

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Eficiência da reação de desprendimento de O ₂ no gás Cl ₂ durante a eletrólise de uma solução de NaCl 5,3 mol dm ⁻³ , em função do pH. Eletrodos: (1) grafite; (2) Ti/RuO ₂ ; (3) Pt; (4) Pt-Ir(30%). (extraída da referência [70]).....	12
FIGURA 2: Voltamograma cíclico representativo para o eletrodo Ti\Ir _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ em meio acidificado (NaCl 3 mol dm ⁻³ + HCl 0,01 mol dm ⁻³) preparado por DPP. T _{cal} = 450 °C, v = 20 mV s ⁻¹ , φ = 2 μm, A = 2 cm ²	19
FIGURA 3: Instrumentação básica usada em CLAE[84].....	20
FIGURA 4: Configuração final do eletrodo.....	26
FIGURA 5: Célula de trabalho utilizada para os experimentos de voltametria cíclica.....	27
FIGURA 6: Célula de trabalho utilizada para os estudos de eletrólise, onde (A) é o frasco coletor de acetaldeído e (B) o frasco coletor de CO ₂	28
FIGURA 7: Esquema da coluna trocadora de íons utilizada.....	29
FIGURA 8: Micrografias dos eletrodos Ti/Ir _x Sn _(1-x) O ₂ em função da metodologia de preparação: Ti/Ir _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ : (A) DPI/ISO e (B) DPP; Ti/Ir _{0,5} Sn _{0,5} O ₂ : (C) DPI/ISO e (D) DPP; Ti/Ir _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ : (E) DPI/ISO e (F) DPP. T _{cal} = 450 °C, φ = 2 μm, A = 2 cm ²	31
FIGURA 9: Micrografias dos eletrodos Ti/Ru _x Sn _(1-x) O ₂ preparados por DPP: (A) Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ ; (B) Ti/Ru _{0,5} Sn _{0,5} O ₂ ; (C) Ti/Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ . T _{cal} = 450 °C, φ = 2 μm, A = 2 cm ²	32
FIGURA 10: Micrografias dos eletrodos preparados por DPP: (A) Ti/Ir _{0,3} Ti _{0,7} O ₂ ; (B) Ti/Ir _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ ; (C) Ti/Ir _{0,7} Ti _{0,3} O ₂ . T _{cal} = 450 °C, φ = 2 μm, A = 2 cm ²	33
FIGURA 11: Razão atômica experimental e nominal entre Sn e Ru (A) e Sn e Ir (B) obtida para os eletrodos investigados. (—) razão teórica, (—) razão experimental para eletrodos preparados por DPP, (—) razão experimental para eletrodos preparados por DPI/ISO. T _{cal} = 450 °C, φ = 2 μm, A = 2 cm ²	35

FIGURA 12: (A) Padrão de raio X na forma de pó da mistura 10% IrO₂ / 90% SnO₂ representativo do sistema IrO₂/SnO₂ preparadas por DPP. IrO₂ [JCPDS – 43-1019] e SnO₂ [JCPDS – 41-1445]. (B) Padrão de raio X obtido para as amostras na forma de pó preparadas por DPI/ISO do sistema IrO₂/SnO₂. T_{calc.} = 450 °C, fluxo de O₂ = 5 dm³ min⁻¹ por 1 hora..... 38

FIGURA 13: Parâmetros de célula unitária para todas as amostras investigadas em função do conteúdo de Sn. Símbolos abertos: c e símbolos fechados: a=b. Amostras preparadas via DPP, (-■- e -□-) SnO₂ saturada com átomos de Ir; (-●- e -○-) IrO₂ saturada com átomos de Sn e amostras preparadas via DPI/ISO (-▲- e -△-) Solução sólida IrO₂/SnO₂..... 41

FIGURA 14: Voltamogramas cíclicos representativos para os eletrodos preparados por DPP. (A) Ti/Ru_xTi_(1-x)O₂ e (B) Ti/Ir_xTi_(1-x)O₂; (—) x = 0,3, (—) x = 0,5, (—) x = 0,7; (1) meio neutro – NaCl 3,0 mol dm⁻³ e (2) meio acidificado – NaCl 3,0 mol dm⁻³ + HCl 0,01 mol dm⁻³. v = 20 mV s⁻¹, φ = 2 μm, T_{cal} = 450 °C, A = 2 cm². T_{cal} = 450 °C, v = 20 mV s⁻¹, φ = 2 μm, A = 2 cm²..... 44

FIGURA 15: Voltamogramas cíclicos representativos para os eletrodos preparados por DPP. (A) Ti/Ru_xSn_(1-x)O₂ e (B) Ti/Ir_xSn_(1-x)O₂; (—) x = 0,3, (—) x = 0,5, (—) x = 0,7; (1) meio neutro – NaCl 3,0 mol dm⁻³ e (2) meio acidificado – NaCl 3,0 mol dm⁻³ + HCl 0,01 mol dm⁻³. v = 20 mV s⁻¹, φ = 2 μm, T_{cal} = 450 °C, A = 2 cm². T_{cal} = 450 °C, v = 20 mV s⁻¹, φ = 2 μm, A = 2 cm²..... 45

FIGURA 16: Curva representativa da corrente capacitiva em função da velocidade de varredura para os eletrodos de composição Ti/Ru_xTi_(1-x)O₂ em meio acidificado (NaCl 3,0 mol dm⁻³ + HCl 0,01 mol dm⁻³), preparados por DPP. T_{cal} = 450 °C, v = 20 mV s⁻¹, φ = 2 μm, A = 2 cm²..... 47

FIGURA 17: Voltamogramas cíclicos representativos de eletrodos preparados por DPP na ausência (—) e presença de etanol (0,6 mol dm⁻³) (—), em função da composição e do eletrólito de suporte. (A) Ti/Ru_{0,7}Ti_{0,3}O₂ e (B) Ti/Ir_{0,7}Ti_{0,3}O₂; (1) meio neutro – NaCl 3,0 mol dm⁻³ e (2) meio acidificado – NaCl 3,0 mol dm⁻³ + HCl 0,01 mol dm⁻³. v = 20 mV s⁻¹, φ = 2 μm, T_{cal} = 450 °C, A = 2 cm²..... 53

FIGURA 18: Voltamogramas cíclicos representativos de eletrodos preparados por DPP na ausência (—) e presença de etanol ($0,6 \text{ mol dm}^{-3}$) (—), em função da composição e do eletrólito de suporte. (A) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ e (B) $\text{Ti/Ir}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$; (1) meio neutro – $\text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ e (2) meio acidificado – $\text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3} + \text{HCl } 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$ 54

FIGURA 19: Voltamogramas cíclicos representativos do eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ em ausência e presença de etanol, (—) $\text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$; (—) 1^o ciclo do etanol ($0,6 \text{ mol dm}^{-3}$); (—) 2^o ciclo do etanol (adsorção); (—) etanol após a limpeza. $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $A = 2 \text{ cm}^2$ 56

FIGURA 20: Voltamogramas cíclicos nas várias concentrações de etanol: (—) sem etanol, (—) $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, (—) $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$, (—) $0,6 \text{ mol dm}^{-3}$, para os eletrodos: (A) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ DPP meio neutro ($\text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$), (B) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ DPP meio acidificado ($\text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3} + \text{HCl } 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), (C) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$ DPP meio neutro ($\text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$) e (D) $\text{Ti/Ir}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ DPP meio neutro ($\text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$); $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$ 57

FIGURA 21: Corrente do pico II ($E = 0,85 \text{ V vs. ECS}$) em função da concentração do etanol para eletrodos preparados por DPP. $\text{ES} = \text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$. (▪) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (•) $\text{Ti/Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (▲) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$ 58

FIGURA 22: logaritmo de i_{EtOH} e logaritmo de (i_{EtOH}/q^*) ($E = 0,85 \text{ V vs. ECS}$) em função do logaritmo da concentração do etanol para os eletrodos investigados. $\text{ES} = \text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$. (▪) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (•) $\text{Ti/Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (▲) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$. (A) e (B) DPP e (C) e (D) DPI/ISO..... 59

FIGURA 23: Curvas de q_{EtOH} e q_{EtOH}/q^* em função da concentração do etanol para os eletrodos investigados. $\text{ES} = \text{NaCl } 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\phi = 2 \mu\text{m}$, $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $A = 2 \text{ cm}^2$. (▪) $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, (•) $\text{Ti/Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (▲) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Ti}_{0,3}\text{O}_2$. (A) e (B) DPP e (C) e (D) DPI/ISO..... 61

FIGURA 24: Curvas de q_{EtOH} e q_{EtOH}/q^* em função da concentração do etanol para os eletrodos investigados. ES = NaCl 3,0 mol dm ⁻³ , $v = 20$ mV s ⁻¹ , $\phi = 2\mu\text{m}$, $T_{\text{cal}} = 450$ °C, $A = 2$ cm ² . (▪) Ti/Ru _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ , (•)Ti/Ru _{0,5} Sn _{0,5} O ₂ , (▲)Ti/Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ . (A) e (B) DPP e (C) e (D) DPI/ISO.....	62
FIGURA 25: Cromatogramas representativos registrados a cada hora de eletrooxidação do etanol, utilizando o eletrodo Ti/Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ . Condições: coluna Aminex [®] , eluente H ₂ SO ₄ 3,33 mmol dm ⁻³ , fluxo de 0,6 cm ³ min ⁻¹ , detector RID-10 ^a (índice de refração).....	65
FIGURA 26: Cromatograma representativo para o acetaldeído, registrado ao final da eletrólise do etanol, utilizando o eletrodo Ti/Ru _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ . Condições: coluna NH2P-50, eluente acetonitrila/água (40/60 v/v), fluxo de 0,8 cm ³ min ⁻¹ , detector UV ($\lambda = 229$ nm). (—) padrão de acetaldeído (0,06 mol dm ⁻³); (—) amostra. Pico I = solvente da amostra (acetato de etila), pico II = acetaldeído, pico III = 2,4 dinitrofenilhidrazina (contaminação).....	66
FIGURA 27: Cromatograma representativo para o CO ₂ registrado após as 5 horas de eletrooxidação do etanol, utilizando o eletrodo Ti/Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ . (—) padrão de CO ₃ ²⁻ ; (—) amostra de CO ₃ ²⁻ , $i = 75$ mA cm ⁻² . Condições: coluna Aminex [®] , eluente H ₂ SO ₄ 3,33 mmol dm ⁻³ , fluxo de 0,6 cm ³ min ⁻¹ , detector RID-10A (índice de refração).....	66
FIGURA 28: Cromatograma representativo para o etanol (A) e ácido acético (B). Condições: coluna Aminex [®] , eluente H ₂ SO ₄ 3,33 mmol dm ⁻³ , fluxo de 0,6 cm ³ min ⁻¹ , detector UV, $\lambda = 210\text{nm}$	67
FIGURA 29: Decaimento da concentração do etanol com o tempo de eletrólise para os quatro eletrodos investigados. (A) $i = 25$ mA cm ⁻² , (B) $i = 75$ mA cm ⁻² . (▪) Ti/Ru _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ , (•) Ti/Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ , () Ti/Ir _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ (o) Ti/Ir _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	71
FIGURA 30: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada de etanol em função do tempo de eletrólise para os diferentes materiais investigados, nas duas densidades de corrente analisadas. (A) $i = 25$ mA cm ⁻² , (B) $i = 75$ mA cm ⁻² . (▪) Ti/Ru _{0,5} Ti _{0,5} O ₂ , (•) Ti/Ru _{0,7} Sn _{0,3} O ₂ , () Ti/Ir _{0,3} Sn _{0,7} O ₂ , (o) Ti/Ir _{0,5} Ti _{0,5} O ₂	73

FIGURA 31: Logaritmo do decaimento da concentração normalizada de etanol por q^* em função do tempo de eletrólise para os diferentes materiais investigados, nas duas densidades de corrente analisadas. (A) $i = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, (B) $i = 75 \text{ mA cm}^{-2}$. (▪) $\text{Ti/Ru}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$, (•) $\text{Ti/Ru}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{O}_2$, () $\text{Ti/Ir}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$, (○) $\text{Ti/Ir}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$	75
FIGURA 32: esquema para o mecanismo geral da oxidação do etanol.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA I: Trabalhos da literatura aplicados em eletroquímica orgânica utilizando ADEs.....	5
TABELA II: Trabalhos da literatura aplicados na oxidação do etanol.....	7
TABELA III: Reações eletródicas de Cl^- e ClO^- , e seus potenciais redox (E^0) em soluções aquosas ácidas e básicas[3].....	11
TABELA IV: Comparação entre as técnicas de microscopia ótica (MO) e o microscopio eletrônica de varredura (MEV).....	16
TABELA V: Principais características da espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	17
TABELA VI: Características e comparação dos detectores por espectrofotometria UV-vis e por índice de refração.....	22
TABELA VII: Concentrações das soluções precursoras.....	24
TABELA VIII: Porcentagem atômica obtida para os componentes metálicos dos eletrodos em função da metodologia de preparação ($T_{\text{cal.}} = 450\text{ }^\circ\text{C}$; $\phi = 2\text{ }\mu\text{m}$; intensidade = 20 keV).....	34
TABELA IX: Tamanho médio de cristalitos para a solução sólida saturada de IrO_2 , amostra preparada por DPP.....	39
TABELA X: Tamanho médio de cristalitos para a solução sólida saturada de SnO_2 , amostra preparada por DPP.....	39
Tabela XI: Tamanho médio de cristalitos para a solução sólida de $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$, preparado por DPI/ISO.....	40
TABELA XII: Valores de carga voltamétrica (q^*), Fator de Rugosidade (FR) e número de sítios ativos ($N_{\text{sítios}}$) para todos os eletrodos investigados.....	48
TABELA XIII: Valores de corrente (i) e corrente normalizada (i/q^*) na região da RDCl (1,05 V vs. ECS) para todos os eletrodos investigados.....	50
TABELA XIV: Ordem de reação de eletrooxidação do etanol para os eletrodos de óxido de rutênio nos dois meios investigados.....	60
TABELA XV: Porcentagem do etanol restante, formação de acetaldeído e CO_2 para os quatro eletrodos investigados, em 25 mA cm^{-2} ($[\text{etano}]_0 = 0,6\text{ mol dm}^{-3}$).....	68

TABELA XVI: Porcentagem do etanol restante, formação de acetaldeído e CO ₂ para os quatro eletrodos investigados, em 75mA cm ⁻² ([etano] ₀ = 0,6 mol dm ⁻³).....	68
TABELA XVII: Constantes cinéticas da eletrooxidação de etanol 0,6 mol dm ⁻³ , em diferentes composições de eletrodos em NaCl 3,0 mol dm ⁻³ + HCl 0,01 mol dm ⁻³	74
TABELA XVIII: Porcentagem do etanol restante, formação de acetaldeído e CO ₂ para eletrólises a 75 mA cm ⁻² , em meio de Na ₂ SO ₄ 3,0 mol dm ⁻³ + H ₂ SO ₄ 0,01 mol dm ⁻³ ([etano] ₀ = 0,6 mol dm ⁻³).....	77
TABELA XIX: Porcentagem do etanol restante, formação de acetaldeído e CO ₂ para a oxidação química do etanol em NaClO 3% + HCl 0,01 mol dm ⁻³ ([etano] ₀ = 0,6 mol dm ⁻³).....	78