\text{HClO}_4$  (Merck, 70-72%) e padronizada por duas técnicas distintas: (1) secagem do solvente e pesagem do resíduo e (2) por trocador iônico fortemente ácido e titulação do ácido obtido com solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usando vermelho de metila como indicador.

A solução  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{NaClO}_4$  foi preparada a partir da diluição desta solução estoque.

A solução estoque de  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  de  $\text{HClO}_4$  (Merck; 70%;  $d = 1,67 \text{ g/cm}^3$ ) foi preparada transferindo-se 85,9 ml do ácido para um balão volumétrico de 1.000 ml e o seu volume completado com água de qualidade Milli-Q.

Cinco soluções de trabalho com concentração protônica 0,1 e  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  e força iônica constante em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  foram preparadas misturando os volumes adequados das soluções estoque de  $\text{HClO}_4$  e  $\text{NaClO}_4$  conforme mostra a Tabela XIII. O volume total foi mantido constante em 200 ml.

**TABELA XIII** - Preparação das soluções de trabalho para a determinação da ordem de reação com respeito à atividade protônica para a reação de desprendimento de  $\text{O}_2$

Seqüência para o experimento	$[\text{H}^+]$ ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )	$[\text{NaClO}_4]$ ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )	$V_{\text{NaClO}_4}$ (ml)	$[\text{HClO}_4]$ ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )	$V_{\text{HClO}_4}$ (ml)	pH*
1	1,00	0,00	000,00	1,00	200,00	0,00
3	0,50	0,50	100,00	0,50	100,00	0,30
5	0,30	0,70	140,00	0,30	060,00	0,52
4	0,18	0,82	164,00	0,18	036,00	0,74
2	0,10	0,90	180,00	0,10	020,00	1,00

Solução estoque de  $\text{NaClO}_4 = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ; Solução estoque de  $\text{HClO}_4 = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  
 $V_{\text{total}} = 200,0 \text{ ml}$ .

(\*) valor baseado na definição:  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ .

As etapas iniciais do procedimento experimental adotado para obtenção da ordem de reação são semelhantes aos itens 1, 2 e 3 descritos para o levantamento das curvas de Tafel. A próxima

etapa consiste em levantar a curva de  $i$  vs.  $t$  a qual fornece os dados necessários para a determinação de  $v_{H^+}$ . Dois procedimentos foram utilizados na obtenção das curvas corrente em função do tempo: a abordagem anódica e a catódica (ver Figura 14). O objetivo de tais procedimentos é preparar adequadamente a superfície do eletrodo antes do registro da curva  $i$  versus  $t$ . A diferença entre os dois métodos consiste no valor do potencial escolhido (anódico ou catódico) para preparar a superfície do eletrodo antes de saltar-se para o potencial final no qual a curva  $i$  vs.  $t$  será registrada.

Na chamada abordagem ou aproximação catódica aplicou-se um potencial de + 1,20 V mantendo-o constante durante 5 minutos. A seguir, aplicou-se um potencial de + 1,40 V mantendo-o constante durante 5 minutos. Neste potencial a superfície encontra-se numa situação onde praticamente nenhum oxigênio é produzido. Finalmente saltou-se para o potencial de + 1,45 V registrando imediatamente a curva de  $i$  versus  $t$  durante 13 minutos.

Na aproximação anódica um potencial de + 1,20 V foi aplicado durante 5 minutos. A seguir saltou-se para um potencial de + 1,52 V (potencial este no qual observa-se uma intensa formação de oxigênio) permanecendo-se neste por mais 5 minutos. Finalmente, aplicou-se o potencial de + 1,45 V e ao mesmo tempo começou-se a registrar a curva  $i$  versus  $t$  durante 13 minutos neste potencial.

Após o término do registro da curva de  $i$  versus  $t$ , registrou-se novamente um voltamograma cíclico. Ao final do qual recondicionou-se a superfície eletródica em + 1,20 V durante 5 minutos. Finalmente, armazenou-se o eletrodo em água. Todo o estudo da determinação de  $v_{H^+}$  foi executado sob forte fluxo de  $N_2$ .

A escolha dos potenciais na determinação de  $v_{H^+}$  foi baseada nos resultados do estudo de Tafel (curvas potenciostáticas). O potencial final,  $E_f = 1,45$  V, utilizado para registrar as curvas de  $i$  versus  $t$  deve estar localizado na parte linear da curva de Tafel de todos os eletrodos.

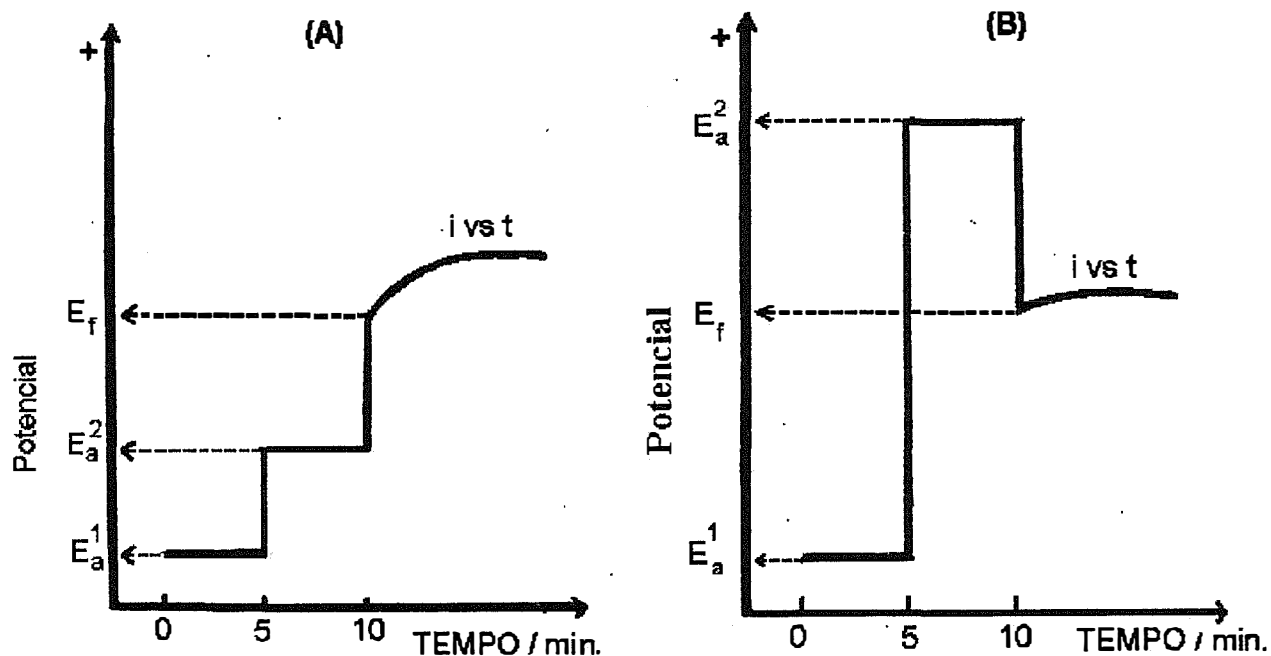


FIGURA 14 - Programas de potenciais utilizados na determinação da ordem de reação com respeito ao íon  $H^+$  na RDO. (A) Aproximação catódica  $E_a^1 = 1,20$ ;  $E_a^2 = 1,40$  e  $E_f = 1,45$  V/ERH; (B) Aproximação anódica  $E_a^1 = 1,20$ ;  $E_a^2 = 1,52$  e  $E_f = 1,45$  V/ERH.

## B - Para a Reação de Desprendimento de Cloro (RDCI)

Duas ordens de reação foram determinadas neste caso: uma com respeito à concentração de  $\text{Cl}^-$ ,  $v_{\text{Cl}}$ , e a outra com respeito à concentração protônica,  $v_{\text{H}^+}$ . A necessidade de determinar a  $v_{\text{H}^+}$  deve-se a observação na literatura [46] da complexa dependência da velocidade de reação com este parâmetro principalmente para eletrodos contendo  $\text{RuO}_2$ .

As medidas foram efetuadas em força iônica constante e igual a  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ , com o objetivo de eliminar-se possíveis efeitos de dupla camada.

### B.1 - Ordem de reação com respeito à concentração de $\text{Cl}^-$ , $v_{\text{Cl}}$ .

Na determinação de  $v_{\text{Cl}}$  a força iônica foi mantida constante através da substituição gradativa do  $\text{NaCl}$  por  $\text{NaClO}_4$ , salientando-se aqui que a concentração protônica foi mantida constante em  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$  pela adição de um volume constante (0,38 ml) de  $\text{HCl}$  concentrado; acidez esta imposta para evitar a produção de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) neste processo eletródico, como também para evitar que a RDO interfira.

Nesta determinação da ordem de reação (com respeito ao  $\text{Cl}^-$ ) foram preparadas 5 soluções de trabalho com a concentração do íon  $\text{Cl}^-$  variando entre 0,5 a  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  conforme mostrado na Tabela XIV. Um volume total de 200 ml foi preparado de cada solução.

O pH da solução foi mantido constante pela adição de 0,38 ml de  $\text{HCl}$   $5,2832 \text{ mol.dm}^{-3}$  resultando uma concentração final do ácido de  $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ . A solução  $\text{HCl}$   $5,2832 \text{ mol.dm}^{-3}$  foi preparada volumetricamente e padronizada pelo método do carbonato de sódio anidro.

**TABELA XIV** - Determinação da ordem de reação com respeito ao íon  $\text{Cl}^-$  em força iônica [ $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ] e acidez ( $\text{HCl}$   $0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) constantes. Preparação das soluções de trabalho.

Seqüência experimental	$\log [\text{Cl}^-]$	$[\text{NaCl}]$ ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )*	$[\text{NaClO}_4]$ ( $\text{mol.dm}^{-3}$ )*	$V_{\text{NaCl}(x)}$ (ml)	$V_{\text{NaClO}_4(y)}$ (ml)	$V_{\text{HCl}}$ (ml)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (ml)
1	+ 0,70	5,00	0,00	200,0	0,00	0,38	-----
3	+ 0,48	3,00	2,00	120,0	48,19	0,38	31,43
5	+ 0,30	2,00	3,00	80,0	72,29	0,38	47,33
4	0,00	1,00	4,00	40,0	96,38	0,38	63,24
2	- 0,30	0,50	4,50	20,0	108,43	0,38	71,19

(x) concentração da solução estoque de  $[\text{NaCl}]_{\text{sq}} = 5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ; (y) concentração da solução estoque de  $[\text{NaClO}_4]_{\text{sq}} = 8,3002 \text{ mol.dm}^{-3}$ ; Concentração da solução estoque de  $[\text{HCl}]_{\text{sq}} = 5,2832 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

$V_{\text{total}} = 200 \text{ ml}$ .

## B.2 - Ordem de reação com respeito à concentração protônica, $v_{H^+}$ .

Na determinação da ordem de reação com relação à  $[H^+]$ , preparou-se uma série de 5 soluções de trabalho, nas quais parte do NaCl foi substituído por HCl de modo que as duas composições extremas apresentassem uma diferença na composição protônica de um fator de 10 (de 0,01 a 0,1 mol.dm<sup>-3</sup>). Um volume total de 200 ml de cada solução foi preparado conforme mostrado na Tabela XV.

**TABELA XV** - Determinação da ordem de reação com respeito à  $H^+$  com concentração constante de  $Cl^-$  [5,0 mol.dm<sup>-3</sup>]; preparação das soluções de trabalho.

Seqüência do experimento	log $[H^+]$	$[H^+]$ (mol.dm <sup>-3</sup> )	$V_{HCl}$ (z) (ml)	$[NaCl]$ (mol.dm <sup>-3</sup> )	$V_{NaCl}$ (x) (ml)	$V_{H_2O}$ (ml)
1	2,00	0,010	0,38	4,990	199,60	0,02
3	1,74	0,018	0,68	4,982	199,28	0,02
5	1,52	0,030	1,14	4,970	198,80	0,06
4	1,30	0,050	1,89	4,950	198,00	0,11
2	1,00	0,100	3,79	4,900	196,00	0,21

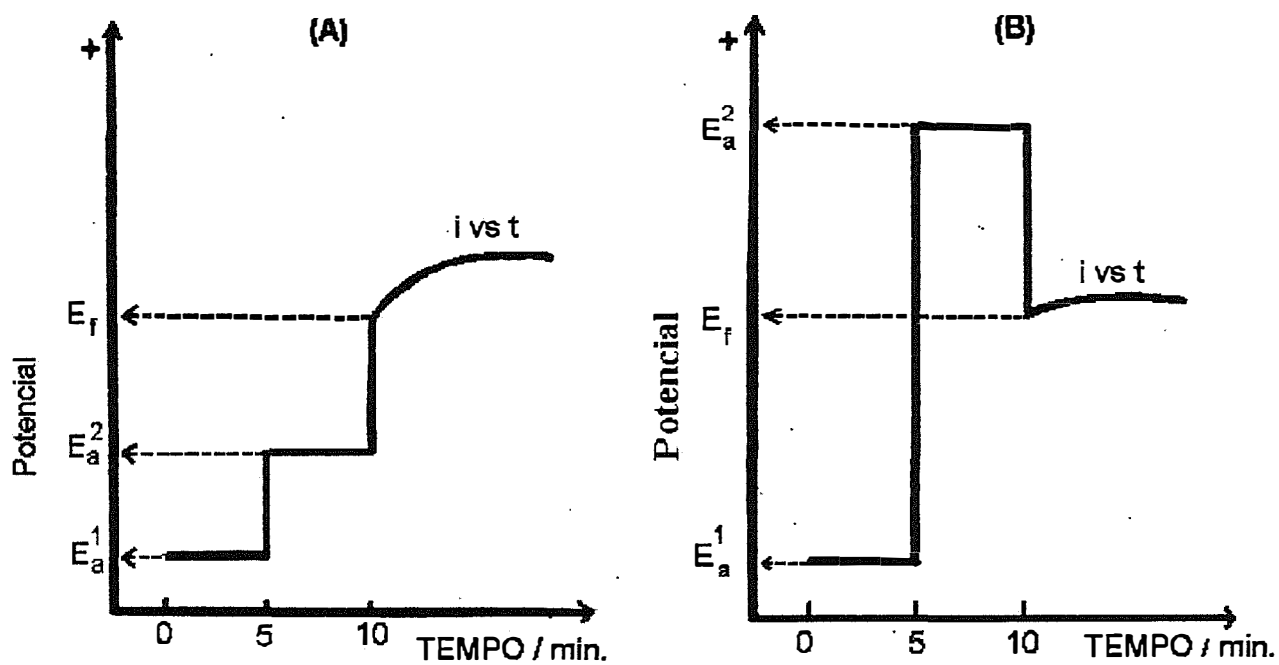
(x) concentração da solução estoque de  $[NaCl]_{sq} = 5,0$  mol.dm<sup>-3</sup>; (z) concentração da solução estoque de  $[HCl]_{sq} = 5,2832$  mol.dm<sup>-3</sup>;  $V_{total} = 200$  ml.

Apesar do fato da RDCI ser considerada uma reação "fácil" e pouco dependente da morfologia do material eletrodico [255] optou-se em realizar ambos os programas de perturbação do potencial para a determinação da ordem de reação em relação aos íons  $Cl^-$  e  $H^+$ . Os programas de potenciais adotados foram idênticos para as duas ordens de reação (com respeito à  $Cl^-$  e à concentração protônica). Um esquema representativo dos potenciais selecionados é mostrado na Figura 15.

O potencial final de 1,088V/ECSS, escolhido para o registro das curvas  $i$  vs.  $t$ , localiza-se na parte linear das curvas de Tafel de todos os eletrodos e concentrações de cloreto investigados. Para seleção deste potencial registrou-se: (a) - para a RDCI com respeito à  $[Cl^-]$  uma curva de Tafel em NaCl 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> + NaClO<sub>4</sub> 4,5 mol.dm<sup>-3</sup> + HCl 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> (pH=2) (b) - para a RDCI com respeito à  $[H^+]$  uma curva de Tafel em HCl 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> + NaCl 4,9 mol.dm<sup>-3</sup> adotando o eletrodo Ir<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,4</sub>Ti<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> como amostra representativa do comportamento das demais composições eletródicas.

De maneira similar ao procedimento adotado na determinação da ordem de reação para a RDO registrou-se a 3ª varredura dos voltamogramas cíclicos antes e após cada aplicação dos programas de perturbações e obtenção da curva  $i$  vs.  $t$  e recondicionou-se no final do estudo a superfície eletródica por 5 minutos em 0,85 V/ECSS e armazenou-se os eletrodos em água.

Adotou-se como critério de execução para todos os experimentos de ordem de reação realizados (RDO e RDCI) iniciar com a solução de trabalho de maior concentração seguida da solução de menor concentração alternando-se soluções de concentração elevada com soluções de concentração baixa. Este procedimento visa evitar que caso ocorra um erro sistemático este expresse-se com uma tendência no comportamento dos gráficos.



**FIGURA 15** - Programas de potenciais utilizados na determinação da ordem de reação com respeito aos íons  $H^+$  e  $Cl^-$  na RDCI. (A) Aproximação catódica  $E_a^1 = 0,850$ ;  $E_a^2 = 1,02$  e  $E_f = 1,088$  V/ECSS; (B) Aproximação anódica  $E_a^1 = 0,850$ ;  $E_a^2 = 1,14$  e  $E_f = 1,088$  V/ECSS.

## CAPÍTULO III

### PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ELETROCATALÍTICAS DO SISTEMA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO.

#### III.I - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA "IN SITU" DA SUPERFÍCIE ELETRÓDICA EM MEIO ÁCIDO $\text{HClO}_4$ $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

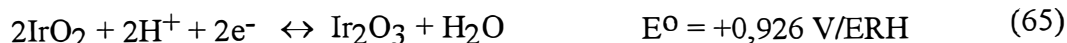
##### III.I.1 - Potencial de Circuito aberto.

As propriedades superficiais das misturas ternárias de óxidos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  foram inicialmente caracterizadas eletroquimicamente através de medidas de potencial de circuito aberto em  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ . Apesar da alta velocidade de resposta do potencial em função do tempo, comportamento característico de óxidos preparados termicamente [256], a leitura foi executada após 15 minutos de imersão do eletrodo na solução eletrolítica quando não se verificou mais mudanças no valor do potencial.

O valor do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , é influenciado pelas propriedades ácido-base da superfície eletródica, bem como pela natureza das reações redox dos constituintes que formam a camada de óxido. Deve-se salientar que este parâmetro é independente da área do eletrodo.

As variações do  $E_{ca}$  com a composição do eletrodo podem fornecer importantes indícios da natureza do par redox que dominam as propriedades eletroquímicas superficiais. Os valores para eletrodos recém-preparados fornecem informações sobre a composição superficial imediatamente após o processo de decomposição térmica caracterizando, portanto, uma situação transitória.

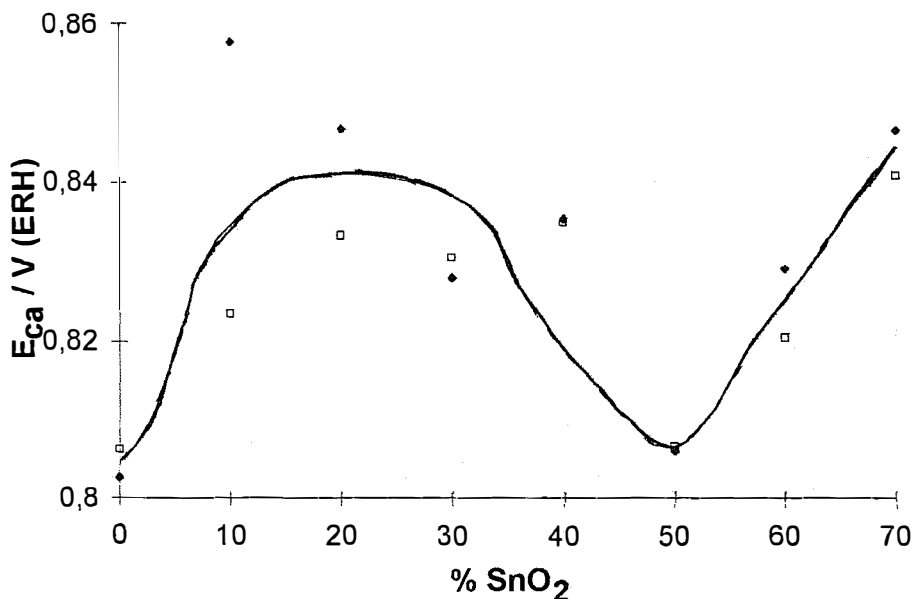
A Figura 16 mostra a dependência do  $E_{ca}$  com a composição para eletrodos recém-preparados. De acordo com Pourbaix [192] os valores dos potenciais padrão dos possíveis pares redox presentes na superfície eletródica em  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  são:



O valor do  $E_{ca}$  observado para o eletrodo  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  recém-preparado está um pouco abaixo do valor reportado pela literatura para sistemas similares [257], concordando com o fato do  $E_{ca}$  ser dependente da acidez, da natureza química dos sais precursores e fortemente influenciado pelos detalhes do procedimento de preparo adotado em cada laboratório.

Os valores do  $E_{ca}$  observados sugerem uma eletroquímica de superfície controlada pela dupla  $\text{Ir}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$  de acordo com o reportado pela literatura para sistemas similares [257]. Esta conclusão também encontra apoio nos valores dos potenciais padrão das duplas  $\text{Ti(III)/Ti(IV)}$  e  $\text{Sn(II)/Sn(IV)}$  (66, 67) os quais são negativos não podendo, portanto, ocorrer as transições redox superficiais envolvendo estas duplas redox, ou seja, não podendo representar o comportamento experimental observado.



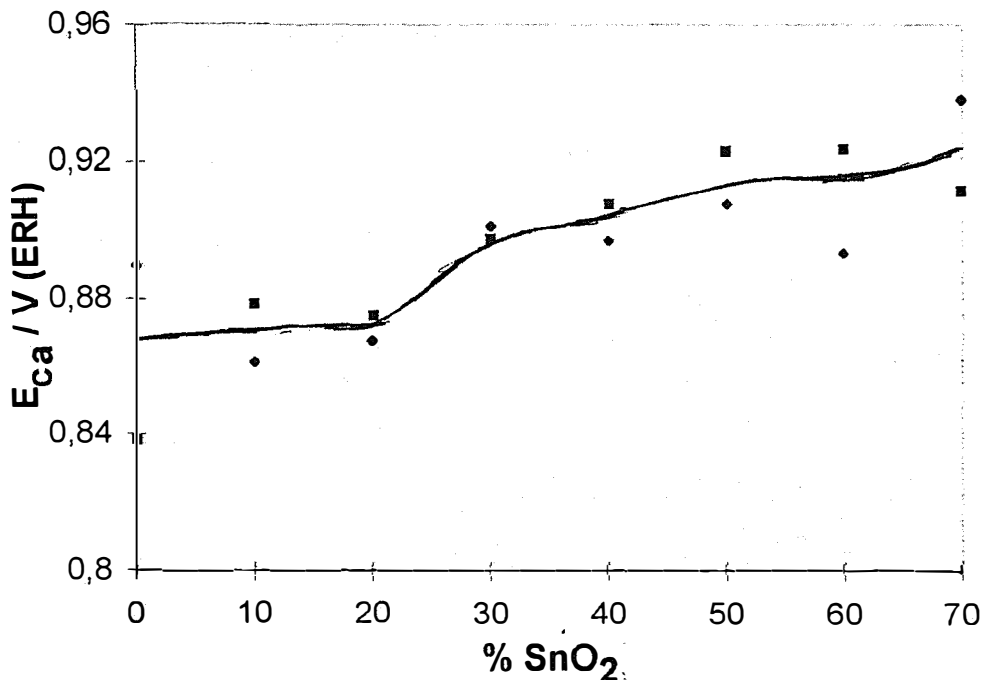


**FIGURA 16** - Dependência do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , em função do conteúdo de  $\text{SnO}_2$  no sistema  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  preparado por decomposição térmica  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . (□) Conjunto 1 e (◆) Conjunto 2. Eletrodos recém-preparados.  $T_{\text{calc.}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{calc.}} = 1 \text{ h}$ ; fluxo de  $\text{O}_2 = 5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (no estudo da caracterização dos eletrodos para a RDO).

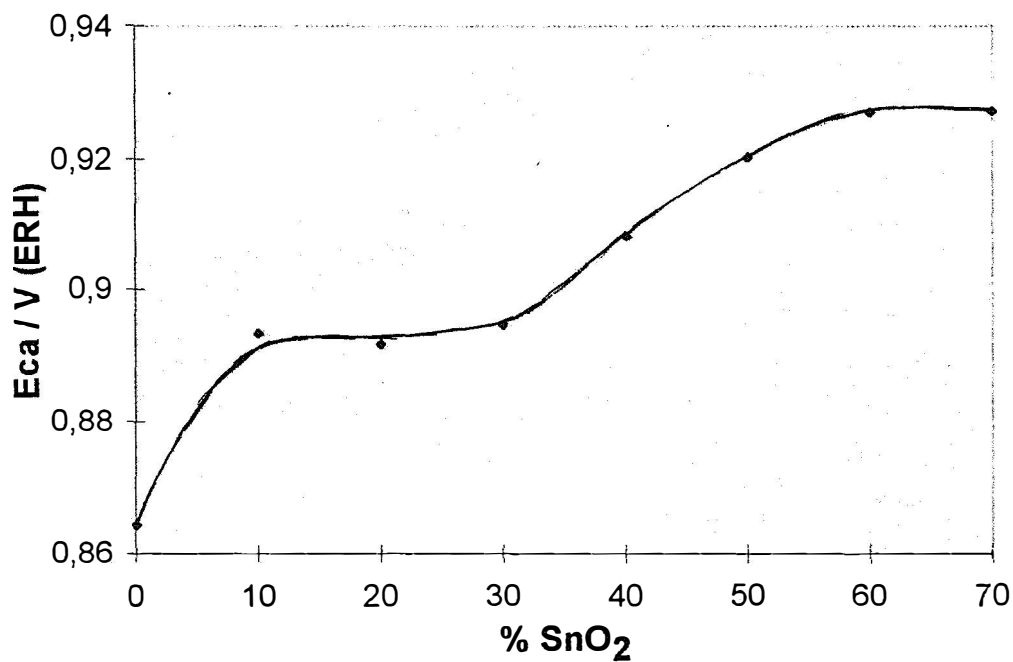
Os valores do  $E_{ca}$  para eletrodos recém-preparados se apresentam sistematicamente menos positivos que  $E^0_{\text{Ir(III)/Ir(IV)}} = 0,926 \text{ V/ERH}$  sugerindo que o procedimento térmico leva a uma composição superficial onde Ir(III) predomina, ou seja,  $[\text{Ir}_2\text{O}_3] > [\text{IrO}_2]$ .

Enquanto para algumas composições os valores de  $E_{ca}$  dos dois conjuntos de eletrodos preparados são bastante concordantes, para outras observa-se uma diferença de até 40 mV (p. ex. 10% mol  $\text{SnO}_2$ ). Este comportamento, bastante normal, reflete a dificuldade experimental de preparar os eletrodos sob exatamente as mesmas condições. Parâmetros, como: variação no fluxo local de  $\text{O}_2$ , espessura não homogênea e diferente para os diversos eletrodos, etc., afetam diretamente o processo de calcinação e portanto a composição superficial, fatores que por sua vez influenciam o valor de  $E_{ca}$ . Esta situação é principalmente encontrada para eletrodos recém-preparados sendo menos crítica quando o eletrodo for submetido a um programa sistemático de perturbação do potencial (compare, p. ex., Figuras 16 e 17).

A Figura 17 mostra os  $E_{ca}$  em função da composição após os eletrodos terem sido submetidos à ciclagem contínua do potencial no intervalo de 0,4 - 1,4 V/ERH. O  $E_{ca}$  observado para o eletrodo de  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  teve um aumento de aproximadamente  $0,03 \pm 0,01$  quando comparado com o  $E_{ca}$  do mesmo eletrodo recém-preparado, confirmando que o procedimento térmico leva predominantemente à Ir(III). Os demais eletrodos também tiveram os seus valores de  $E_{ca}$  aumentados significativamente, sendo que os eletrodos contendo 50 - 60% em estanho atingiram um valor bem próximo do par Ir(III)/Ir(IV), ou seja, a superfície para estas composições apresenta agora uma situação onde  $[\text{Ir}_2\text{O}_3] \cong [\text{IrO}_2]$ .



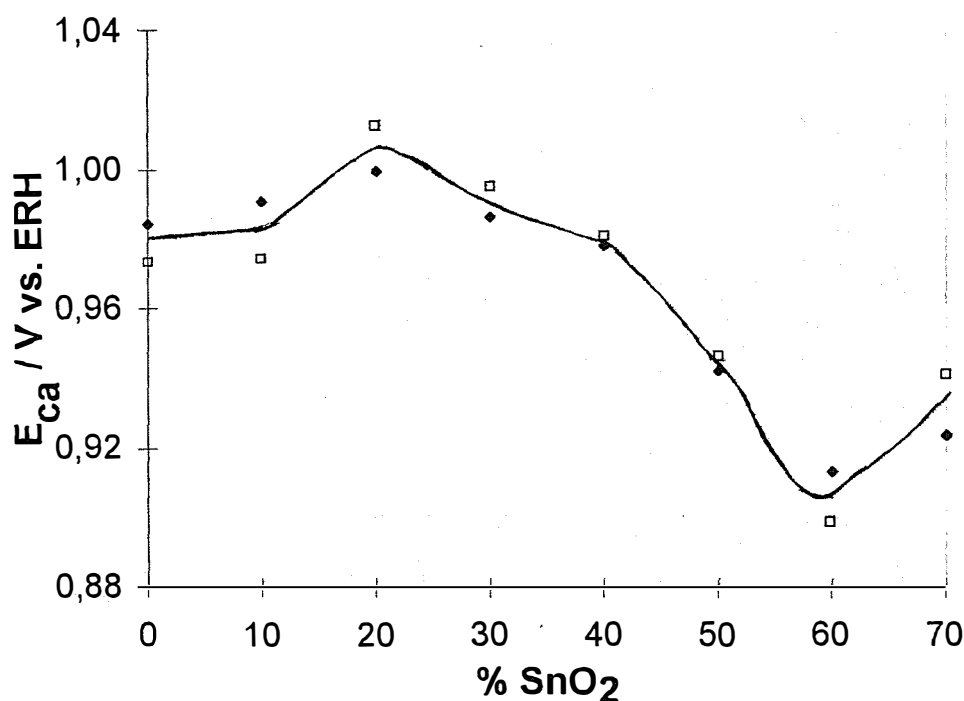
**FIGURA 17** - Dependência do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , em função do conteúdo de  $\text{SnO}_2$  no sistema  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  preparado por decomposição térmica.  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , depois da ciclagem do E (0,4 - 1,4 V/ERH), porém antes de começar o levantamento das curvas de Tafel. (◆)Conjunto 1 e (■) Conjunto 2.



**FIGURA 18** - Dependência do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , em função do conteúdo de  $\text{SnO}_2$  no sistema  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  preparado por decomposição térmica.  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . (◆) Conjunto 1. Após o estudo de Tafel mas antes do estudo em 100 mA do desprendimento prolongado de oxigênio.

O comportamento geral de  $E_{ca}$  em função da composição mostra-se muito similar antes e depois do levantamento das curvas de Tafel (compare Figuras 17 e 18). A diferença maior está nos maiores valores de  $E_{ca}$  após o estudo de Tafel sugerindo que a superfície se torna mais rica em  $IrO_2$ . Para as composições contendo 60 - 70 %  $SnO_2$  têm-se que  $[IrO_2] > [Ir_2O_3]$  (superficiais). Tal comportamento é coerente com o fato dos potenciais num estudo de Tafel alcançarem valores bastante anódicos.

Os valores de  $E_{ca}$  em função da composição da Figura 19 ilustram bem a sensibilidade deste parâmetro frente à composição superficial. De fato,  $E_{ca} \gg E^0_{Ir(III)/Ir(IV)}$  mostrando que o Ir superficial encontra-se exclusivamente como Ir(IV). Tal resultado é compreensível pois um estudo da ordem de reação é executado com  $E_{ap}$  em valor onde Ir, obrigatoriamente, se encontra como Ir(IV) e que o estudo seguinte foi executado após 1 - 2 dias de repouso dos eletrodos de modo que os mesmos não tiveram tempo de assumir o seu  $E_{ca}$ .



**FIGURA 19** - Dependência do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , em função do conteúdo de  $SnO_2$  no sistema  $Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$  em  $HClO_4$  1,0 M. Antes do estudo da ordem de reação pela abordagem anódica, porém, depois do mesmo estudo pela abordagem catódica. (◆) conjunto 1 e (□) conjunto 2, (pH = 0).

Os valores de  $E_{ca}$  reportados neste estudo podem ser diretamente comparados com os valores reportados por Pourbaix [191] para as reações (65), (66) e (67), visto que foram registrados usando-se o ERH em  $HClO_4$  1,0 mol.dm<sup>-3</sup> como eletrodo de referência. O comportamento do  $E_{ca}$  em função da composição para as diversas situações experimentais analisadas permite concluir:

- Os valores de  $E_{ca}$  estão razoavelmente próximos do valor do potencial padrão da reação (65), afastando-se acentuadamente do potencial padrão das outras duas reações em questão, sugerindo com isto que o par redox Ir(III)/Ir(IV) governa a eletroquímica superficial deste sistema.
- Os valores de  $E_{ca}$  medidos com os eletrodos recém-preparados (Figura 16) apresentam-se sistematicamente menores do que os valores medidos antes dos estudos executados posteriormente (Figuras 17, 18, 19). Esse comportamento reflete o fato de que o  $E_{ca}$  para eletrodos

recém-preparados apresentam uma situação transitória, e que a temperatura de decomposição térmica usada leva predominantemente à  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ .

● Os valores de  $E_{ca}$  obtidos quando os eletrodos são submetidos a um potencial bastante anódico e usados antes que o equilíbrio superficial estabeleça-se novamente (pouco tempo de repouso) estão bem acima do  $E^0_{\text{Ir(III)/Ir(IV)}}$  mostrando que o Ir se encontra quase que exclusivamente no estado de oxidação IV ( $\text{IrO}_2$ ). Este resultado é bastante coerente com o fato de que em potenciais bastante anódicos o Ir, obrigatoriamente, deve encontrar-se no estado de oxidação IV ( $\text{IrO}_2$ ). Estes resultados também sugerem que a cinética da reação entre o Ir(IV) e  $\text{H}_2\text{O}$  é lenta o suficiente para que o tempo de repouso em  $\text{H}_2\text{O}$ , utilizado neste estudo para guardar os eletrodos, não permita uma mudança significativa do  $E_{ca}$ .

### III. I. 2 - Voltametria Cíclica

#### III.1.2.A - Curvas voltamétricas

A voltametria cíclica foi adotada como um método de análise eletroquímica por permitir a caracterização "in situ" da superfície eletródica fornecendo importantes informações sobre a natureza química, distribuição e heterogeneidade dos sítios ativos [258 - 260]. Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em função da composição foram registrados entre 0,4 a 1,4 V/ERH em  $\text{HClO}_4$  1,0 mol.dm<sup>-3</sup> a 20 mV.s<sup>-1</sup>. Por este motivo, a caracterização eletroquímica da superfície dos eletrodos de óxidos ternários foi feita por intermédio de registros dos voltamogramas cíclicos, sistematicamente antes e após cada experimento. Com o objetivo de se avaliar a estabilidade da camada de óxido e de se obter uma superfície eletródica reproduzível os eletrodos foram submetidos a uma ciclização contínua do potencial entre 0,4 a 1,4 V/ERH.

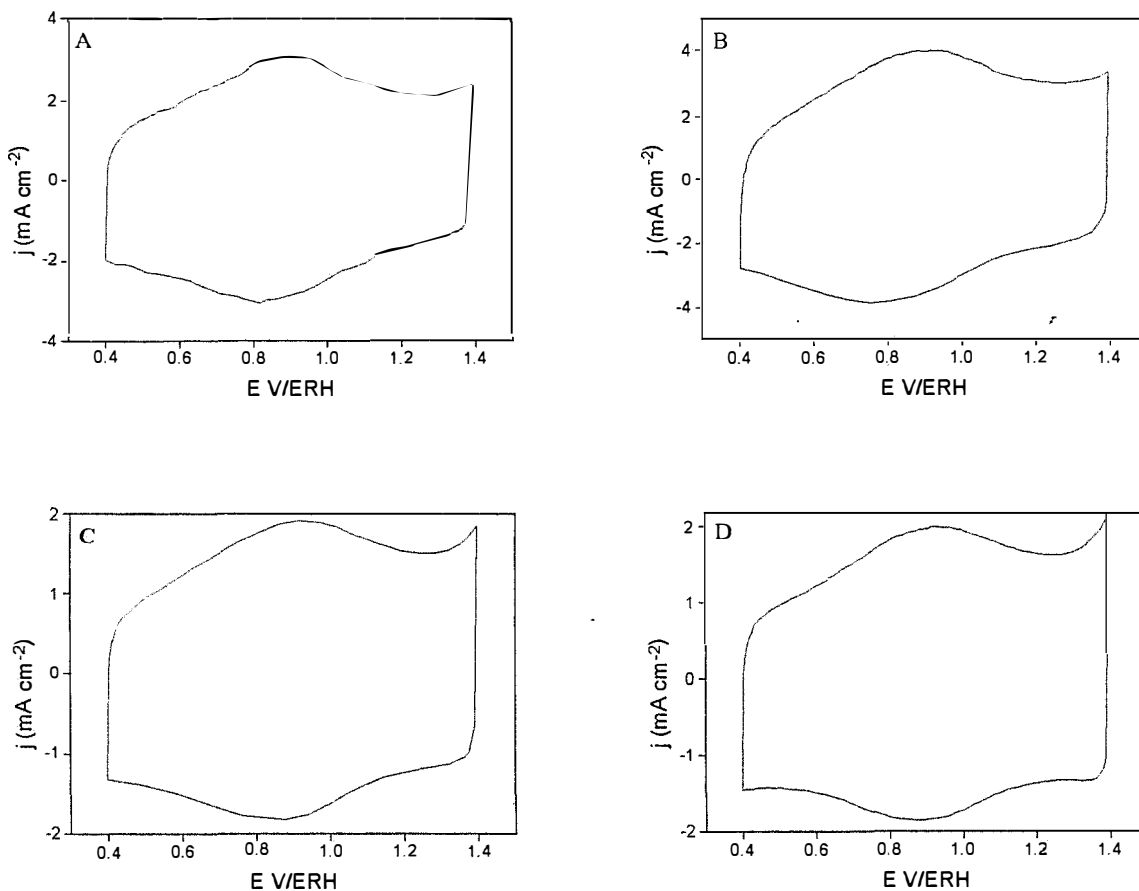
A Figura 20 permite comparar as curvas voltamétricas típicas dos eletrodos de  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em função da composição após terem atingido um estado estacionário, onde  $x = 0$ ; 0,3; 0,5; e 0,7. O sistema ternário caracteriza-se pela presença de um par redox em aproximadamente 0,90 ± 0,04 V/ERH atribuído à transição redox no estado sólido  $\text{Ir}^{+3}/\text{Ir}^{+4}$ . As curvas voltamétricas diferem em alguns aspectos quando  $\text{SnO}_2$  é introduzido na mistura binária  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ :

- a densidade de corrente aparente não sofreu significantes modificações (diminuiu um pouco com o aumento do conteúdo de  $\text{SnO}_2$ );
- os potenciais de pico anódicos e catódicos são levemente deslocados em direção às regiões mais anódicas;
- Para os conteúdos maiores de  $\text{SnO}_2$  a RDO é ligeiramente antecipada (como evidenciada pelo aumento da corrente ao redor de  $E_{ap} \cong 1,3$  V nos VC's da Figura 20 (C e D) quando comparados aos VC's de A e B.

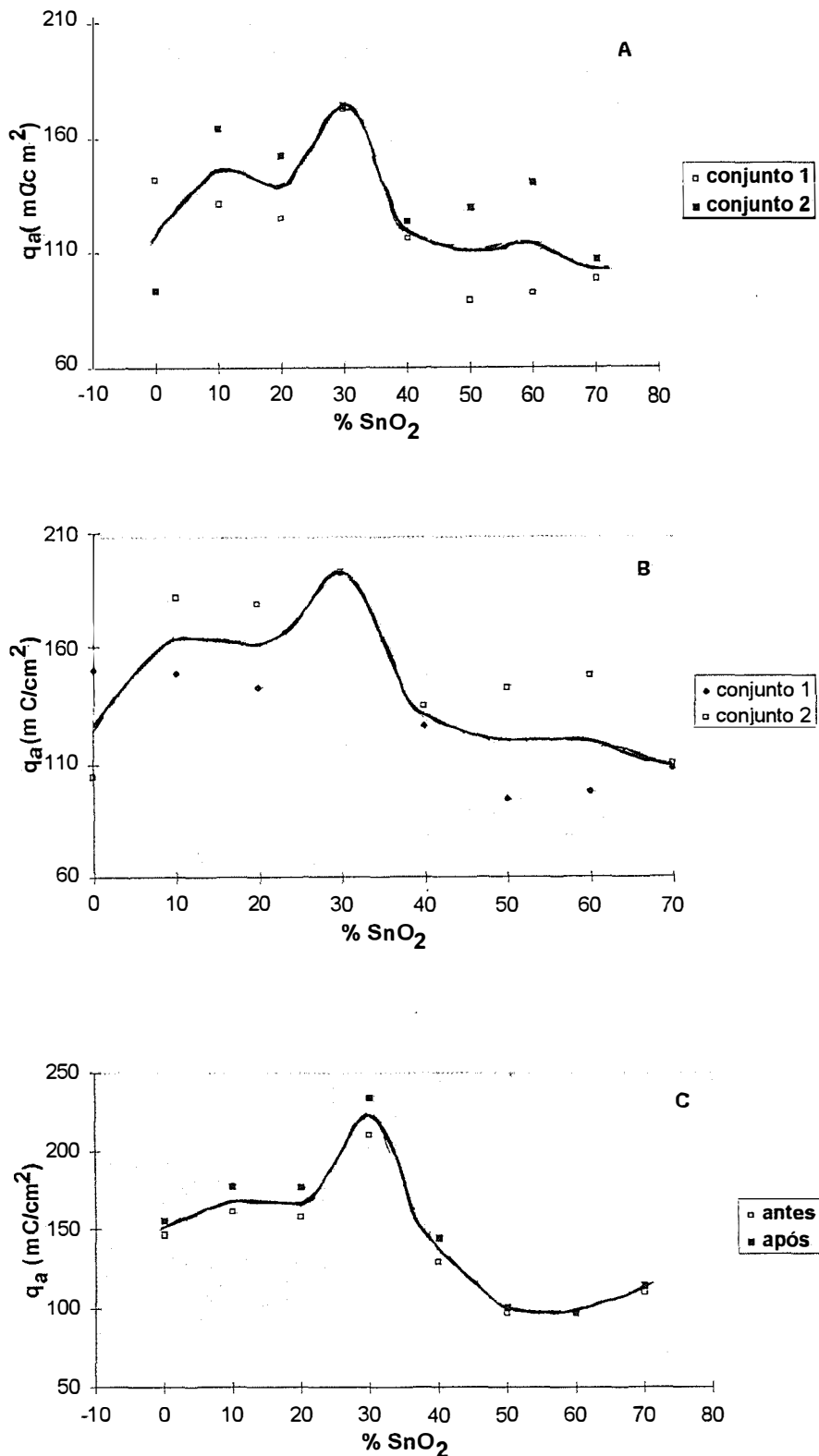
É interessante enfatizar que, em todo o intervalo de potencial investigado, a corrente se apresenta bastante significativa mostrando que as transições redox superficiais ocorrem neste intervalo todo do potencial. Este comportamento sugere uma elevada rugosidade dos eletrodos, coerente com os valores da carga voltamétrica (ver item III.1.2.B) e é uma característica de eletrodos baseados em  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  preparados pelo procedimento térmico.

### III.1.2.B - Carga voltamétrica

As modificações superficiais dos eletrodos podem ser relacionadas com a forma das curvas voltamétricas e com as cargas voltamétricas. As cargas voltamétricas foram obtidas por integração gráfica das curvas voltamétricas no intervalo entre 0,4 e 1,4 V (ERH); intervalo este onde não se observa ainda a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), de modo que a carga obtida é representativa do número de sítios ativos da dupla Ir(III)/Ir(IV) expostos à solução e por conseguinte, a carga pode ser tomada como sendo proporcional à verdadeira área superficial eletroquimicamente ativa [261].



**FIGURA 20** - Comportamento voltamétrico de eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em função do conteúdo de  $\text{SnO}_2$ .  $x = 0$  (A);  $x = 0,3$  (B);  $x = 0,5$  (C);  $x = 0,7$  (D).  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;  $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**FIGURA 21** - Dependência da carga anódica  $q_a$  de eletrodos  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em função da composição. (A) Depois da ciclização do E (0,4 - 1,4 V/ERH) porém antes do estudo de Tafel (conjuntos 1 e 2 respectivamente); (B) depois de Tafel mas antes de um estudo em 100 mA,  $\text{O}_2$  prolongado, (conjuntos 1 e 2 respectivamente); (C) antes e após o estudo prolongado de desprendimento de oxigênio respectivamente (conjunto 1).

A Figura 21 mostra a dependência da carga voltamétrica anódica em função da composição dos eletrodos para várias situações ao longo da investigação.

De modo geral todas as curvas apresentam o mesmo aspecto no sentido que a substituição de  $\text{TiO}_2$  na mistura binária  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  por  $\text{SnO}_2$  conduz inicialmente a um aumento de  $q_a$  a qual alcança um máximo em 30 % mol  $\text{SnO}_2$ . Este aumento da carga com a substituição de  $\text{TiO}_2$  por  $\text{SnO}_2$  está relacionado com a formação de cristalitos menores e, com isto, expondo a solução a um maior número de sítios ativos. Este aumento na área superficial pode ser atribuído à formação de uma camada de óxido finamente dividida devido ao baixo grau de interação entre os diferentes óxidos formados após a introdução de  $\text{SnO}_2$ .

Para Roginskaya et al. [262], as diferenças nos valores da área eletroquimicamente ativa observadas para eletrodos contendo  $\text{IrO}_2$  preparados a partir de soluções aquosas contendo diferentes composições de cloro-complexos de Ir, deve-se a diferença no grau de hidrólise destas espécies. Este fator conduziria a formação de diferentes quantidades de óxido de Ir hidratado, já, na etapa de evaporação do solvente, produzindo eletrodos com diferentes composições superficiais. As análises espectrofotométricas das misturas precursoras do sistema  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  mostraram que a introdução de Sn alterou a concentração dos complexos de Ir, aumentando a proporção de  $[\text{IrCl}_6]^{-3}$ , o que pode ser responsável pelo aumento da área eletroativa destes eletrodos com a composição. Esta explicação é coerente com a propriedade do  $\text{IrO}_2$  de segregar-se, observada para outras misturas ternárias de óxidos [258, 261].

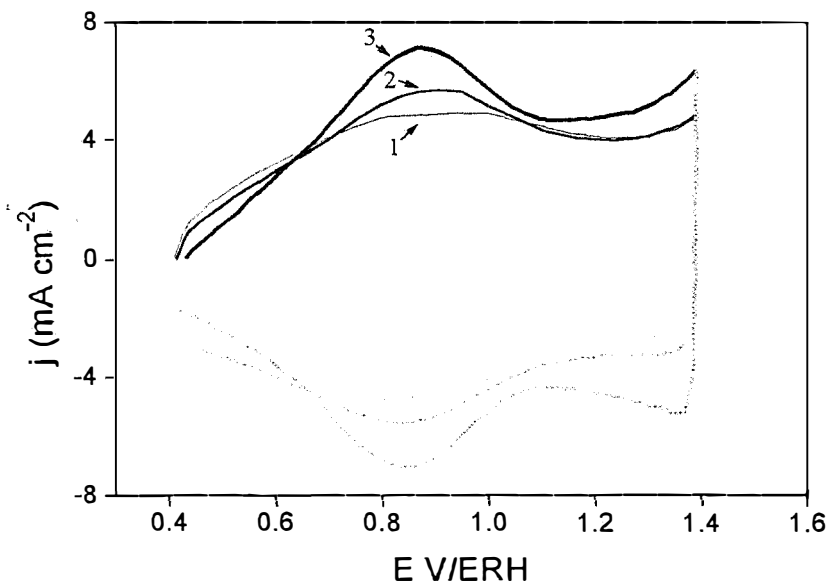
Para conteúdos maiores de 30 % mol  $\text{SnO}_2$  a carga voltamétrica diminui novamente alcançando valores semelhantes ao valor da composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  (Figuras 21 A, B) ou valores significativamente inferiores após terem sido submetidos a um desprendimento prolongado de  $\text{O}_2$  (Figura 21 C) quando os eletrodos alcançaram um estado perfeitamente estacionário. Este comportamento sugere que a introdução de  $\text{SnO}_2$  na mistura binária inicial causa um ligeiro aumento da área eletródica a qual alcança o seu limite em 30 % mol  $\text{SnO}_2$ . Este comportamento é coerente com o fato de uma mistura com maior número de componentes apresentar maior grau de incompatibilidade entre as propriedades físicas e químicas dos componentes individuais. De fato, muitos dos sistemas ternários investigados neste laboratório apresentam este comportamento.

Os valores numéricos de  $q_a$  após extensivo desprendimento de oxigênio são sistematicamente maiores que os valores obtidos para os eletrodos recém-preparados (vide Figuras 21 A com B e C). A diferença entre os valores de  $q_a$  pode ser atribuída ao fato de que houve um aumento no grau de cobertura da superfície dos eletrodos por espécies ativas (OH), resultante da descarga da água, após o desprendimento de oxigênio (onde os eletrodos atingiram correntes da ordem de 100 mA). Tal fato leva-nos a dizer que provavelmente houve uma ativação adicional de sítios ativos (que não haviam sido atingidos ainda durante a etapa de caracterização superficial dos eletrodos). Basicamente, este efeito é um aumento da área efetiva dos eletrodos (ou seja, de natureza morfológica) e não pode ser confundido com um aumento da capacidade eletrocatalítica dos mesmos. Por outro lado, também, há uma explicação alternativa, que não pode ser descartada com os dados disponíveis: após intenso desprendimento de oxigênio o aumento de  $q_a$  pode ser consequência de uma ação mecânica do forte desprendimento do gás, resultando numa estrutura mais “porosa” na camada de óxido.

Uma comparação dos valores de  $q_a$  da Figura 21 A com os da Figuras 21 B e C é de relevância por tratar-se de situações bem diferentes ao longo da história do eletrodo. De fato, enquanto até o momento da Figura 21 A o eletrodo nunca havia sido submetido a um elevado potencial anódico nem a um desprendimento prolongado de oxigênio, ao contrário das Figuras 21 B e C que refletem exatamente a influência destes parâmetros. Comparando as figuras, verifica-se um aumento acentuado (especialmente após o estudo prolongado de desprendimento de oxigênio) de  $q_a$  na região de  $[\text{SnO}_2] \leq 30$  % mol, sendo a mudança desprezível para concentrações maiores de  $\text{SnO}_2$ . Este resultado apoia a conclusão que o maior aumento da área ocorre nas regiões de conteúdo intermediário (30%) em  $\text{SnO}_2$ , o que é consistente com o fato de que estas composições já antes de qualquer estudo, apresentam a maior rugosidade. A ativação adicional sob condições de elevado potencial anódico e desprendimento prolongado de oxigênio pode ser entendido como uma ativação de áreas de difícil acesso (micro-rachaduras, poros, etc.) não atingidas anteriormente. Neste

contexto é significativo que a dispersão dos dados da Fig. 21 C é bastante reduzida sugerindo que os eletrodos alcançam um estado bastante estacionário.

As curvas voltamétricas em função da “história” (Figura 22) de um eletrodo (de composição  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ ) representativo do sistema, refletem os resultados descritos acima muito bem, mostrando que os eletrodos apresentam uma estabilidade dimensional frente à RDO em meio ácido bastante satisfatória.



**FIGURA 22** - Curvas voltamétricas em função da “história” do eletrodo de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ . (1) Após caracterização da superfície, (2) após o levantamento da curva de Tafel e (3) após a determinação da ordem de reação.  $\text{HClO}_4$   $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ,  $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A razão carga anódica/carga catódica,  $q_a/q_c$ , apresentou valores sempre próximos da unidade, independentemente da composição e da “história” dos eletrodos. Este comportamento, além de confirmar a perfeita estabilidade<sup>15</sup> eletroquímica dos eletrodos, demonstra o caráter reversível das transições superficiais redox.

## III. 2 - INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA ELETRÓDICA DO SISTEMA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO.

### III.2.1 - LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE TAFEL

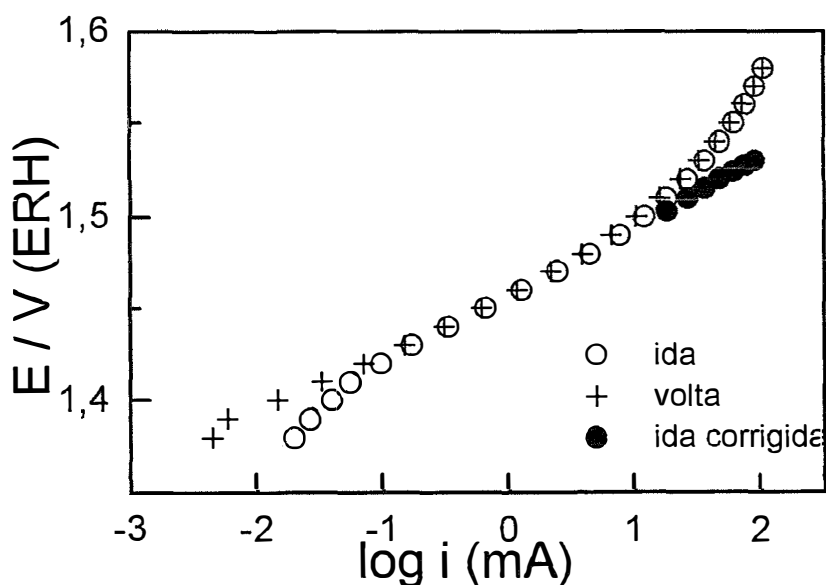
A cinética e o mecanismo da RDO sobre eletrodos de  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  foram avaliados a partir da obtenção de curvas corrente-potencial (Tafel) em condições quase-estacionárias em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ . As curvas de Tafel foram obtidas variando-se o potencial, inicialmente na direção anódica até a corrente alcançar um valor ao redor de  $100 \text{ mA}$  (varredura de ida), para logo em seguida varrer o potencial em sentido oposto (varredura de volta). Este procedimento foi

<sup>15</sup>Deve-se entender por estabilidade do material eletródico no intervalo do potencial de  $0,4 - 1,4 \text{ V/ERH}$  a ausência de processos (p. ex. dissolução catódica) que levam a mudanças da sua composição. Portanto, estabilidade neste contexto não avalia o material eletródico frente à RDO.



realizado uma única vez para cada eletrodo investigado, pois, de modo geral, as curvas obtidas não apresentaram o fenômeno da histerese entre a varredura de “ida” e a varredura de “volta”. Os eletrodos contendo 0 e 70%  $\text{SnO}_2$ , apresentam um pequeno efeito de histerese (na ordem de 2 - 10 mV) entre as varreduras de ida e volta, o qual diminui consideravelmente para os demais eletrodos (2 a 4 mV). A ocorrência de histerese parece caracterizar o comportamento das curvas de polarização para a RDO de camadas de óxidos contendo  $\text{RuO}_2$ . Comportamento semelhante foi observado por De Faria et alii. para eletrodos de  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  [263] calcinados a  $450^\circ\text{C}$ , bem como para o sistema  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$  [264] preparado por decomposição térmica a  $400^\circ\text{C}$ . O efeito de histerese normalmente se manifesta quando o material é submetido pela primeira vez a um desprendimento intensivo de oxigênio (como é o caso no levantamento da curva de Tafel) e é interpretado como uma acomodação da superfície até alcançar um estado de equilíbrio. Quando a separação entre as curvas da varredura de ida e de volta persiste, este comportamento é tomado como indicativo da instabilidade do eletrodo.

As curvas de Tafel caracterizaram-se por exibirem, independente da composição, uma região linear bem definida em baixos valores de sobrepotenciais e um desvio da linearidade em altos sobrepotenciais. O fato de, após correção para queda ôhmica, ter sido obtida uma única reta de Tafel comprova que o desvio da linearidade observado na região de alta sobrevoltagem foi exclusivamente devido à resistência ôhmica. Ao contrário, quando o desvio é consequência de uma combinação da queda ôhmica + mudança de mecanismos, após correção para  $R_\Omega$ , dois ou mais segmentos lineares são observados na curva de Tafel. Um exemplo representativo de uma curva de polarização experimental antes e após correção para a queda ôhmica para a RDO do sistema  $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$  é mostrado na Figura 23.



**FIGURA 23** - Curva corrente-potencial para a RDO do eletrodo de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$  obtida em  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ .

Os valores dos coeficientes de Tafel para altos e baixos sobrepotenciais, bem como a resistência ôhmica (ver discussão mais tarde) são apresentados nas Tabelas XVI e XVII.

**TABELA XVI** - Valores da resistência ôhmica extraídas do gráfico de  $\Delta E$  vs.  $i$ , e valores da inclinação de Tafel (b/mV) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de "ida").

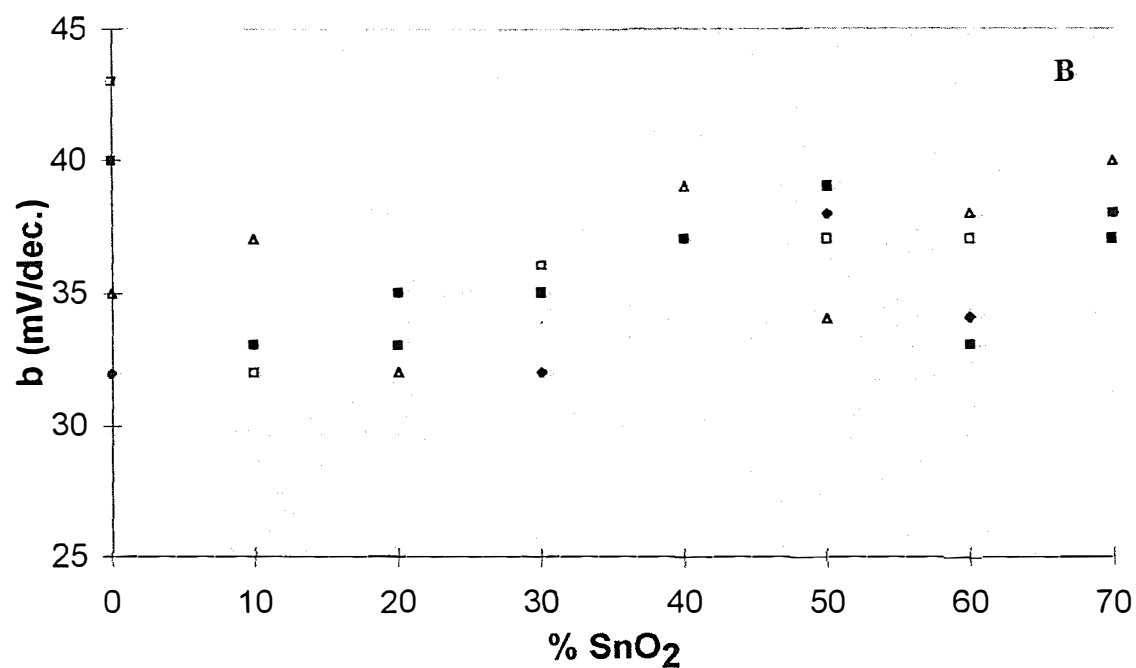
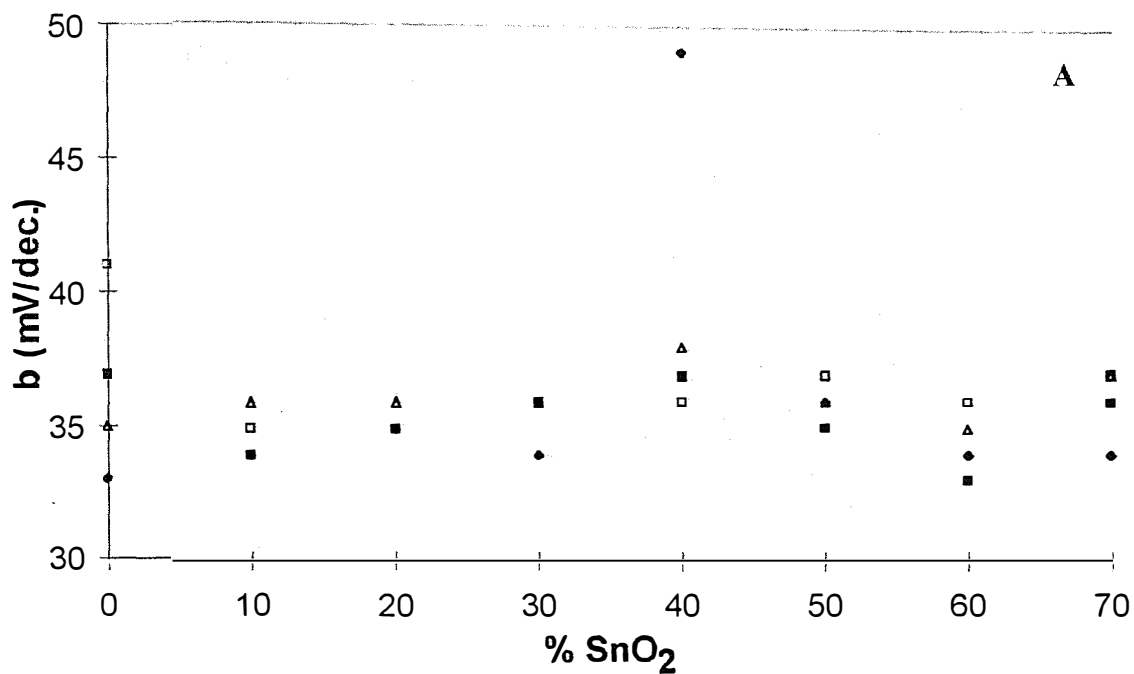
% SnO <sub>2</sub>	R <sub>ôhmico</sub> / $\Omega$		Coeficiente de Tafel, b / mV			
			Antes da correção		Após correção	
	conj. 1	conj. 2	conj. 1	conj. 2	conj. 1	conj. 2
0	0,48	0,44	33	35	32	35
10	0,43	0,38	34	36	33	37
20	0,52	0,50	35	36	35	32
30	0,44	0,48	34	36	32	35
40	0,55	0,47	49	38	37	39
50	0,43	0,52	36	36	38	34
60	0,52	0,56	34	35	34	38
70	0,51	0,53	34	37	38	40

**TABELA XVII** - Valores da resistência ôhmica extraídas do gráfico de  $\Delta E$  vs.  $i$ , e valores da inclinação de Tafel (b/mV) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de "volta").

% SnO <sub>2</sub>	R <sub>ôhmico</sub> / $\Omega$		coeficiente de Tafel, b / mV			
			Antes da correção		Após correção	
	conj. 1	conj. 2	conj. 1	conj. 2	conj. 1	conj. 2
0	0,33	0,34	37	41	40	43
10	0,38	0,38	34	35	33	32
20	0,56	0,44	35	35	33	35
30	0,39	0,45	36	36	35	36
40	0,51	0,45	37	36	37	37
50	0,36	0,43	35	37	39	37
60	0,46	0,50	33	36	33	37
70	0,46	0,46	36	37	37	38

O coeficiente de Tafel mostra-se independente da composição com valor média centrado em 35 mV. Após correção para a queda ôhmica é obtida uma única reta comprovando que o desvio da linearidade em alto sobrepotencial é devido exclusivamente à queda ôhmica não ocorrendo, portanto, uma mudança do mecanismo eletrodico da RDO em altas densidades de corrente (potenciais elevados). O mesmo comportamento foi observado por Alves [265] e Silva [266].

Embora, este valor seja característico de sistemas contendo Ru ou RuO<sub>2</sub> [267, 268], valores de inclinação de Tafel variando entre 30 - 60 mV são também citados na literatura, dependendo da morfologia da camada de óxido [269]. Alterações no valor da inclinação de Tafel produzidas pela mudança da composição do eletrodo também foram observadas para sistemas como RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> [138]. Segundo Trasatti [270], alterações do valor de b podem ocorrer como resultado de modificações na concentração superficial de sítios ativos provocando uma variação na etapa determinante de velocidade devido a uma mudança na interação superfície-espécies intermediárias.



**FIGURA 24** - Coeficiente de Tafel,  $b$ , de eletrodos  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em função da composição para a RDO em  $1,0 \text{ mol. dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ . (A) Região de baixo sobrepotencial, antes da correção para a queda ôhmica (◆) ida conjunto 1; (■) volta conjunto 1; (Δ) ida conjunto 2 e (□) volta conjunto 2 e (B) Região de alto sobrepotencial, após correção para a queda ôhmica (◆) ida conjunto 1; (■) volta conjunto 1; (Δ) ida conjunto 2 e (□) volta conjunto 2.

Desvios da linearidade nas curvas de Tafel observados na região de altos valores do sobrepotencial são freqüentemente relacionados à presença de resistência ôhmica e/ou a mudança no mecanismo reacional. A queda ôhmica origina-se da resistência da solução adotada como eletrólito de suporte (ou seja, da distância entre o capilar de Luggin e o eletrodo de trabalho) ( $\Delta\phi_1$ ); de uma baixa condutividade da camada de óxido ( $\Delta\phi_2$ ); ou mesmo da formação de uma película de  $\text{TiO}_2$  não condutivo na interface suporte metálico/camada de óxido ( $\Delta\phi_3$ ) [271].

Desta forma, o sobrepotencial aplicado ao eletrodo de trabalho será na realidade composto da somatória de dois distintos componentes:

$$\eta_{\text{exp}} = \eta_1 + i.R \text{ ou } \eta_{\text{exp}} = \eta_1 + i.(\Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3) \quad (68)$$

onde  $\eta_1$  representa o sobrepotencial do processo eletródico e  $iR$  o componente ôhmico, o qual pode ser decomposto em até três subcomponentes:  $R = \Delta\phi_1 + \Delta\phi_2 + \Delta\phi_3$  (para definição dos símbolos: ver texto).

Embora correções para a queda ôhmica não tenham sido realizadas experimentalmente, o valor da resistência ôhmica pode ser estimado através da aplicação de um método simples de análise da curva de polarização proposto por Shub e Resnik para eletrodos de óxidos condutores [272, 273].

Este método consiste na construção e análise de gráficos de  $\Delta E$  vs.  $i$ , sendo o valor de  $\Delta E$  obtido a partir da diferença entre o valor do potencial aplicado e o valor do potencial obtido da extrapolação da região linear de Tafel para altos valores de corrente. Os dados devem ser obtidos na região de altas correntes onde os fatores causadores do desvio predominam sobre o processo eletródico sob investigação. A partir do comportamento do gráfico de  $\Delta E$  vs.  $i$  o desvio da linearidade na curva de polarização pode ser enquadrado em três diferentes casos:

- 1) Gráficos  $\Delta E$  vs.  $i$  lineares com intercepto na origem indicam que o desvio da linearidade deve-se apenas a queda ôhmica e o valor de  $R$  será obtido diretamente do coeficiente angular da reta.
- 2) Gráficos de  $\Delta E$  vs.  $i$  com a parte inicial linear e com intercepto na origem apresentando posterior desvio da linearidade sugerem que o desvio da linearidade na curva de polarização está relacionado à presença de resistência ôhmica como também a aspectos cinéticos. O valor de  $R$  será obtido diretamente do coeficiente angular da região linear.
- 3) Gráficos não lineares, com a curva  $\Delta E$  vs.  $i$  apresentando uma dependência parabólica, novamente evidenciam a presença de erros ôhmicos somados a efeitos cinéticos. Entretanto neste caso a resistência ôhmica deve ser calculada através da seguinte expressão:

$$R = R_0 - \frac{\Delta E_0 (\log i_2 - \log i_1)}{(i_2 \log i_1 - i_1 \log i_2) - (i_2 - i_1) \log i_x} \quad (69)$$

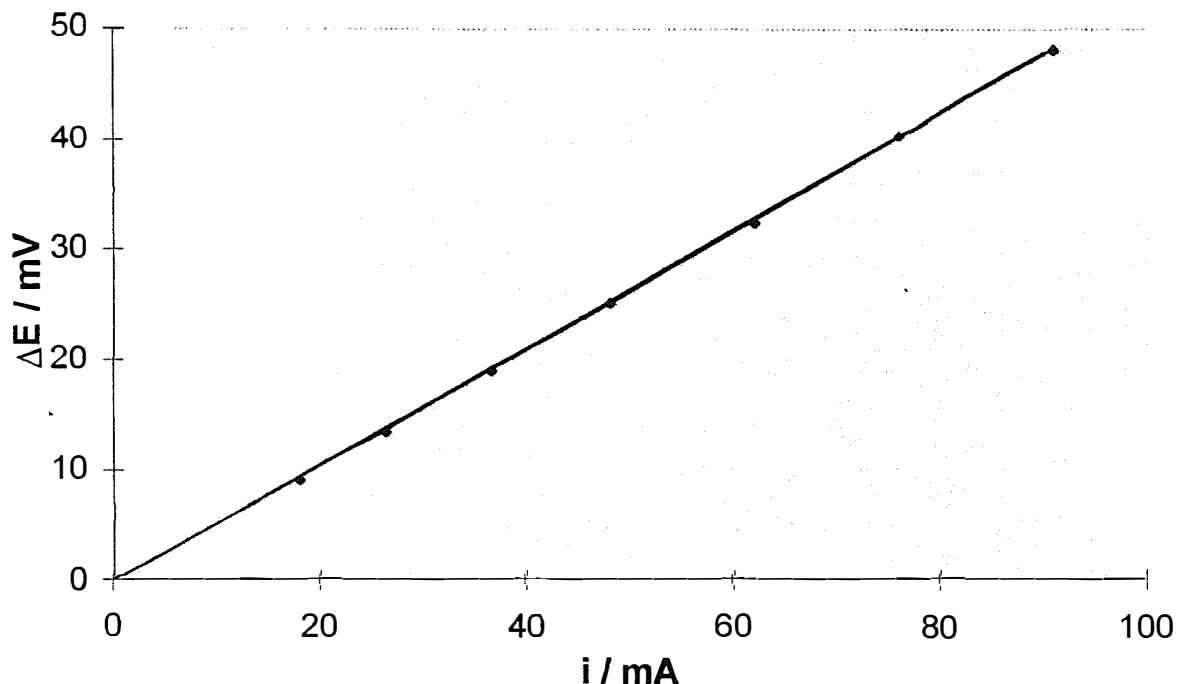
com  $R_0$  sendo a inclinação do segmento linear da parábola ou de uma reta que a tangencie ( na ausência de um segmento linear) ,  $i_1$  e  $i_2$  são valores de correntes que pertencem a esta reta e que satisfaçam a condição de  $i_2 \leq 1,5 i_1$ ;  $\Delta E_0$  é encontrado por extrapolação do segmento linear na direção do eixo vertical e  $i_x$  é a corrente acima da qual a curva de polarização começa a desviar-se da linearidade.

A aplicação do método de Shub e Resnik exige a existência de um segmento linear bem definido na região de baixo sobrepotencial da curva de Tafel, bem como a ausência de efeitos de histerese. Embora as curvas  $i$ - $E$ , obtidas para os eletrodos  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ , apresentem histerese entre as varreduras de “ida e volta”, seu baixo valor nos permite a aplicação deste método para obter uma estimativa do valor da resistência ôhmica. Esta simplificação adotada mostrou-se justificada como comprovada pela excelente linearidade obtida após correção pela queda ôhmica da curva de Tafel (ver Figura 23, pág. 69).

A Figura 25 mostra um gráfico representativo, obtido segundo o método proposto pelos autores acima [272, 273] do comportamento das curvas  $\Delta E$  vs.  $i$ . Independentemente da

composição o comportamento dos gráficos  $\Delta E$  vs.  $i$  indicam que o sistema  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  enquadra-se no primeiro caso onde os desvios da linearidade na curva  $i$ - $E$  são atribuídos somente à queda ôhmica e confirmam a existência de uma única inclinação de Tafel tanto em regiões de baixo quanto de alto sobrepotencial.

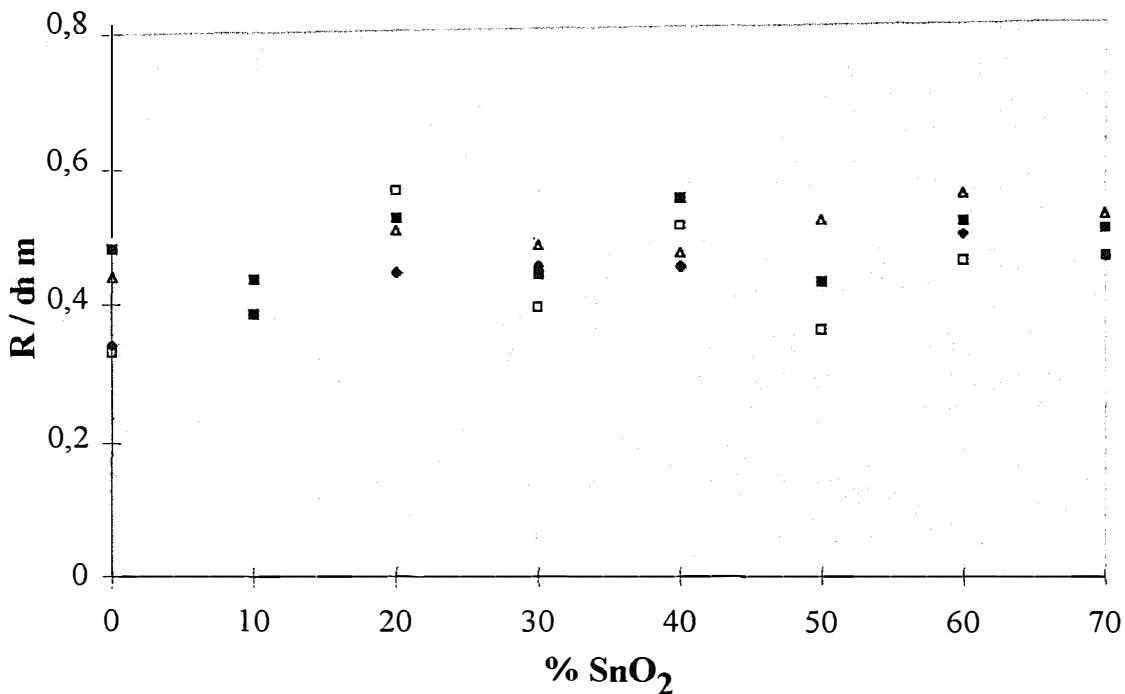
A Figura 26 e as Tabelas XVI e XVII mostram os valores das resistências ôhmicas em função da composição do eletrodo, obtidas pelo método de Shub e Reznik [272, 273] a partir das curvas de polarização experimentais.



**FIGURA 25** - Gráfico de  $\Delta E$  em função de  $i$ , derivada da curva de polarização experimental para o eletrodo de  $\text{Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_2$  segundo o método proposto por Shub e Reznik [272, 273].

Os valores de 0,4 - 0,5  $\Omega$  da resistência ôhmica obtidos para o sistema  $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$  corroboram resultados obtidos no Laboratório de Eletrocatalise para outros sistemas investigados Alves [265], Silva [266], Lassali [274] e De Faria [239]. Estes valores são coerentes com a natureza metálica do  $\text{IrO}_2$  (condutância metálica  $1,7\text{-}3,3 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) e demonstram que um conteúdo de 30 % mol deste óxido na mistura ternária é capaz de modelar as propriedades resistivas da mistura. Esta capacidade de um óxido condutor modelar as propriedades resistivas de uma mistura, mesmo quando presente em concentração relativamente baixa, tem sido explicada por Galyamov et al. [275] baseada na formação de uma cadeia condutora de partículas do óxido condutor dentro da matriz do óxido não-condutor (p. ex.,  $\text{TiO}_2$ ).

Investigação neste laboratório de sistema similar [276] pela técnica da espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, tem mostrado que a contribuição maior à queda ôhmica provém da queda ôhmica da solução e não do filme de  $\text{TiO}_2$  existente na interface suporte metálico/camada de óxido. Esta conclusão foi possível devido à capacidade da EIE de separar estes dois parâmetros através da simulação dos resultados experimentais através do uso de um circuito equivalente. Face à similaridade de comportamento do nosso sistema e da mistura ternária  $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{CeO}_2$  [277] a mesma conclusão provavelmente se aplica.



**FIGURA 26** - Dependência da resistência ôhmica com a composição do eletrodo. Sequências: (■) Conjunto 1, Varredura de ida; (□) Conjunto 1, Varredura de volta; (△) Conjunto 2, varredura de ida; (◆) Conjunto 2, Varredura de volta.

### III.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO COM RESPEITO À CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA.

Na Figura 27 é mostrada uma curva de  $\log i$  vs. pH para a RDO, representativa do comportamento do sistema. Tanto para o programa de aproximação anódica quanto catódica do potencial, a corrente, medida a um potencial constante de 1,45 V/ERH, mostra-se independente do pH, de forma que  $\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}} \approx 0$ . Como o eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH), cujo potencial varia com o pH da solução em 59 mV/pH, a ordem de reação experimentalmente medida é, de fato, em sobrepotencial constante e não em potencial constante. Como somente a ordem de reação em potencial constante é quimicamente significativa, esta pode ser obtida através da seguinte relação existente entre ambas [278]:

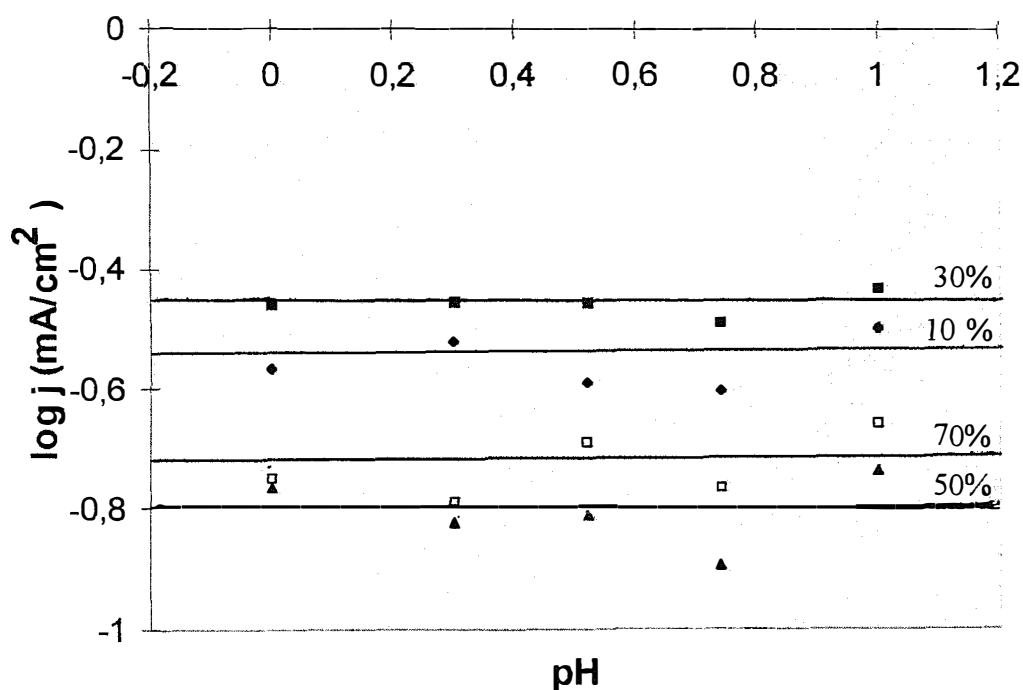
$$v_E = v_\eta - \gamma \quad (70)$$

onde  $\eta$  é o sobrepotencial, E o potencial,  $v$  a ordem de reação e  $\gamma$  é o coeficiente de transferência observado dado por  $\gamma = \left(\frac{\partial \log j}{\partial E}\right) \left(\frac{RT}{F}\right)$ . Como  $v(\text{H}^+)_\eta$  obtida experimentalmente é igual a zero, independentemente da composição, tem-se:

$$v(\text{H}^+)_E = -\gamma \quad (71)$$

Como o coeficiente de Tafel experimentalmente está entre 30 - 40mV.dec<sup>-1</sup> para todas as composições, o valor da ordem de reação em potencial constante está entre - 2,0 a - 1,5 respectivamente. Considerando que a maioria dos valores do coeficiente de Tafel tendem à 40 mV (ver Tabelas XVI e XVII) o valor mais provável, apesar de fracionário, para a ordem de reação com respeito à concentração protônica em potencial constante é - 1,5.

Valores de ordem de reação fracionários são frequentemente reportados na literatura para eletrodos de óxidos para as reações de desprendimento de Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Trasatti analisou a variação no valor da ordem de reação com a composição do sistema RuO<sub>2</sub>/IrO<sub>2</sub> relacionando os valores fracionários observados para eletrodos com alto conteúdo em RuO<sub>2</sub> com a presença de efeito φ\* [240] originado das propriedades ácido-base superficiais características de óxidos condutores.



**FIGURA 27-** Dependência com a concentração do íon H<sup>+</sup> da densidade de corrente em 1,45V/ERH para a RDO para eletrodos de composição nominal Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. Força iônica constante (NaClO<sub>4</sub> + HClO<sub>4</sub> = 5,0 mol.dm<sup>-3</sup>), aproximação anódica. Sequência (◆) x = 10 % ; (■) x = 30%; (▲) x = 50% e (□) x = 70% em conteúdo de SnO<sub>2</sub>, conjunto 1.

O equilíbrio ácido-base da superfície de um óxido suspenso numa solução ácida pode ser escrita como:



ou



Estes equilíbrios são responsáveis pela variação de potencial entre o plano de adsorção e a solução, o qual apresenta-se dependente do pH da solução [240]. A predominância de uma ou outra forma em uma superfície de óxido dependerá do ponto de carga zero deste material. Foi

demonstrado [240] que o potencial do plano de adsorção,  $\phi^*$ , variará com o pH conforme a equação:

$$\phi^* \approx \left(\frac{RT}{F}\right)\ln[H^+] \quad (74)$$

### III. 3 - ATIVIDADE ELETROCATALÍTICA

Embora, a análise do valor do coeficiente de Tafel em função da composição do óxido seja freqüentemente empregada para avaliar a capacidade eletrocatalítica de óxidos condutores, o valor deste parâmetro apresenta-se altamente sensível a fatores como alterações na morfologia da superfície, presença de efeitos sinérgicos entre os componentes da mistura, dependência da sobrevoltagem, etc.. Portanto, o julgamento da atividade eletrocatalítica de diversos materiais de óxidos condutores baseado apenas na comparação dos valores da inclinação de Tafel pode conduzir a conclusões inadequadas, tornando-se mais conveniente, para fins práticos, comparar os valores da corrente a potencial constante. O valor da corrente deve ser normalizado pela área superficial real do eletrodo de maneira a eliminar a influência de "efeitos geométricos". No caso de óxidos a normalização geralmente é conduzida dividindo-se a corrente pela carga voltamétrica obtida a partir da integração de curvas voltamétricas registradas nas condições adotada como padrão<sup>16</sup>.

A Figura 28 apresenta o comportamento da corrente normalizada,  $j/q_a$ , (medida em potencial constante e igual a 1,45V em 1,0 mol.dm<sup>-3</sup> HClO<sub>4</sub>) em função da composição representativa do eletrodo.

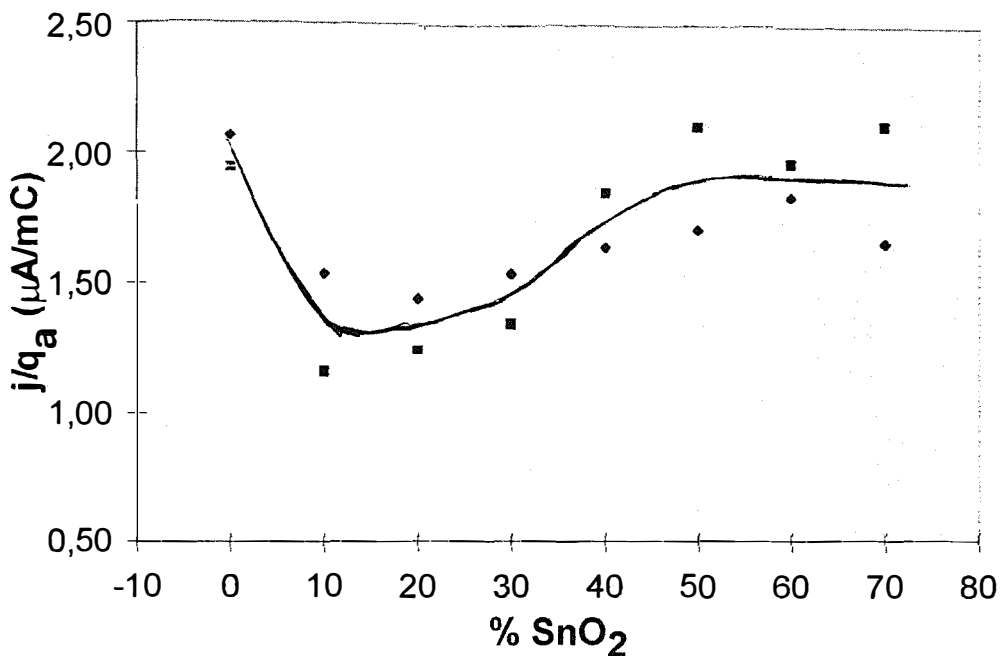
Comparado ao desempenho da mistura Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, usado como referência, o gráfico da Figura 28 mostra que a substituição de TiO<sub>2</sub> por SnO<sub>2</sub> conduz inicialmente a uma diminuição do desempenho do sistema para conteúdos de SnO<sub>2</sub> contidos entre 10 - 30 % mol. Para conteúdos superiores à 30 % mol SnO<sub>2</sub> o desempenho para a RDO do sistema aumenta novamente alcançando para 50% ≤ SnO<sub>2</sub> ≤ 70% valores similares à composição de referência (Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>).

A diminuição do efeito catalítico na região de 10 - 30 % mol SnO<sub>2</sub> deve ser entendido como um efeito sinérgico real visto que na mesma região a carga voltamétrica aumenta. Este efeito depressivo sobre a RDO, em princípio, é de interesse para a indústria do cloro-álcali visto que obter-se-á um produto (o cloro) mais isento de oxigênio. Obviamente outros critérios, de igual ou maior importância como: influência da adição de 10 - 30 % de SnO<sub>2</sub> sobre a RDCI; influência sobre a resistência à corrosão anódica; influência sobre a facilidade de liberação do gás, etc. devem antes ser avaliados.

---

<sup>16</sup>Embora seja absolutamente necessário normalizar a corrente para poder detectar um verdadeiro efeito catalítico, para aplicações tecnológicas pouco importa se a melhoria no desempenho do eletrodo provém de um efeito morfológico ou de um efeito catalítico podendo, neste caso, ser usado diretamente a corrente (sem normalização) para comparar o desempenho de vários materiais. Em outras palavras, a indústria se interessa em obter a maior corrente possível para um dado potencial aplicado (considerando que os demais parâmetros não se alteram).

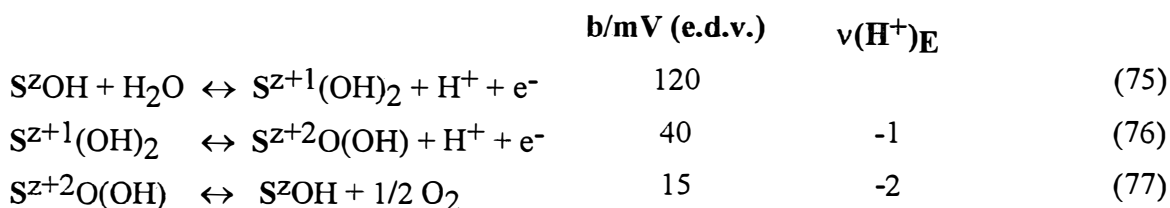




**FIGURA 28** - Dependência da corrente normalizada, ( $j/q_a$ ), em 1,45 V/ERH com o conteúdo de SnO<sub>2</sub>. Correntes obtidas nos experimentos de determinação da ordem de reação da RDO, com aproximação anódica, em pH = 0. (◆) Conjunto 1 e (■) Conjunto 2 respectivamente.

### III. 4 - PROPOSTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO.

O valor da inclinação de Tafel próximo a 40mV é característico do sistema Ti/RuO<sub>2</sub> e Ti/IrO<sub>2</sub>. [265, 266]. De acordo com os mecanismos existentes na literatura [231], um coeficiente de Tafel de 40 mV sugere o mecanismo denominado "*mecanismo eletroquímico*". A primeira etapa deste mecanismo consiste na oxidação do sítio ativo promovido pela descarga de moléculas de água. Esta etapa é comum a todos os mecanismos citados na literatura, como também é a primeira etapa proposta para a RDCI. A próxima etapa consiste na segunda transferência eletrônica e será a etapa determinante de velocidade.



Se a segunda transferência eletrônica for assumida como determinante de velocidade, a equação de velocidade será dada por:

$$j \propto [S^{z+1}(OH)_2] e^{\frac{(E-\phi^*)\alpha F}{RT}} \quad (78)$$

Considerando a etapa anterior (75) em equilíbrio:

$$E = cte + \frac{RT}{F} \ln \frac{[S^{z+1}(OH)_2][H^+]}{[S^zOH]} \quad (79)$$

Isolando a espécie  $S^{z+1}(OH)_2$ :

$$[S^{z+1}(OH)_2] = [S^zOH][H^+]^{-1} e^{\frac{(E-cte)F}{RT}} \quad (80)$$

Substituindo na equação (78):

$$j \propto [S^zOH][H^+]^{-1} e^{\frac{(E-cte)F}{RT}} e^{\frac{(E-\phi^*)\alpha F}{RT}} \quad (81)$$

Considerando a concentração de sítios ativos  $S^zOH$  invariável, uma vez que ele é regenerado após o desprendimento do gás, obtém-se finalmente a seguinte equação de velocidade:

$$j \propto [H^+]^{-1} e^{\frac{(E-cte)F}{RT}} e^{\frac{(E-\phi^*)\alpha F}{RT}} \quad (82)$$

Pela equação da velocidade, se a etapa 76 for e.d.v., o valor da ordem de reação em função do pH será de -1. Entretanto, experimentalmente obteve-se um valor fracionário de -1,5 que pode ser interpretado considerando-se a variação do potencial no plano reacional ocasionado pelo equilíbrio ácido-base característico da superfície hidratada de um óxido. A presença deste equilíbrio gerará uma carga superficial que variará com o pH da solução alterando assim o potencial do plano reacional,  $\phi$ , num comportamento previsto pela equação de Nernst (equação 74).

Substituindo a equação 74 na equação de velocidade (82), tem-se:

$$j \propto [H^+]^{-(1+\alpha)} e^{\frac{FE}{RT}} \quad (83)$$

De acordo com esta equação de velocidade pode-se obter valores de ordem de reação com respeito ao  $H^+$  que, dependendo do valor do coeficiente de transferência  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ), variam de -1 a -2, podendo  $\nu$ , portanto, assumir valores fracionários. Portanto, o valor de  $\nu(H^+)_E = -1,5$  por nós encontrado experimentalmente para o sistema de  $IrO_2/SnO_2/TiO_2$  é consistente com a equação (83).

De acordo com Trasatti [270], qualquer etapa da RDO pode ser encarada como uma transição do óxido para estados de oxidação superiores. Como exemplo, podemos citar a etapa inicial de oxidação da água, que consiste na passagem de sítios ativos  $S^zOH$  para  $S^{z+1}(OH)_2$ . Esta etapa também pode ser visualizada como uma transição entre duas diferentes configurações de um complexo superficial, no qual aumentou-se o número de coordenação.

A atividade de diferentes óxidos frente a RDO parece variar de acordo com a sua entalpia de transição para altos estados de oxidação. Óxidos que são oxidados com dificuldade serão pouco ativos devido à fraca adsorção das espécies intermediárias. Estes óxidos apresentarão a etapa 75 como determinante de velocidade. Óxidos como  $PtO_2$ ,  $PbO_2$  e  $SnO_2$  são exemplos de ânodos com alto sobrepotencial para a RDO [238, 279].

Concluindo, o mecanismo eletródico capaz de explicar satisfatoriamente os resultados experimentais de  $b = 40$  mV e  $\nu(H^+)_E = -1,5$  é o conjunto das etapas 75, 76, 77 com a 76 sendo a etapa determinante de velocidade.

## CAPÍTULO IV

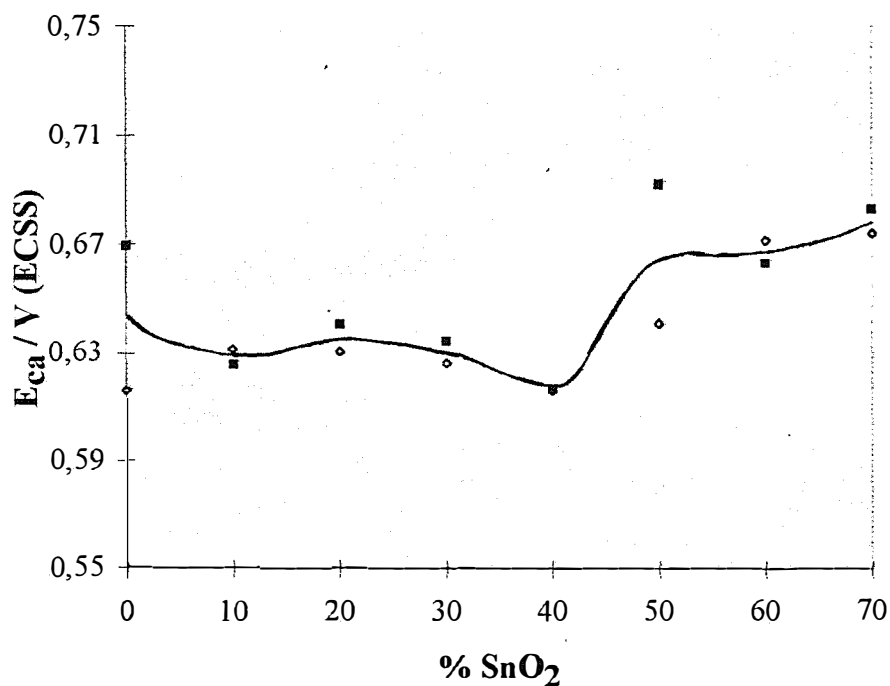
### PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E ELETROCATALÍTICAS DO SISTEMA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO.

Devido à grande importância tecnológica da reação de desprendimento de  $\text{Cl}_2$  (RDCI) para a indústria eletroquímica e a boa performance apresentada pelos óxidos condutores contendo Ru, torna-se interessante avaliar Ir, como uma alternativa ao Ru. É de interesse investigar sistematicamente a introdução de  $\text{SnO}_2$  no sistema  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$  (30:70% mol) por ser conhecido a propriedade do  $\text{SnO}_2$  de aumentar a seletividade para a RDCI além de melhorar a resistência à corrosão anódica deste último sistema. O interesse em substituir o  $\text{RuO}_2$  por  $\text{IrO}_2$  como óxido catalisador deve-se ao fato deste último possuir melhor resistência à corrosão anódica.

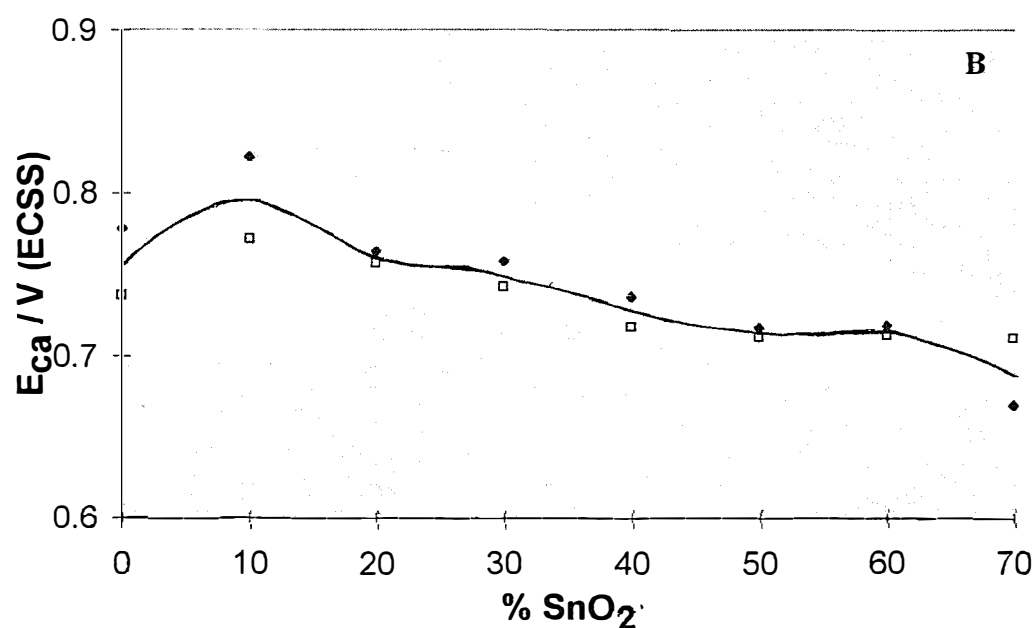
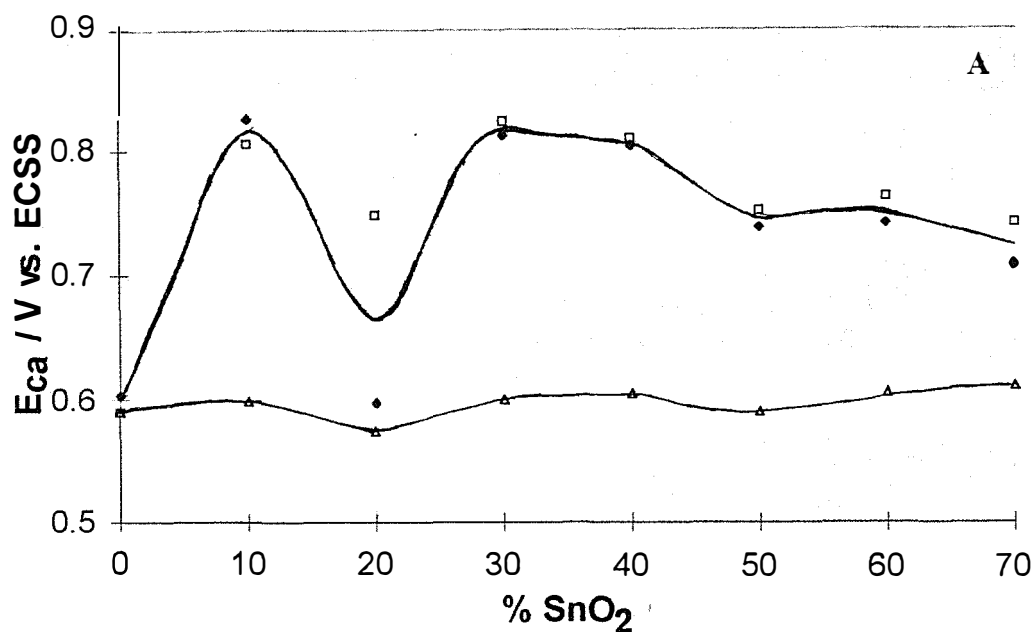
#### IV. 1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA “IN SITU” DA SUPERFÍCIE ELETRODICA DO SISTEMA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ EM MEIO ÁCIDO $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ .

##### IV.1.1 - MEDIDAS DO POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO ( $E_{ca}$ ).

Seguindo o mesmo procedimento adotado para o estudo da RDO, aqui também a primeira etapa do estudo eletroquímico da RDCI sobre os eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  consistiu na caracterização da superfície eletródica através da determinação do potencial de circuito aberto em  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ . A Figura 29 apresenta a dependência do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , em função da composição após 15 minutos de imersão dos eletrodos na solução eletrolítica.



**FIGURA 29** - Dependência do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , com o conteúdo de  $\text{SnO}_2$  em eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Solução eletrolítica:  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ . Seqüências: (◇) conjunto 1 e (■) conjunto 2, no estudo da caracterização superficial inicial da RDCI.



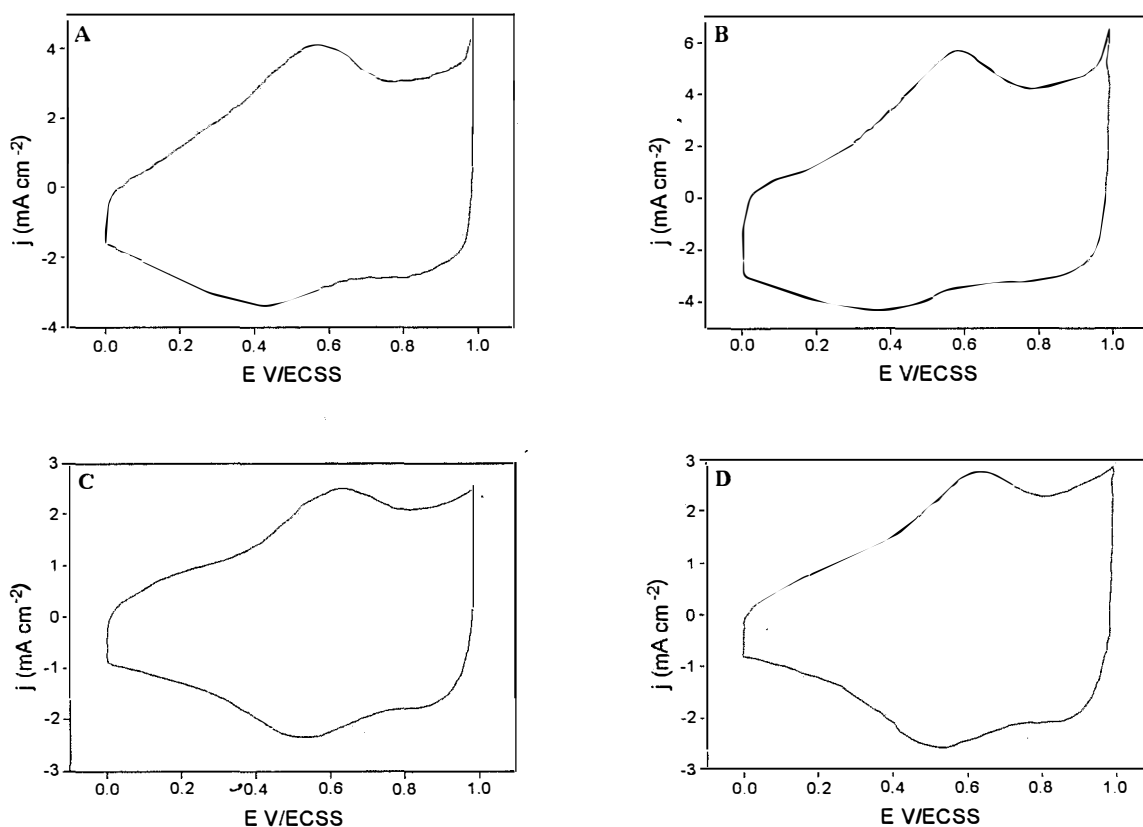
**FIGURA 30** - Dependência do potencial de circuito aberto,  $E_{ca}$ , com o conteúdo de  $\text{SnO}_2$  em eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Solução eletrolítica:  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ . (A) Após a caracterização, porém antes do primeiro estudo de Tafel. Seqüências: (◆) conjunto 1 e (□) conjunto 2 e após o 1º estudo de Tafel, após um estudo em  $i \cong 100 \text{ mA}$  ( $\text{Cl}_2$  prolongado), porém antes do 2º estudo de Tafel (Δ) conjunto 1. E (B) Após o estudo da OR com aproximação catódica, contudo antes do estudo da OR com aproximação anódica, com respeito aos íons cloretos. Seqüências: (◆) conjunto 1 e (□) conjunto 2.

Considerando que o eletrodo de referência usado neste estudo foi o ECSS (236 mV/ERH), e que o pH do eletrólito é 2 (portanto,  $E_{\text{Ir(III)/Ir(IV)}} = 0,5718 \text{ V/ECSS}$ ) e levando em consideração os valores de  $E_{\text{ca}}$  experimentais verifica-se que a eletroquímica superficial dos materiais eletródicos sob investigação continua sendo, como previsto, controlada pela dupla Ir(III)/Ir(IV). As conclusões com respeito ao comportamento do  $E_{\text{ca}}$  obtidas na investigação da RDO (Capítulo III) também se aplicam aqui.

## IV.1.2 - VOLTAMETRIA CÍCLICA

### IV.1.2.A - Curvas da voltametria cíclica

Da mesma forma que no estudo da RDO, a caracterização eletroquímica da superfície dos óxidos ternários contendo  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  foi conduzida por meio de registros periódicos de voltamogramas cíclicos antes e após cada conjunto de experimentos. Adotou-se este critério de caracterização contínua, com o objetivo de monitorar as condições da superfície eletródica durante seu uso. Adotou-se aqui, o intervalo de 0 a + 1,0 V/ECSS.



**FIGURA 31** - Voltamogramas cíclicos em função da %  $\text{SnO}_2$  de eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . (A)  $x = 0$ ; (B)  $x = 0,3$ ; (C)  $x = 0,5$  e (D)  $x = 0,7$ .  $\text{NaCl } 5,0 \text{ mol.dm}^{-3} + \text{HCl } 0,01 \text{ mol.dm}^{-3}$ .  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\nu = 20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

A influência do  $\text{SnO}_2$  na atividade eletroquímica do eletrodo pode ser acompanhada pela Figura 31, onde o comportamento voltamétrico reflete a influência do conteúdo em  $\text{SnO}_2$  dos

eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  após terem atingido um estado estacionário (após três ciclos), num intervalo de potencial de 0 a 1,0 V/ECSS. A região do potencial de 0 à 1,0 V/ECSS é delimitada pelo fim da reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, e o início da RDCl, ou seja, compreende somente processos eletroquímicos envolvendo o material do qual o eletrodo é construído.

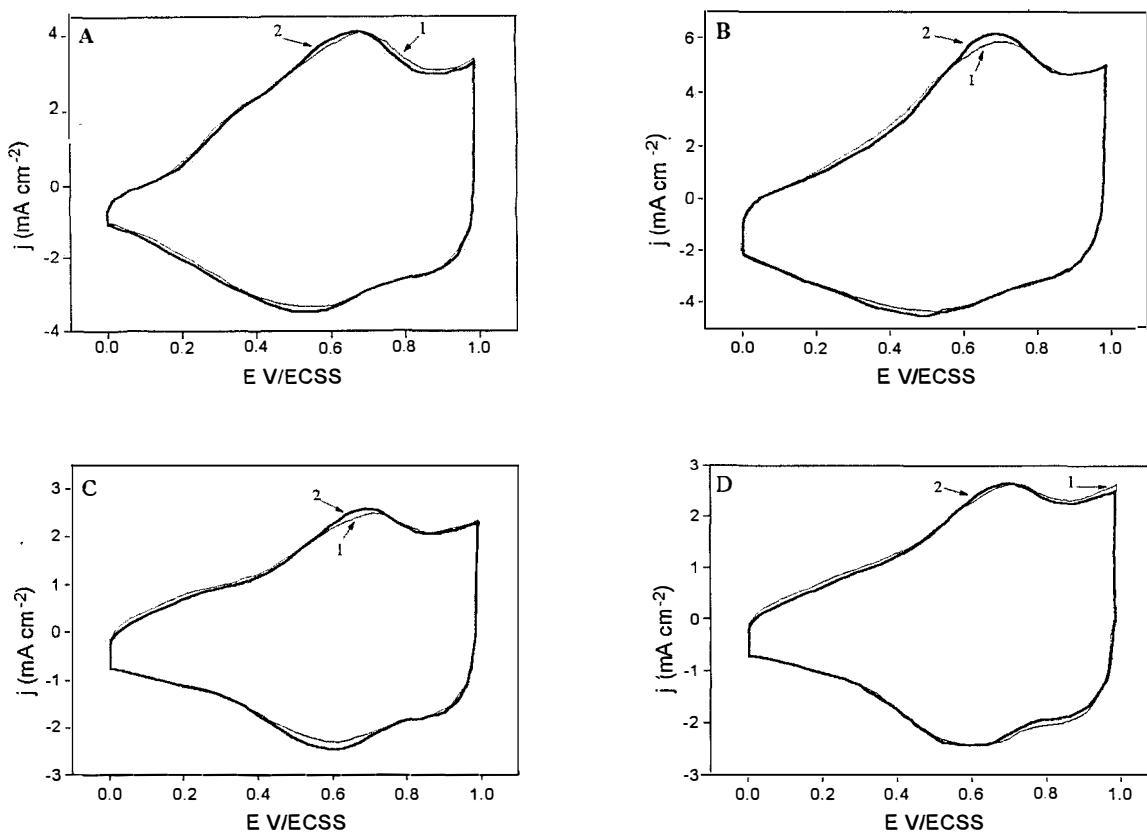
As curvas evidenciam a presença de processo redox no intervalo de potencial explorado. A RDCl parece antecipar-se ligeiramente para os eletrodos com baixo conteúdo em  $\text{SnO}_2$ . Qualitativamente, a presença do óxido de estanho parece não alterar o comportamento eletroquímico da camada de óxido, o qual continua sendo controlado pela eletroquímica do Ir, mesmo quando o  $\text{SnO}_2$  está presente na camada ativa em quantidades significativas em relação ao  $\text{IrO}_2$ , por exemplo, 30%  $\text{IrO}_2$  : 70%  $\text{SnO}_2$ . A alta densidade da corrente aparente deve estar relacionada a alta área superficial dos óxidos ternários como consequência da introdução de  $\text{SnO}_2$ . Este resultado é perfeitamente concordante ao observado em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ .

Comparando-se os voltamogramas obtidos na caracterização da superfície do eletrodo, com os registrados antes e após o estudo prolongado de desprendimento de cloro, Figura 32, conclui-se que o comportamento voltamétrico é exatamente o mesmo, ou seja, as altas correntes de desprendimento de cloro ( $\cong 100 \text{ mA}$ ) não provocaram uma ativação adicional dos eletrodos, como foi verificado ocorrer no caso da RDO.

Este comportamento diferenciado do  $\text{Cl}^-$  quando comparado à RDO compreende-se considerando que o  $\text{Cl}^-$  é uma espécie com raio iônico muito elevado. Como consequência a parte mais interna do óxido (micro-rachaduras, poros, etc.) não participa da área eletroquimicamente ativa sendo esta a razão do porquê da RDCl ser considerada uma reação de superfície no sentido que somente a superfície mais externa do óxido é envolvida no processo. Esta conclusão é coerente com o fato das cargas voltamétricas encontradas em  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$  serem sempre menores que às aquelas observadas em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ .

#### **IV.1.2.B - Ciclização do potencial após o estudo prolongado do desprendimento de cloro.**

Com o objetivo de se testar a superfície eletródica e observar se a mesma continua reprodutível e se atingiu um estado estacionário, os eletrodos foram submetidos a uma ciclização contínua do potencial entre 0 a 1,0 V/ECSS. Independentemente da composição da camada de óxidos, a ciclização contínua do potencial não produziu nenhuma alteração no comportamento voltamétrico, sugerindo que estes eletrodos são perfeitamente estáveis nestas condições. O pequeno aumento da carga voltamétrica com o número de ciclos varridos (Figura 32) é um comportamento característico de eletrodos estáveis e encontra explicação na acomodação da camada de óxidos, causada por uma maior hidratação desta, até alcançar-se um estado de equilíbrio. Observa-se também, para todos os eletrodos a razão  $q_a/q_c$  é  $\cong 1$ , comprovando a reversibilidade do par redox que controla a eletroquímica superficial Ir(III)/Ir(IV).

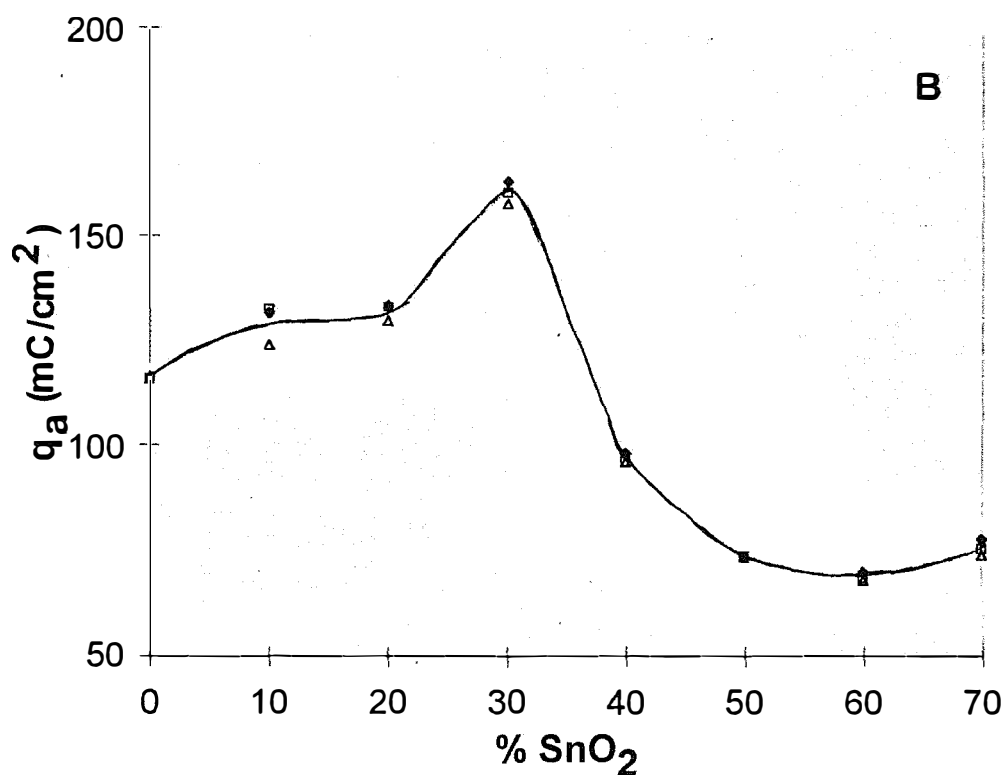
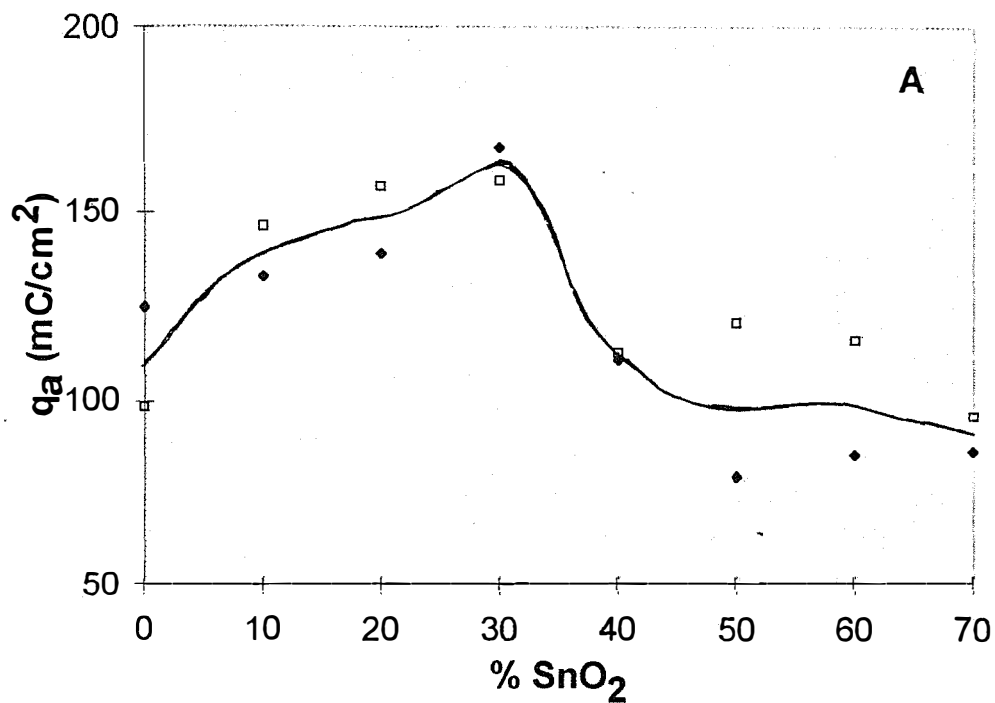


**Figura 32** - Comportamento voltamétrico antes (1) e após (2) do estudo prolongado de desprendimento de cloro em função da composição de eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . (A)  $x = 0$ ; (B)  $x = 0,3$ ; (C)  $x = 0,5$  e (D)  $x = 0,7$ .  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ ,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ . Intervalo de potencial: 0 a 1,0 V/ECSS,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

#### IV.1.2.C - Carga voltamétrica.

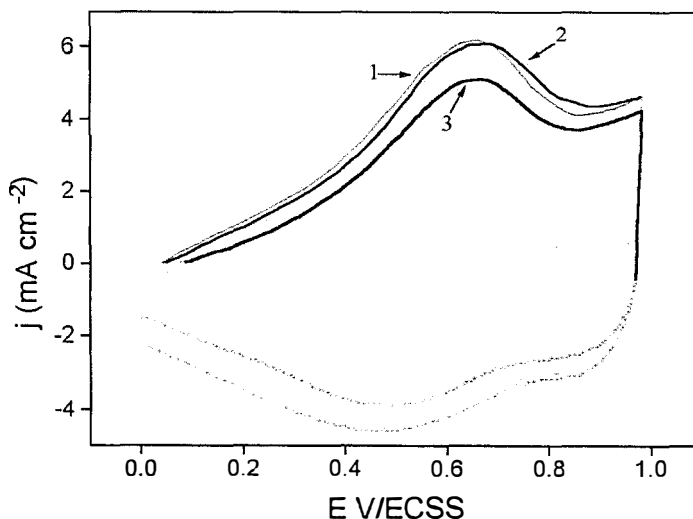
Na Figura 33 (A e B) é mostrada a carga voltamétrica anódica,  $q_a$ , em função da composição. Basicamente o comportamento das curvas  $q_a$  vs. %  $\text{SnO}_2$  confirmam as conclusões com respeito à influência do  $\text{SnO}_2$  sobre a área eletroquimicamente ativa, obtidas a partir do estudo da RDO. A independência dos valores de  $q_a$  com a história do eletrodo não só fornece apoio para a estabilidade do sistema como também apoio à natureza superficial da RDCI.

A Figura 34 mostra que a carga voltamétrica diminuiu após extensivo uso, entretanto, a densidade de corrente medida em um valor fixo de potencial localizado na região da RDCI mantém-se inalterado durante todos os experimentos de determinação da ordem de reação. Uma explicação plausível para este fenômeno é que o acesso dos íons  $\text{Cl}^-$  (de grande dimensão) está limitado apenas à parte externa da superfície, a qual é independente da espessura da camada. A independência da velocidade da reação de desprendimento de  $\text{Cl}_2$  com a área superficial real do eletrodo (superfície externa, interior de poros, crateras e fendas) foi discutido por Burke e O'Neill [280] e mais recentemente por Trasatti [281].



**FIGURA 33** - Dependência da carga voltamétrica anódica,  $q_a$ , com a composição de eletrodos de  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em  $5,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ . (A) caracterização da superfície (◆)Conjunto 1 e (□) Conjunto 2. (B) após o 1<sup>o</sup> estudo de Tafel, mas antes (◆) e após (□) o estudo em  $i \cong 100 \text{ mA}$  (prolongado de desprendimento de cloro) e após 2<sup>o</sup> Tafel (Δ) Conjunto 1.





**FIGURA 34** - Curvas voltamétricas em função da “história” do eletrodo de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ . (1) após caracterização; (2) após o 1º estudo de Tafel e (3) após a OR.

## IV.2 - INVESTIGAÇÃO DA CINÉTICA ELETRÓDICA PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO DO SISTEMA $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$

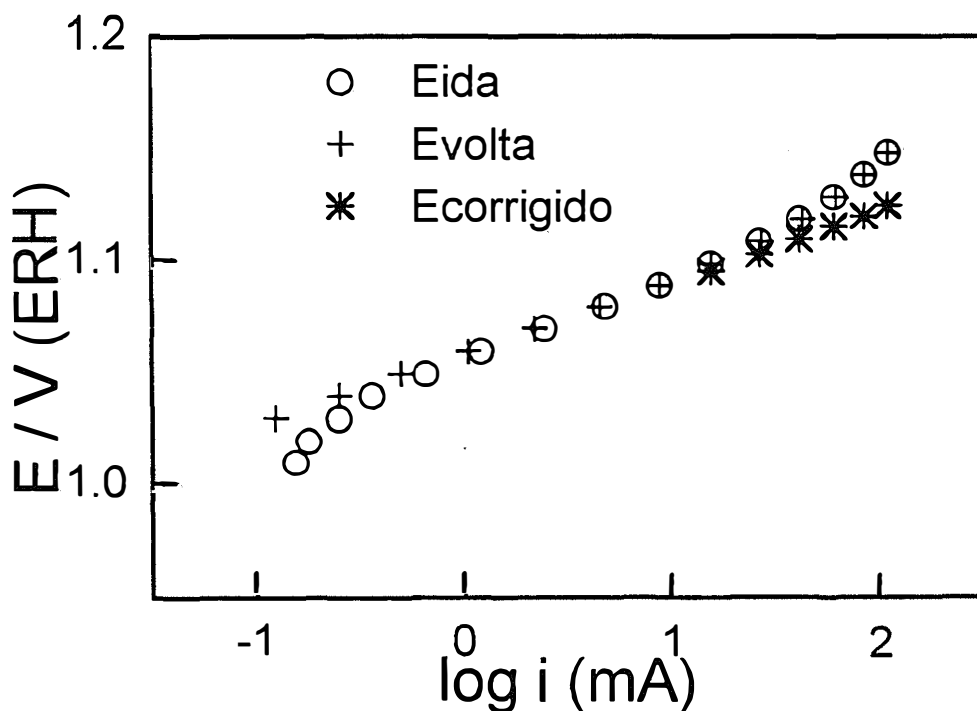
### IV.2.1 - LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE TAFEL.

A partir das curvas corrente-potencial, obtidas em condição quase-estacionária em  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ , foram construídos gráficos de  $\log i$  vs.  $E$  (curvas de Tafel) com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos que auxiliem na determinação de um mecanismo eletródico apropriado para a RDCl.

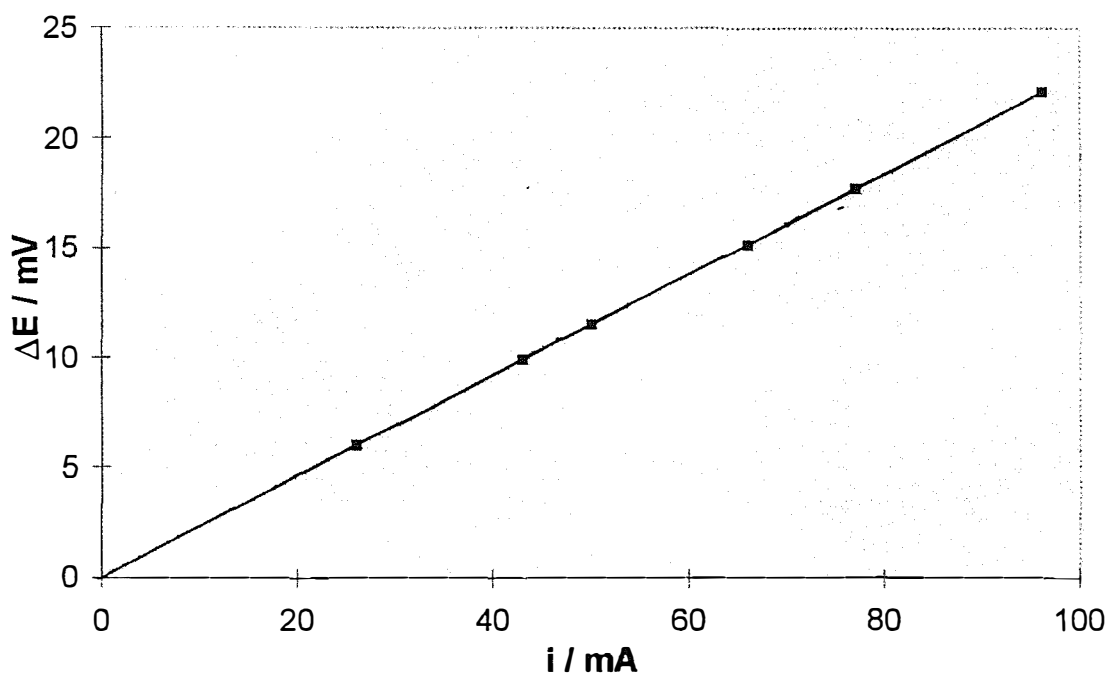
A Figura 35 mostra curva de polarização representativa do comportamento dos eletrodos  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  em função da composição para a RDCl. Estas curvas foram registradas uma única vez e praticamente não apresentaram efeitos de histerese entre as varreduras de “ida” e “volta”.

As curvas de polarização caracterizaram-se por exibirem um único segmento linear bem definido, na região de baixos sobrepotenciais, ocorrendo um desvio da linearidade na região de altos potenciais. Os desvios observados foram bem menos significantes quando comparados com os desvios observados na RDO.

Embora correções de queda ôhmica não tenham sido executadas experimentalmente, valores da resistência ôhmica foram determinadas através do método proposto por Shub e Reznik [272, 273]. Os gráficos de  $\Delta E$  vs.  $i$  obtidos (ver Figura 36) foram sempre lineares. A partir da inclinação foi calculada a resistência ôhmica, a qual apresentou valores típicos ao redor de  $0,25 \Omega$ . A correção das curvas de polarização confirmaram a existência de uma única reta de Tafel, mesmo em elevados sobrepotenciais, para todas as composições analisadas. Este resultado permite atribuir o desvio da linearidade observada em elevados sobrepotenciais, exclusivamente à contribuição da queda ôhmica bem como descartar uma mudança de mecanismo eletródico nesta região de potencial, ou seja, o mesmo mecanismo eletródico é operativo sobre todo o intervalo do potencial investigado.



**FIGURA 35** - Curva corrente-potencial para a RDCI do eletrodo de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,4}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$  em  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$  (1º estudo de tafel). A correção para a queda ôhmica da varredura de ida também é mostrada.



**FIGURA 36** - Dependência típica de  $\Delta E$  em função de  $i$ , derivada da curva de polarização experimental para o eletrodo de  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,6}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_2$  segundo o método proposto por Shub e Reznik [272, 273].

As Tabelas XVIII e XIX reúnem os valores da resistência ôhmica derivados dos gráficos de  $\Delta E$  vs.  $i$ . Os valores obtidos situam-se ao redor de  $0,25 \Omega$  e não apresentam qualquer dependência sistemática com a composição dos óxidos.

Os valores de  $R_{\Omega}$  aqui encontrados são coerentes com os resultados obtidos no Capítulo III e corroboram as conclusões tiradas. Comparando-se as duas situações experimentais verifica-se que o único parâmetro que variou é a contribuição da resistência da solução à queda ôhmica, apontado no capítulo anterior como a contribuição principal, visto que as demais variáveis (composição da camada de óxidos, interface suporte metálico/camada de óxidos) foram mantidas constantes. Comparando-se as condutâncias de  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$  e  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  é de se esperar uma diminuição da resistência ôhmica devido à maior condutância do primeiro eletrólito de suporte. Esta previsão é apoiada pelos valores numéricos de  $R_{\Omega}$  os quais são sistematicamente menores para o eletrólito de suporte usado no estudo da RDCI quando confrontados com o da RDO. Este resultado é um apoio adicional à sugestão anteriormente feita (Capítulo III) que a resistência da solução é o principal fator contribuindo com a queda ôhmica.

**TABELA XVIII** - Valores da resistência ôhmica (extraídas do gráfico de  $\Delta E$  vs.  $i$ ) e da inclinação de Tafel ( $b/mV$ ) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de “volta”).

% SnO <sub>2</sub>	R <sub>ôhmico</sub> / $\Omega$		Coeficiente de Tafel, b / mV			
	“volta” conj. 1	“volta” conj. 2	Antes		Após	
			conj. 1	conj. 2	conj. 1	conj. 2
0	0,24	0,34	32	32	32	33
10	0,29	0,26	32	30	33	29
20	0,25	0,23	32	31	32	30
30	0,25	0,26	32	31	34	31
40	0,27	0,25	33	31	36	29
50	0,24	0,29	33	32	31	30
60	0,46	0,48	32	32	32	31
70	0,30	0,34	33	32	34	31

**TABELA XIX** - Valores da resistência ôhmica extraídas do gráfico de  $\Delta E$  vs.  $i$  e da inclinação de Tafel ( $b/mV$ ) antes e após correção da queda ôhmica (varredura de “ida” e “volta”). Para o segundo estudo de Tafel feito logo após o estudo de desprendimento prolongado de cloro (conjunto 1).

% SnO <sub>2</sub>	R <sub>ôhmico</sub> / $\Omega$		Coeficiente de Tafel, b / mV			
	“ida” conj. 1	“volta” conj. 1	Antes		Após	
			“ida” conj. 1	“volta” conj. 1	“ida” conj. 1	“volta” conj. 1
0	0,27	0,27	32	32	33	33
10	0,23	0,26	33	33	35	32
20	0,29	0,30	34	33	33	35
30	0,19	0,20	34	31	33	32
40	0,30	0,30	33	32	30	30
50	0,29	0,28	34	33	33	34
60	0,43	0,47	34	31	35	30
70	0,36	0,39	34	32	34	30

A análise dos coeficientes de Tafel, reunidos nas Tabelas XVIII e XIX, mostram um único coeficiente, independente da composição da mistura, com valor médio de 32 mV. Este comportamento sugere que o mecanismo eletrodico não sofreu alteração devido à introdução de SnO<sub>2</sub> nem é dependente da região do potencial e que os sítios eletroquimicamente ativos são provavelmente constituídos de Ir.

Resultados bastante similares foram observados para misturas ternárias de: Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> por De Faria e colaboradores [239], Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> por Alves e colaboradores [246] e Ru<sub>0,3</sub>Pt<sub>x</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>O<sub>2</sub> por Lassali e colaboradores [274]. Baixos valores de inclinação de Tafel são freqüentemente citados na literatura e parece caracterizar o comportamento da RDCI em óxidos condutores, caracterizando esta reação como fácil e pouco dependente do material eletrodico. Entretanto, apesar de menos freqüente, valores que variam entre 40 e 108 mV.dec<sup>-1</sup> também têm sido reportados. Valores de 40 mV são freqüentemente obtidos para mono-cristais [203, 282] e eletrodos policristalino de RuO<sub>2</sub> [283]. Inclinações de 30 mV também já foram reportadas para eletrodos policristalinos de RuO<sub>2</sub>, entretanto são mais comuns para a mistura binária RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> [284, 285]. Krishtalik e colaboradores [286] obtiveram uma inclinação de Tafel de 30mV convertendo-se para 40 mV em altos sobrepotenciais para eletrodos de RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub>, entretanto um único valor de 40 mV foi confirmado para RuO<sub>2</sub> puro. Um coeficiente de Tafel de 40 mV.dec<sup>-1</sup> foi observado por Trasatti et al [287] para eletrodos de IrO<sub>2</sub> sobre Ti, com respeito à RDCI. Concluindo, o valor de 30 mV para o coeficiente de Tafel parece ser o mais representativo para a RDCI indicando um comportamento reversível desta reação a qual é pouco sensível ao material eletrodico e a sua composição, comportamento este bem diferente ao da RDO a qual apresenta uma dependência acentuada deste parâmetro.

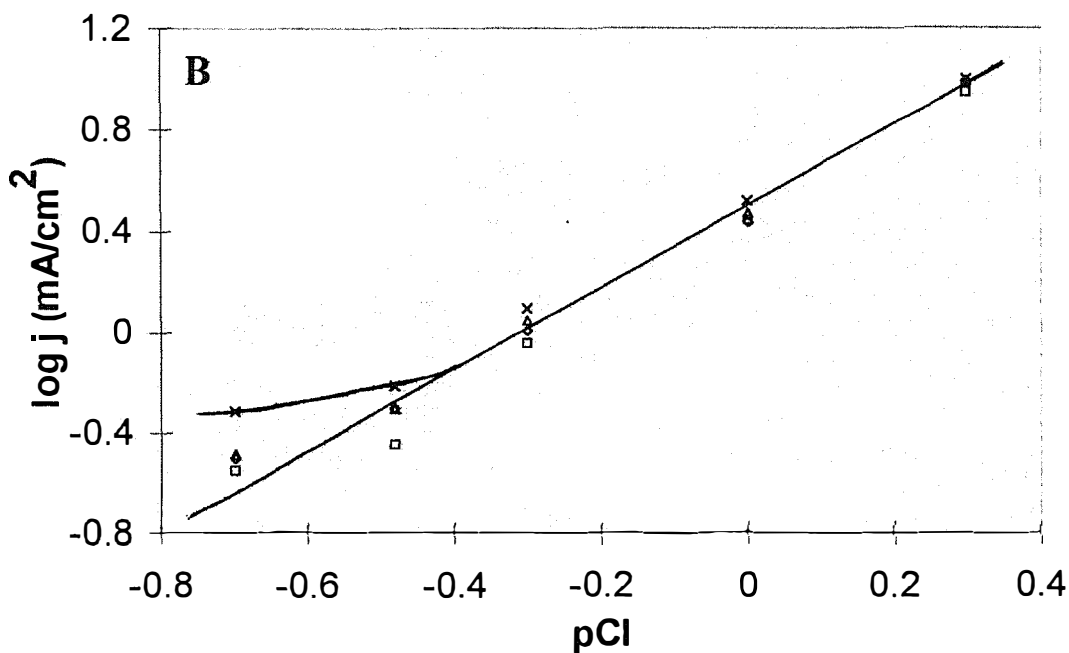
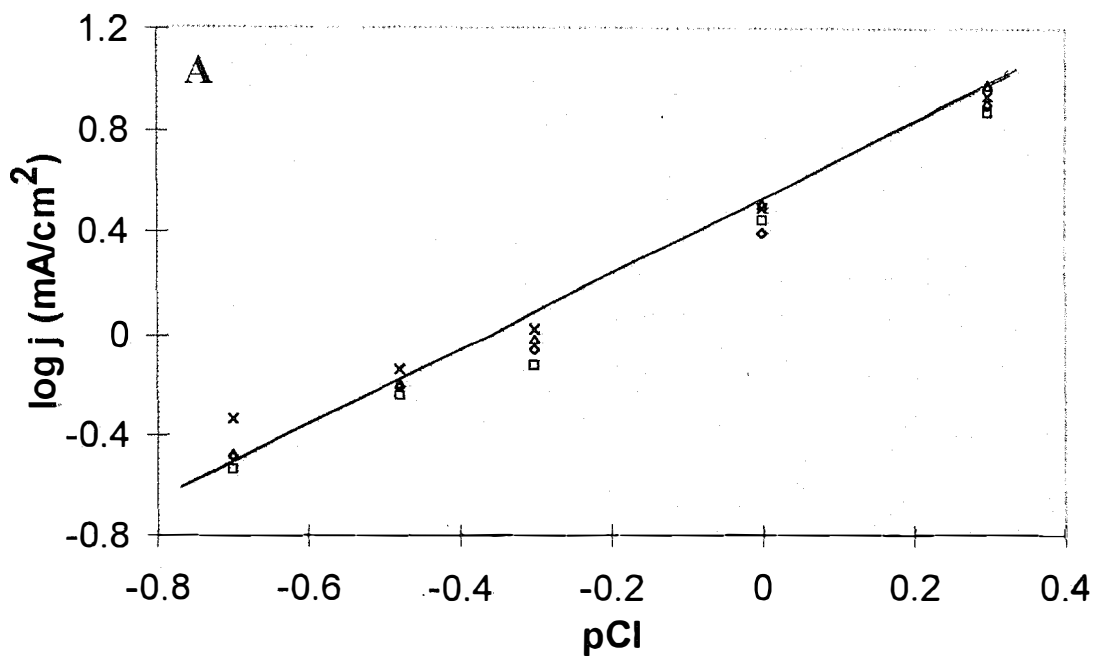
## IV.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ORDEM DE REAÇÃO

### IV.2.2.A - Ordem de Reação com Respeito ao íon Cl<sup>-</sup>

Para a RDCI é freqüentemente reportada na literatura uma dependência desta reação com o pH apesar de, em princípio, esta dependência não ser esperada. Deste modo, torna-se necessário a determinação de duas ordens de reação: com respeito à concentração protônica e com respeito à concentração de Cl<sup>-</sup>.

Estes experimentos foram realizados variando-se a concentração de Cl<sup>-</sup> entre 0,5 a 5,0 mol.dm<sup>-3</sup>, mantendo-se o pH e a força iônica constantes pela adição de 0,01 mol.dm<sup>-3</sup> HCl e de quantidades apropriadas de NaClO<sub>4</sub> respectivamente, de tal forma que a força iônica total fosse mantida constante em 5,0 mol.dm<sup>-3</sup>. Um gráfico de log i vs. -log [Cl<sup>-</sup>] (pCl) em função da composição, representativo do sistema, é mostrado na Figura 37.

A ordem de reação com respeito aos íons Cl<sup>-</sup>, determinadas em potencial (E = + 1,088 V/ECSS) e força iônica constantes apresentou um valor de 1,50 ± 0,14 para todas as composições investigadas (Figura 37 e Tabelas XX e XXI).



**FIGURA 37** - Dependência da corrente em 1,088 V/ECSS com a concentração do íon  $Cl^-$  para a RDCI para eletrodos de composição nominal  $Ir_{0,3}Ti_{(0,7-x)}Sn_xO_2$ . Força iônica constante ( $NaCl + NaClO_4 = 5,0 \text{ mol dm}^{-3} + 0,01 \text{ mol dm}^{-3} HCl$ ). ( $\blacklozenge$ )  $x=0$ ; ( $\square$ )  $x=0,3$ ; ( $\triangle$ )  $x=0,5$  e ( $\times$ )  $x=0,7$ . (A) Aproximação catódica e (B) aproximação anódica. Conjunto 2.

Todas as composições apresentam uma reta com inclinação idêntica àquela observada para o sistema binário IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. Desta forma a ordem de reação com respeito ao íon Cl<sup>-</sup>, determinada a partir da inclinação da região linear do gráfico de log i vs. -log [Cl<sup>-</sup>], apresentou um valor de -1,5 ± 0,14, independentemente da composição do eletrodo (Tabelas XX e XXI). Embora um valor unitário para a ordem de reação com respeito ao íon Cl<sup>-</sup> pareça caracterizar o comportamento cinético da RDCI sobre eletrodos de óxidos condutores [1], valores fracionários também foram citados na literatura e algumas vezes associado a efeitos de dupla camada. Entretanto, a adoção de uma força iônica alta e constante exclui a possibilidade desta argumentação para explicar os valores fracionários observados neste trabalho, executado a força iônica constante.

Valores fracionários de ordem de reação com respeito ao íon Cl<sup>-</sup> foram também associados ao fenômeno de adsorção específica [285, 288, 289]. Recentemente, Tilak e Conway [289] avaliando teoricamente o efeito da adsorção específica de reagentes e intermediários sobre o valor da ordem de reação demonstraram a possibilidade da obtenção de valores fracionários, principalmente para reações onde o grau de cobertura,  $\theta$ , assume valores intermediários.

Valores fracionários da ordem de reação, para eletrodos contendo IrO<sub>2</sub>, foram observados por Consonni et al. [203] apesar destes autores não terem mantido a força iônica constante nos seus estudos da ordem de reação com respeito ao Cl<sup>-</sup>. Entretanto, como as medidas no presente trabalho foram executada em força iônica constante, este efeito deve ter como origem o fato da introdução de SnO<sub>2</sub> na mistura IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> aumentar expressivamente a área superficial, provavelmente aumentando o grau de rugosidade da superfície. A acidificação local da solução no interior dos poros, devido à formação competitiva de O<sub>2</sub>, pode conduzir a uma distorção dos parâmetros cinéticos para a RDCI [197].

Com base nesta hipótese, os resultados experimentais também sugerem que a reação de desprendimento de O<sub>2</sub> passa a controlar a reação eletródica em soluções com baixa concentração de Cl<sup>-</sup>.

**TABELA XX** - Valores de ordem de reação, com respeito ao íon Cl<sup>-</sup>, em função da composição do eletrodo. E = + 1,088 V/ECSS; força iônica constante em 5,0 mol.dm<sup>-3</sup>; T = 25°C.

Composição da camada de óxidos (%SnO <sub>2</sub> )	Ordem de reação / $\nu(\text{Cl}^-)_E$ com aproximação catódica	
	conjunto 1	conjunto 2
0	1,37	1,48
10	1,39	1,46
20	1,43	1,46
30	1,42	1,47
40	1,41	1,48
50	1,46	1,46
60	1,46	1,44
70	1,29	1,46

**TABELA XXI** - Valores de ordem de reação, com respeito ao íon  $\text{Cl}^-$ , em função da composição do eletrodo.  $E = + 1,088 \text{ V/ECSS}$ ; força iônica constante em  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Composição da camada de óxidos (% $\text{SnO}_2$ )	Ordem de reação $\nu(\text{Cl}^-)_E$ com aproximação anódica	
	conjunto 1	conjunto 2
0	1,51	1,58
10	1,52	1,59
20	1,54	1,64
30	1,58	1,61
40	1,52	1,61
50	1,51	1,60
60	1,47	1,57
70	1,37	1,56

#### IV.2.2.B - Ordem de reação com respeito ao íon $\text{H}^+$

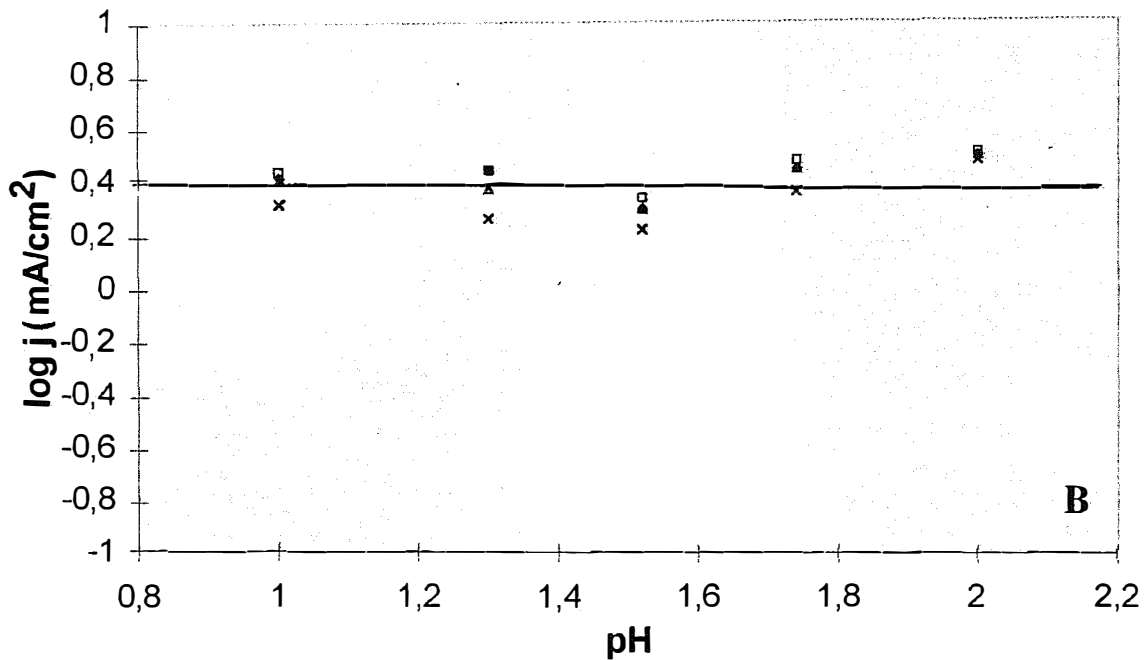
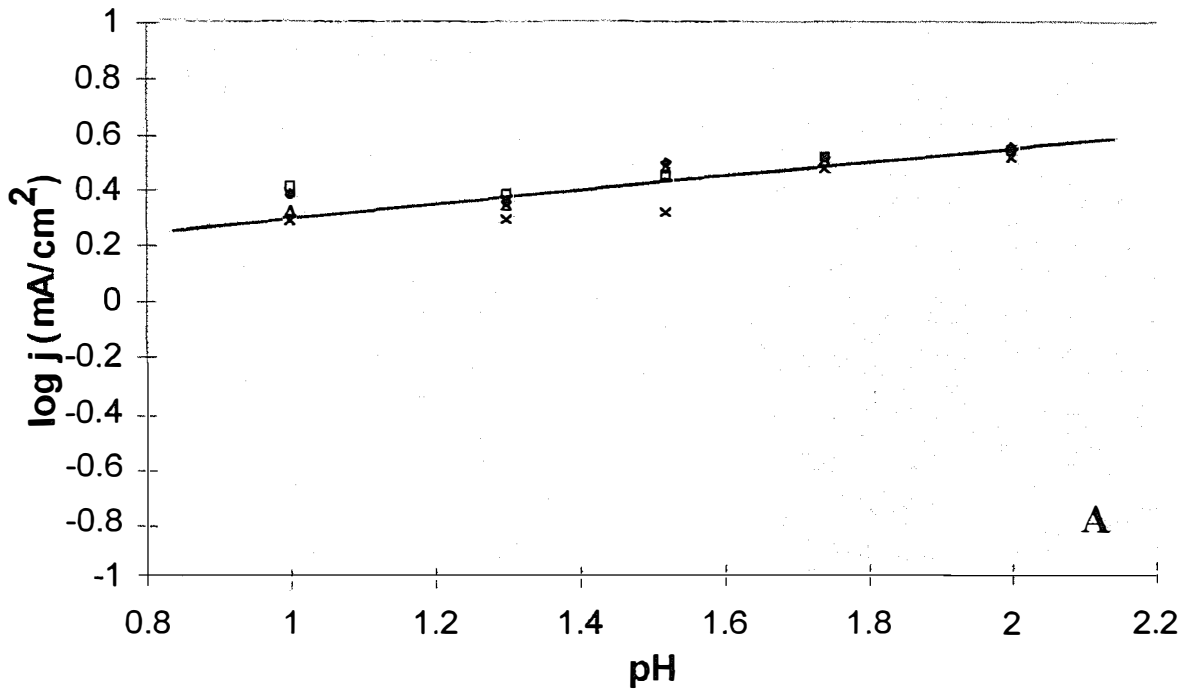
A dependência da velocidade de reação com a concentração protônica foi determinada a partir da obtenção de gráficos de  $\log j$  vs.  $\log \text{pH}$  mantendo-se o potencial constante em  $1,088 \text{ V/ECSS}$ . A força iônica e a concentração do íon  $\text{Cl}^-$   $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$  também foram mantidas constantes através da substituição gradativa de  $\text{NaCl}$  por quantidades apropriadas de  $\text{HCl}$ . A Figura 38 apresenta o comportamento dos gráficos de  $\log i$  vs.  $\log \text{pH}$  em função da composição do eletrodo. A Tabela XXII mostra os valores de ordem de reação obtidos para a aproximação catódica.

Dentro das incertezas experimentais, a ordem de reação com respeito ao íon  $\text{H}^+$  apresentou um valor muito próximo de zero para a “abordagem catódica” e valor zero para a “abordagem anódica” independente da composição da camada de óxido.

Embora, em princípio, prótons não estejam explicitamente envolvidos na reação eletródica, o efeito do pH sobre a RDCI foi primeiramente mencionada por Ehrenburg [201]. Posteriormente, o efeito do pH da solução foi confirmado por vários autores [202 - 204, 261], que observaram um efeito depressivo sobre a cinética desta reação. A ordem de reação com respeito ao íon  $\text{H}^+$  pode apresentar uma complexa dependência com o pH e com o potencial do eletrodo, como demonstrado por vários autores [202 - 204].

Eletrodos contendo  $\text{RuO}_2$  exibem uma resposta não linear com o pH, com valores de ordem de reação até superiores a 2 para soluções fortemente ácidas. Ehrenburg [204] observou uma variação na ordem de reação de 0,5 a 2 para eletrodos de  $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$  em concentrações entre  $0,05$  a  $4 \text{ mol dm}^{-3}$ .

Uma resposta não linear com o pH foi confirmado por Consonni *et alii* [203] para ânodos de  $\text{RuO}_2$  policristalino, com uma ordem de reação aparente próxima a zero no intervalo de 1 - 2 pH e Alves [246] também obteve uma resposta não linear com o pH concordantemente com os resultados observados neste trabalho.



**FIGURA 38** - Dependência da corrente em 1,088 V/ECSS com a concentração do íon  $\text{H}^+$  para a RDCl. Conjunto 2 de eletrodos de composição nominal  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ . Força iônica constante ( $\text{NaCl} + \text{HCl} = 5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ). ( $\blacklozenge$ )  $x = 0,1$ ; ( $\Delta$ )  $x = 0,3$ ; ( $\square$ )  $x = 0,5$ ; ( $\times$ )  $x = 0,7$ . (A) Aproximação catódica e (B) Aproximação anódica.



**TABELA XXII** - Valores de ordem de reação, com respeito ao íon  $H^+$ , em função da composição do eletrodo.  $E = + 1,088$  V/ECSS, força iônica constante em  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ .  $T = 25$  °C.

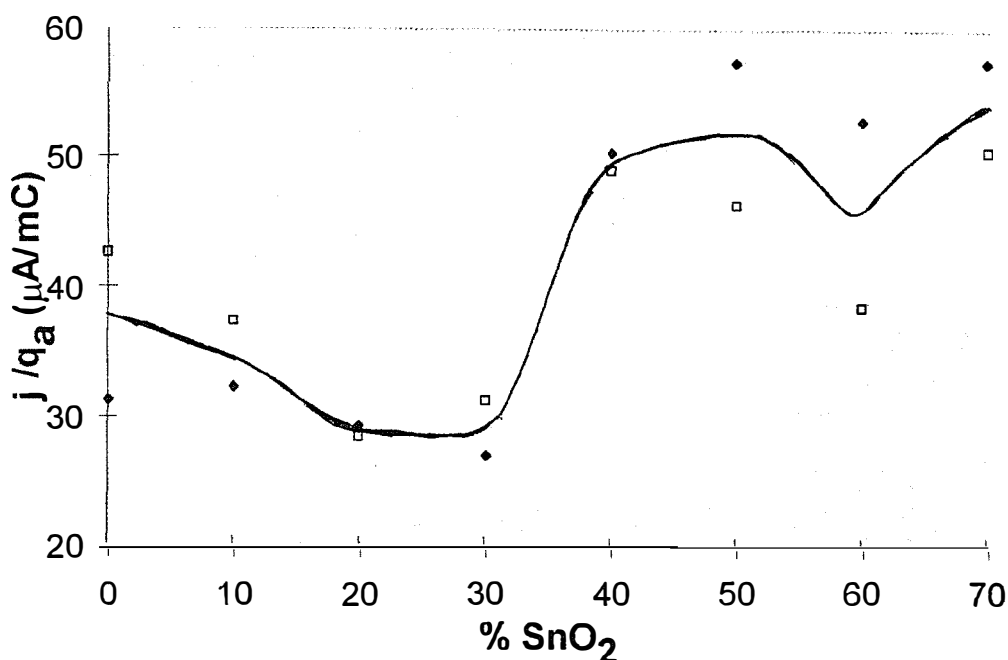
Composição da camada de óxidos (%SnO <sub>2</sub> )	Ordem de reação $/\nu(H^+)E$ com aproximação catódica	
	conjunto 1	conjunto 2
0	0,33	0,28
10	0,35	0,20
20	0,39	0,28
30	0,24	0,25
40	0,39	0,29
50	0,36	0,16
60	0,33	0,22
70	0,38	0,26

### IV.3 - ATIVIDADE CATALÍTICA

A atividade eletrocatalítica foi estimada através da comparação da densidade de corrente normalizada, a potencial constante, para as diferentes composições da camada de óxido. As correntes foram normalizadas através da divisão de seu valor pela carga voltamétrica anódica,  $q_a$ , obtidas no estudo de caracterização eletroquímica. Através deste procedimento a influência da morfologia é eliminada da corrente visto que  $q_a$  é um parâmetro descrevendo a área eletroquimicamente ativa. Como mostrado na Figura 39,  $j/q_a$  inicialmente decresceu com a concentração de SnO<sub>2</sub> atingindo valores mínimos entre 10 e 30 % de SnO<sub>2</sub> aumentando para valores maiores acima de 40%, alcançando valores significativamente superiores ao valor do referencial Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>. Estes resultados sugerem que a substituição de SnO<sub>2</sub> por TiO<sub>2</sub> produz alguma inibição da RDCl para camadas pobres (10 e 30 %) em SnO<sub>2</sub>, enquanto que em misturas ricas em SnO<sub>2</sub> ( $\geq 40$  %) um efeito sinérgico ocorre resultando em maior atividade catalítica real para a RDCl.

Comparando-se o comportamento de  $j/q_a$  em função da concentração da mistura de óxidos para a RDO e para a RDCl verifica-se:

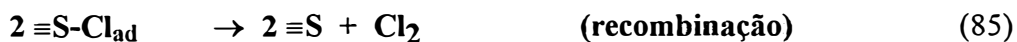
- 1 - No caso da RDO e para  $10 \leq \text{SnO}_2 \leq 30$  % observa-se um efeito sinérgico resultando na sua inibição. O mesmo comportamento é observado para a RDCl de modo que o efeito não é seletivo.
- 2 - Contrariamente a RDO, no caso da RDCl e com  $\text{SnO}_2 \geq 40$  % mol obtém-se um efeito sinérgico que resulta num valor de  $j/q_a$  significativamente superior à mistura binária Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>. Deste modo, visando aplicações industriais, um aprofundamento dos estudos, em particular, a resistência à corrosão anódica é desejável.



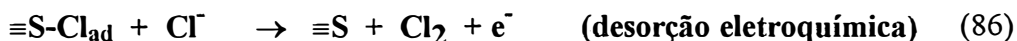
**FIGURA 39** - Dependência da corrente normalizada,  $j/q_a$ , em função do conteúdo em  $\text{SnO}_2$  do óxido. Eletrólito:  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 0,01 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$ . ( $1,088 \text{ V/ECSS}$ ). Correntes lidas em  $1,088 \text{ V/ECSS}$  nos experimentos de determinação da ordem de reação da  $\text{RDCl}$ , com aproximação anódica. (◆) Conjunto 1 e (□) Conjunto 2.

#### IV.4 - PROPOSTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO.

Um valor de inclinação de Tafel de  $30 \text{ mV.dec}^{-1}$ , independentemente da composição da camada de óxido, aliada a um valor de ordem de reação com respeito aos íons cloretos,  $\nu (\text{Cl}^-)_E = 1,5$ , e um valor ordem de reação variando de zero à  $0,5$  para os íons  $\text{H}^+$ , indica que a  $\text{RDCl}$  pode ser limitada por uma etapa de “recombinação química” ou de “desorção eletroquímica”, não excluindo portanto que a reação possa ser descrita através dos mecanismos clássicos [196]. A  $\text{RDCl}$  sobre eletrodos de  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  pode ser representada através do mecanismo clássico de Volmer-Tafel com a recombinação química como etapa determinante de velocidade (edv):



ou



Por outro lado, uma outra possibilidade é que a velocidade de reação seja controlada por uma etapa lenta de remoção do produto ( $\text{Cl}_2$ ) da superfície do eletrodo [290]:

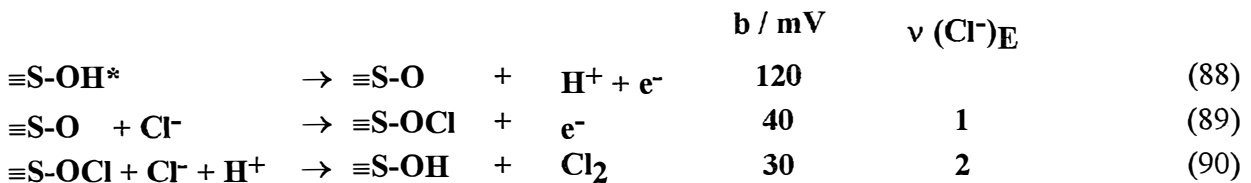


As alterações morfológicas produzidas pela introdução de  $\text{SnO}_2$ , a qual conduz a um aumento expressivo da área superficial, parece ser um aspecto favorável para a ocorrência deste fenômeno. No entanto, o comportamento das curvas de Tafel obtidas para estes óxidos descarta esta possibilidade. Uma lenta remoção do  $\text{Cl}_2$  da superfície eletródica conduziria a uma supersaturação da solução na região próxima a dupla camada devido ao acúmulo de cloro na superfície do eletrodo, possibilitando a ocorrência do seguinte equilíbrio:  $2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ . Porém, dificilmente seria observada sobre várias décadas de corrente, uma parte linear na curva de Tafel uma vez que a supersaturação deslocaria o potencial de equilíbrio [291], ou seja, o equilíbrio envolvendo  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  deslocaria o potencial do eletrodo para valores menos anódicos e conduziria a valores de correntes maiores que o esperado pela equação de Tafel para a RDCl. De fato, neste caso a obtenção de uma região linear de Tafel sobre várias décadas de corrente seria inviável e a antecipação da região de corrente limite controlada por difusão seria inevitável. Portanto, a adoção da etapa de recombinação (etapa 85) como edv, para o mecanismo da RDCl é mais coerente.

Entretanto, estes dois mecanismos podem não refletir realisticamente o mecanismo eletródico da RDCl sobre eletrodos de óxidos, pois, ambas etapas (recombinação química ou desorção eletroquímica) requerem  $\nu(\text{Cl}^-)_E = 2$ . Além do aspecto anterior, o cátion metálico da camada ativa provavelmente é inacessível à descarga direta do íon cloreto, por causa de sua cobertura por moléculas de água e/ou grupos hidroxilas [190, 292]. Vale salientar que a descarga de  $\text{Cl}^-$  diretamente sobre o íon metálico é pouco provável visto que isto envolveria a substituição de um grupo hidroxila pelo cloreto [292]. Portanto, a descarga do  $\text{Cl}^-$  provavelmente é “mediada” pelo grupo OH adsorvido. Outra objeção contra os mecanismos de recombinação e de desorção é que nenhum deles prevê uma dependência da concentração protônica.

Eletrodos de óxidos caracterizam-se por apresentarem uma superfície recoberta por grupos OH que atuam como mediadores na reação eletródica além de serem responsáveis pelo caráter ácido-base apresentado por estes materiais. Um mecanismo realístico deve portanto levar em consideração a presença dos grupos OH superficiais e a influência do equilíbrio ácido-base sobre os parâmetros cinéticos da RDCl.

Um possível mecanismo, que descreve adequadamente a RDCl sobre eletrodos de composição  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ , geralmente válido para todos eletrodos de óxidos, envolvendo a mediação da descarga do  $\text{Cl}^-$  por grupos OCl adsorvidos na superfície foi primeiramente proposto por Erenburg [204], e também por Trasatti [290, 293]:

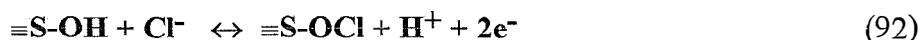


\*  $\equiv\text{S-OH}$  representa um sítio ativo

O valor experimental de  $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$  por nós encontrado para a inclinação de Tafel sugere a etapa (90) como determinante de velocidade. Nestas condições a equação de velocidade será dada por:

$$j \propto [\equiv\text{S-OCl}] [\text{Cl}^-] [\text{H}^+] \quad (91)$$

Considerando as etapas (88) e (89) em equilíbrio, obtém-se:



Nestas condições o potencial de equilíbrio será dado por:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{S-OCl}][\text{H}^+]}{[\text{S-OH}][\text{Cl}^-]} \quad (93)$$

Rearranjando esta equação de forma a isolar a espécie [S-OCl]:

$$[\text{S-OCl}] = \frac{[\text{S-OH}][\text{Cl}^-]}{[\text{H}^+]} e^{\frac{2F}{RT}(E-E^o)} \quad (94)$$

Substituindo na equação (91):

$$j \propto [\text{S-OH}][\text{Cl}^-]^2 e^{\frac{2F}{RT}(E-E^o)} \quad (95)$$

Considerando a concentração do sítio ativo S-OH alta e praticamente invariável:

$$j \propto [\text{Cl}^-]^2 e^{\frac{2F}{RT}(E-E^o)} \quad (96)$$

O coeficiente de Tafel obtido a partir da equação (96) será de  $\frac{\partial E}{\partial \ln j} = \frac{RT}{2F}$ , ou seja, 30 mV/dec e a ordem de reação para os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$  serão 2 e zero, respectivamente. Desta forma o mecanismo proposto (etapas 88-90) prevê o valor experimental da inclinação de Tafel, porém não prevê corretamente a ordem de reação com respeito ao  $\text{Cl}^-$  e  $\text{H}^+$ . Os valores fracionários de 1,5 obtido experimentalmente para a ordem de reação com respeito ao íon  $\text{Cl}^-$  são geralmente observados quando efeitos de dupla camada estão operando na camada reacional [240, 294]. É necessário salientar que efeitos de dupla camada devido a mudanças da força iônica devem ser excluídos, neste trabalho, devido ao fato desta ter-se mantida constante. A literatura mostra que  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  térmico apresenta um coeficiente de Tafel de 40 mV.dec<sup>-1</sup> e uma ordem de reação de 1 com respeito ao íon  $\text{Cl}^-$  para a RDCI [287]. A diferença de comportamento por nós observada pode ser devido à presença de outros componentes óxidos na composição da camada ativa do eletrodo ( $\text{TiO}_2$  e/ou  $\text{SnO}_2$ ) causando uma mudança do mecanismo ou então devido à adsorção específica de  $\text{Cl}^-$ . A ordem de reação fracionária, obtida experimentalmente, pode ser explicada em termos da adsorção específica dos íons  $\text{Cl}^-$ . O aumento da concentração do íon  $\text{Cl}^-$  na região da dupla camada, gerando uma carga negativa excedente, retardaria a descarga dos íons  $\text{Cl}^-$  [289, 295].

Embora, para a RDCI, tendo observado em alta acidez uma dependência da cinética eletrodica com o pH este fato não necessariamente significa que existe uma ordem de reação com respeito ao  $\text{H}^+$  [296]. De acordo com Faria et al. [297], uma possível explicação para este pequeno efeito do pH pode estar relacionada com o fato da camada ativa, nesta elevada acidez, apresentar um excesso de carga positiva em consequência da protonação da superfície do óxido, ( $\equiv\text{S-OH}_2^+$ ) que induziria a uma posterior adsorção específica de  $\text{Cl}^-$ . Desta maneira, a ordem de reação com respeito a  $\text{H}^+$  seria apenas aparente sendo o efeito observado na realidade um efeito de dupla camada e não um efeito cinético.

Eletrodos contendo  $\text{RuO}_2$ , em geral, apresentam um complexo comportamento em função da concentração de íons  $\text{H}^+$  quando investigado num grande intervalo de pH. Erenburg [204]

relacionou este comportamento a presença de um equilíbrio ácido-base da superfície hidratada dos óxidos condutores, o qual conduz a uma variação na concentração de sítios superficiais através de uma reação de protonação ou dissociação:



Como  $IrO_2$  apresenta um ponto de carga zero (p.c.z.) em valores de pH próximos a 0,3, devemos esperar que em soluções suficientemente ácidas a superfície deste óxido encontre-se pelo menos parcialmente carregada positivamente (equação 97). Nesta condições, considerando a ocorrência da etapa de dissociação (97) precedendo o mecanismo proposto acima (etapas 88-90) e a etapa (90) como determinante de velocidade, a equação da velocidade continuará a ser representada pela equação (95). A única diferença é que a concentração de sítios superficiais  $S-OH$  será pequena e dependerá da concentração hidrogeniônica como mostra o equilíbrio representado pela equação (97). Assumindo estado estacionário para esta etapa a concentração das espécies  $S-OH$  será dada por:

$$[S-OH] \propto \frac{[S-OH_2^+]}{[H^+]} \quad (99)$$

Substituindo em (95):

$$j \propto [S-OH_2^+] [Cl^-]^2 [H^+]^{-1} e^{\left[\frac{2F}{RT}\right](E-E^o)} \quad \text{ou} \quad j \propto [Cl^-]^2 [H^+]^{-1} e^{\left[\frac{2F}{RT}\right](E-E^o)} \quad (100)$$

Desta forma a presença da etapa de protonação (97) permite explicar o efeito depressivo da concentração de  $H^+$  sobre a RDCl observado para óxidos que apresentam ordem de reação com respeito ao  $H^+$  integral e unitária como é o caso de:  $Co_3O_4$  [205],  $NiCo_2O_4$  [298],  $IrO_2$  [203], etc. Entretanto, uma variação do pH provocará uma alteração na concentração dos grupos  $S-OH$  e  $S-OH_2^+$ . Como consequência o potencial  $\phi^*$  no plano de adsorção de íons  $H^+$  também mudará.

Se for assumido que a adsorção de íons  $H^+$  segue a isoterma de Langmuir tem-se:

$$\frac{\theta_{SOH_2^+}}{1 - \theta_{SOH_2^+}} = K a_{H^+} e^{-\phi^*} \quad (101)$$

onde K é a constante de dissociação para a etapa (97). Em condições de  $\frac{\theta_{SOH_2^+}}{1 - \theta_{SOH_2^+}} = 1$  tem-se:

$$\phi^* = const + \frac{RT}{F} \ln[H^+] \quad (102)$$

Se o plano de adsorção coincidir com o plano de reação, a diferença de potencial aplicada a célula será  $(E - \phi^*)$ . Portanto substituindo (102) em (100):

$$j \propto [Cl^-]^2 [H^+]^{-1} e^{\frac{2F}{RT}E} \quad (103)$$

Embora, a consideração do equilíbrio ácido-base e do efeito  $\phi^*$  conduza a equações cinéticas que fornecem inclinação de Tafel e ordem de reação com respeito ao  $\text{Cl}^-$  compatíveis com os resultados experimentais, a observação de uma dependência da velocidade da reação de desprendimento de cloro do pH, sugere que ambos efeitos acima mencionados são operativos em nosso sistema no intervalo de potencial analisado. Provavelmente a variação do pH conduz a uma alteração na distribuição de cargas e na interação das ligações S-O-H de maneira que entre  $1 \leq \text{pH} \leq 2$  a importância destes dois efeitos sejam consideráveis neste trabalho.

## CAPÍTULO V

### PRINCIPAIS CONCLUSÕES

#### V.1 - REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE OXIGÊNIO

- Os valores do  $E_{ca}$  observados sugerem uma eletroquímica de superfície controlada pela dupla  $Ir_2O_3/ IrO_2$ . Esta conclusão também encontra apoio nos valores dos potenciais padrão das duplas  $Ti(III)/Ti(IV)$  e  $Sn(II)/Sn(IV)$  (66, 67), os quais são negativos, não podendo, portanto, explicar os valores de  $E_{ca}$  medidos.
- Os valores do  $E_{ca}$  para eletrodos recém-preparados apresentam-se sistematicamente menos positivos que  $E^0_{Ir(III)/Ir(IV)} = 0,926$  V/ERH sugerindo que o procedimento térmico leva a uma composição superficial onde  $Ir(III)$  predomina, ou seja,  $[Ir_2O_3] > [IrO_2]$ .

O comportamento do  $E_{ca}$  em função da composição para as diversas situações experimentais analisadas permite concluir:

- Os valores de  $E_{ca}$  obtidos quando os eletrodos são submetidos a um potencial bastante anódico e medidos antes que o equilíbrio superficial estabeleça-se novamente (pouco tempo de repouso) estão bem acima do  $E^0_{Ir(III)/Ir(IV)}$  mostrando que o Ir encontra-se quase que exclusivamente no estado de oxidação IV ( $IrO_2$ ). Este resultado é bastante coerente com o fato de que em potenciais bastante anódicos o Ir, obrigatoriamente, deve encontrar-se no estado de oxidação IV ( $IrO_2$ ). Estes resultados também sugerem que a cinética da reação entre o  $Ir(IV)$  e  $H_2O$  é lenta o suficiente para que o tempo de repouso em  $H_2O$  utilizado neste estudo não permita uma mudança significativa do  $E_{ca}$ .

Os voltamogramas cíclicos deste sistema caracterizam-se por apresentar um comportamento característico da dupla  $Ir(III)/Ir(IV)$ . As curvas voltamétricas diferem em alguns aspectos quando  $SnO_2$  é introduzido na mistura binária  $Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ :

- A morfologia dos voltamogramas não sofreu modificações drásticas apenas ocorrendo variações nas densidades de corrente;
- Os potenciais de pico anódicos e catódicos são levemente deslocados em direção às regiões mais anódicas;
- Para os conteúdos maiores de  $SnO_2$  a RDO é ligeiramente antecipada.
- É interessante enfatizar que no intervalo todo do potencial a corrente apresenta-se bastante significativa mostrando que as transições redox no estado sólido ocorrem sobre todo o intervalo do potencial investigado. Este comportamento sugere uma elevada rugosidade dos eletrodos o que é uma característica de eletrodos baseados em  $RuO_2$  e  $IrO_2$  preparados pelo procedimento térmico.
- A substituição de  $TiO_2$  na mistura binária  $Ir_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  por  $SnO_2$  conduz inicialmente a um aumento de  $q_a$  a qual alcança um máximo em 30 % mol  $SnO_2$ . Este aumento na área superficial é atribuído à formação de uma camada de óxido finamente dividida devido ao baixo grau de interação entre os diferentes componentes da mistura.
- Os valores numéricos de  $q_a$  após extensivo desprendimento de oxigênio são sistematicamente maiores que os valores obtidos para os eletrodos recém-preparados. Basicamente, este aumento da área efetiva dos eletrodos é um efeito morfológico causado pela hidratação de regiões não alcançadas anteriormente (mais internas) e não pode ser confundido com um aumento da capacidade eletrocatalítica dos mesmos.
- A razão  $q_a/q_c$ , apresentou valores sempre próximos da unidade, independentemente da composição e da “história” dos eletrodos. Este comportamento demonstra o caráter reversível das transições superficiais redox.

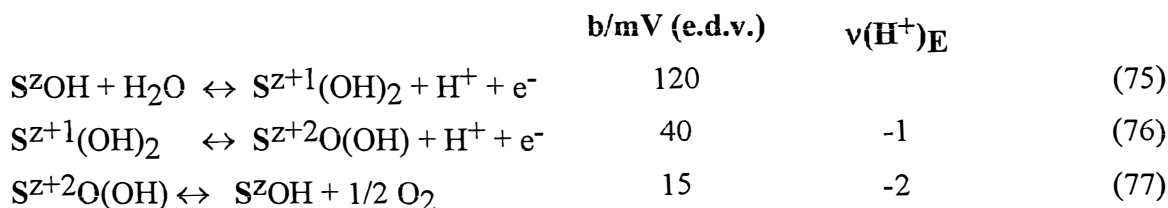
● O coeficiente de Tafel mostra-se independente da composição com valor médio centrado em 35 mV. Após correção para a queda ôhmica é obtida uma única reta comprovando que o desvio da linearidade em alto sobrepotencial, observado na curva de Tafel, é devido exclusivamente à queda ôhmica não ocorrendo, portanto, uma mudança do mecanismo eletródico da RDO em altas densidades de corrente (potenciais elevados).

Os valores de 0,4 - 0,5  $\Omega$  da resistência ôhmica obtidos para o sistema  $\text{IrO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{SnO}_2$  são coerentes com a natureza metálica do  $\text{IrO}_2$  (condutância metálica  $1,7-3,3 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) e demonstram que um conteúdo de 30 % mol deste óxido na mistura ternária é suficiente para modelar as propriedades resistivas da mistura. Provavelmente a contribuição maior à queda ôhmica provém da queda ôhmica da solução e não do filme de  $\text{TiO}_2$  existente na interface suporte metálico/camada de óxido.

Comparando-se o desempenho da mistura  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , usado como referência, vê-se que a substituição de  $\text{TiO}_2$  por  $\text{SnO}_2$  conduz inicialmente a uma diminuição do desempenho do sistema para conteúdos de  $\text{SnO}_2$  contidos entre 10 - 30 % mol. Para conteúdos superiores à 30 % mol  $\text{SnO}_2$  o desempenho para a RDO do sistema aumenta novamente alcançando para  $50\% \leq \text{SnO}_2 \leq 70\%$  valores similares à composição de referência ( $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ).

A diminuição do efeito catalítico na região de 10 - 30 % mol  $\text{SnO}_2$  deve ser entendido como um efeito sinérgico real visto que na mesma região a carga voltamétrica aumenta. Este efeito depressivo sobre a RDO, em princípio, é de interesse para a indústria do cloro-álcali visto que obter-se-á um produto (o cloro) mais isento de oxigênio. Obviamente outros critérios, de igual ou maior importância como: influência sobre a resistência à corrosão anódica; influência sobre a facilidade de liberação do gás, etc. devem antes ser avaliados.

O mecanismo eletródico capaz de explicar satisfatoriamente os resultados experimentais de  $b = 40 \text{ mV}$  e  $v(\text{H}^+)_{\text{E}} = -1,5$  é o conjunto das etapas 75, 76, 77 com a 76 sendo a etapa determinante de velocidade.



## V.2 - REAÇÃO DE DESPRENDIMENTO DE CLORO

Considerando que o eletrodo de referência usado neste estudo foi o ECSS (236 mV/ERH), e que o pH do eletrólito é 2 ( $E_{\text{Ir(III)/Ir(IV)}} = 0,5718 \text{ V/ECSS}$ ) e levando em consideração os valores de  $E_{\text{ca}}$  experimentais verifica-se que a eletroquímica superficial dos materiais eletródicos sob investigação continua sendo, como previsto, controlada pela dupla Ir(III)/Ir(IV). As conclusões com respeito ao comportamento do  $E_{\text{ca}}$  obtidas na investigação da RDO também aplicam-se aqui.

As curvas evidenciam a presença de processo redox no intervalo de potencial explorado. A RDCI parece antecipar-se ligeiramente para os eletrodos com baixo conteúdo em  $\text{SnO}_2$ . Qualitativamente, a presença do óxido de estanho parece não alterar o comportamento eletroquímico da camada de óxido, o qual continua sendo controlado pela eletroquímica do Ir, mesmo quando o  $\text{SnO}_2$  está presente na camada ativa em quantidades significativas em relação ao  $\text{IrO}_2$ , por exemplo, 30%  $\text{IrO}_2$  : 70%  $\text{SnO}_2$ . A alta densidade da corrente aparente deve estar relacionada a alta área superficial dos óxidos ternários como consequência da introdução de  $\text{SnO}_2$ . Este resultado é perfeitamente concordante ao observado em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ .



Comparando-se os voltamogramas obtidos na caracterização da superfície do eletrodo, com os registrados antes e após o estudo prolongado de desprendimento de cloro, conclui-se que o comportamento voltamétrico é exatamente o mesmo, ou seja, as altas correntes de desprendimento de cloro ( $\cong 100$  mA) não provocaram uma ativação adicional dos eletrodos, como foi verificado ocorrer no caso da RDO.

Este comportamento diferenciado do  $\text{Cl}^-$  quando comparado à RDO compreende-se considerando que o  $\text{Cl}^-$  é uma espécie com raio iônico muito elevado. Como consequência a parte mais interna do óxido (micro-rachaduras, poros, etc.) não participa da área eletroquimicamente ativa sendo esta a razão do porquê da RDCI ser considerada uma reação de superfície no sentido que somente a superfície mais externa do óxido é envolvida no processo. Esta conclusão é coerente com o fato das cargas voltamétricas encontradas em  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$  serem sempre menores que às aquelas observadas em  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ .

Independentemente da composição da camada de óxidos, a ciclização contínua do potencial não produziu nenhuma alteração no comportamento voltamétrico, sugerindo que estes eletrodos são perfeitamente estáveis nestas condições. O pequeno aumento da carga voltamétrica com o número de ciclos varridos é um comportamento característico de eletrodos estáveis e encontra explicação na acomodação da camada de óxidos, causada por uma maior hidratação desta, até alcançar-se um estado de equilíbrio. Observa-se também, para todos os eletrodos, que a razão  $q_a/q_c$  é  $\cong 1$ , comprovando a reversibilidade do par redox que controla a eletroquímica superficial Ir(III)/Ir(IV).

As curvas de polarização caracterizaram-se por exibirem um único seguimento linear bem definido, na região de baixos sobrepotenciais, ocorrendo um desvio da linearidade na região de altos potenciais. Os desvios observados foram bem menos significantes quando comparados com os desvios observados na RDO.

A correção das curvas de polarização para a queda ôhmica confirmaram a existência de uma única reta de Tafel, mesmo em elevados sobrepotenciais, para todas as composições analisadas. Este resultado permite atribuir o desvio da linearidade observada em elevados sobrepotenciais, exclusivamente à contribuição da queda ôhmica bem como descartar uma mudança de mecanismo eletródico nesta região de potencial, ou seja, o mesmo mecanismo eletródico é operativo sobre todo o intervalo do potencial investigado. Os valores obtidos para resistência ôhmica situam-se ao redor de  $0,25 \Omega$  e não apresentam qualquer dependência sistemática com a composição dos óxidos.

Os valores de  $R_\Omega$  aqui encontrados são coerentes com os resultados obtidos na RDO e corroboram as conclusões tiradas. Comparando-se as duas situações experimentais verifica-se que o único parâmetro que variou é a contribuição da resistência da solução à queda ôhmica, apontado na RDO como a contribuição principal, visto que as demais variáveis (composição da camada de óxidos, interface suporte metálico/camada de óxidos) foram mantidas constantes. Comparando-se as condutâncias de  $5,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ NaCl} + 10^{-2} \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HCl}$  e  $1,0 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ HClO}_4$  é de se esperar uma diminuição da resistência ôhmica devido à maior condutância do primeiro eletrólito de suporte. Esta previsão é apoiada pelos valores numéricos de  $R_\Omega$  os quais são sistematicamente menores para o eletrólito de suporte usado no estudo da RDCI quando confrontados com o da RDO. Este resultado é um apoio adicional à sugestão anteriormente feita (Capítulo III) que a resistência da solução é o principal fator contribuindo com a queda ôhmica.

A análise dos coeficientes de Tafel mostram um único coeficiente, independente da composição da mistura, com valor médio de 32 mV. Este comportamento sugere que o mecanismo eletródico não sofreu alteração devido à introdução de  $\text{SnO}_2$  nem é dependente da região do potencial e que os sítios eletroquimicamente ativos são provavelmente constituídos de Ir.

A ordem de reação com respeito aos íons  $\text{Cl}^-$ , determinadas em potencial ( $E = + 1,088\text{V/ECSS}$ ) e força iônica constantes apresentou um valor de  $1,50 \pm 0,14$  para todas as composições investigadas independentemente da composição do eletrodo.

A atividade eletrocatalítica foi estimada através da comparação da densidade de corrente normalizada, a potencial constante, para as diferentes composições da camada de óxido, sendo que  $j/q_a$  inicialmente decresceu com a concentração de  $\text{SnO}_2$  atingindo valores mínimos entre 10 e 30 % de  $\text{SnO}_2$  aumentando para valores maiores acima de 40 %, quando alcança valores

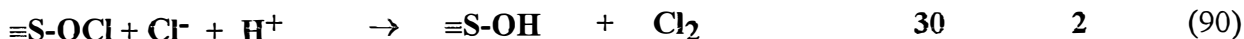
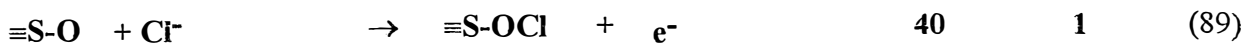
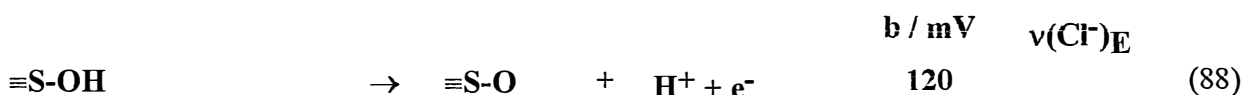
significativamente superiores ao valor do referencial  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ . Estes resultados sugerem que a substituição de  $\text{SnO}_2$  por  $\text{TiO}_2$  produz alguma inibição da RDCI para camadas pobres (10 e 30 %) em  $\text{SnO}_2$ , enquanto que em misturas ricas em  $\text{SnO}_2$  ( $\geq 40$  %) um efeito sinérgico ocorre resultando em maior atividade catalítica real para a RDCI.

Comparando-se o comportamento de  $j/q_a$  em função da concentração da mistura de óxidos para a RDO e para a RDCI verifica-se:

1 - No caso da RDO e para  $10 \leq \text{SnO}_2 \leq 30$  % observa-se um efeito sinérgico resultando na sua inibição. O mesmo comportamento é observado para a RDCI de modo que o efeito não é seletivo.

2 - Contrariamente a RDO, no caso da RDCI e com  $\text{SnO}_2 \geq 40$  % mol obtém-se um efeito sinérgico que resulta num valor de  $j/q_a$  significativamente superior à mistura binária  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ . Deste modo, visando aplicações industriais, um aprofundamento dos estudos, em particular, a resistência à corrosão anódica é desejável, visando explorar a região da composição  $40 \leq \text{SnO}_2 \leq 70$ % mol.

Um valor de inclinação de Tafel de  $30 \text{ mV.dec}^{-1}$ , independentemente da composição da camada de óxido, aliada a um valor de ordem de reação com respeito aos íons cloretos,  $v(\text{Cl}^-)_E = 1,5$ , e um valor ordem de reação variando de zero à  $\ll - 0,5$  para os íons  $\text{H}^+$ , indica que a RDCI pode ser limitada por uma etapa de “recombinação química”. Sugere-se que o mecanismo eletródico da RDCI sobre os eletrodos  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$  seja representado através do seguinte mecanismo:



o qual inclui a etapa de dissociação (97) precedendo o mecanismo proposto acima (etapas 88-90) sendo a etapa (90) a determinante de velocidade. A ordem de reação fracionária, obtida experimentalmente, com respeito à concentração do íon cloreto é explicada em termos da adsorção específica dos íons  $\text{Cl}^-$ . A ordem de reação com respeito ao  $\text{H}^+$  está relacionada à adsorção de  $\text{H}^+$  na superfície do óxido, induzindo a uma posterior adsorção específica de  $\text{Cl}^-$ . Portanto, a ordem de reação com respeito à  $\text{H}^+$  é um efeito de dupla camada e não um efeito cinético.

Embora, a consideração do equilíbrio ácido-base e do efeito  $\phi^*$  conduza a equações cinéticas que fornecem inclinação de Tafel e ordem de reação com respeito ao  $\text{Cl}^-$  compatível com os resultados experimentais, a observação de uma dependência da velocidade de reação de desprendimento de cloro do pH, sugere que ambos efeitos acima mencionados são operativos em nosso sistema no intervalo de potencial analisado. Provavelmente a variação do pH conduz a uma alteração na distribuição de cargas e na interação das ligações S-O-H de maneira que entre  $1 \leq \text{pH} \leq 2$  a importância destes dois efeitos sejam consideráveis neste trabalho.

## **FUTUROS ESTUDOS**

Estudos sobre corrosão acelerada devem ser feitos para poder afirmar se o sistema é um provável substituto ao ADE industrial.

Estudos morfológicos “ex-situ” do sistema também seriam muito interessantes.

Estudos de impedância, sobre o sistema em questão, poderia ser uma maneira de obter-se mais informações sobre o que ocorre na interface: suporte/camada ativa/solução.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 S. Trasatti (Ed) "*Electrodes of Conductives Metallic Oxides*", Part A e B , Elsevier, Amsterdam (1980/81).
- 2 K. J. O'Leary U.S.Patent 3776, 834 (1973).
- 3 Yu. E. Roginskaya e O. V. Morozova, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 817.
- 4 A. H. Hooker, *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, **34** (1919) 212.
- 5 E. H. Price, "Commercialization of ion-exchange membranes to produce chlorine and caustic-soda", in Extended Abstracts, Electrochemical Society, Fall Meeting, Atlanta, Georgia (1977).
- 6 F. Beck, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 811.
- 7 R. H. Stevens, S.Pat. **1**, 077, 894, (1013).
- 8 J. B. Cotton, E. C. Williams e A. H. Barber, U.K.Pat. 877, 901, (1961).
- 9 H. Gerischer e C. W. Tobias, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, vol. 12.
- 10 H. B. Beer, Neth. Pat. Appl. 216,199 (1957); U.S.Pat. 3, 236, 756,(1966).
- 11 V. De Nora e cols., Brit.Patents 1, 231, 280, 1, 235, 570 (1970).
- 12 D. F. De Craene e Diamond Shamrock Corp., Brit. Patents 1, 370, 529 (1972).
- 13 S. Trasatti e G. Buzzanca, *J. Eletroanal Chem.*, **29** (1971) 1.
- 14 Ya. M. Kolotyrkin, V. V .Losev, D. M. Shub e Yu. E. Roginskaya, *Elektrokimiya* **15** (1979) 291.
- 15 (a) J. M. Sedlak, R. J. Lawrence e J. F. Enos *Int. J. Hydrogen Energy* **6** (1981) 159; (b) G. Imarisio e A. S. Strub (Eds.) Hydrogen as an Energy Carrier, Reidel, Dordrecht (1983).
- 16 R. Kotz e S. Stucki, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1311.
- 17 D. M. Novak, B. V. Tilak e B. E. Conway in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. **14**, Editado por J. O.'M. Bockris, B. E. Conway e R. E. White, pág. **195**, Plenum Press, New York (1982).
- 18 D. Galizzioli, F. Tantardini e S. Trasatti, *J. Appl. Eletrochem.*, **5** (1975) 203.
- 19 V. De Nora e A. Nidola, Electrochemical Society Meeting, Extended Abstracts, paper n° 270 , Los Angeles (1970).
- 20 A. Trajanek e R. Kalvoda, *Trans. SAEST* **12** (1977) 45.
- 21 M. Mastragostino e C. Gramellini, *Electrochim. Acta*, **17** (1972) 921.
- 22 I. M. Dalrymple e J. P. Millington, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 885.
- 23 H. Wendt e H. Schneider, *J. Appl. Electrochem.*, **16** (1986) 134.
- 24 R. Wolf e E. Steckhen, *J. Appl. Electrochem.*, **130** (1981) 367.
- 25 V. Lopez e M. J. Peña, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 857.
- 26 S. Seimanides, M. Stoukides e A. Robbat, *Am. Ins. Chem. Eng.* **254** (1987) 40.
- 27 T. C. Franklin, R. Nnodimele e J. Kerino, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2145.
- 28 A Budniok e P. Matyja, *Thin Solid Films*, **201** (1991), 305.
- 29 G. H. Kelsall, S. Savage e D. Brandt, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 117.
- 30 L. D. Burke e B. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 2496.
- 31 M. Morita, Y. Iwanaga e Y. Matsuda, *Electochim. Acta*, **36** (1991) 947.
- 32 E. J. M. O'Sullivan e J. R. White, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2576.
- 33 M. E. G. Lyons, C. H. Lyons, A. Michas, P. N. Bartlett, *J. Electroanal. Chem.*, **351** (1993) 245.

- 34 Y. L. Lo e B. J. Hwang, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 445.  
35 S. M. Lin e T. C. Wen, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 73.  
36 D. T. Shieh e B. J. Hwang, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 2239.  
37 L. D. Burke e O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **109** (1980) 199.  
38 F. Beck, *Corros. Sci.*, **29** (1989) 379.  
39 S. Ardizzone, G. Fregonara e S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 211.  
40 L. D. Burke e M. McCarthy, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 263.  
41 A. R. Andrade, J. F. C. Boodts e C. L. P. S. Zanta, 189<sup>th</sup> Meeting of Electrochemical Society, Los Angeles USA, 5 10/05/1996, Abstract n<sup>o</sup> 964, pág. 1206.  
42 L. D. Burke e O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 351.  
43 L. D. Burke e J. F. Healy, *J. Electroanal. Chem.*, **124** (1981) 327.  
44 F. Beck e H. Schulz, *J. Electroanal. Chem.*, **229** (1987) 339.  
45 J. A. R. Van Veen, J. M. Van Der Eijk, R. De Ruiter e S. Huizinga, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 51.  
46 C. Ravichandran, D. Vasudevan, P. N. Anantharaman, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 1087 e 1192.  
47 R. Kotz, S. Stucki e B. Carcer, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 14.  
48 R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer e W. Suter, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 99.  
49 Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1857.  
50 K. Rajeshwar, J. G. Ibanez e G. M. Swain, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 1077.  
51 Ch. Comninellis e G. Pulgarin, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 703.  
52 Ch. Comninellis e A. Nerini, *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 23.  
53 J. Grimshaw e C. Hua, *Electrochim. Acta*, **39** (4) (1994) 497.  
54 H. O. House, "Modern Synthetic Reactions", Ed 2, Menlo Park, W.A. Benjamin, pág. 379 (1972).  
55 H. O. House, "Modern Synthetic Reactions", Ed 2, Menlo Park, W.A. Benjamin, pág. 387 (1972).  
56 M. V. George e K. S. Balachandran, *Chem. Rev.*, **75** (1975) 491.  
57 Y. Masaki, K. Hashimoto e K. Kaji, *Tetrahedron Letters*, (1978) 5123.  
58 D. Degner, *Topics in Current Chemistry*, 138, E. Steckhan, Springer Verlag, New York, (1988).  
59 W. Krönig e P. Konrad, DE 1 768 443; Bayer AG, *Chem. Abs.*, 73: 66 000p (1970).  
60 H. Millauer e W. Lindner, DE 2 658 382; Hoechst AG, *Chem. Abs.*, 89: 75641f (1978).  
61 H. Millauer, DE 2 658 328; Hoechst AG, *Chem. Abs.*, 90:22 787x, (1979).  
62 F. J. Anderson e J. L. Kessler, DE 2 221 691; US 3 897 319; Carus Corp.; *Chem. Abs.*, 78: 23 323g (1973).  
63 J. P. Millington, DE 2 201 017, The Electricity Council; *Chem. Abs.*, 77: 121 544g (1972).  
64 M. Fremery, H. Höver e G. Schwarzlose, DE 2 108 632; Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff; *Chem. Abs.*, 77:139 606k (1972).  
65 D. Degner, DE 2 360 494, BASF; *Chem. Abs.*, 83:123 305z (1975).  
66 J. Toomey Jr., US 4 482 439; Reilly Tar & Chemical Corp.; *Chem. Abs.*, 102: 102 453s (1985).  
67 P. Jäger e H. Nohe, DE 2409 117, BASF, *Chem. Abs.*, 84:16 762y (1976).  
68 D. Degner, *Technique of Electroorganic Synthesis*, em *Technique of Chemistry*, Vol. V, Wiley & Sons, (1982) 265.  
69 M. A. Halter e T. P. Malloy, US 4 212 710, UOP Inc., *Chem. Abs.*, 93:212 417m (1980).  
70 S. K. Kogyo, J 57 051 272, *Chem. Abs.*, 97:46 576y (1982).  
71 S. Ye e F. Beck, *Electrochim. Acta*, **36** (3/4) (1991) 597.  
72 P. Cox e D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 11.  
73 P. Olivi, L. O. S. Bulhões, J. M. Léger, F. Hahn, B. Beden e C. Lamy, *Electrochim. Acta*, **41** (6) (1996) 927.  
74 T. Frelink, W. Visscher e J. A. R. Van Veen, *Electrochim. Acta*, **39** (11/12) (1994) 1871.

- 75 M. Shibata e N. Furuya, *Electrochim. Acta*, **39** (11/12) (1994) 1877.
- 76 M. Krausa e W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* **379** (1994) 307.
- 77 H. A. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross Jr e E. J. Cairns, *Electrochim. Acta*, **39** (11/12) (1994) 1825.
- 78 T. Iwasita, R. Dalbeck, E. Pastor e X. Xia, *Electrochim. Acta*, **39** (11/12) (1994) 1817.
- 79 L. D. Burke e K. J. O'Dwyer, *Electrochim. Acta*, **35** (11/12) (1990) 1821.
- 80 L. D. Burke e K. J. O'Dwyer, *Electrochim. Acta*, **35** (11/12) (1990) 1829.
- 81 N. R. de Tacconi, R. O. Lezna, B. Beden, F. Hahn e C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.*, **379** (1994) 329.
- 82 C. Comninellis, 189<sup>th</sup> Meeting of Electrochemical Society, Los Angeles, USA, 5 10/05/1996, Abstract n<sup>o</sup> 1016, p. 1264.
- 83 L. Roquet, E. M. Belgsir, J. M. Leger e C. Lamy, 189<sup>th</sup> Meeting of Electrochemical Society, Los Angeles, USA, 5 10/05/1996, Abstract n<sup>o</sup> 974 pág.1218.
- 84 T. C. Frankin, K. Ho Lee e E. Manlangit, 189<sup>th</sup> Meeting of Electrochemical Society, Los Angeles USA, 5 10/05/1996, Abstract n<sup>o</sup> 979, pág. 1223.
- 85 A. V. Bogastskii, A. P. Antonov e Y. V. Gavyevich e V. V. Titor e V. Y. Kalashnikov, USSR Pat., 490 793 (1975). *Chem. Abs.*, 84: 74 254 (1976).
- 86 International Corporation, Brit. Pat., 1 092 615 (1967), *Chem. Abs.*, 69: 2516 (1968). E.A. Blair, US Pat., 2 916 499 (1959), *Chem. Abs.*, 54: 6650 (1960).
- 87 S. Torri, K. Uneyama e K. Ueda, *J. Org. Chem.*, **49** (1984) 1830.
- 88 J. P. Millington e D. A. Hughes, Brit. Pat. Appln. 2165536 (1986), *Chem. Abs.*, 105: 153 052 (1986).
- 89 J. Grimshaw e C. Hua, *Electrochim. Acta*, **39** (4) (1994) 407.
- 90 S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1504.
- 91 A. Tvarusko (1983) 34<sup>th</sup> ISE Meeting, Erlangen, Abstract III-7.
- 92 J. O'M. Bockris e T. Otagawa, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 2960.
- 93 V. V. Shalaginov, D. M. Shub, N. V. Kozlova e V. N. Lomova, *Elektrokhimiya*, **19** (1983) 537.
- 94 E. A. Kalinovskii, E. M. Shembel e V. V. Stender, *Elektrokhimiya*, **8** (1972) 810.
- 95 C. Iwakura, M. Inai, T. Uemura e H. Tamura, *Electrochim. Acta.*, **26** (1981) 579.
- 96 M. Spasojevic, N. Krstajic e M. Jaksic, *J.Res.Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ. **32** (1984) 29.
- 97 J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3784.
- 98 J. F. Cairns, D. A. Dentron e P. A. Iazard, Eur. Pat. Appl. EP. 129 374 (1984); *Chem. Abstr.* **102** (1985) 102242.
- 99 A. Nidola, PCT Int.Appl. WO 86 03, 790 (1986) ; *Chem. Abstr.*, **105** (1986) 122974.
- 100 H. Debrodt, Eur. Pat. Appl. EP 129 088 (1984) ; *Chem. Abstr.*, **102** (1984) 122040.
- 101 J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 255.
- 102 J. F. C. Boodts, G. Fregonara e S. Trasatti, Symposium on Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Process, Los Angeles Meeting, Preceedings, May 7 12 (1989).
- 103 L. D. Burke, J. Boradzinski, K. J. O'Dwyer, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 967.
- 104 M. M. Pecherskii, V. V. Gorodetskii, N. Ya. Buné e V. V. Losev, *Elektrokhimiya*, **18** (1982) 415.
- 105 K. Kameyama, S. Shohji, S. Onowe, K. Nishimura, K. Yahikozawa e Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 1034.
- 106 Y. Murakami, S. Tsuchiya, K. Yahikozawa e Y. Takasu, *Eletrochim. Acta.*, **39** (1994) 651.
- 107 H. Schafer "Chemical Vapor Transport Reactions", Academic Press, New York, (1964)

- 108 G. P. Vercesi, J. Rolewicz e Ch. Comninellis, *Thermochim. Acta*, **176** (1991) 31-47.
- 109 G. Lodi, C. Bigli e C. De Asmundis, *Mater. Chem.*, **1** (1976) 177.
- 110 S. Pizzini, G. Buzzanca, C. Mari, L. Rossi e S. Torchio, *Mater. Res. Bull.*, **7** (1972) 449.
- 111 H. Schafer e H. J. Heitland, *Z.Anorg. Allgem. Chem.*, **304** (1960) 249.
- 112 A. N. Ryabov, I. N. Semenov e I. I. Kozhima, *Zh. Neorg.Khim.*, **13** (1968) 1701.
- 113 H. Schafer, T. Grofe e M. Trenkel, *J. Solid State Chem.*, **8** (1973) 14.
- 114 H. Schafer, M. Bode e M. Trenkel, *Z.Anorg.Allgem.Chem.*, **400** (1973) 253.
- 115 L. A. Klinkova e E. D. Skrebrova, *IZV. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **14** (1978) 373.
- 116 C. Iwakura, K. Hirao e H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **22** (1977) 335.
- 117 A. J. Hegedus, *Acta Chim. Hung.*, **46** (1965) 311.
- 118 T. Toma e T. Yamada, *Kitami Kogyo Daigaku Kenkyu Hokku*, **9** (1978) 181; *Chem. Abstr.* **89** (1978) 98929.
- 119 A. E. Newkirk e D. W. Mckee, *J. Catal.*, **11** (1968) 370.
- 120 A. I. Onuchukwu e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 858.
- 121 L. A. Ryabova, I. A. Serbinov e A. S. Darevsky, *J.Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 427.
- 122 E. Asada, S. Kawasuni e A. Ueno, *Japan Kokai* **77**, 119, 478 (1977).
- 123 D. Galizzioli, F. Tantardini e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **4** (1974) 57.
- 124 S. C. Abrahams e J. L. Bersntein, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 3206.
- 125 C. Duval "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier, Amsterdam (1963).
- 126 G. Lodi, C. Bigli e C. de Asmundis, *Mater. Chem*, **1** (1976) 177.
- 127 S. Ardizzane, G. Fregonara e S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **35** (1990) 263.
- 128 G. W. Jang e K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1830.
- 129 E. Sivieri, G. Lodi e S. Trasatti, unpublished results.
- 130 R. Garavaglia, C. M. Mari, S. Trasatti e C. De Asmundis, *Surf. Technol.*, **19** (1983) 197.
- 131 I. D. Belova, T. V. Varlamova, B. Sh. Galyamov, Yu. E. Roginskaya, R. R. Shifrina, S. G. Prutchenko, G. I. Kaplan e M. A. Sevastyanov, *Mater. Chem. Phys.*, **20** (1988) 39.
- 132 D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight e J. L. Gilson, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 841.
- 133 W. A. Gerrard e B. C. H. Steele, *J. Appl. Eletrochem.*, **8** (1978) 417.
- 134 S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 225.
- 135 G. A. Gomes e J. F. C. Boodts, XII Congresso Iberoamericano/IX Encuentro Venezolano de Eletroquímica, 24-29/03/96, Mérida, Venezuela, Livro de Resumos, págs. 76-77.
- 136 A. De Battisti, G. Lodi, M. Cappadoria, G. Battaglin, R. I. Koltz, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 2596.
- 137 V. V. Gorodetskii, P. N. Zorin, M. M. Pederskii, V. B. Busse-Machukas, V. L. Kubasov, Yu. Ya. Tomashpolskii, *Elektrokhimiya*, **17** (1981) 79.
- 138 C. Angelinetta, S. Trasatti, Lj. D. Atanasoska, Z. S. Minevski e R. T. Atanasoski, *Mater. Chem. Phys.*, **22** (1989) 231.
- 139 A. De Battisti, R. Brina, G. Gavelli, A. Benedetti e G. Fagherazzi, *J. Electroanal. Chem.*, **200** (1985) 93.
- 140 Shih Min Lin e Ten-Ehin Wen, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2265.
- 141 K. J. O'Leary e T. J. Navin in Chlorine Bicentennial Symposium, T. C. Jeffrey, P. A. Danna e H. S. Holden (Eds.), The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey (1974) pág. 174.

- 142 Yu. E. Roginskaya, V. I. Bystrov e D. M. Shub, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **22** (1977) 110.
- 143 G. Lodi, C. De Asmundi, S. Ardizzone, E. Sivieri e S. Trasatti, *Surf. Technol.*, **14** (1981) 335.
- 144 B. V. Tilak, C. G. Roder e S. K. Rangarajan, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1879.
- 145 N. C. Halder, *Electrocomp. Sci. Technol.*, **11** (1983) 21.
- 146 K. Müller, G. Scherer e S. Stucki, 32<sup>nd</sup> I.S.E Meeting, Dubrovnik, 1981, Extended Abstracts, pág. 28.
- 147 C. Angelinetta, S. Trasatti, Lj. D. Atanasoska e R. T. Atanasoski, *J. Electroanal. Chem.*, **214** (1986) 535.
- 148 Lj. Atanasoska, G. Lodi, S. Trasatti e R. Atanasoski, 9<sup>th</sup> Yugoslav Symposium of Electrochemistry, Dubrovnik, 1985, Extended Abstracts, p. 359.
- 149 R. Htchings, K. Müller, R. Kötz e S. Stucki, *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 3987.
- 150 R. N. Goldberg e L. G. Hepler, *Chem. Rev.*, **68** (1968) 229.
- 151 S. Trasatti, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, **10** (1976) 213.
- 152 R. Kotz e S. Stucki, *Electrochim. Acta*, **31** (1986) 1311.
- 153 G. Battaglin, G. Della Mea, G. De Marchi, P. Mazzoldi, R. Gerbasi e A. Marigo, *Mater. Chem.* **5** (1980) 81.
- 154 P. Mazzoldi e G. Della Mea, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 181.
- 155 P. Mazzoldi e G. Della Mea, *Verres Refract.*, **35** (1981) 131.
- 156 P. Battaglin, A. Carnera e P. Mazzoldi, *J. Electroanal. Chem.*, **135** (1982) 313.
- 157 Y. Matsumoto, T. Tazawa, N. Muroi e E.-I. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 2257.
- 158 S. Ardizzone, A. Carugatti e S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **126** (1981) 287.
- 159 W. D. Ryden, A. W. Lawson e C. C. Sartain, (1968) *Phys. Lett.*, **26A** (1968) 209.
- 160 H. Schafer, G. Schneidereit e W. Gerhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **319** (1963) 372.
- 161 S. R. Butler e J. L. Gillson, *Mater. Res. Bull.*, **6** (1971) 81.
- 162 S. Trasatti e W. E. O'Grady "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" (edited by H. Gierisdier e C. W. Tobias), Vol 12, Wiley Interscience, New York (1980) 177.
- 163 G. Bordin, G. Lodi e S. Trasatti, unpublished results.
- 164 G. Lodi, A. De Battisti, A. Benedetti, G. Fagherazzi e J. Kristof, *J. Electroanal. Chem.*, **256** (1988) 441.
- 165 L. D. Burke em S. Trasatti (Ed.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, PARTE A, Elsevier, Amsterdam, 1980, Cap. 3.
- 166 M. Morita, C. Iwakura e H. Tamura, *Electrochim. Acta.*, **22** (1977) 325.
- 167 I. D. Belova, B. Sh. Galyamov e Yu. E. Roginskaya, *Elektrokhimiya*, **18** (1982) 777.
- 168 G. Bianchi, *J. Appl. Electrochem.*, **1** (1971) 231.
- 169 F. Pezzetti e S. Trasatti, unpublished results.
- 170 Yu. E. Roginskaya, B. Sh. Galyamov, V. M. Lebedev, I. D. Belova e Yu. N. Venetsev, *Zh. Neorg. Khim.*, **22** (1977) 499.
- 171 S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **36** (1991) 225.
- 172 L. A. da Silva, V. A. Alves, M. A. P. da Silva, S. Trasatti e J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta*, Vol. 42 n° 2 (1997) 271-281.
- 173 G. W. Jang e K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 1830.



- 174 M. Fletcher, W. E. Garner, A. C. Fox e G. Topping, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1038.
- 175 ASTM X-ray Powder Diffraction Files, 21-1171 (RuO<sub>2</sub>), 82-1194 (Ru), 22-1255 (RhCl<sub>3</sub>), 25-707 (Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 1-0188 (IrCl<sub>3</sub>), 15-870 (IrO<sub>2</sub>), 6-0598 (Ir) e 4-0002 (Pt).
- 176 G. Bordin e G. Lodi, resultados não publicados, 1980.
- 177 P. H. Duvigneaud e D. Reinhard-Derie, *Thermochim. Acta*, 51 (1981) 307.
- 178 J. A. Rard, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 1.
- 179 G. Lodi, A. De Battisti, G. Bordin, C. De Asmundis e A. Benedetti, *J. Electroanal. Chem.*, 227 (1990) 139.
- 180 G. Lodi, A. Gaghetti e S. Trasatti, *Mater. Chem. Phys.*, 8 (1983) 1.
- 181 R. Kötzt, H. Neff e S. Stucki, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 72.
- 182 T. K. Sham, M. S. Lazarus, *Chem. Phys. Lett.*, 68 (1979) 588.
- 183 S. Trasatti "Double Layer Structure At Metals And Oxides: A Comparison", Plenary Lecture, VII Simp. Bras. Eletroq. Eletroan., Anais C1-C7 (1990), Rib. Preto, S.P., Brasil.
- 184 J. E. Weston e B. C. H. Steele, *J. Appl. Electrochem.*, 10 (1980) 49.
- 185 G. Lodi, G. Zucchini, A. De Battisti, E. Sivieri e S. Trasatti, *Mater. Chem.*, 3 (1978) 179.
- 186 S. Ardizzone, A. Carugatti, G. Lodi e S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 1689.
- 187 G. W. Jang, E. M. Tsai e K. Rajeshawar, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 2378.
- 188 J. Rishpon e S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 1960.
- 189 G. Battaglin, A. Carnera, G. Della Mea, G. Lodi e S. Trasatti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 81 (1985) 2995.
- 190 R. Boggio, A. Carugatti, G. Lodi e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 335.
- 191 G. Beni, C. E. Rice e J. L. Shay, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1467.
- 192 M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution", Pergamon Press, N. Y., (1966).
- 193 H. H. Walter, H. Kaden e H. Hofmann, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, 259 (1978) 999.
- 194 A. T. Kuhn e C. J. Mortimer, *J. Appl. Electrochem.*, 2 (1972) 283.
- 195 R. U. Bondar, A. A. Borisova e E. A. Kalinovskii, *Elektrokhimiya*, 10 (1974) 44.
- 196 R. G. Erenburg, L. I. Krishtalik e V. I. Bystrov, *Elektrokhimiya*, 8 (1972) 1740.
- 197 S. Trasatti, *Electrochim. Acta.*, 32 (1987) 369.
- 198 V. V. Losev, *Elektrokhimiya*, 17 (1981) 733.
- 199 R. G. Erenburg, L. I. Krishtalik e I. P. Yaroshevskaya, *Elektrokhimiya*, 11 (1975) 1068.
- 200 L. J. J. Jaussen, G. J. Visser e E. Barendrecht, *Electrochim. Acta.*, 28 (1973) 155.
- 201 R. G. Ehrenburg in "D. Vionoi Sloi i Adsorbtsiayana Tverdykh Elehtrodakh", Vol. 6, pág.382, Tartus. Gos. Univ. (1981).
- 202 R. G. Ehrenburg, L. I. Krishtalik e N. P. Rogozhina, *Elektrokhimiya* 20 (1984) 1183.
- 203 V. Consonni, S. Trasatti, F. H. Pollak e W. E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1987) 383.
- 204 R. G. Ehrenburg, *Elektrokhimiya*, 20 (1984) 1602.
- 205 R. Boggio, A. Carugatti, G. Lodi e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 335.
- 206 T. Arikado, C. Iwakura e H. Tamura, *Electrochim. Acta.*, 23 (1978) 9.
- 207 M. Morita, C. Iwakura e H. Tamura, *Electrochim. Acta.*, 24 (1979) 639.
- 208 P. Drossbach e H. Hoff, *Electrochim. Acta*, 11 (1966) 679.

- 209 L. J. J. Janssen, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 257.
- 210 F. Fine, M. Yasuda e M. Iwata, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 749.
- 211 L. J. J. Janssen e J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta*, **15** (1970) 941.
- 212 L. J. J. Janssen e J. G. Hoogland, *Electrochim. Acta*, **15** (1970) 1667.
- 213 V. L. Kubasov e G. I. Volkov, *Elektrokhimiya*, **1** (1965) 1395.
- 214 L. I. Krishtalik e Z. A. Rotenberg, *Zh. Fiz. Khim.*, **39** (1965) 328.
- 215 R. G. Érenburg e L. I. Krishtalik, *Elektrokhimiya*, **4** (1968) 923.
- 216 L. I. Krishtalik e Z. A. Rotenberg, *Zh. Fiz. Khim.*, **39** (1965) 907.
- 217 M. Frane e A. L. Rotinyan, *Elektrokhimiya*, **5** (1965) 925.
- 218 J. Triacia, B. Solomons e J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta.*, **13** (1968) 1949.
- 219 F. Hine e M. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 1289.
- 220 P. Drossbach, *Electrochim. Acta*, **11** (1966) 667.
- 221 T. Arikado, C. Iwakura e H. Tamura, *Electrochim. Acta.*, **22** (1977) 229.
- 222 G. Faita, G. Fiori e A. Nidola, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 1333.
- 223 B. V. Tilak e B. E. Conway, *Electrochim. Acta.*, **21** (1976) 745.
- 224 G. Faita, G. Fiori e J. W. Augustynski, **116** (1969) 928.
- 225 T. Yokoyama e M. Enyo, *Electrochim. Acta.*, **15** (1970) 1921.
- 226 G. Faita, G. Fiori e A. Nidola, *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 1333.
- 227 J. Tafel, *Z. Phys. Chem.*, **50** (1905) 641.
- 228 R. G. Érenburg, L. I. Krishtalik e I. P. Yaroshevskaya, *Elektrokhimiya*, **11** (1975) 1068.
- 229 R. Kotz, S. Stucki, D. Scherson e D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, **172** (1984) 211.
- 230 Shim Min Lin, Ten-Chin Wen, *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 487.
- 231 A. Damjanovic, A. Dey e J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, **11** (1966) 791.
- 232 G. Lodi, E. Sivieri, A. De Battisti e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **8** (1978) 135.
- 233 J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3784.
- 234 A. I. Onuchukwu e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 858.
- 235 L. A. De Faria, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, Abstract of International Conference Progress in Electrocatalysis Theory and Practice Italia (1993) P 76 77.
- 236 V. A. Alves, L. A. Silva, S. Trasatti e J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta.*, **39** (1994) 1575.
- 237 P. Castelli, S. Trasatti, F. Pollak e W. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, **210** (1986) 189.
- 238 S. Trasatti in "Electrochemical Hydrogen Technologies", H. Wendt, Ed., Elsevier, Amsterdam (1990) págs. 104-135.
- 239 L. A. De Faria, Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos/USP, sob o Título: "Propriedades Eletrocatalíticas e Superficiais do Sistema RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> + CeO<sub>2</sub>: Reações de desprendimento de Cl<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>".
- 240 C. Angelinetta, M. Falciola e S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **205** (1986) 347.
- 241 W. E. O'Grady, C. Iwakura, J. Hiang e E. Yeager in M. Breiter (Ed.), "Electrocatalysis", The Electrochemical Society, Princeton, N.J. (1974) pág. 286.
- 242 R. U. Bondar e E. A. Kalinovskii, *Elektrokhimiya*, **14** (1978) 730.
- 243 R. Parsons, *Surf. Sci.*, **2** (1964) 418.
- 244 A. M. Couper, F. C. Walsh e D. Pletcher, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 837.
- 245 M. H. Miles, Y. H. Huang e S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **125** (1978) 1931.

- 246 V. A. Alves, Dissertação de Mestrado apresentada à FFCLRP/USP, sob o Título: “Propriedades Eletrocatalíticas de Eletrodos Revestidos por óxidos de composição  $\text{Ir}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Ce}_x\text{O}_2$  para as reações de desprendimento de  $\text{O}_2$  e  $\text{Cl}_2$ ”.
- 247 M. D. Spasojevic, N. V. Krstajic e M. M. Jaksi, *J.Res.Inst. Catalysis*, Hokkaido Univ., **31** (1983) 77.
- 248 (a) J. A. V. Butler, *Proc.Roy.Soc.Ser.A* **157** (1936) 423 ; (b) T. Erdey-Gruz e M. Volmer, *Z.Phys. Chem.*, **150** (1930) 203.
- 249 R. Parsons, *Pure Appl. Chem.*, **52** (1979) 233.
- 250 S. Trasatti in H. Wendt(Ed.), “*Electrochemical Hydrogen Technologies*”, Elsevier, Amsterdam (1990) pág.104.
- 251 J. Rolewicz, Ch. Comninellis, E. Plattner e J. Hinder, *Electrochim. Acta*, **33** (1988) 75.].
- 252 “*Hand Book of Chemistry and Physics*”, 55<sup>th</sup> Edition (1974-75), CRC Press, INC, Cleveland, Ohio.
- 253 T. Sawyer, J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemical for Chemists*, John Wiley & Sons, N.Y., 1974.
- 254 J. F. C. Boodts e O. L. Bottecchia, *Química Nova* **12**, **1** (1989) 97.
- 255 S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 369.
- 256 R. Garavaglia, C. M. Mari e S. Trasatti, *Surf. Technology*, **23** (1984) 41.
- 257 C. P. De Pauli e S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **396** (1995) 161.
- 258 T. A. F. Lassali, L. M. C. Abeid, L. O. S. Bulhões e J. F. C. Boodts, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, in press.
- 259 L. D. Burke e O. J. Murphy, *J. Electroanal. Chem.*, **19** (1979) 96.
- 260 S. Trasatti e P. Kurzweil, *Platinum Metal Rev.* **38** (1994) 46.
- 261 D. A. Denton, J. Harrinson e R. I. Knowles, *Electrochim. Acta*, **15** (1989) 929.
- 262 Yu. E. Roginskaya e O. V. Morozova, *Electrochem. Acta*, **40** (1995) 817.
- 263 L. A. De Faria, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, Abstract of International Conference Progress in Electrocatalysis Theory and Practic, Itália, (1993) Págs. 76-77.
- 264 J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3784.
- 265 V. A. Alves, L. A. da Silva, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, Vol 39 n° 11/12 (1994) 1585.
- 266 L. A. Silva, V. A. Alves, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
- 267 L. I. Krishtalik, *Electrochim. Acta*, **26** (1981) 329.
- 268 D. V. Kokoulina, L. V. Burrakova e M. Z. Eleva, *Elektrokhimiya*, **21** (1985) 1121.
- 269 M. Vukovic, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 287.
- 270 S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1503.
- 271 D. Baronetto, I. M. Kodintev e S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 189.
- 272 D. M. Shub e M. F. Reznik, *Elektrokhimiya*, **21** (1985) 855.
- 273 D. M. Shub e M. F. Reznik, *Elektrokhimiya*, **21** (1985) 937.
- 274 T. A. F. Lassali, Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, USP, sob o Título: “Propriedades Eletrocatalíticas e Superficiais de Eletrodos revestidos por óxidos de composição  $\text{Ru}_{0,3}\text{Pt}_x\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{O}_2$ : Reações de desprendimento de  $\text{Cl}_2$  e  $\text{O}_2$ ”.
- 275 B. Sh. Galyamov, Yu E. Roginskaya, R. M. Lazorenko-Manevich; V. B. Kozhevnikov, M. I Yanovskaya, Ya. M. Kolotyrkin; *Mater. Chem. Phys.*, **11** (1984) 525].

- 276 V. A. Alves, L. A. da Silva, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, Vol 39 nº 11/12 (1994) 1585.
- 277 L. A. Silva, V. A. Alves, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
- 278 R. Parsons, *Pure Appl. Chem.*, **52** (1979) 233.
- 279 L. M. C. Abeid, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, IX Congresso Iberoamericano de Electroquímica, 16-21 julho de 1990 La Laguna (Tenerife) Espanha, anexo II do livro de resumos, 1-76.
- 280 L. D. Burke e J. F. O'Neil, *J. Electroanal. Chem.*, **101** (1979) 341
- 281 S. Ardizzone, A. Carugatti, G. Lodi e S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1689
- 282 T. Hepel, F. H. Pollak e W. E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, **188** (1985) 281.
- 283 T. A. F. Lassali, J. F. C. Boodts, e S. Trasatti, *Electrochim. Acta.*, **39** (1994).
- 284 I. R. Burrows, J. H. Entwisle e J. A. Harrison, *J. Electroanal. Chem.*, **77** (1977) 21.
- 285 B. V. Tilak, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 1343.
- 286 R. G. Erenberg, L. I. Krishtalik e I. P. Yaroshevskaya, *Elektrokhimiya*, **11** (1975) 1236.
- 287 V. Consonni, S. Trasatti e W. E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.*, **228** (1987) 393.
- 288 J. M. Kleijn e J. Ly. Klena, *J. Colloid Interface Sci.*, **120** (1987) 511
- 289 B. V. Tilak e B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 51.
- 290 S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, **32** (1987) 369.
- 291 V. V. Losev, N. Ya. Buné e L. E. Chuvaeva, *Electrochim. Acta*, **34** (1989) 929.
- 292 A. Daggetti, G. Lodi e S. Trasatti, *Mater. Chem. Phys.*, **8** (1983) 1.
- 293 S. Trasatti, "Frontiers of Electrochemistry", Vol. 2 ,pág. 34 , in press.
- 294 B. E. Conway e M. Solomon, *Electrochim. Acta*. **9** (1964) 1599.
- 295 B. E. Conway e D. M. Novak, *J. C. S. Faraday 1*, **75** (1979) 2454.
- 296 O.A. Petrii, *Electrochim. Acta*, **41** (1996) 2307.
- 297 L. A. de Faria, J. F. C. Boodts e S. Trasatti, Symposium on "Progress in Electrocatalysis-Theory and Practice", 12-15/Sept/1993, Ferrara, Itália, Extended Abstracts.
- 298 R. I. Mostrova, N. F. Nikol'skaya e L. I. Kristalik, *Elektrokhimiya*, **19** (1983) 1608.
- 299 G. Lodi, A. De Battisti, G. Bordin, C. De Asmundis e A. Benedetti, *J. Electroanal. Chem.*, **227** (1990) 139.