

RESUMO

Neste trabalho, avaliou-se as propriedades eletrocatalíticas de eletrodos de óxidos do tipo ânodos dimensionalmente estáveis, ADEs, em meio de NaCl e sua aplicação na oxidação do etanol. Para isso, vários fatores foram investigados, como a mudança de óxido modulador, a mudança do método de preparação dos eletrodos e a mudança do pH do meio reacional.

Os eletrodos de composição $Ti/M_xS_{(1-x)}O_2$ (onde $M = Ru$ e Ir , $S = Ti$ e Sn com $x = 0,3$; $0,5$ e $0,7$) foram preparados pelo método da decomposição térmica variando os precursores: (i) precursores poliméricos, DPP e (ii) precursores inorgânicos (cloretos) dissolvidos em isopropanol, DPI/ISO. Os eletrólitos de suporte foram $NaCl\ 3,0\ mol\ dm^{-3}$ e $NaCl\ 3,0\ mol\ dm^{-3}$ acidificado com $HCl\ 0,01\ mol\ dm^{-3}$.

Existe um problema quando se trabalha com cloreto de estanho na confecção de eletrodos de óxidos. O cloreto de estanho, em meio ácido, oxida de cloreto de estanho(II) para cloreto de estanho(IV), que é volátil à temperatura utilizada no tratamento térmico ($T = 450\ ^\circ C$). Análises de MEV e EDX foram realizadas para avaliar se a mudança do método de preparação dos eletrodos contribuiu para inibir a volatilização do estanho. Os resultados mostraram que todos os eletrodos investigados apresentam boa concordância das porcentagens atômicas nominais e experimentais, provando que ambos os métodos de preparação dos eletrodos são eficientes para a fixação do estanho na matriz eletródica.

Foram realizadas investigações eletroquímicas na ausência e presença do etanol, cujos resultados mostraram que os eletrodos preparados por DPP com SnO_2 apresentam as melhores propriedades catalíticas para a produção de agentes oxidantes e para a oxidação do etanol em meio de NaCl.

Eletrólises a corrente constante foram realizadas para 4 composições de eletrodos $Ti/Ru_{0,5}Ti_{0,5}O_2$, $Ti/Ru_{0,7}Sn_{0,3}O_2$, $Ti/Ir_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ e $Ti/Ir_{0,3}Sn_{0,7}O_2$, todos preparados por DPP. Aplicou-se duas densidades de corrente diferentes: $25\ mA\ cm^{-2}$ e $75\ mA\ cm^{-2}$. Os resultados obtidos mostraram que a alteração da corrente aplicada nas eletrólises muda o mecanismo de oxidação do etanol, tornando-o diferente para baixas densidades de corrente ($25\ mA\ cm^{-2}$) e para altas densidades de corrente ($75\ mA\ cm^{-2}$). Em ambas densidades de corrente, tem-se o ácido acético como produto majoritário, e observa-se também a quebra da

ligação C-C formando CO_2 , resultado que não havia sido observado por outros autores em eletrólises de etanol com ADEs. Porém, à 25 mA cm^{-2} observa-se a formação de acetaldeído, produto que não é observado a 75 mA cm^{-2} . Neste caso, a densidade de corrente mais alta pode favorecer a oxidação dos produtos orgânicos formados durante o tempo de eletrólise.

Testes realizados em ausência de cloreto mostraram que não ocorre a formação de CO_2 . Portanto, a presença de oxidantes (cloro/hipoclorito) favorece a quebra da ligação C-C com formação de CO_2 como produto de oxidação do etanol.