

---

---

# Capítulo 1

## **1. Introdução**

### **1.1. Aspectos gerais**

Há algumas décadas a utilização dos Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs) para a reação de desprendimento de oxigênio, RDO, a qual é a reação anódica de muitos processos eletroquímicos, tem sido extensamente reconhecida [1]. O tempo de operação (tempo de vida) desses ânodos durante o processo de eletrólise é uma das propriedades mais importantes no tocante a qualquer aplicação industrial e, esse depende principalmente das condições de operação. Poucos materiais eletródicos podem suportar uma combinação de condições fortemente oxidantes e de ambientes ácidos. Essencialmente, os mesmos restringem-se a filmes de óxidos preparados termicamente.

A necessidade de novas técnicas e métodos para a preparação de filmes finos com excelentes propriedades mecânicas e catalíticas e, conseqüentemente o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados pode ser considerado o principal impulso para o desenvolvimento da ciência de materiais [1].

Uma tarefa difícil na ciência de materiais e da eletrocatalise é encontrar base teórica para o desenvolvimento de novos materiais eletródicos. As relações podem ser formuladas, somente se os fatores responsáveis pelas propriedades eletrocatalíticas forem realmente identificados. Sabe-se que, geralmente, fatores geométricos e eletrônicos governam a catálise nos óxidos [2].

O estudo e a caracterização das propriedades de superfície (capacitância da dupla camada; atividade eletrocatalítica; comportamento voltamétrico e tempo de

vida) dos eletrodos que são recobertos com filmes de óxido metálico é de fundamental importância para o entendimento do seu comportamento eletroquímico.

Características morfológicas dos filmes de óxido estão associadas com mudanças na área superficial do material eletródico devido a vários fatores tais como: densidade; segregação de um dos componentes, entre outros. Já as propriedades eletrônicas são governadas pela interação atômica dos componentes na mistura de óxidos, por exemplo, formação de solução sólida. Portanto, para uma interpretação correta dos resultados observados experimentalmente é relevante que se entenda a contribuição individual dos efeitos morfológicos e eletrônicos.

Geralmente, na escolha de um material eletródico são consideradas propriedades como: alta resistência mecânica e alta estabilidade físico-química sob condições drásticas de operação (alta densidade de corrente e alto potencial positivo) e diante dessas circunstâncias os ADEs contendo  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  apresentam propriedades atrativas [3]. Nesse ADEs, o primeiro componente ( $\text{RuO}_2$ ) é empregado como material condutor (propriedade catalítica) [3-5] e o segundo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) como estabilizante (propriedade mecânica) [3, 6-8]. Contudo, nos eletrodos preparados pelo método tradicional (decomposição térmica dos sais de cloreto dos metais precursores - MT) [2, 4, 9-11], o tempo de vida do recobrimento é relativamente baixo, principalmente, devido aos processos de erosão/corrosão da camada ativa do eletrodo, que conduz a perda de suas propriedades eletrocatalíticas resultando no aumento na sobrevoltagem durante o experimento [2, 12]. Estudos recentes têm demonstrado que eletrodos do tipo ADEs, preparados pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos (MPP) [13-15], apresentam melhores propriedades mecânicas e eletrocatalíticas.

Filmes cerâmicos constituídos de óxidos de metais de transição semelhantes a  $\text{RuO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , são geralmente encontrados em diversas aplicações no campo tecnológico [7, 16-24].

O  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  tem atraído muita atenção nos últimos anos devido as suas propriedades semicondutoras (band-gap = 4,3 eV) e dielétricas. Tendo muitas aplicações na indústria eletrônica como, por exemplo: sensores do estado sólido, estruturas de capacitores de memórias dinâmicas e transistores do tipo MOS (Metal/Óxido/Semicondutor) [25]. Ademais, devido a sua excelente propriedade de proteção, esse óxido é usado em eletrodos do tipo  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  para a produção de oxigênio [12].

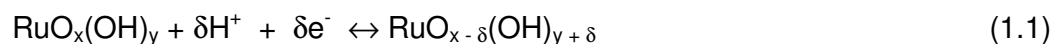
É relatado freqüentemente que eletrodos recobertos por filmes de óxidos baseados em  $\text{RuO}_2$  apresentam altos valores de capacitância da dupla camada devido a sua grande área superficial e, também a ocorrência da transição redox reversível do estado sólido na região de potencial de carregamento da dupla camada [1, 2, 26, 27]. Além disso, filmes baseados em  $\text{RuO}_2$  apresentam excelente atividade eletrocatalítica. Contudo, a utilização desses filmes sob severas condições de operação leva a sua total desativação em um curto período de tempo. Alguns autores propõem que o curto tempo de operação é causado freqüentemente pela formação de um filme isolante de  $\text{TiO}_x$  entre o substrato e a camada de óxido contidora [2, 3, 12, 27, 28]. Embora, outros afirmam que a perda progressiva de Rutênio do filme pelos processos de erosão/corrosão seja a principal causa da desativação [29-33]. É conhecido que ocorre um notável aumento da resistividade de filmes constituídos por misturas de óxidos de Ru/Ti, quando o conteúdo de Ru é menor do que 20 % atômico [34, 35]. É provável que os dois processos ocorram simultaneamente.

---

## 1.2. Óxido de Rutênio (RuO<sub>2</sub>)

Como foi mencionado anteriormente, eletrodos recobertos por RuO<sub>2</sub> apresentam alta estocagem de carga, além disso, eles apresentam capacidade de transporte em ambos os sítios ativos, internos e externos [36]. Desta forma, eles apresentam uma grande corrente capacitiva acoplada com uma corrente faradáica. Essa propriedade possibilita o uso desses eletrodos como ânodos em capacitores eletroquímicos (supercapacitores) [37].

Nos últimos anos, capacitores eletroquímicos têm encontrado aplicação como fonte de energia em veículos elétricos, dispositivos de telecomunicação móvel digital, lasers, fonte de energia para 'flash' em câmeras, fonte de energia como 'backup' para memórias de computadores e instrumentação médica [37-39]. O mecanismo de estocagem de energia em capacitores eletroquímicos é devido a dois processos: (i) separação de carga na interface entre o eletrodo sólido e o eletrólito e (ii) a reação faradáica ocorrendo próximo a superfície do eletrodo sólido, a qual é associada à reação entre os sítios ativos de Ru com os íons H<sup>+</sup> em eletrólito acidificado representado pela equação 1.1 [40]. O primeiro processo é denominado de capacitância da dupla camada elétrica e o segundo é chamado de pseudocapacitância [37].



O RuO<sub>2</sub> cristalino e o óxido de Rutênio hidratado, RuO<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O são considerados os melhores candidatos como materiais de eletrodo para capacitores eletroquímicos com alta densidade de potencia/energia devido a sua excelente

capacitância específica (380-720 F/g) e longo ciclo de vida (por exemplo: 240 ciclos entre -0,2—1,0 V vs. Ag/AgCl;  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$  em  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) [41]. Em adição a esses fatores, o óxido de Rutênio apresenta também alta condutividade e boa reversibilidade eletroquímica em comparação a outros materiais de eletrodo [42, 43].

Apesar do  $\text{RuO}_2$  puro ter um custo elevado, ele ainda é considerado o material mais promissor como componente de eletrodo justamente por causa de sua elevada pseudocapacitância em comparação a outros óxidos metálicos alternativos ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}_x$  e  $\text{MnO}_2$ ) [38].

Não obstante às aplicações anteriores, a alta estabilidade e atividade catalítica [19] dos ADEs baseados em  $\text{RuO}_2$  fazem deles freqüentemente a melhor escolha para aplicações como: síntese orgânica [44]; eletrólise da água [45]; redução de oxigênio [46]; produção de cloro [47]. Somando-se a isso, dados obtidos com eletrodos revestidos por óxidos ( $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  em suporte de Ti) para a reação de formação e desprendimento de cloro (RDCl) e oxigênio (RDO) tem levado a comunidade científica a explorar mais ativamente os ADEs para a eletrooxidação orgânica [48, 49].

Muitos processos eletroquímicos tem sido propostos para a oxidação de compostos orgânicos devido a sua facilidade de operação [50, 51]. Comniellis et al., [52] estudou intensivamente a oxidação do Fenol em ADEs.

A utilização de eletrodos recobertos com óxidos metálicos pode ser uma estratégia para evitar o fenômeno de envenenamento da Pt em células a combustível, pois acredita-se que o óxido de cátions metálicos possuam vários estados de oxidação do metal podendo adsorver grandes quantidades de espécies -OH e -O os quais serão agentes oxidantes efetivos durante a reação [53]. Estudos

recentes utilizando RuO<sub>2</sub> como suporte para nanopartículas de Pt têm mostrado um aumento efetivo para a oxidação de Metanol que pode ser atribuído à formação de óxidos hidratados de RuO<sub>2</sub> na superfície, o quais podem ter um importante papel como espécies doadoras de oxigênio que promovem a oxidação de CO a CO<sub>2</sub> [54].

### 1.3. Óxido de Tântalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

O crescimento acelerado da indústria eletrônica está levando, cada vez mais, a ampla e diversificada aplicação do elemento Tântalo. Brevemente, podemos citar: a fabricação de capacitores, capacitores híbridos, transistor e sensores [17, 55]. Além dessas aplicações, podemos mencionar a fabricação de aços especiais, resistentes à corrosão e também a altas temperaturas devido ao seu alto ponto de fusão (P.F. = 3.017 °C), além de boa ductilidade. Essas propriedades são necessárias na manufatura de turbinas de aeronaves, fuselagem de espaçonaves, mísseis e ferramentas de corte (na forma de carbetos de tântalo - TaC) [56].

Um dado importante é que o Brasil é um dos principais produtores de Ta, explorando principalmente as minas contendo os minerais columbita (rico em Nióbio) e tantalita (rico em Tântalo), em corpos pegmatíticos como os que ocorrem na Província Pegmatítica do Seridó (PPS), localizada nos estados do Rio Grande do Norte e Paraíba - Brasil [56]. Nos últimos anos o preço do elemento Ta variou entre US\$ 220 – 250 por quilo do metal [57]. Sendo que, na Província do Seridó, no início do ano 2000, devido a grande demanda de telefones móveis o preço chegou a ser de US\$ 300 por quilo do mineral bruto (tantalita – contendo ~70,5 % de Ta).

Filmes de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tornaram-se o assunto de intensa pesquisa por causa de suas diferentes aplicações. Esses filmes possuem alta constante dielétrica o que

permite sua aplicação como material dielétrico na geração de dispositivos microeletrônicos semelhantes a capacitores dielétricos em memórias de acesso dinâmico e aleatório (do inglês DRAM – Dynamic random access memories) aumentando assim, a capacidade de estocagem dessas células [58, 59]. Seu alto índice de refração e baixa absorção em um grande intervalo de comprimento de onda no espectro visível permitem aplicações como guia de onda óptica em recobrimentos anti-refratários para células solares [59, 60].

Devido a alta constante dielétrica do  $Ta_2O_5$ , observa-se a formação de um campo elétrico quase-estático, o qual pode estimular processos de regeneração biológica em tecidos vivos [61]. Por esse motivo, espera-se que a aplicação de filmes de Óxido de Tântalo sobre Titânio em implantes aumente a eficácia dos processos de osseossíntese e osseointegração [62, 63].

No tocante à oxidação, por causa de sua alta acidez, o  $Ta_2O_5$  é considerado como um catalisador promissor em importantes processos tais como: a oxidação de hidrocarbonetos [64]. Pequenas adições de Pentóxido de Tântalo em catalisadores conhecidos (Cu, Ni) melhoram a sua atividade, seletividade e tempo de vida [64]. Misturas de óxidos baseados em Tântalo apresentam alta atividade para decomposição de água sob radiação UV [65, 66]. Catalisadores do tipo  $Ta_2O_5$  suportado em  $Al_2O_3$  são usados geralmente para oxidar ácidos insaturados e hidrocarbonetos em fase líquida [67, 68]. Outra aplicação encontrada é o uso do  $Ta_2O_5$  suportado em  $TiO_2$  para sintetizar Metanotiol ( $CH_3-SH$ ) a partir de mistura de  $H_2S$  e CO [69].

Estendendo a última aplicação ao campo da eletrocatalise para a RDO, observa-se a necessidade de substituir os ânodos baseados em Chumbo (para evitar problemas ambientais) por materiais mais estáveis e com menor potencial

---

tóxico. Até o momento, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estabilizando IrO<sub>2</sub> é considerado a melhor alternativa para ânodos em processos de eletrodeposição de metais [70, 71].

Filmes de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, formados espontaneamente sob condições de oxidação, exibem uma estrutura amorfa, fortemente aderida ao metal da base, extremamente fina e limitante de seu próprio crescimento. Esse comportamento assegura a estabilidade da base metálica e dificulta a perda eletrocatalítica do eletrodo durante a eletrocatalise [72]. De fato, a literatura mostra que a estabilidade anódica dos eletrodos está intimamente ligada à base metálica e a estrutura do filme óxido formada sobre ela [7, 12]. A análise da Tabela 1.1 mostra que recobrimentos contendo Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentam os maiores tempos de operação. Talvez, uma das possíveis razões para a sua performance na estabilidade é a habilidade do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em formar estruturas complexas em misturas de óxidos [73, 74].



**Tabela 1.1.** Estudos de estabilidade anódica em eletrodos de óxidos.

<b>Eletrodo</b>	<b>Condições Experimentais</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Ref.</b>
Ti/IrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 25 °C; 2 A cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 450 °C	52 – 7049	[75]
Ta/IrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 80 °C; 750 mA cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 550 °C	1700	[16]
Ti/ IrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 25 °C; 2 A cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 450 °C, substrato tratado	1500	[76]
*M/IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 80 °C; 750 mA cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 550 °C	17 – 240	[7]
Ti/IrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 80 °C; 750 mA cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 550 °C	120	[77]
Ti/RuO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 30 °C; 500 mA cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 500 °C	37,8	[78]
RuO <sub>2</sub> + IrO <sub>2</sub>	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 80 °C; 700 mA cm <sup>-2</sup> / processo sol-gel 400 °C	0,5 – 30	[79]
RuTaO <sub>x</sub>	0,5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 25 °C; 50 mA / decomposição térmica 350 °C	16	[80]
Ti/RuO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	0,5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 25 °C; 400 mA cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 450 °C	12	[81]
Ti/RuO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 80 °C; 750 mA cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 450 °C	0,1 – 8,5	[3]
RuO <sub>2</sub> + IrO <sub>2</sub>	0,5 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 25 °C; 1 mA cm <sup>-2</sup> / depositado por sputtering	8	[82]
Ti/RuO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	1,0 mol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 30 °C; 400 mA cm <sup>-2</sup> / calcinação a laser 15 W e 35mm s <sup>-1</sup>	8	[83]
Ti/RuO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub>	2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; T = 30 °C; 500 mA cm <sup>-2</sup> / decomposição térmica 400 °C	4,2	[78]

\* M = Cu, Ti e Ta

---

---

## 1.4. Método de preparação de filmes

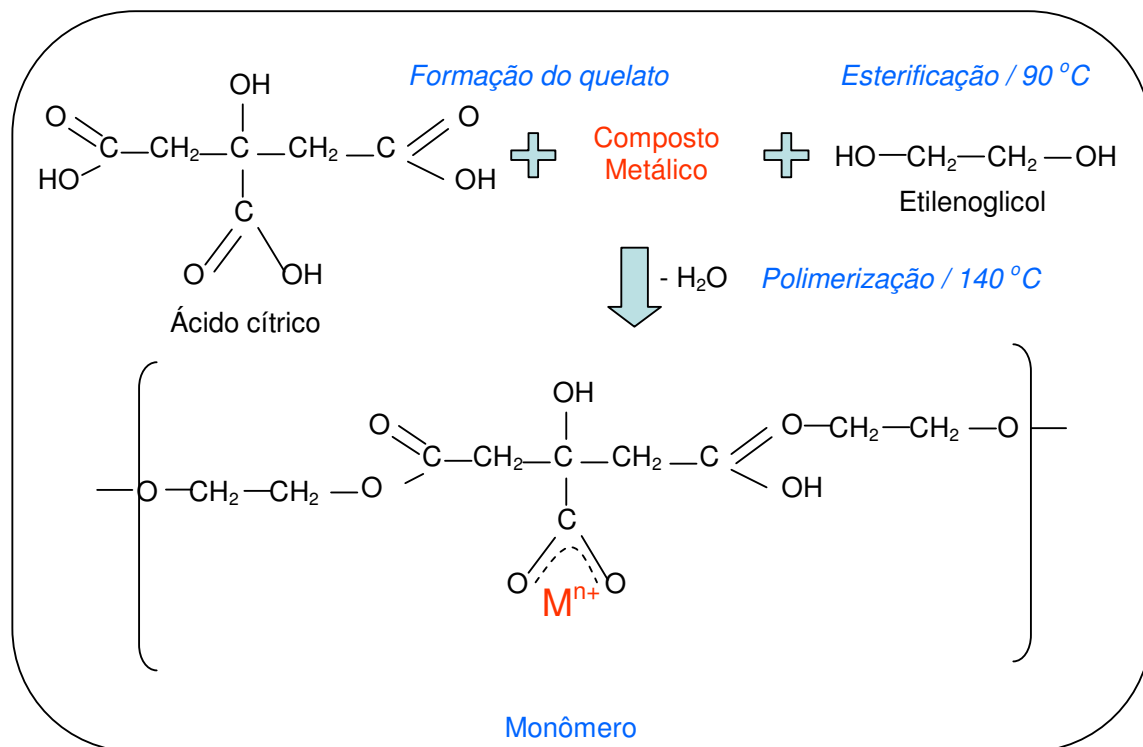
Para obter óxido com características apropriadas deve-se levar em consideração o método de preparação utilizado, pois, muitas vezes pode-se direcionar as propriedades e características dos eletrodos formados. Na literatura encontram-se vários métodos de preparação de eletrodos de óxidos, dentre os quais podem-se citar: decomposição térmica de cloretos (método tradicional – MT) [84-87], método de spray-pirólise [11, 14, 88], método sol-gel [89, 90] e decomposição térmica de precursores poliméricos (processo Pechini-Adams – MPP) [13, 15, 91, 92].

Neste trabalho, foram utilizados dois métodos de preparação dos filmes de óxidos: método tradicional (MT) e método de decomposição térmica de precursores poliméricos (MPP); também conhecida como processo Pechini-Adams, para preparar os eletrodos de trabalho.

O método tradicional é adotado desde a década de 60 e é utilizado para preparar diversos filmes para vários estudos [84-87]. Esse método consiste na deposição de finas camadas da solução do sal precursor (cloretos dos metais desejados), seguido de sucessivas calcinações a temperaturas elevadas, geralmente acima de 300 °C, sendo obtidos os seus respectivos óxidos. Os sais de cloretos tornaram-se “padrões” na obtenção da camada desses eletrodos. Sua vantagem se dá pela facilidade da preparação, disponibilidade e baixo custo dos sais empregados. Entretanto, pode ocorrer envenenamento por cloretos remanescentes na superfície do óxido ou perda de material volátil durante o processo de calcinação [77, 93]. A principal característica desse método é a obtenção de uma morfologia com um aspecto de “barro-rachado” [2].

---

No segundo método um polímero é formado antes do processo de calcinação, e os átomos do metal (por ex., Estanho) ficam “presos” a matriz, o que dificulta a sua evaporação e conseqüente perda. Com isto, consegue-se um controle maior da composição dos filmes. Os filmes são obtidos por imersão ("dip coating") e/ou pincelamento do substrato em uma solução contendo Etilenoglicol, Ácido Cítrico e os composto orgânico dos metais de interesse (geralmente alcoóxidos). Ao retirar-se o substrato da solução, ocorre formação de uma película sobre o mesmo que, sob aquecimento ( $\sim 140$  °C), dá origem a um poliéster (veja Figura 1.1). Esse filme polimérico é, então, submetido a temperaturas acima de 400 °C para a sua calcinação. Durante essa etapa todo o material orgânico é eliminado na forma de  $\text{CO}_2$  e água. Como resultado dessa calcinação obtém-se um filme de óxido. Esse método de preparação permite a obtenção de filmes uniformes, superfícies homogêneas e, por ser um método químico, permite um melhor controle da composição do óxido. Ademais, quando utilizado para a obtenção de pós cerâmicos, a decomposição de precursores poliméricos origina partículas com um tamanho bastante reduzido, ou seja, pós com alta área superficial [14]. Essas características fazem deste método um modo promissor para a obtenção de eletrodos formados por filmes de óxidos, os quais podem ser utilizados em eletrocatalise ou com outras finalidades [15, 94, 95].



**Figura 1.1.** Representação esquemática das reações químicas envolvidas na preparação dos precursores orgânicos.

## 1.5. Eletrocatalise

A eletrocatalise é um assunto que desperta grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. O conceito mais difundido a respeito da eletrocatalise é a dependência da velocidade da reação eletródica em função da natureza do material do eletrodo [4]. Pesquisas fundamentais nesse campo possuem o objetivo de encontrar novos materiais que apresentem maior efeito catalítico. Neste sentido os seguintes conceitos são avaliados:

- Consumo de energia: um material é considerado como tendo maior atividade eletrocatalítica que outro, quando, em um valor de potencial constante, uma dada

reação procede mais rapidamente no primeiro que no segundo, ou quando uma reação de redução ou oxidação ocorre em um valor de potencial menor, ou seja, uma menor quantidade de energia é necessária para converter a mesma massa de substrato;

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

- Rendimento: é a fração do material inicial que é convertida no produto desejado;

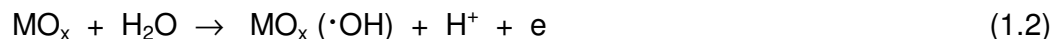
É fundamental aliar a um bom material eletrodico uma boa estabilidade mecânica.

A atividade eletrocatalítica de óxidos está relacionada com os estados de oxidação disponíveis nos metais de transição constituintes desses materiais [4, 96].

Um requerimento para a investigação de um dado processo eletrocatalítico é possuir conhecimento dos passos através dos quais, ocorrem determinados processos eletrodicos (mecanismo cinético). Mecanismos para as reações de formação e desprendimento de cloro (RDCI) e oxigênio (RDO) têm sido propostos enfatizando a sua ocorrência via comportamento redox dos sítios ativos superficiais [97, 98].

A produção de oxigênio ocorre através de várias etapas consecutivas e para cada uma dessas etapas, a velocidade global é afetada pelas propriedades do material eletrodico. Existe um grande número de mecanismos possíveis para a RDO se todos os intermediários da reação forem considerados. A Tabela 1.2 mostra alguns dos mecanismos mais utilizados para representar a RDO nos ADEs [99].

A primeira etapa destes mecanismos consiste da descarga de moléculas de água (ou  $\text{OH}^-$  em soluções alcalinas) e oxidação dos sítios ativos (eq. 1.2):



As etapas subseqüentes serão função das forças de interação entre o sítio ativo e intermediário oxigenado que varia com a natureza do óxido. Essa primeira etapa é comum entre as reações de desprendimento de  $\text{O}_2$  e  $\text{Cl}_2$  sugerindo uma íntima relação entre esses dois processos, podendo até ocorrer paralelamente dependendo do material eletrodico.

**Tabela 1.2.** Mecanismos mais comuns propostos para a RDO nos ADEs [99].

<b>MECANISMOS PARA A RDO - Meio ácido</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Mecanismo eletroquímico</b></li> <li><math>=\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow =\text{S-OH} + \text{H}^+ + e</math></li> <li><math>=\text{S-OH} \rightarrow =\text{S-O} + \text{H}^+ + e</math></li> <li><math>2 =\text{S-O} \rightarrow 2 =\text{S} + \text{O}_2</math></li> <li>• <b>Mecanismo Krasil'Shchikov</b></li> <li><math>=\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow =\text{S-OH} + \text{H}^+ + e</math></li> <li><math>=\text{S-OH} \rightarrow =\text{S-O}^- + \text{H}^+</math></li> <li><math>=\text{S-O}^- \rightarrow =\text{S-O} + e</math></li> <li><math>2 =\text{S-O} \rightarrow 2 =\text{S} + \text{O}_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Mecanismo químico</b></li> <li><math>=\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow =\text{S-OH} + \text{H}^+ + e</math></li> <li><math>2 =\text{S-OH} \rightarrow =\text{S-O} + =\text{S} + \text{H}_2\text{O}</math></li> <li><math>2 =\text{S-O} \rightarrow 2 =\text{S} + \text{O}_2</math></li> <li>• <b>Mecanismo peróxido de hidrogênio</b></li> <li><math>4 =\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 =\text{S-OH} + 4\text{H}^+ + 4e</math></li> <li><math>2 =\text{S-OH} \rightarrow =\text{S-H}_2\text{O}_2 + =\text{S}</math></li> <li><math>=\text{S-H}_2\text{O}_2 + =\text{S-OH} \rightarrow =\text{S-OH}_2 + =\text{S-O}_2\text{H}</math></li> <li><math>=\text{S-O}_2\text{H} + =\text{S-OH} \rightarrow =\text{S-H}_2\text{O} + \text{S} + \text{O}_2</math></li> </ul>

Onde =S é um sítio superficial ativo.

Inclinações de Tafel de 120 mV observadas para eletrodos de Ti/PtO<sub>x</sub> em meio ácido, podem sugerir a primeira etapa de oxidação dos sítios ativos como determinante de velocidade. Lodi e Trasatti [99] propuseram o mecanismo

eletroquímico como caminho reacional para a RDO sobre eletrodos de  $\text{RuO}_2$  compactos ( $b = 40 \text{ mV}$ ), e o mecanismo químico para amostras com elevados valores de carga voltamétrica ( $b = 30 \text{ mV}$ ). O aumento da inclinação no diagrama de Tafel com a diminuição da carga foi associada à diminuição da energia de ligação  $=\text{S-OH}$  o que, conforme os autores, conduziria a uma transição de mecanismo.

O mecanismo eletroquímico também tem sido proposto para explicar valores de inclinação de Tafel próximos a 35-50 mV encontrados para eletrodos de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ , independente do pH da solução [99].

Mudanças de inclinações de Tafel, em regiões de altos sobrepotenciais, normalmente observadas para eletrodos contendo  $\text{RuO}_2$ , tem sido relacionadas a fatores como: mudança da etapa determinante de velocidade (e.d.v) dentro do mesmo mecanismo, mudança de mecanismo eletródico, e formação de  $\text{TiO}_2$  isolante entre o suporte metálico e a camada de óxido. Entretanto alguns autores também relacionam a mudança no coeficiente de Tafel em altos sobrepotenciais com um processo paralelo de dissolução do eletrodo em condições anódicas severas [100].

## 1.6. Oxidação de moléculas orgânicas

Dentre, as inúmeras dificuldades enfrentadas pela sociedade moderna, podem ser citados dois problemas de crucial importância para o seu futuro: o esgotamento dos combustíveis fósseis e a contaminação do meio ambiente [101]. O primeiro diz respeito, principalmente, a fonte de energia que praticamente move o mundo. O segundo está relacionado com o primeiro, pois um dos principais fatores que leva a contaminação do meio ambiente é o uso indiscriminado desse mineral

---

para a produção de energia. Entretanto, a contaminação do meio ambiente não é limitada por ele, sendo além da simples geração de energia. O grande desenvolvimento industrial dos últimos anos tem contribuído em grande parte para a contaminação dos dias atuais. Desta forma, a busca de fontes de energia alternativas limpas (célula a combustível, energia eólica, energia solar) combinada com uma legislação ambiental adequada e eficaz, permitiram, juntamente com interesses humanos, auxiliar no combate à deterioração do meio ambiente. Relacionados ao mencionado anteriormente estão os processos de tratamento de efluentes industrial e residencial alternativos aos processos biológicos, por exemplo, a oxidação eletroquímica [102-106].

Em relação geração de energia, uma alternativa seria a eletrooxidação de pequenas moléculas orgânicas. Um dos compostos mais estudado é o Metanol, o qual tem sido nos últimos anos o grande enfoque pelo desenvolvimento das células a combustível [54, 107-109]. Mas o Metanol é mais perigoso do que, por exemplo, o  $H_2$  para aplicações em transportes (alta toxicidade). Por outro lado, o Etanol apresenta-se como um candidato atrativo na substituição do Metanol, por ser um produto relativamente não-tóxico como combustível e economicamente viável. Sendo que o Brasil produz quantidades significativas de Etanol [49, 110-115]. Existe um interesse muito grande na oxidação de Etanol em célula a combustível, porém, um dos grandes problemas na oxidação dessa molécula é a presença da ligação C-C que diminui a eficiência da formação de  $CO_2$  [112].

Na Tabela 1.3 encontram-se alguns estudos sobre a aplicação de eletrooxidação de moléculas orgânicas pequenas, possíveis candidatas a operar em célula a combustível. Verifica-se que a oxidação eletroquímica pode ser um fornecedor potencial de energia alternativa via a oxidação de materiais orgânicos e



---

também uma alternativa bastante promissora na oxidação de poluentes orgânicos comparado aos processos biológicos (por exemplo: toxicidade dos compostos formados).

Nessa área, o objetivo é encontrar condições de oxidações eletroquímicas diretas ou indiretas em que a oxidação parcial e/ou completa ( $\text{CO}_2$ ) do composto alvo seja atingida. Na oxidação direta, o grupo OH, gerado na superfície de eletrodos de óxidos, oxida o material orgânico, principalmente via abstração do hidrogênio ou hidroxilação. Na oxidação indireta, oxidantes fortes são gerados catodicamente ou anodicamente, tais como o radical  $\bullet\text{OH}$ , peróxidos de hidrogênio, hipocloritos, ozônio que difundem para o eletrólito e reagem homoganeamente com o material orgânico [116].

Encontrar condições, cujo produto da combustão completa seja o produto majoritário pode viabilizar seu uso em célula a combustível além de fornecer informações relevantes sobre o mecanismo geral de oxidação desses compostos.

**Tabela 1.3.** Estudos contendo eletrodos de óxidos e pequenas moléculas orgânicas.

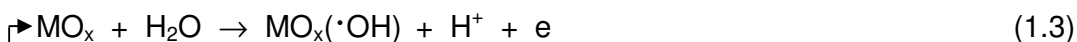
Ano	Eletrodo	Substrato analisado
2005	PtM <sub>y</sub> O <sub>x</sub> (M = Sn, Mo, Os ou W)	Metanol [95]
2005	Pt – SnO <sub>2</sub>	Metanol [94]
2004	Pt – RuO <sub>2</sub>	Metanol [54]
2004	Pt – SnO <sub>2</sub>	Formaldeído [117]
2004	PtRuWO <sub>x</sub>	Metanol [118]
2003	Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>(0,7-x)</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	Etanol [114]
2002	α-PtO <sub>2</sub> nanoparticulado	Etanol [119]
2001	IrO <sub>2</sub>	Etanol [49, 113]
1999	RuO <sub>2</sub>	Etanol [111]
1999	PtRu	Etanol [112]
1998	RuO <sub>2</sub> + TiO <sub>2</sub>	Etanol [49, 113]
1997	Ti/IrO <sub>2</sub>	i-Propanol [120]
1994	SnO <sub>2</sub> + MoO <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Etanol [121]
1989	Ti/RuO <sub>2</sub> e Ti/RhO <sub>2</sub> e Ti/IrO <sub>2</sub>	Metanol [122]
1980	Pt – SnO <sub>2</sub>	Metanol [123]
1979	Pt – RuO <sub>2</sub>	Metanol [124]

### 1.7. Mecanismo de oxidação de moléculas orgânicas

Dois diferentes mecanismos podem ser distinguidos para a oxidação de moléculas orgânicas: (i) oxidação direta pode ocorrer sobre eletrodos electrocatalíticos semelhantes a platina ou (ii) electrooxidação indireta o qual ocorre via mediadores gerados continuamente no eletrodo de trabalho ( $\bullet\text{OH}$ , O<sub>3</sub>) [125]. Eletrodos constituídos por óxidos metálicos são comumente usados para a oxidação

indireta. Geralmente a oxidação de compostos orgânicos ocorre simultaneamente à reação de formação e desprendimento de oxigênio (RDO) sobre óxidos [126]. Um mecanismo generalizado tem sido proposto na qual a completa oxidação do composto orgânico a  $\text{CO}_2$  é alcançada em eletrodos não ativos (não catalíticos –  $\text{SnO}_2$  e  $\text{PbO}_2$ ) e, por outro lado, ocorre oxidação seletiva sobre eletrodos ativos (catalíticos –  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ ) devido a formação de altos estados de oxidação dos óxidos [116].

Nesse mecanismo a oxidação anódica de compostos orgânicos sobre eletrodos de óxidos ( $\text{MO}_x$ ) na presença da RDO assume os seguintes parâmetros: (i) as mesmas espécies ( $\text{MO}_{x+1}$ ) estão envolvidas na oxidação do composto orgânico e RDO; (ii) não há interação química (quimissorção) do composto orgânico no eletrodo; (iii) tanto a reação de oxidação da molécula orgânica quanto da RDO são de primeira ordem e os sítios ativos são representados por  $\text{MO}_{x+1}$ . Esse modelo envolve quatro etapas: [4, 116]

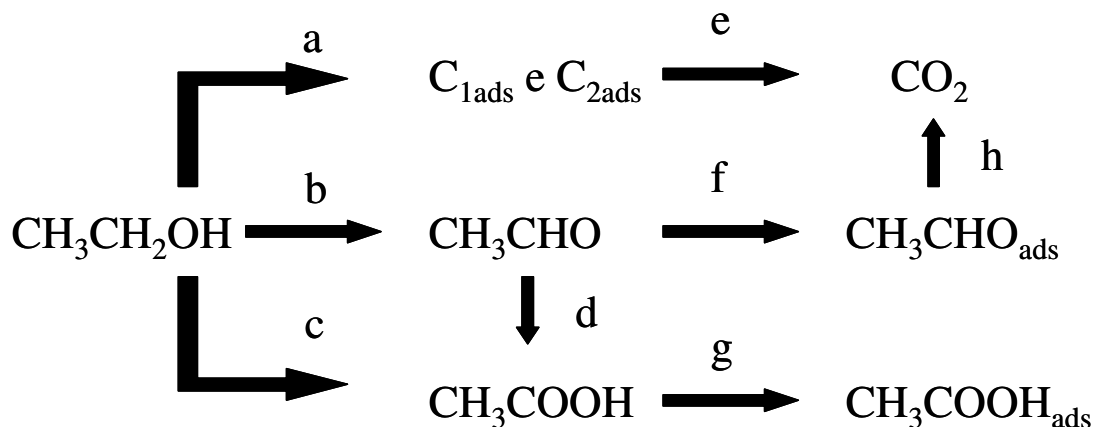


A primeira reação representa a oxidação da molécula de água, a qual conduz a formação dos sítios ativos ( $\text{MO}_{x+1}$ ) seguida pela oxidação da molécula orgânica (R), esta finalmente compete com a formação do oxigênio molecular. Sendo que as duas reações levam a regeneração da espécie inicial ( $\text{MO}_x$ ).

Em se tratando da molécula de Etanol, o mecanismo global de oxidação proposto na literatura é apresentado na Fig. 1.2 [127].

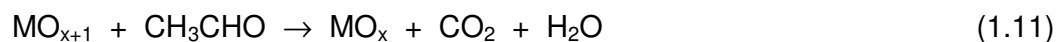
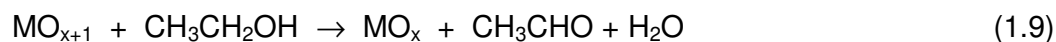
A formação de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tem sido confirmada por medidas de cromatografia e espectroeletróquímica [114, 128, 129]. A formação do  $\text{CO}_2$  pode ocorrer via dois intermediários adsorvidos, representado por  $\text{C}_{1\text{ads}}$  e  $\text{C}_{2\text{ads}}$  (passos a- e na Fig. 1.2), os quais são os fragmentos dos carbonos 1 e 2 da molécula de Etanol, respectivamente. A presença de  $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$  sobre Pt [130] foi confirmada por estudos *'in situ'* de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR – inglês, Fourier transform infrared), os quais também mostraram a formação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COOH}$  durante a eletrooxidação de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  em meio ácido [129]. A formação de  $\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ads}}$  foi proposta por Shin et al.[131], também com base em estudo de FTIR.

É assumindo que a formação de  $\text{CO}_2$  ocorre via a adsorção de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  e posterior oxidação de  $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$  a  $\text{CO}_2$  (passos b-f-h na Fig. 1.2) o qual é favorecida em concentrações baixa de Etanol. Entretanto, para altas concentrações de Etanol, a formação de intermediários adsorvidos é favorecida [127]. Apesar de muitos avanços no entendimento do mecanismo de oxidação do Etanol, existem muitos aspectos ainda a serem esclarecidos, por exemplo, há algumas contradições sobre a formação de Ácido Acético, sendo que ela pode ocorrer via  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ou diretamente do Etanol. Também não existe concordância sobre a natureza das espécies adsorvidas. De acordo com alguns trabalhos, a ligação C-C é preservada, sendo que uma grande quantidade de intermediários do tipo  $\text{C}_2$  são formados [129, 130]. Enquanto que outros trabalhos em condições experimentais semelhantes propõem que os principais produtos intermediários contêm um átomo de carbono do tipo  $\text{C}_1$  [132, 133].



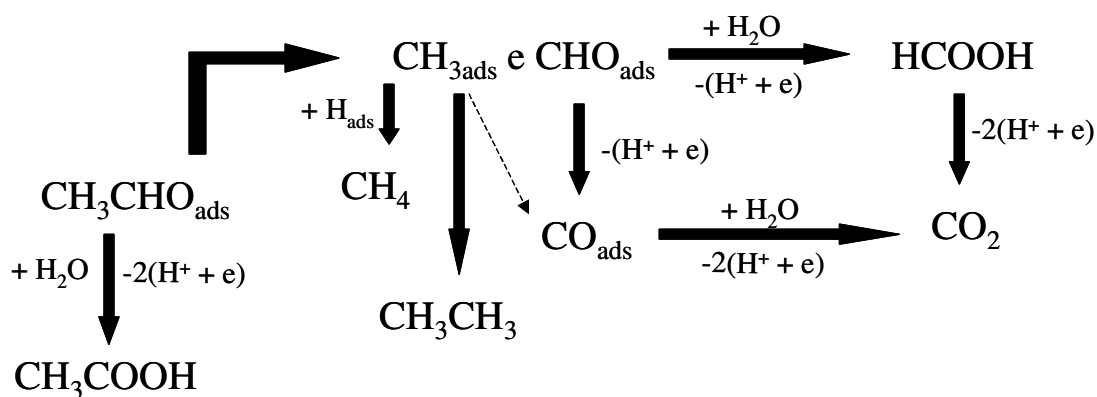
**Figura 1.2.** Esquema representativo da eletrooxidação da molécula de Etanol [127].

Assumindo o mecanismo proposto na Fig. 1.2 e o modelo de oxidação geral para compostos orgânicos em eletrodos de óxidos a oxidação de Etanol em sítios de  $\text{RuO}_2$  pode ocorrer em meio ácido via [49, 113, 114]:



Além da competição entre o Etanol e a RDO existe agora também a competição com a molécula de Acetaldeído formada durante a oxidação do Etanol (etapas 1.10 e 1.11). Sendo que o Acetaldeído pode ser oxidado a Ácido Acético pela interação do grupo carbonil com a superfície do eletrodo (etapa 1.10).

A segunda hipótese observada em eletrodos de Platina é que a adsorção dissociativa do aldeído produz duas espécies:  $\text{CH}_3\text{ads}$  ou  $\text{CHO}_{\text{ads}}$  que em meio ácido mais  $\text{H}_2\text{O}$  podem formar Ácido Fórmico e posteriormente  $\text{CO}_2$  (etapa 1.11). Um terceiro caminho assume que as espécies formadas ( $\text{CH}_3$ ) recombinaem entre si formando Etano ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) e em eletrodos de Platina pode ocorrer também a formação de  $\text{CH}_4$  devido a presença de hidrogênio adsorvido [134, 135] (ver Fig. 1.3).



**Figura 1.3.** Esquema representativo da oxidação de Acetaldeído em eletrodos baseados em Platina retirado da referência [134]. Seta pontilhada indica caminho possível, mas sem provas experimentais.

---

## 1.8. Caracterização Físico-Química

### 1.8.1. Estrutura

#### 1.8.1.a. Difração de raios X (DRX)

Quando elétrons de alta energia colidem com um alvo sólido produzem-se raios X, os quais são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda de aproximadamente 100 pm. Esses raios são denominados raios X primários e são emitidos em virtude de o feixe de elétrons deslocar um elétron de uma camada eletrônica interna de um átomo do alvo e de o elétron perdido ser substituído por um outro proveniente de uma camada externa; nesse processo, há emissão de energia na forma de raios X [136].

Setenta anos depois da descoberta dos raios X por Wilhelm Röntgen em 1895, Max Von Laue sugeriu que os raios X poderiam ser difratados quando passassem por um cristal. A difração ocorre quando um feixe de raios X interage com os elétrons de átomos ou íons de uma estrutura cristalina, com distância interatômica da ordem do comprimento de onda dos raios X incidentes. A condição de difração construtiva acontece quando a diferença entre as distâncias interatômicas de um plano para o outro da amostra ( $d$ ), permite a passagem de um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ). O resultado dessas difrações construtivas pela estrutura cristalina gera um padrão de difração com picos de intensidade, em ângulos de incidência específicos, correspondentes as diferentes estruturas cristalinas presentes na amostra com seus correspondentes índices de Miller, ( $hkl$ ). Com estas informações, torna-se possível determinar a estrutura cristalina do óxido obtido, através de comparações com tabela de padrões

---

que relacionam distância interatômica e intensidade dos picos de difração de cada tipo de estrutura cristalina do óxido desejado [136, 137].

### **1.8.1.b. Formação de solução sólida**

Uma solução sólida se forma quando, à medida que os átomos do soluto são adicionados ao material hospedeiro, a estrutura cristalina é mantida, e nenhuma nova estrutura é formada. Talvez seja útil desenvolver uma analogia com uma solução líquida. Se dois líquidos solúveis um no outro (como a água e o álcool) são combinados, forma-se uma solução líquida à medida que as moléculas se misturam, e a sua composição se mantém homogênea ao longo de toda a sua extensão. Uma solução sólida também é homogênea em termos de composição; os átomos de impurezas estão distribuídos aleatoriamente e uniformemente no interior do sólido [138].

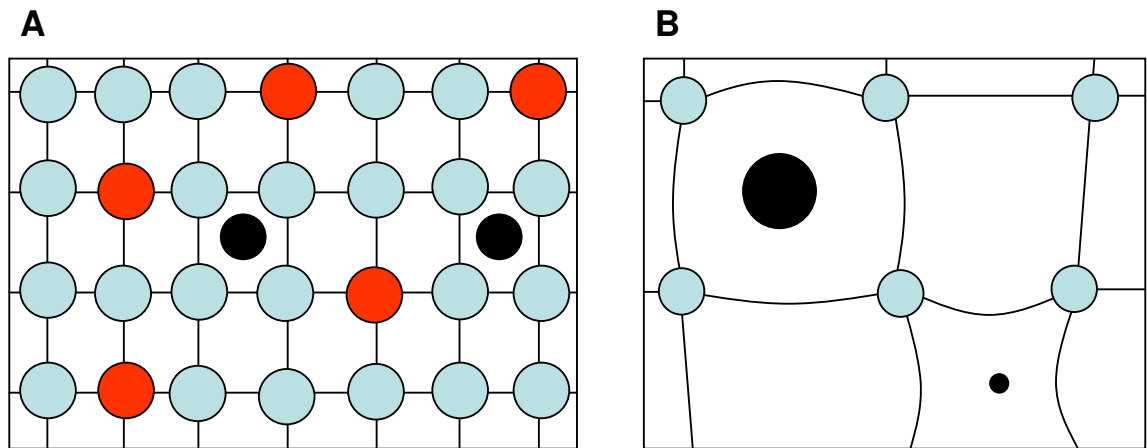
Defeitos pontuais devidos à presença de impurezas são encontrados em soluções sólidas, e eles podem ser de dois tipos: substitucional e intersticial. No caso dos defeitos substitucionais, os átomos do soluto ou átomos de impurezas tomam o lugar dos átomos hospedeiros ou os substituem (ver Figura 1.4A). Existem várias características dos átomos do soluto e do solvente que determinam o grau segundo o qual o primeiro se dissolve no segundo; são eles:

- 1) Tamanho atômico. Quantidades apreciáveis de um soluto podem ser acomodadas neste tipo de solução sólida somente quando os raios atômicos dos dois tipos de átomos não diferir mais do que 10 % – 15 % [139]. De outra forma, os átomos, os átomos do soluto irão criar distorções substanciais na rede cristalina e uma nova fase irá se formar.



- 2) Estrutura cristalina. Para que a solubilidade dos sólidos seja apreciável, as estruturas cristalinas dos materiais de ambos os tipos de átomos devem ser as mesmas.
- 3) Eletronegatividade. Quanto mais eletropositivo for um elemento e mais eletronegativo for o outro, maior é a tendência de que eles venham a formar um composto intermetálico em lugar de uma solução sólida substitucional.
- 4) Valências. Sendo iguais todos os demais fatores, um metal terá uma maior tendência de dissolver um outro metal de maior valência do que um de menor valência.

Para soluções sólidas intersticiais, os átomos de impureza preenchem os espaços vazios ou interstícios que existem entre os átomos hospedeiros (ver Figura 1.4A). Conseqüentemente, o diâmetro de uma impureza intersticial deve ser substancialmente menor do que o diâmetro dos átomos hospedeiros. Normalmente, a concentração máxima permissível para os átomos de impureza intersticial é baixa (inferior a 10 %). Mesmo os átomos de impurezas muito pequenos são geralmente maiores do que os sítios intersticiais, e como conseqüência eles introduzem alguma deformação na rede cristalina sobre os átomos hospedeiros adjacentes [138, 139] (ver Figura 1.4B).



**Figura 1.4.** (A) Representações esquemáticas bidimensionais de átomos de impurezas substitucionais e intersticiais. (B) Deformação local do retículo em torno de impurezas menores ou maiores que o raio do átomo da rede. Símbolos: • átomo da rede; • átomo de impureza substitucional e • átomo de impureza intersticial.

---

## 1.8.2 Morfologia e composição química

### 1.8.2.a Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes ao feixe de elétrons. A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução e à grande profundidade de foco, resultando em imagens com aparência tridimensional. O MEV consiste basicamente de uma coluna ótica-eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo e controle eletrônico e sistema de imagem. As imagens são construídas ponto a ponto, de modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia (20 kV) é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Esse sinal é utilizado para modular a intensidade do feixe de elétrons no tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre a superfície da amostra enquanto que um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar [140, 141].

A interpretação da imagem na MEV é direta, pois geralmente é possível associar a imagem observada às características superficiais da amostra (resolução 3 nm e intervalo de ampliação é de  $20 - 5 \times 10^5$  vezes) [141]. As características morfológicas dos eletrodos preparados por decomposição térmica apresentam-se, na sua maioria, com um grande número de trincas e poros comumente descritos na literatura como “barro-rachado” [2]. Com a variação das condições de preparação da amostra (temperatura de calcinação, tempo de calcinação, materiais precursores,

solventes, etc) podem ser encontradas superfícies lisas, compactas ou com formação globular [13, 14].

### **1.8.2.b Energia dispersiva de raios X (EDX)**

Esta técnica é geralmente usada acoplada a MEV. O EDX consiste em incidir um feixe de elétrons sobre a amostra removendo elétrons da camada interna do átomo, fazendo com que o elétron da camada externa salte para ocupar a posição do elétron removido, resultando em uma emissão de energia característica do elemento analisado. Essa técnica separa os raios X característicos produzidos de acordo com sua energia, mediante o uso de um detector cristalino Si(Li), a adição de Li ajuda a reduzir o efeito das pequenas quantidades de impurezas presentes no Si (Boro), porém sua alta mobilidade na rede do Si obriga o uso do detector em baixas temperaturas (nitrogênio líquido) [141].

Quando o detector de Si(Li) recebe raios X proveniente da amostra, os elétrons dos átomos do Si se excitam. Cada elétron excitado absorve 3,8 eV de energia, como vários elétrons são excitados com um pulso de raios X, cria-se um número de pares elétron-buraco proporcional a energia dos raios X absorvidos. Depois de cada pulso, produz-se uma corrente proporcional à energia dos raios X, essa corrente é amplificada e armazenada de acordo com sua amplitude, por um analisador multicanal (resolução 135 -165 eV). Desta forma, os raios X são analisados e o número obtido é graficado em função da energia dos raios X. As posições dos picos dão informações sobre os átomos presentes, quando o fator de sensibilidade é corrigido (correção ZAF – número atômico (Z), absorbância e fluorescência) obtêm-se informações quantitativas sobre os átomos presentes na

---

amostra (sensibilidade 1000 ppm) [141, 142]. O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios X de modo simultâneo, o que permite análise qualitativa ( $6 \leq Z \leq 104$ ) rápida dos constituintes principais.

## *Capítulo 2*

### **2. Objetivos**

Portanto, o objetivo do trabalho foi investigar as propriedades do sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  preparado por dois métodos: método dos precursores poliméricos, MPP e método tradicional, MT. Uma vez encontradas as melhores condições experimentais, esse sistema foi aplicado na eletrooxidação de Etanol, Acetaldeído e Ácido Acético, avaliando-se a eficiência catalítica, reatividade e seletividade.

## Capítulo 3

### 3. Experimental

#### 3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados na preparação dos sais precursores, das soluções eletrolíticas e os gases utilizados nos experimentos estão representados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1.** Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Massa Molar (g/mol)	Pureza (%)	Procedência
Ácido oxálico	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$	126,07	99,5 - 102,5	Synth
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	98,08	95 – 98	Merck
Ácido clorídrico	HCl	36,46	mín. 37	Merck
Etóxido de Tântalo	$Ta(OC_2H_5)_5$	406,25	99.99	ACROS
Ac. Hexacloroplatínico	$H_2Cl_6Pt \cdot xH_2O$	409,82	p.a	Merck
Acetato de Chumbo	$C_8H_{12}O_8Pb$	443,37	p.a	Merck
Isopropanol	$CH_3CH(OH)CH_3$	60,10	99,98	Aldrich
Etileno glicol	$C_2H_6O_2$	62,06	p.a	Merck
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	192,12	p.a	Merck
Cloreto de Rutênio	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	207,43	p.a	Aldrich
Cloreto de Tântalo	$TaCl_5$	358,21	99,9	Aldrich
Água purificada	$H_2O$	18	18,2 MΩcm	Milli-Q
Ácido Acético	$CH_3COOH$	60,1	99,9	Merck
Acetaldeído	$CH_3CHO$	44,1	99,9	Merck
Etanol	$C_2H_5OH$	46,1	99,8	Merck
2,4-dinitrofenilidrazina	$C_6H_6N_4O_4$	198,1	99,0	VETEC
Hidróxido de sódio	NaOH	40,0	50 % p/p p.a	ACROS
Carbonato de sódio anidro	$Na_2CO_3$	99,5	p.a	Merck
Gás Hélio	He	4,0	p.a	White Martins
Gás Nitrogênio	$N_2$	28	Industrial	White Martins
Gás Oxigênio	$O_2$	16	Industrial	White Martins

---

### 3.2. Equipamentos utilizados

**1) Mufla e termopar:** Mufla EDG equipamentos modelo EDG Com 3P acoplado a um termopar do tipo “K” Níquel-Cromo / Níquel-Alumínio com junção de referência à 0 °C.

**2) Difração de raios X (DRX):** aparelho SIEMENS D5005 com ânodo de cobre (radiação Cu K $\alpha$  = 1,54056 nm) e monocromador de grafite e base de dados JCPDS de 1997.

**3) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Energia dispersiva de raios X (EDX):** aparelho Leica-Zeiss LEO modelo 440 SEM acoplado a um analisador Oxford modelo 7060, também com correção das interferências da matriz (Instituto de Química de São Carlos / USP).

**4) Caracterização eletroquímica (VC, TAV, Tafel e eletrólise):** Potenciostato/Galvanostato da Solartron modelo 1480 Multistat;

**5) Cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE:** Cromatografo da Shimadzu composto por: Sistema controlador – SCL-10A VP / LC-10AT VP; Controlador de fluxo – FCV-10A VP; Forno da coluna – CTO-10AS VP; Detector UV-Vis – SPD-10A VP e Detector de índice de refração – RID-10A VP.



---

---

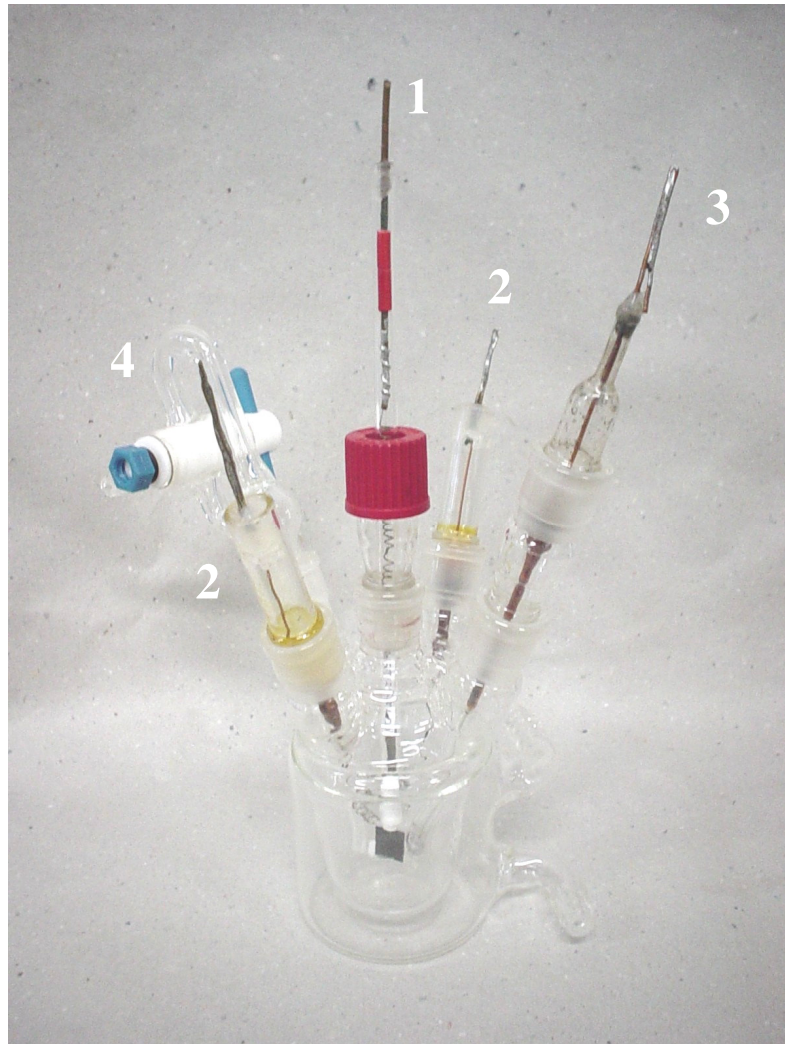
### 3.3. Célula eletroquímica e eletrodos

A Figura 3.1 mostra uma foto da célula eletrolítica utilizada nos estudos eletroquímicos de caracterização por voltametria cíclica (VC), TAV, Tafel e eletrólise. Essa célula, confeccionada em vidro (borossilicato), é constituída por: (i) um compartimento principal, com capacidade de aproximadamente 60 mL; (ii) cinco entradas para colocação dos eletrodos de trabalho, auxiliares, eletrodo de referência e entrada e saída de gás ( $N_2$ ) e (iii) camisa de termostatizada.

Eletrodos utilizados:

- a) Eletrodo de referência: Eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) munido de capilar de Luggin-Harber, para minimização da queda ôhmica;
- b) Eletrodos auxiliares, localizado no corpo central:
  - i. Eletrodos de platina platinizado;
  - ii. Eletrodo  $Ti/RuO_2-Ta_2O_5$  (Ru:Ta = 20;80 % atômico).

O teste acelerado de vida (TAV) foi efetuado a temperatura constante de 80 °C, para isso foi necessário um circulador de água termostatizada (Haake, modelo F 423).



**Figura 3.1.** Célula de vidro (borossilicato) utilizada nos estudos de caracterização eletroquímica. (1) eletrodo de trabalho; (2) eletrodo de platina platinizado; (3) eletrodo de referência e (4) desaerador.

## 3.4. Procedimento experimental

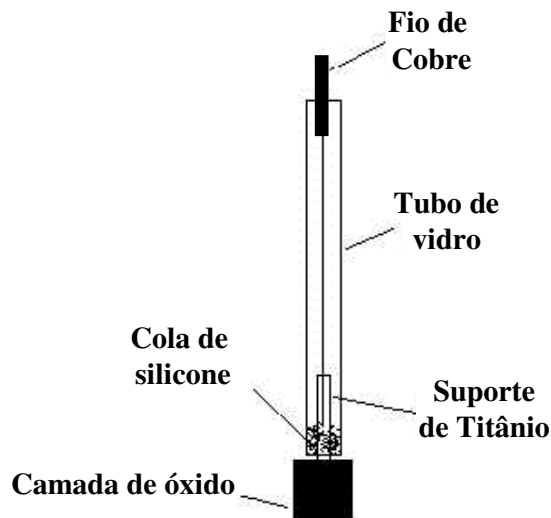
### 3.4.1. Preparação

#### 3.4.1.a Preparação dos eletrodos pelo método MPP

Os filmes finos com composição nominal:  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Ru:Ta – variando em passos de 10 % atômico de Ru) foram obtidos a partir da decomposição térmica dos precursores poliméricos (MPP) [13, 91, 92]. Nesse método as soluções precursoras foram preparadas pela adição de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich) e  $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  (ACROS) sob agitação a 60-90 °C em Ácido Cítrico (AC) (Merck) e Etilenoglicol (EG) (Merck), nas razões molares de EG/AC/ $\text{RuCl}_3$  (1:4,6:0,3) e EG/AC/ $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  (1:5:0,2). O suporte de Titânio metálico (10 × 10 × 0,15 mm) previamente jateado com micro esfera de vidro foi desengraxado com isopropanol por 30 min em ultrassom e posteriormente submetido a ataque químico (Ácido Oxálico 10 % por 20 min). Finalmente as soluções precursoras eram pinceladas sobre o suporte metálico. Após a aplicação da solução precursora, a amostra foi submetida a um tratamento térmico: primeiramente a 130 °C por 10 min para polimerização da resina e então, calcinada a 450 °C por 5 minutos sob fluxo de oxigênio de 5 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Esse procedimento foi repetido 10-15 vezes até obter a massa desejada (1,4 – 1,6 mg cm<sup>-2</sup>). Finalmente o filme foi calcinado por 1 h nas mesmas condições anteriores.

Procedeu-se a montagem final do eletrodo após a calcinação da camada ativa do óxido. Para isso, enrolou-se um fio fino de cobre (previamente lixado) ao redor da haste do suporte de Ti (também previamente lixado) e soldou-os com auxílio de uma solda de ponta, obtendo excelente contato elétrico. Na extremidade oposta do fio de cobre foi soldado um pedaço de fio de cobre (lixado) mais espesso para facilitar o

contato elétrico. O conjunto (eletrodo/fio) foi inserido num tubo de vidro pirex ( $\varnothing$  interno 4 mm,  $\varnothing$  externo 6 mm e comprimento igual a 15 cm) e fixado com cola de silicone. Veja na Figura 3.2 o esquema do eletrodo utilizado na sua configuração final.



**Figura 3.2.** Configuração final do eletrodo de trabalho.

#### **3.4.1.b. Preparação dos eletrodos pelo método tradicional (MT)**

Os eletrodos com composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 10:90; 30:70; 50:50 e 80:20 % atômico) também foram preparados utilizando o método tradicional (MT) [85]. As camadas de óxido foram preparadas através da decomposição térmica ( $T_{\text{calcinação}}$ : 450 °C). As misturas precursoras foram obtidas, para cada composição de eletrodo, pela dissolução de quantidade apropriada de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, TaCl<sub>5</sub> (todos Aldrich) em álcool isopropílico (Aldrich). Os suporte metálico de Titânio (5 × 10 × 0,15 mm) previamente tratado (ver seção anterior 3.4.1.a) foram recobertos com a mistura das diferentes composições, com o auxílio de uma micropipeta (50 μL), onde

se colocou pequena porção das misturas precursoras através de gotas (10  $\mu\text{L}$ ) sobre o suporte metálico. Evaporou-se o solvente com uma corrente de ar quente (80 – 90  $^{\circ}\text{C}$ ) e calcinou-se o resíduo na mufla previamente aquecida na temperatura de 450  $^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos sobre fluxo constante de  $\text{O}_2$  de 5  $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$ . Esse procedimento foi repetido 6-9 vezes até a massa desejada (1,4-1,6  $\text{mg cm}^{-2}$ ). A camada foi finalmente calcinada por 1 h nas mesmas condições anteriores. Detalhes da montagem final dos eletrodos estão descritos na seção 3.4.1.a.

#### **3.4.1.c. Preparação das amostras em pó**

As misturas de óxidos de  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  na forma de pó nas seguintes proporções:  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Ru:Ta – variando em passos de 10 % atômico de Ru) foram preparadas a partir das misturas das soluções precursoras. Num cadinho de porcelana evaporou-se o solvente usando-se uma chapa de aquecimento ( $T \cong 90 - 140$   $^{\circ}\text{C}$ ) e a obtenção dos óxidos foi feita numa mufla a 700  $^{\circ}\text{C}$  por 5 horas.

#### **3.4.1.d. Eletrólitos e gases**

Todos os eletrólitos foram preparados utilizando água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Ind. Com Ltda., SP). Utilizou-se como reagente para a preparação do eletrólito de suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck, p.a.) na concentração de 0,5  $\text{mol dm}^{-3}$ . Durante todas as medidas eletroquímicas a solução de trabalho foi mantida sob forte agitação através do borbulhamento de nitrogênio purificado (White Martins).

### 3.4.2. Caracterização morfológica e estrutural

#### 3.4.2.a. Difração de raios X (DRX)

Os óxidos na forma de pó foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X, utilizando-se um difratômetro da Siemens, modelo D5005, com radiação  $\text{Cu}(K\alpha) = 1,5406 \text{ \AA}$ . As medidas foram feitas sob ângulo rasante ( $1,5^\circ$ ), intervalo de medida  $2\theta = 20^\circ$  a  $85^\circ$ , passo =  $0,03^\circ$ , tempo de passo = 5 s, temperatura =  $27^\circ\text{C}$ , tempo total de cada análise = 1,8 horas.

Os parâmetros de célula unitária foram calculados usando um programa de computador, o qual calculou os valores pelo método dos mínimos quadrados (Esse programa foi desenvolvido por José M. Villak Pinheiro e Yvonne Mascarenhas (SBPC-1985) e adaptado para PC's posteriormente por Carlos O. Paiva Santos – Instituto de Química de Araraquara – UNESP). A partir dos valores de  $2\theta$  experimentais e das reflexões (hkl) e usando valores de aproximação da célula unitária de:  $a = 3,107$  e  $c = 4,998$  para o  $\text{RuO}_2$ ;  $a = 4,625$ ,  $b = 6,787$  e  $c = 29,46$  para o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ; foi possível obter os valores de célula unitária para a mistura. A composição das fases do sistema  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  é muito complexa e a análise da sua posição foi obtida pela radiação monocromática  $K\alpha_1$  pela função pseudo-Voigt 1 por pico cristalino no intervalo de interesse com a ajuda de um programa de refinamento (Profile Plus Executable – versão 1.07 – 1995 Siemens AG). A posição do pico do Ti metálico foi usada como um calibrador interno para o deslocamento dos picos obtidos. As reflexões obtidas com  $\geq 30\%$  da intensidade máxima foram usadas para determinação dos parâmetros de célula unitária.

Os valores de tamanho de cristalitos foram obtidos por meio da expressão de Sherrer: [143]

$$D = 0,9 \times \lambda / \beta \times \cos\theta_{\beta} \quad (3.1)$$

onde D é a dimensão média dos cristalitos perpendicular ao plano de reflexão;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação (1,5406 Å);  $\beta$  é a largura da reflexão em radianos medida na metade do máximo da reflexão e  $\theta_{\beta}$  é o ângulo da máxima intensidade da reflexão.

#### ***3.4.2.b. Caracterização morfológica e composicional***

A morfologia da superfície, microestrutura e a composição do filme óxido foram analisadas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDX). Sendo que as análises de MEV e EDX foram realizadas sobre a superfície do eletrodo. No estudo por EDX as análises foram executadas em ampliação de 100x e para os estudos de MEV a amostra foi ampliada em 500x, 1000x e 2000x.

#### **3.4.3. Caracterização eletroquímica**

##### ***3.4.3.a. Voltamogramas cíclicos (VC)***

A técnica de polarização potenciodinâmica cíclica é mais conhecida como voltametria cíclica. O método consiste em a partir de um potencial inicial, variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura ( $v$ ) constante até um potencial

catódico final e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial. A medida experimental consiste de gráficos de variação da corrente em função do potencial. Na prática, utilizam-se velocidades de varredura que variam de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  até  $10 \text{ kV s}^{-1}$ , sendo mais comum trabalhar entre  $20$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

A primeira etapa nos estudos com os eletrodos de óxidos binários foi verificar se o sistema era estável durante o registro do voltamograma cíclico (VC), o qual consistiu no registro da curva voltamétrica (curva potencial / corrente) em velocidade de varredura,  $v$ , igual a  $50$  e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , cobrindo o intervalo de potencial contido entre  $+ 0,00$  e  $+ 1,40 \text{ V vs. ERH}$ . Normalmente, nesse intervalo de potencial, situado antes do início da RDH (limite catódico) e da RDO (limite anódico), apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox superficiais dos óxidos ativos são observadas [99]. Essa determinação consiste em fazer vários voltamogramas cíclicos ( $\approx 100$  ciclos) e acompanhar a evolução das cargas anódicas e catódicas.

Finalmente, a carga anódica do eletrodo ( $q_a^*$ ) foi determinada mediante a integração das curvas corrente vs. potencial, a qual é um parâmetro representativo do número de sítios ativos do eletrodo, ou seja, da área eletroquimicamente ativa. Assim, a carga voltamétrica foi determinada antes e depois de cada série de experimentos e permitiu o monitoramento da superfície do eletrodo em função do seu uso. A integração das curvas voltamétricas foi feita pelo programa Origin versão 6.0 no intervalo de  $+0,20$  a  $+ 1,20 \text{ V vs. ERH}$ .



---

---

### **3.4.3.b. Voltamogramas cíclicos na presença de composto orgânico**

As curvas voltamétricas (potencial / corrente) foram obtidas pelo registro dos voltamogramas cíclicos a velocidade de varredura,  $v$ , igual a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , cobrindo o intervalo de potencial contido entre  $+0,00$  e  $+1,60 \text{ V vs ERH}$ , na presença de substrato orgânico ( $[\text{Etanol}] = [\text{Acetaldeído}] = [\text{Ácido Acético}] = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

### **3.4.3.c. Curvas de polarização (Tafel)**

Este estudo foi realizado em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  na ausência e na presença do substrato orgânico ( $[\text{Etanol}] = [\text{Ácido Acético}] = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), mantidas sob forte borbulhamento de gás  $\text{N}_2$ , utilizando-se como eletrodo de referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). Antes de cada estudo, condicionou-se a superfície do eletrodo de trabalho mantendo o potencial constante de  $1,20 \text{ V vs. ERH}$  durante 15 segundos. Posteriormente, iniciou-se o registro da curva de polarização a uma velocidade de varredura de  $56 \mu\text{V s}^{-1}$  até a corrente atingir aproximadamente o valor de  $150 \text{ mA}$ . Executou-se o mesmo procedimento, porém em sentido contrário de direção de potencial, isto é, o potencial foi varrido na direção negativa até  $1,20 \text{ V vs. ERH}$ .

### **3.4.3.d. Teste acelerado de vida (TAV)**

A estabilidade dos eletrodos em função de sua composição foi avaliada pela anodização em uma densidade de corrente de  $750 \text{ mA cm}^{-2}$  sob condições

galvanostática em  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  a  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . O potencial foi registrado em função do tempo e a vida útil dos eletrodos foi considerada como sendo o tempo necessário para o potencial atingir  $6 \text{ V vs. ERH}$  nas curvas cronopotenciométricas. Acima desse valor de potencial o eletrodo foi considerado inativo para a RDO.

Curvas voltamétricas foram feitas no início e no final do experimento, no intervalo de  $+ 0,0\text{V}$  a  $1,40 \text{ V vs. ERH}$ , a fim de avaliar as mudanças ocorridas nos eletrodos após o estudo de TAV.

### 3.4.3.e. Eletrólises

Estudos preliminares de eletrólise mostraram que corrente constante =  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 5 horas levava somente a  $15 \%$  de oxidação da molécula orgânica ( $[\text{Etanol}] = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Portanto, para uma melhor eficiência de oxidação foram adotados os seguintes procedimentos de eletrólise:

- a) (i) aplicar uma corrente de  $75 \text{ mA cm}^{-2}$  por  $20 \text{ s}$  para a oxidação do substrato;  
(ii) posteriormente um tratamento de limpeza da superfície, aplicando um potencial catódico de  $E = - 0,15 \text{ V vs. ERH}$  por  $2 \text{ s}$ .
- b) para os eletrodos preparados via metodologia tradicional (MT) por apresentarem baixa estabilidade mecânica ( $< 50 \%$  Ru atômico) somente foi possível aplicação de uma corrente constante de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 5 horas, pois o procedimento adotado no **item a** desativava o eletrodo em pouco tempo de operação ( $\sim 1 \text{ hora}$ ).

A concentração do Etanol no início da eletrólise foi de  $5, 15, 25, 50, 250, 500$  e  $1000 \text{ mmol dm}^{-3}$ . A concentração de Acetaldeído foi de  $5, 15, 25, 50, 500 \text{ mmol}$

$\text{dm}^{-3}$  e finalmente, a concentração de Ácido Acético foi mantida constante em  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ , em todos os casos o tempo de eletrólise foi fixado em 5 horas.

O rendimento dos produtos da reação foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) usando o sistema de dupla detecção em série: detector de UV-Vis (210 nm) e detector de índice de refração (RID). As condições usadas para essas análises foram as seguintes: coluna AMINEX HPX-87H (Bio-Rad); eluição isocrática, usando uma fase móvel consistindo de ácido sulfúrico  $3,33 \text{ mmol dm}^{-3}$ ; fluxo de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ ; volume de injeção de  $20 \mu\text{L}$ .

Após a eletrólise a solução foi borbulhada por 30 min. com  $\text{N}_2$  para a captura dos gases ( $\text{CO}_2$ ) e compostos voláteis (Acetaldeído). A formação de  $\text{CO}_2$  foi monitorada usando um recipiente contendo  $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . O Acetaldeído formado e perdido por volatilização foi capturado usando um recipiente contendo a seguinte solução: 0,2 % de 2,4-dinitrofenilidrazina em  $\text{HCl } 2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Finalmente a concentração da hidrazona formada foi quantificada, após filtração e solubilização com Acetato de Etila (Merck) usando uma coluna  $\text{NH}_2\text{P-50}$  (Asahipak série  $\text{NH}_2\text{P}$ ); as condições foram: eluição isocrática usando uma fase móvel consistindo de Acetonitrila/ $\text{H}_2\text{O}$  (40:60 v/v); fluxo de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$  e detector de UV-Vis (365 nm).

---

---

## Capítulo 4

### 4. Resultados e discussão

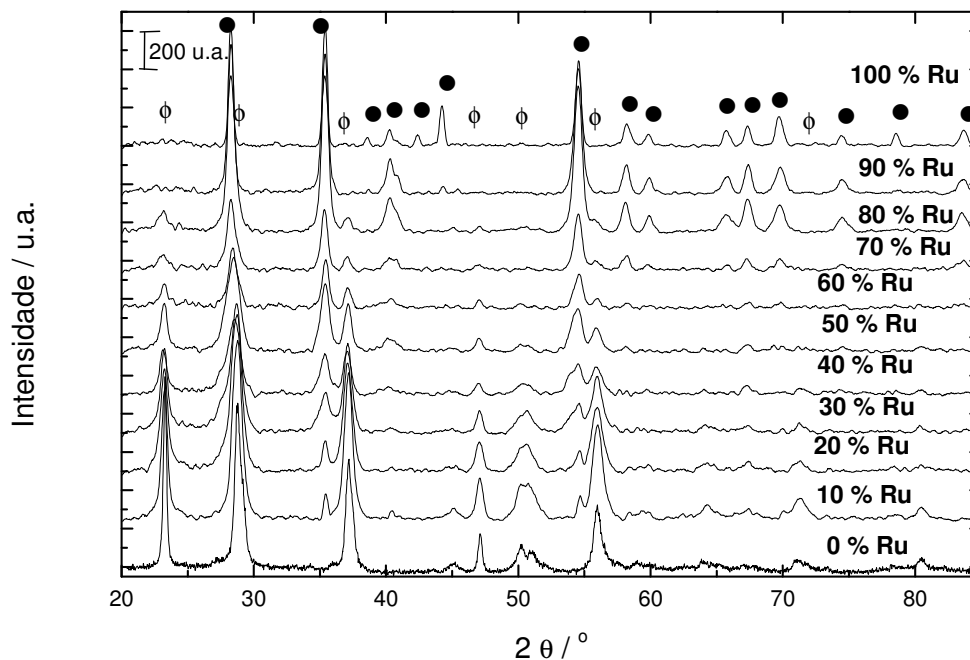
#### 4.1. Estudos de estrutura e morfologia

##### 4.1.1. Difração de raios X

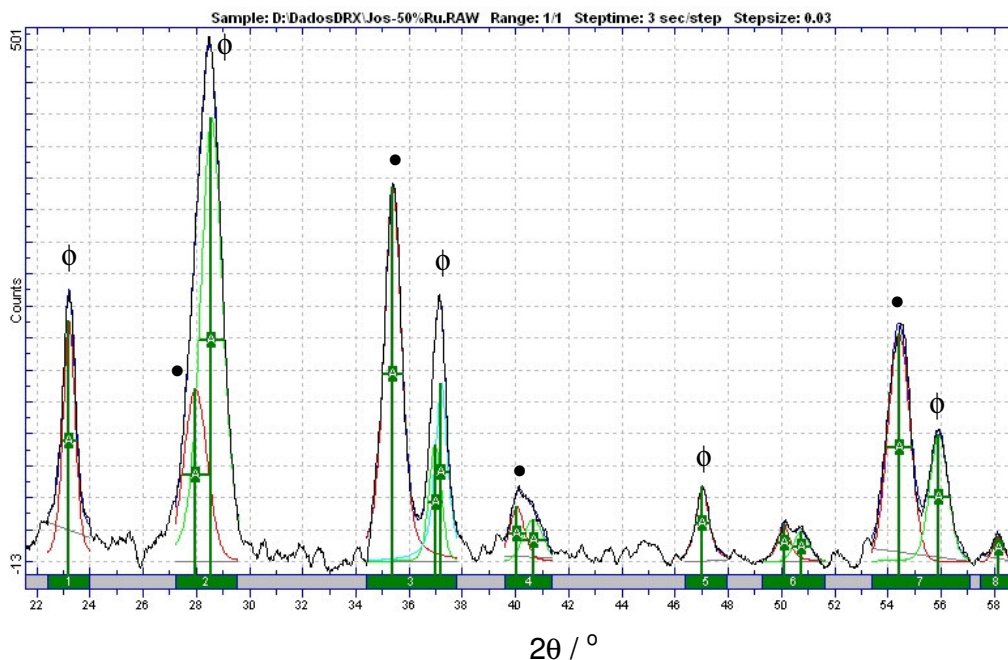
A Figura 4.1 mostra os padrões de difração de raios X das misturas de óxidos na forma de pó obtidos pela calcinação das misturas precursoras por 5 horas a 700 °C. Observa-se para todas as amostras sinais estreitos e intensos relacionados às fases de RuO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Comparando os picos obtidos das misturas com os picos dos padrões dos óxidos puros, determinou-se que o RuO<sub>2</sub> formado durante a decomposição térmica é de estrutura rúflica [JCPDS – 40-1290] [144] e para o óxido de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> observou-se picos referentes à estrutura ortorrômbica [JCPDS – 25-0922] [144].

Nota-se que a intensidade dos picos de RuO<sub>2</sub> e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são proporcionais à sua composição na mistura. Os picos observados nos padrões de difração de raios X dos óxidos mistos, quando comparados aos padrões dos respectivos óxidos puros, apresentam um ligeiro deslocamento, isso sugere uma solubilidade recíproca entre os dois componentes. Apesar de os dois metais terem raio iônico que se diferem somente em  $\pm 3$  %, os dois metais não possuem estruturas cristalinas e valências iguais (+4 - RuO<sub>2</sub> – tetragonal e +5 - Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – ortorrômbica) condições estas necessárias para a formação de solução sólida substitucional pela regra de Hume-Rothery [138]. Portanto, e de se esperar um grande intervalo de imiscibilidade entre

os dois componentes. Pela análise da Figura 4.1 pode-se observar que para composições onde o Rutênio está presente em quantidade muito pequena (10 % atômico de Ru) é possível verificar a fase  $\text{RuO}_2$ , mas no caso oposto onde a quantidade de Tântalo é pequena (90 % atômico de Ru) a fase  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  não é evidenciada. Isso sugere que a miscibilidade do Ta na fase de Rutênio é maior do que a miscibilidade de Ru na fase do Tântalo. A Figura 4.2 representa o perfil de deconvolução dos picos usando a função Pseudo-Voigt 1. Através da análise da deconvolução foi possível verificar a presença de duas soluções sólidas saturadas entre as composições 10 – 90 % de Rutênio.

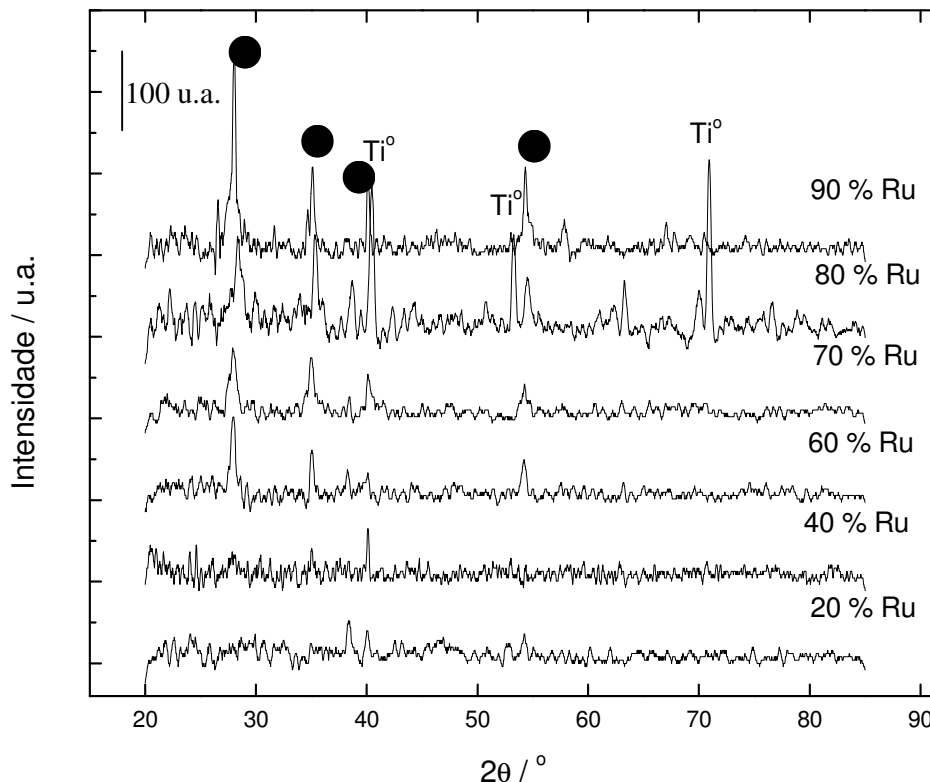


**Figura 4.1.** Padrões de difração de raios X obtidos para o sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  na forma de pó, preparado via MPP. ( $\phi$ )  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (ortorrômbico) [JCPDS – 25-0922] e ( $\bullet$ )  $\text{RuO}_2$  (rutílica) [JCPDS – 40-1290].



**Figura 4.2.** Perfil representativo de deconvolução dos picos de difração de raios X obtidos para a amostra na forma de pó para a composição Ru:Ta 50:50 % atômico. (●)  $\text{RuO}_2$  (rutílica) [JCPDS – 40-1290] e ( $\phi$ )  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (ortorrômbico) [JCPDS – 25-0922].

A Figura 4.3 mostra os padrões de difração de raios X das misturas na forma de filme fino sobre o substrato de titânio. Não é possível observar picos de difração para as composições com conteúdo de Rutênio  $\leq 40$  % atômico, isso sugere a formação de uma fase amorfa inicialmente atribuída à mistura de óxido. Por outro lado, filmes finos preparados via MT conteúdo 30 % atômico de Ru apresentaram picos de difração de raios X [3]. Dados obtidos por curvas termogravimétricas mostram que o processo de formação do filme é finalizado em  $450$  °C, temperatura essa menor comparada à temperatura de formação do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $550$  °C), os autores concluem que esse fato indica que a formação das fases dos óxidos não é independente [74]. Isso é devido ao fato que o  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  reage facilmente com muitos outros óxidos para formar misturas de fases com estrutura complexa [64].

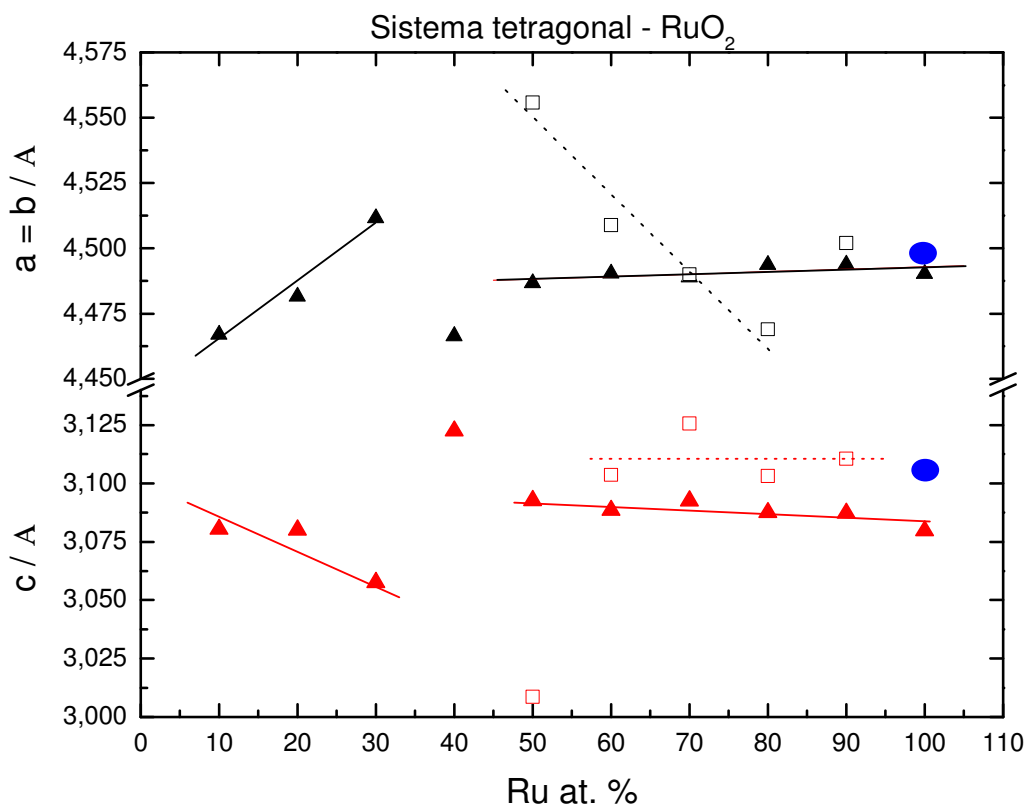


**Figura 4.3.** Padrões de difração de raios X obtidos para o sistema RuO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na forma de filme fino, preparado via MPP. Ti [JCPDS –01-1197] e (●) RuO<sub>2</sub> (rutílica) [JCPDS – 40-1290].

Filmes ricos em Rutênio (Ru ≥ 50 % atômico), além da fase amorfa, observou-se reflexões relacionadas à fase de RuO<sub>2</sub> com estrutura rutílica, a mesma evidenciada nas amostras de pó, novamente não há evidencia de picos relacionados a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Isso ocorre devido à baixa temperatura de calcinação empregada na preparação dos filmes finos (450 °C). Dados obtidos por difração de raios X mostram que a cristalização do óxido de Tântalo ocorre em temperaturas acima de 700 °C [145], desta forma, o Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (nas condições de preparação do filme) é amorfo. Resultados semelhantes foram obtidos para o mesmo sistema preparado via MT [3] e para RuO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparados via MPP [92].

Para todas as amostras investigadas foram observadas reflexões referentes a Ti metálico.

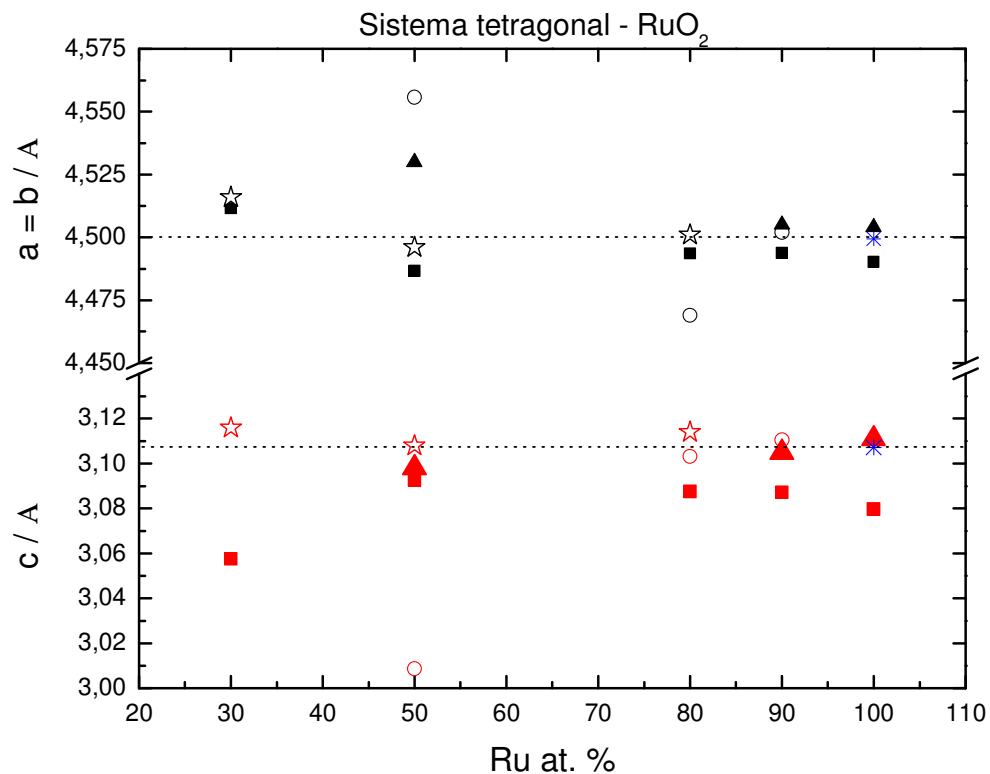
A Figura 4.4 mostra os parâmetros de célula unitária para as fases presentes na forma tetragonal (para o sistema ortorrômbico ver Tabela 4.1). Observam-se para as amostras ricas em Rutênio ( $\geq 50$  % atômico de Ru) na forma de pó valores de  $a = b$  bem próximos aos valores encontrados na literatura [144, 146]. Por outro lado, uma maior dispersão dos parâmetros de retículo ( $a$  e  $b$ ) é obtida para composições com  $\text{Ru} \leq 40$  % atômico. Esse resultado sugere uma maior interação entre as fases  $\text{RuO}_2$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nessas composições. Com relação ao parâmetro  $c$ , observa-se em geral valores mais deslocados do valor encontrado na literatura [144]. Comportamento semelhante tem sido observado para outros óxidos, o qual é relacionado com o estado de não-equilíbrio obtido pelo método de preparação [146].



**Figura 4.4.** Parâmetros de célula unitária para as amostras em pó (-▲- e -▲-) e filme fino (-□- e -□-) em função da quantidade de Rutênio para o sistema tetragonal. (●) Valores retirados da ref. [144].



No caso dos filmes finos observa-se uma diminuição dos valores de  $a$  em função do conteúdo de Rutênio, com exceção do filme com 90 % atômico de Ru. Por outro lado, o parâmetro  $c$  apresentou valores em média próximos aos da literatura [144]. A maior discrepância foi obtida na amostra com 50 % atômico de Ru, esse comportamento também foi observado recentemente para o mesmo sistema preparado por MT [3]. A cristalização parcial do óxido nessa composição pode explicar esse comportamento.



**Figura 4.5.** Parâmetros de célula unitária em função da quantidade de Rutênio para o sistema tetragonal. (símbolos fechados) amostras na forma de pó e (símbolos abertos) amostras na forma de filme fino. ( $a = b$ ) símbolos em preto; ( $c$ ) símbolos em vermelhos; (-▲- e -☆-) preparado via MT [3];(-■- e -○-) preparado via MPP e (\*) valores retirados da ref. [144].

Comparando os parâmetros de retículo nos diferentes métodos de preparação observa-se que o MPP apresenta valores em média mais deslocados dos valores da literatura [144], isso sugere novamente uma maior interação entre os óxidos nesse método (ver Figura 4.5).

As Tabelas 4.2 e 4.3 mostram valores médios de tamanho de cristalitos perpendicular ao plano de reflexão em função da composição do óxido para o sistema tetragonal e ortorrômbico. Independente do plano de reflexão as amostras com composições entre 30 – 50 % atômico de Ru apresentam valores médios de tamanho de cristalitos bem menores (5,6 – 8,4 nm) do que as demais composições. Isso sugere uma possível relação entre o volume da célula unitária e o crescimento do cristalito. Já para os filmes finos as composições com 70 – 80 % atômico de Ru é que apresentam menores valores de tamanho de cristalitos (7,4 – 11,2 nm). Valores semelhantes foram obtidos para o método tradicional [3]. Por outro lado, dados obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de filmes de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  mostram cristalitos com cerca de 15 – 18 nm separados por poros de 2 – 3 nm [147].

Para os planos de reflexões na fase  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  nota-se, com exceção do plano 001, que os valores médios de tamanho de cristalitos aumentam à medida que a quantidade de Rutênio é acrescida. Esse resultado confirma a hipótese anterior, isto é, que os átomos de Ru podem estar incorporando melhor átomos de Ta na sua rede cristalina e desta forma distorcendo a estrutura do  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

A dependência dos valores de tamanho de cristalitos tanto para a fase  $\text{RuO}_2$  quanto para a fase  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  com a direção cristalográfica, sugere um crescimento não-equiaxial das partículas. Comportamento semelhante foi observado para outros óxidos [137, 146].

---

Em conclusão, os resultados obtidos indicam a formação de solução sólida num pequeno intervalo de composição (0 – 10 % de Ru e 80 – 100 % Ru) e solução sólida saturada no intervalo de  $10 \leq Ru \leq 80$  % atômico, contudo não se pode afirmar se a solução sólida formada é substitucional ou intersticial. (com o intuito de determinar qual solução sólida foi formada, foi elaborado durante o decorrer do doutorado um projeto para utilizar as instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para a realização do estudo da microestrutura do sistema  $RuO_2-Ta_2O_5$  por espectroscopia de absorção de raios X (do inglês XAS) esse projeto foi aceito em 2005 e será realizado em 02 e 03 de Março de 2006). Ademais, o método de preparação não provocou nenhuma diferença na estrutura cristalina dos óxidos formados. Por outro lado, observa-se que o método MPP conduz a um volume de célula unitária menor do que o MT, porém, o tamanho de cristalitos apresentam ser da mesma magnitude.

**Tabela 4.1.** Parâmetros de célula unitária para a solução sólida RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e para duas soluções sólidas saturadas em diferentes composições.

Amostra	Ru % at.	a = b / Å		a / Å	c / Å		b / Å
		RuO <sub>2</sub> Saturada	Solução Sólida	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> saturada	RuO <sub>2</sub> saturada	Solução Sólida	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> saturada
Ref. [144]	100		4,499			3,107	
Pó	100		4,490			3,079	
Pó	90		4,494			3,087	
Pó	80	4,494		5,892	3,088		3,866
Pó	70	4,489		6,192	3,093		3,869
Pó	60	4,490		6,013	3,089		3,863
Pó	50	4,487		6,277	3,093		3,857
Pó	40	4,466		6,247	3,123		3,858
Pó	30	4,512		6,221	3,058		3,853
Pó	20	4,482		6,227	3,080		3,853
Pó	10	4,467		5,993	3,080		3,860
Pó	0		6,141			3,883	40,031
Ref.[144]	0		6,198			3,888	40,290
Filme fino	90		4,502			3,115	
Filme fino	80	4,469			3,103		
Filme fino	70	4,490			3,126		
Filme fino	60	4,501			3,104		
Filme fino	50	4,556			3,009		

**Tabela 4.2.** Tamanho médio de cristalitos para o sistema tetragonal (RuO<sub>2</sub>).

Amostra	Ru % atômico	D / Å				
		110	101	211	220	002
Pó	10	117	243	202	-	-
Pó	20	78	182	183	-	-
Pó	30	78	63	56	-	-
Pó	40	84	71	84	-	-
Pó	50	72	85	88	191	-
Pó	60	95	132	109	134	-
Pó	70	87	118	98	178	105
Pó	80	106	112	98	120	134
Pó	90	127	126	104	139	139
Pó	100	169	174	161	140	160
Flme fino	50	163	171	194	-	-
Flme fino	60	107	198	161	-	-
Fime fino	70	93	89	95	-	-
Flme fino	80	74	95	112	-	-
Flme fino	90	149	184	175	-	-

O erro estimado é da ordem de 10 %.

**Tabela 4.3.** Tamanho médio de cristalitos para o sistema ortorrômbico ( $Ta_2O_5$ ) –pó.

Ta - % atômico	D / Å					
	001	1 11 0	1 11 1	002	1 11 2	2 15 1
20	65	142	136	176	129	187
30	72	114	202	124	232	185
40	92	158	185	165	141	180
50	120	68	132	109	98	120
60	95	80	110	131	79	96
70	102	70	90	155	89	82
80	84	85	88	123	76	75
90	125	82	89	120	87	53
100	103	74	75	105	84	50

O erro estimado é da ordem de 10 %.

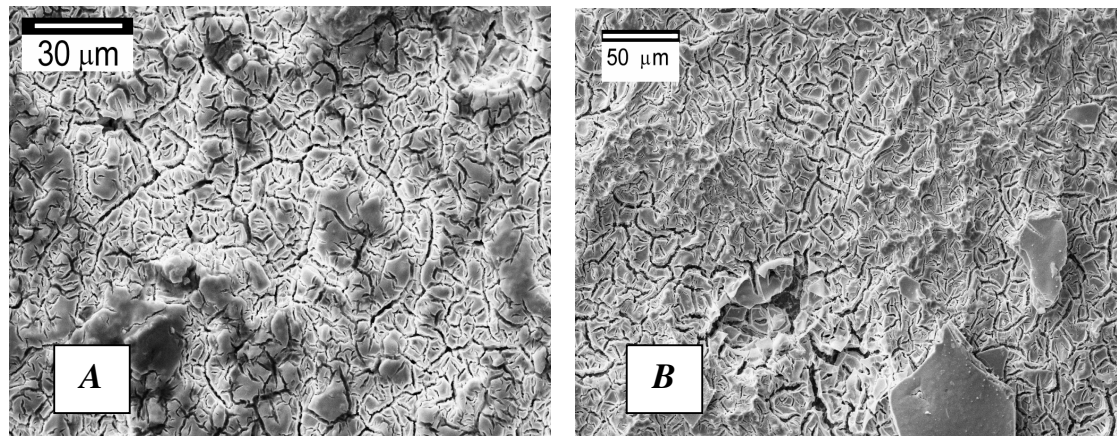
#### 4.1.2. Estudos morfológicos – MEV e EDX

As Figuras 4.6-4.9 mostram as micrografias obtidas dos filmes recém-preparados sobre titânio metálico pelo método MPP e após o teste acelerado de vida (TAV). A morfologia superficial do óxido formado está relacionada diretamente com a composição do recobrimento investigado. Por exemplo, filmes contendo 10 % e 30 % atômico de Ru apresentam uma superfície menos rugosa, mas com grandes porções de rachaduras e fendas, com a típica morfologia de barro-rachado (2-5  $\mu\text{m}$ ) [99, 148-150] (Figuras 4.6A e 4.7A). Diferentemente desse resultado, eletrodos preparados via MT apresentaram uma superfície compacta e menos rugosa com pequenas porções e fendas [3, 151].

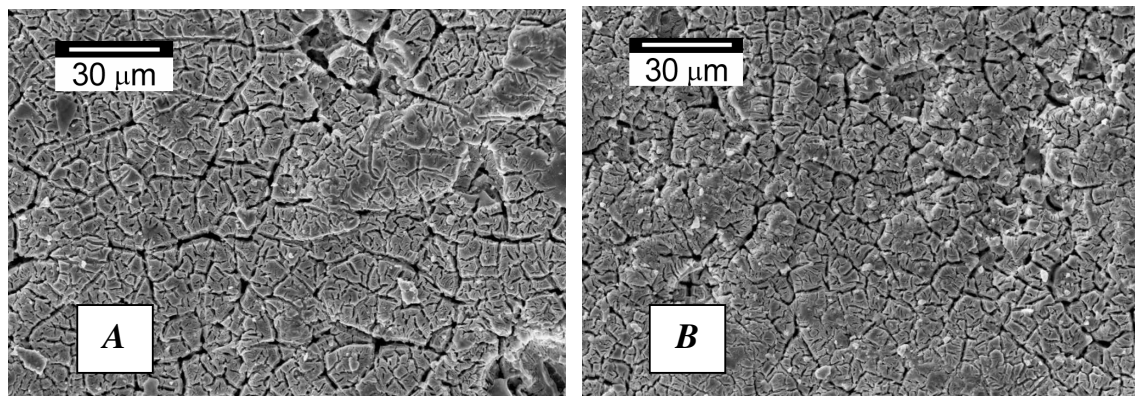
Filmes contendo quantidade de catalisador entre o intervalo de  $50 < \text{Ru} < 80$  % atômico (Figura 4.8A) mostram uma superfície mais rugosa, mas com um número menor de rachaduras e fendas. Nesse caso, os eletrodos preparados via MT apresentaram a mesma característica [3, 151]. Por outro lado, eletrodos com quantidade de  $\text{Ru} \geq 80$  % atômico apresentaram uma superfície extremamente rugosa com poucas rachaduras e fendas. Geralmente, essa morfologia é característica de filmes finos preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos [13].

Após o TAV, nenhuma mudança significativa foi possível visualizar nos filmes contendo baixa quantidade de Ru ( $\leq 30$  % atômico), isso sugere que a perda de material eletródico, pelo processo de erosão/corrosão, não deve ser muito significativo nessas composições. Nos filmes contendo quantidade de  $\text{Ru} \geq 50$  % atômico foi possível verificar um ligeiro processo de erosão/corrosão por meio do

aparecimento de pequenas porções na superfície aparentemente desgastadas. O mesmo comportamento foi obtido para os eletrodos preparados via MT [3]

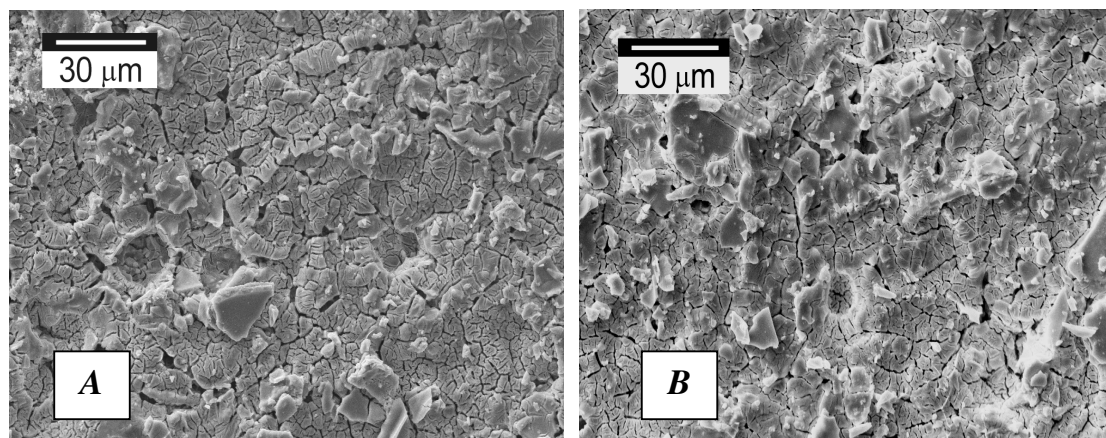


**Figura 4.6.** Micrografia do filme com composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  –  $\text{Ru:Ta} = 10:90$  % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado - ampliação 2000 vezes e (B) após o TAV - ampliação 1000 vezes, preparado via MPP.

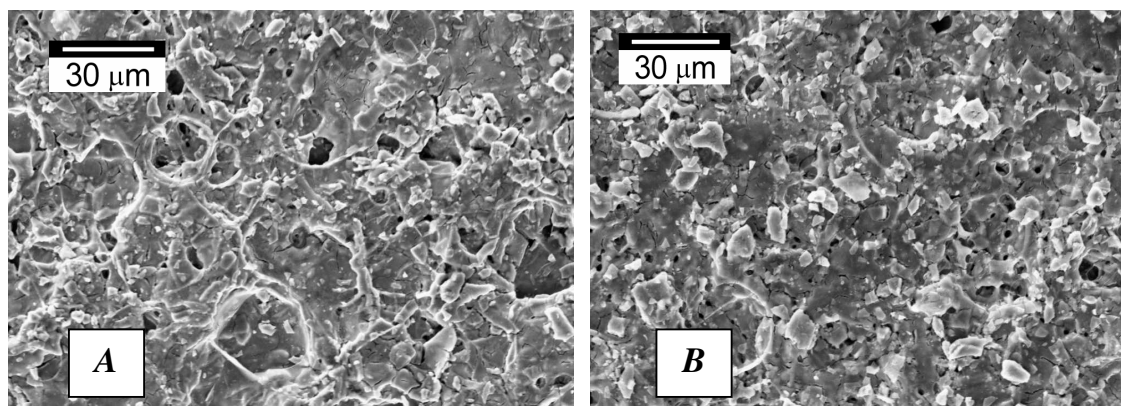


**Figura 4.7.** Micrografia do filme com composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  –  $\text{Ru:Ta} = 30:70$  % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado e (B) após o TAV, ampliação 2000 vezes, preparado via MPP.





**Figura 4.8.** Micrografia do filme com composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  – Ru:Ta = 50:50 % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado e (B) após o TAV, ampliação 2000 vezes, preparado via MPP.



**Figura 4.9.** Micrografia do filme com composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  – Ru:Ta = 80:20 % atômico. (A) Eletrodo recém-preparado e (B) após o TAV, ampliação 2000 vezes, preparado via MPP.

A Tabela 4.4 mostra o resultado obtido por EDX para os filmes investigados com ampliação de 100x antes do TAV e após o TAV. Os dados experimentais antes do TAV mostram uma excelente correlação entre os valores nominais e

experimentais. O elemento oxigênio quando analisado apresentou valores entre 60-70 % atômico e o elemento Ti em torno de 1 – 5 % atômico. Resultados semelhantes foram obtidos via MT [3, 151].

**Tabela 4.4.** Porcentagem atômica dos elementos Rutênio e Tântalo na camada de óxido para o sistema RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, preparado via MPP.

Porcentagem atômica nominal e (experimental) / %			
Antes do TAV		Após o TAV	
Ru	Ta	Ru	Ta
10 (10,8)	90 (89,2)	(9,9)	(90,1)
20 (19,5)	80 (80,5)	(22,1)	(77,9)
30 (34,2)	70 (65,3)	(19,6)	(80,4)
40 (28,0)	60 (72,0)	(19,7)	(80,3)
50 (49,9)	50 (50,1)	(29,1)	(70,9)
60 (58,4)	40 (41,6)	(30,4)	(69,6)
70 (71,4)	30 (28,6)	(42,0)	(58,0)
80 (76,6)	20 (23,4)	(56,0)	(44,0)
90 (90,2)	10 (9,8)	(66,7)	(33,3)

Valor obtido antes do TAV do elemento Oxigênio = 60 – 70 % atômico e o Titânio = 1 – 5 % atômico. Após o TAV Oxigênio = 60 – 70 % atômico e o Titânio = 5 – 20 % atômico.

Após o TAV, os filmes ricos em Tântalo ( $\geq 80$  % atômico) não apresentaram perda de material. Por outro lado, para os filmes ricos em Rutênio ( $\geq 30$  % atômico) observa-se um decréscimo da quantidade de Rutênio. Esses dados confirmam os resultados de MEV os quais mostraram desgaste para essas composições. Em

adicional, podemos inferir que o principal processo de perda de Rutênio é um processo químico (corrosão), pois o elemento Tântalo permanece no filme.

A perda de Rutênio do filme está intrinsecamente conectada ao metal estabilizante (Ta ou Ti) usado na mistura de óxido. Pois resultados mostram que filmes compostos por  $TiO_2$  apresentam maior perda de catalisador do que  $Ta_2O_5$  (exemplo: antes do TAV:  $Ru_{50}-Ta_{50}$ ;  $Ru_{50}-Ti_{50}$  e após o TAV –  $Ru_{25}-Ta_{75}$ ;  $Ru_4-Ti_{96}$ )[3].

A Figura 4.10 mostra o mapeamento por EDX para os elementos Ru, Ta, Ti e O sobre a superfície dos recobrimentos, representativo do sistema  $RuO_2/Ta_2O_5$ , o qual evidencia uma distribuição homogênea dos elementos sobre a superfície do óxido.

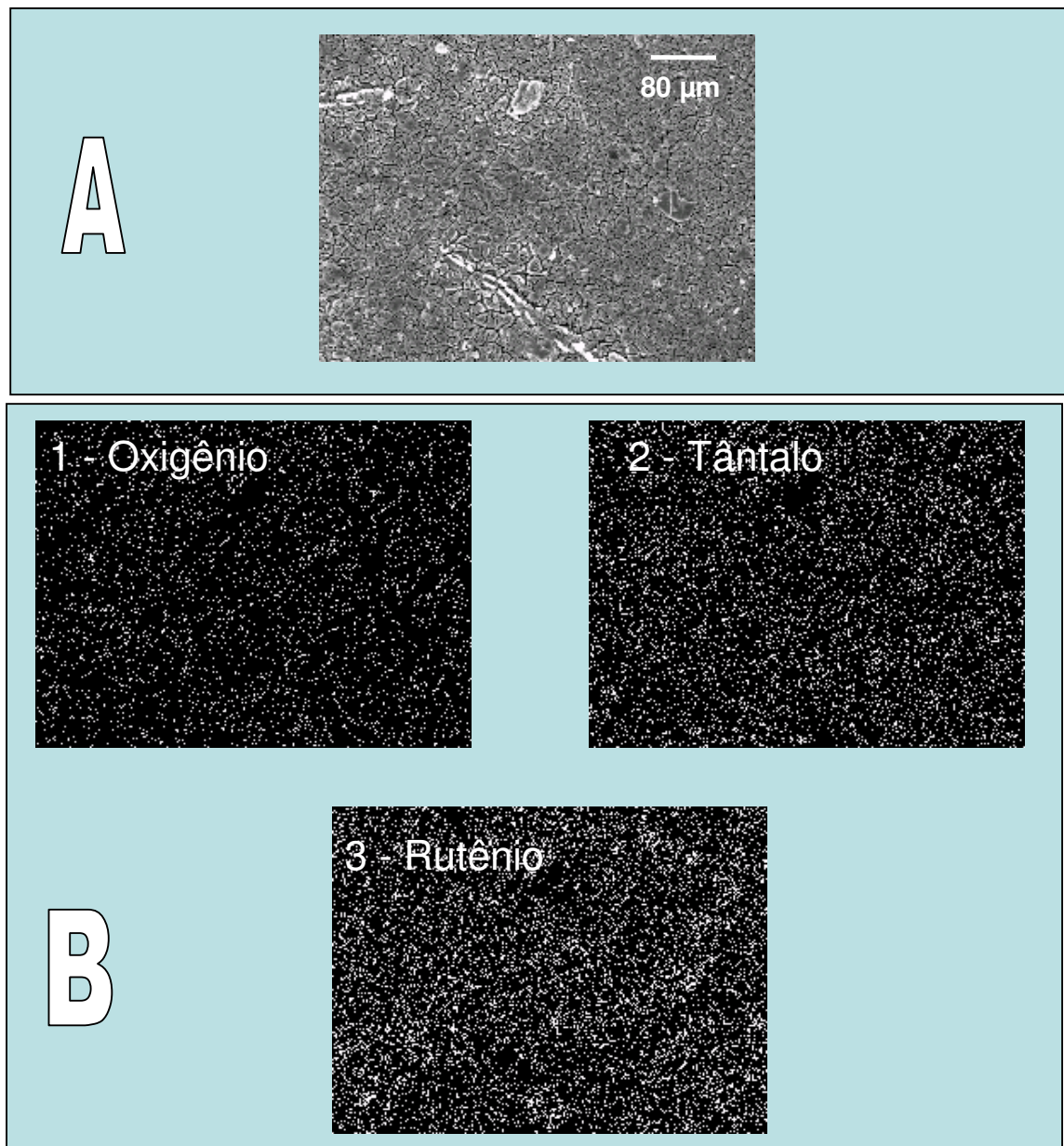
Análises de EDX foram realizadas também em pontos aleatórios sobre os filmes e apresentaram uma excelente relação entre os dados de composição nominal e experimental em termos de Ru e Ta para os filmes. Somente um súbito enriquecimento de átomos de Ti foi observado quando a análise de EDX focalizava regiões de fendas e rachaduras no filme.

A Figura 4.11 mostra os espectros de EDX obtido dos filmes finos depositados sobre titânio metálico antes e após o TAV. Comparando as intensidades relativas do elemento Ru dos filmes recém preparados e no final do TAV, observa-se para os filmes com quantidade de Ru  $\geq 50$  % atômico uma diminuição do sinal. Esse comportamento evidencia a perda de material eletroativo. Contudo, mesmo após a total desativação do eletrodo a quantidade de Ru presente no recobrimento é grande (20 – 50 % Ru), sendo superior a quantidade existente no eletrodo com somente 10 % atômico de Ru. Além disso, era de se esperar que com a diminuição da quantidade de material no recobrimento, a concentração relativa de oxigênio também decaísse, mas observa-se um aumento significativo em sua concentração.

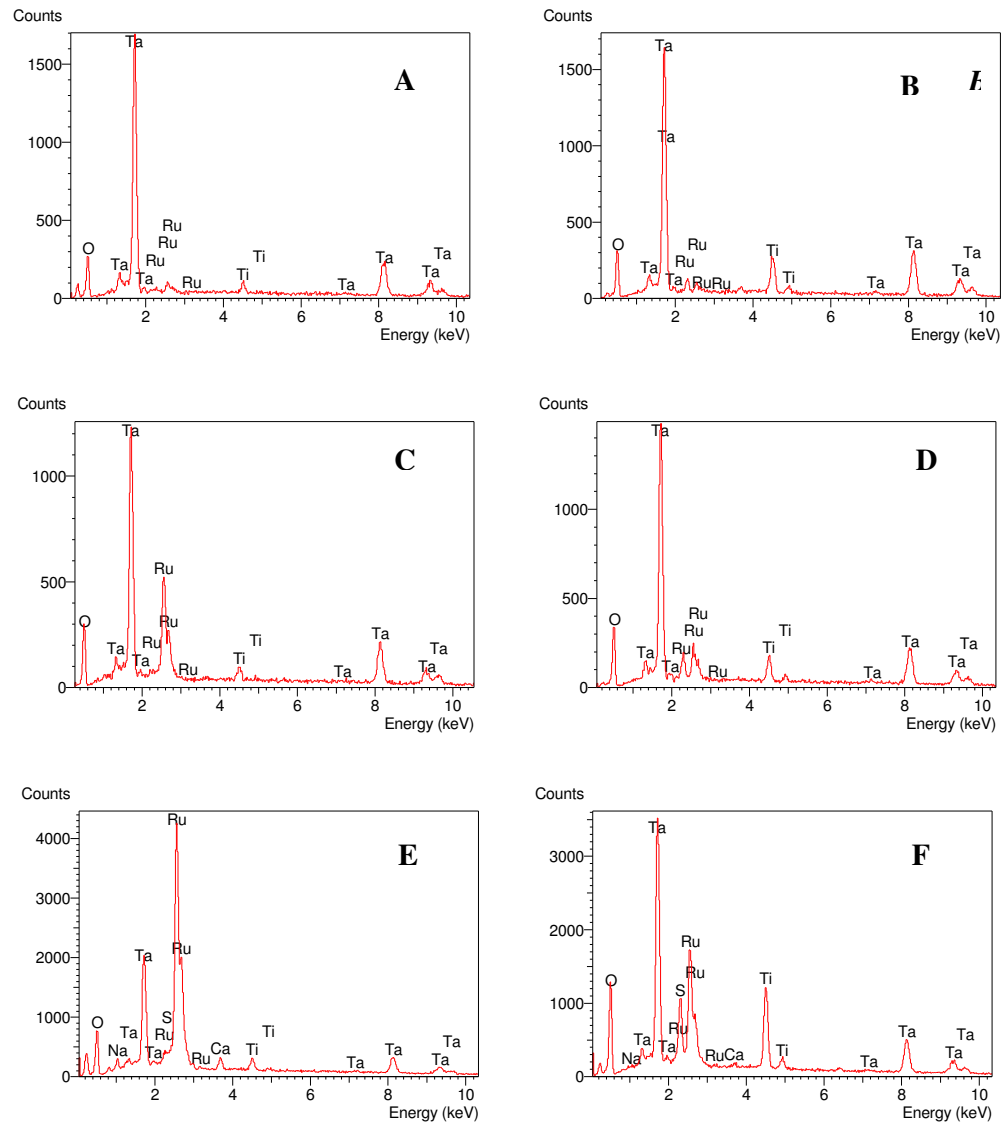
---

Resultados semelhantes foram obtidos para o mesmo sistema preparado via MT [3, 151].

Esses resultados sugerem que além do processo de corrosão, ocorre também o processo de passivação anódica da base metálica, por meio da formação de um filme isolante, o qual é constituído principalmente de  $\text{TiO}_x$ . Estudos recentes por EDX em linha desse mesmo óxido preparado via MT mostraram a formação de uma intercâmara de  $\text{TiO}_x$  entre o suporte metálico e o óxido condutor [28, 151]. Desta forma, podemos sugerir que o crescimento do  $\text{TiO}_x$  é mais rápido do que a perda de material eletroativo ( $\text{RuO}_2$ ). Isso fica evidente nas composições com baixa quantidade de Rutênio, as quais apresentam um tempo de vida muito baixo e nenhuma mudança significativa é verificada em suas morfologias e composições após o TAV.



**Figura 4.10.** (A) Micrografia do eletrodo com composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  – Ru:Ta = 80:20 % atômico. (B) Mapeamento por EDX para os elementos: (1) Oxigênio; (2) Tântalo e (3) Rutênio. Ampliação de 500 vezes, preparado via MPP.



**Figura 4.11.** Espectro de EDX antes (A, C e E) e após o teste acelerado de vida (B, D e F) dos eletrodos de composição nominal:  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  – Ru:Ta = 10:90 % atômico (A e B); 50:50 % atômico (C e D) e 80:20 % atômico (E e F), preparado via MPP.

## 4.2. Estudos eletroquímicos do eletrólito de suporte

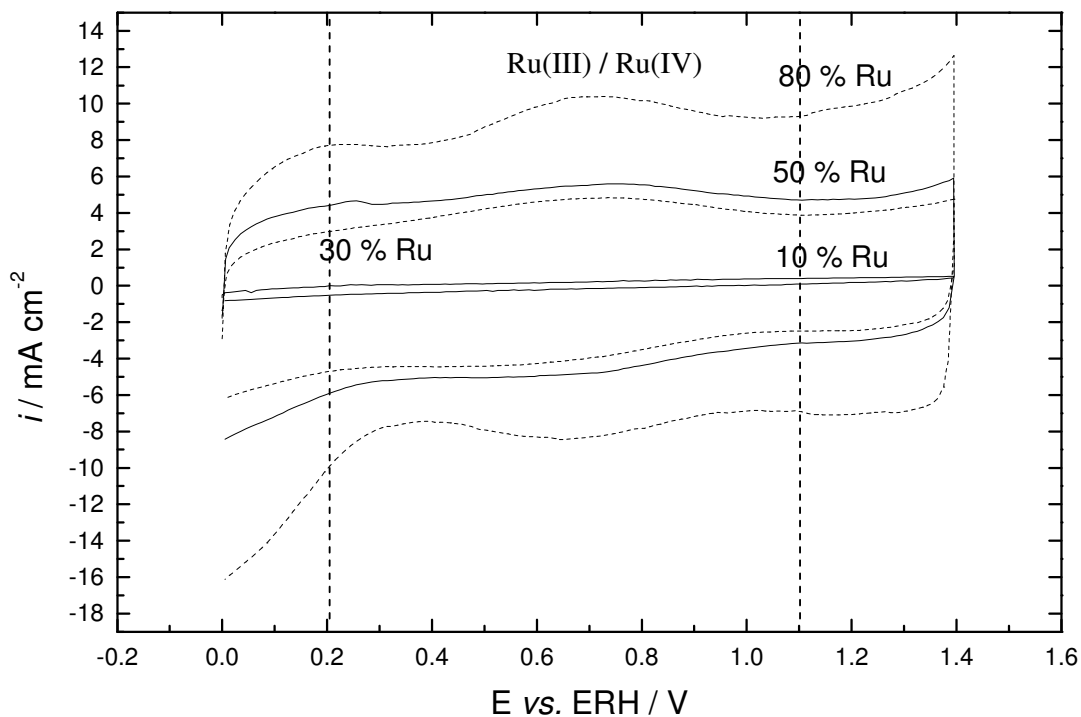
### 4.2.1. Voltamogramas cíclicos (VC)

A Figura 4.12 mostra o perfil dos voltamogramas obtidos para os eletrodos recém preparados. Para eletrodos com quantidade de Ru  $\geq 30$  % atômico pode-se observar um pico alargado situado em aproximadamente 0,4 – 1,0 V vs. ERH, que é atribuído a transição redox do estado sólido Ru(III)/Ru(IV) [2, 3, 44, 49, 146, 152-154]. Para o eletrodo com 10 % atômico de Ru nenhum pico é observado. Comportamento similar foi observado para o sistema preparado pela metodologia tradicional [3].

A Figura 4.13 mostra as cargas voltamétricas obtidas por integração gráfica das curvas voltamétricas (Figura 4.12) no intervalo (0,2 – 1,1 V vs. ERH) onde não se observa a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), e também a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH). A carga obtida é representativa do número de sítios ativos do agente catalisador (Ru) exposto à solução e, por conseguinte, a carga pode ser tomada como sendo proporcional à área superficial eletroquimicamente ativa [155-157].

Observa-se para o sistema RuO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> um aumento da carga anódica ( $q_a^*$ ) com a introdução de quantidades maiores de RuO<sub>2</sub> na camada ativa do eletrodo, com exceção do filme com 90 % atômico de Ru. Além disso, composições atômicas entre 20 % – 60 % de Ru a carga anódica não se altera significativamente com a introdução de catalisador no filme. O eletrodo com 80 % atômico de Ru apresenta a maior área eletroquimicamente ativa. Estudos de difração de raios X (ver secção

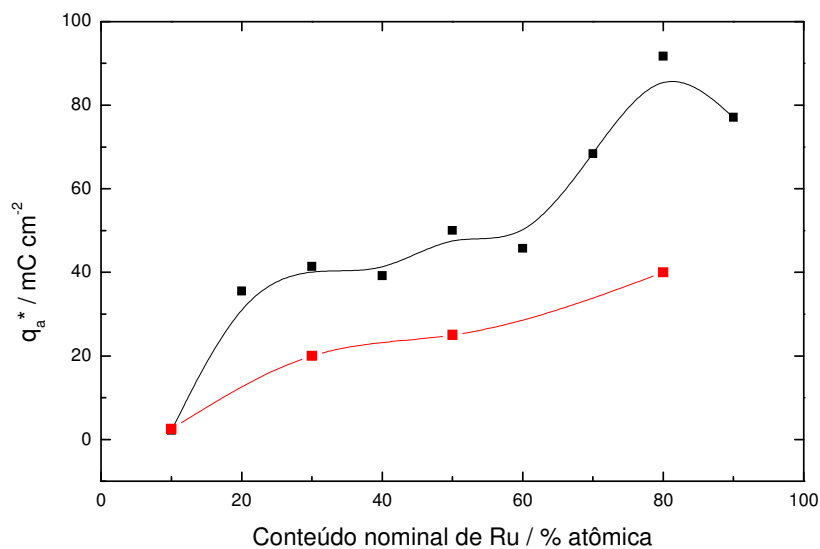
4.1.1) revelaram para esta composição tamanho de cristalitos menores, isso pode explicar o aumento dos valores de carga para essa composição.



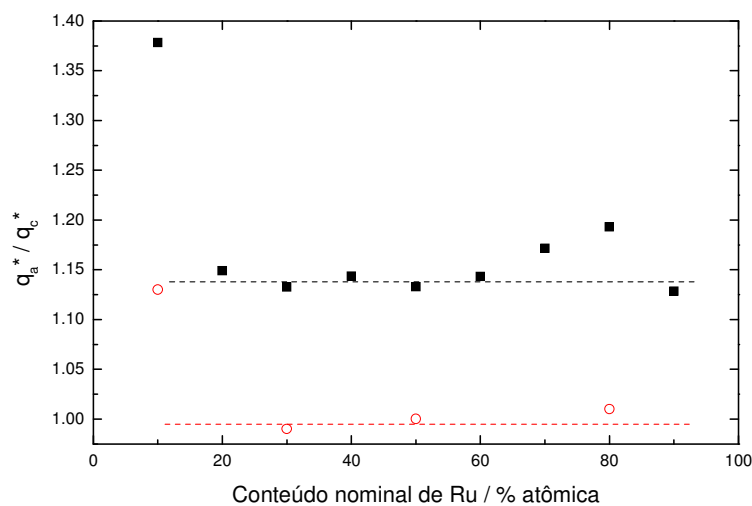
**Figura 4.12.** Voltamogramas cíclicos representativos do sistema  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ . Em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ .

A comparação dos valores de  $q_a^*$  entre os eletrodos preparados via MPP e MT [3] mostrou que o MPP apresenta valores bem superior ( $\sim 100 \%$ ), sugerindo um aumento da área eletroquimicamente ativa pela exposição de um número maior de sítios ativo, devido talvez, a maior rugosidade e porosidade obtidas pelo MPP, essa conclusão é apoiada nas micrografias da superfície do óxido a qual mostraram uma superfície bastante rugosa. Além disso, a formação de uma camada de óxido finamente dividida promovida pelo método MPP, pode estar contribuindo para o aumento da carga.





**Figura 4.13.** Carga voltamétrica ( $q_a^*$ ) dos eletrodos  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (por integração da curva voltamétrica, Figura 4.12) em função da composição do óxido (-■-) Método de preparação MPP em solução  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . (-○-) e método tradicional (MT) dados retirado da ref. [3].



**Figura 4.14.** Razão da  $q_a^*/q_c^*$  em função da composição nominal  $\text{RuO}_2$ . (-■-) Método de preparação MPP em solução  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . (-○-) e método tradicional (MT) dados retirado da ref. [3].

A Figura 4.14 mostra as razões de carga anódica / carga catódica,  $q_a^*/q_c^*$ , em função da composição nominal em  $\text{RuO}_2$ . Observa-se que essa razão é praticamente igual a 1 para os eletrodos preparados via MT [3], com exceção do eletrodo rico em Tântalo (10 % Ru atômico), sugerindo transições redox superficiais reversíveis para essas composições, mostrando que esses eletrodos podem funcionar como capacitores, capazes de serem carregados e descarregados reversivelmente sem grandes mudanças estruturais [83]. Por outro lado, eletrodos preparados via MPP com conteúdo de Rutênio  $\geq 20$  % atômico apresentam uma razão entre 1,15 – 1,20, esses valores sugerem uma certa irreversibilidade das transições redox.

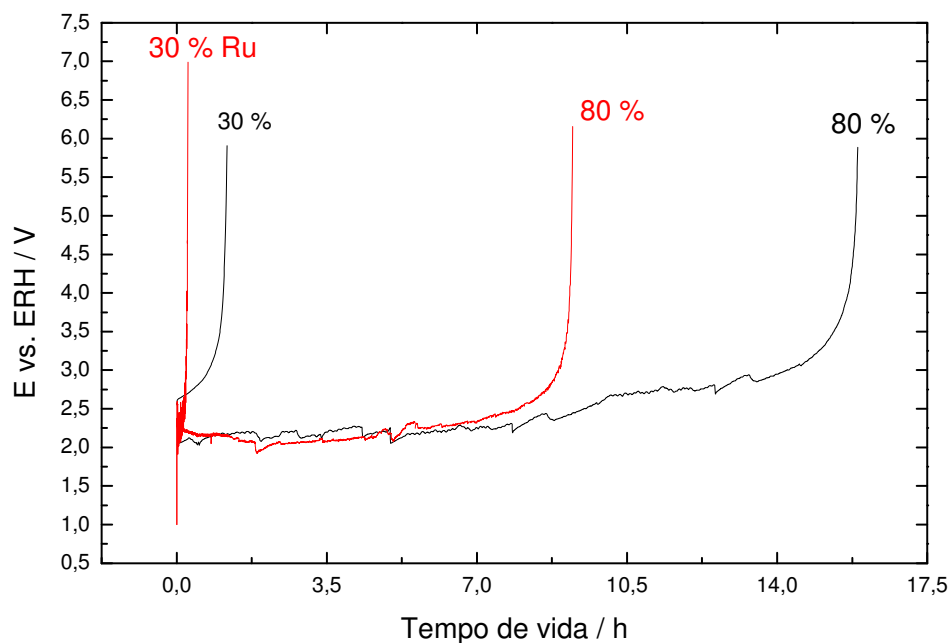
#### 4.2.2. Teste acelerado de vida (TAV)

A estabilidade do sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  em função de sua composição foi avaliada pela anodização em uma densidade de corrente de  $750 \text{ mA cm}^{-2}$  sob condições galvanostática em  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  a  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . O potencial foi registrado em função do tempo e a vida útil dos eletrodos foi considerada como sendo o tempo necessário para o potencial atingir 6 V vs. ERH. Acima desse valor de potencial o eletrodo foi considerado inativo para a RDO, devido à destruição total da camada de óxido ou da formação de uma camada de óxido isolante, como por exemplo,  $\text{TiO}_x$  na interface substrato/camada de óxido [99, 158].

A Figura 4.15 apresenta curvas cronopotenciométricas do sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  em função do conteúdo de Ru. Independente da composição, essas curvas se caracterizam por uma variação muito lenta do potencial com o tempo de anodização, seguido de um aumento abrupto desse valor no final do experimento.

A Tabela 4.5 mostra os valores médios de TAV para o sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  em função da quantidade de Ru no filme para os métodos: MPP e MT [3]. Comparando os dois métodos de preparação pode-se verificar que o MPP apresenta valores de tempo de operação duas vezes maior do que o método tradicional, com exceção das composições com 10 e 50 % de Rutênio atômico. Isso sugere que o método utilizado na preparação de eletrodos óxidos tem um papel fundamental na produção de recobrimentos com grande estabilidade mecânica.

Comparando o tempo de operação do sistema  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  sob condições drásticas com o sistema  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  (4,2 – 8 h) [78, 83] observa-se valores superior novamente, o que torna o sistema contendo  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bastante atrativo do ponto de vista de aplicação tecnológica.



**Figura 4.15.** Comportamento da curva potencial-tempo em função da composição dos eletrodos sob condições galvanostáticas ( $750 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$  a  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ). (—) MPP e (---) MT [3].

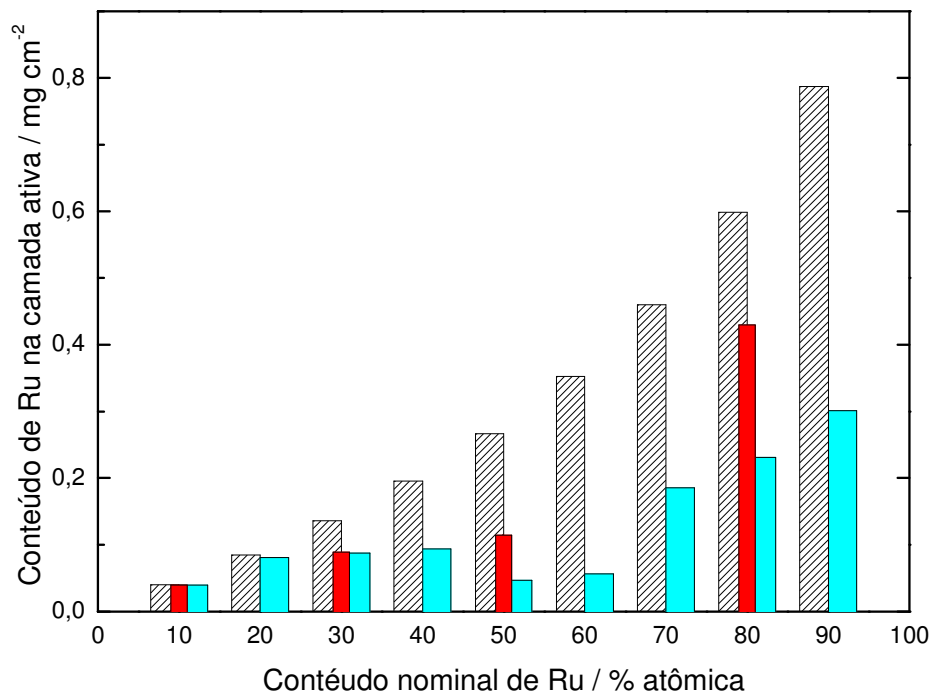
**Tabela 4.5.** Resultados do teste acelerado de vida, valores médios de 2 eletrodos.

<b>Ru % at.</b>	<b>10 %</b>	<b>20 %</b>	<b>30 %</b>	<b>40 %</b>	<b>50 %</b>	<b>60 %</b>	<b>70 %</b>	<b>80 %</b>	<b>90 %</b>
<b>MPP</b>	2 min	5 min	1,2 h	2,9 h	4,0 h	6,3 h	11,9 h	16,0 h	18,5 h
<b>MT*</b>	4,1min	-	0,3 h	-	4,0 h	-	-	8,5 h	-

\* Dados retirados da referência [3]

Considerando a quantidade de catalisador observado após o TAV (12 – 38 % atômico de Ru – Figura 4.16) e sendo esses valores muito maiores do que o valor mínimo de catalisador necessário para manter a RDO [3], pode-se afirmar que o aumento abrupto no potencial observado na Fig. 4.15, pode ser explicado pelo processo de passivação da base de Ti devido à formação de uma camada isolante de  $TiO_x$ , quando o eletrodo é forçado a alcançar altas densidades de corrente. Resultados semelhantes foram obtidos para o mesmo sistema preparado via MT [3]. Essa conclusão está em acordo com resultados de EDX feito na seção transversal do filme o qual mostra o crescimento de uma intercamada composta de  $TiO_x$  [28].

Quando se comparam os métodos de preparação observa-se que filmes com conteúdo de Ru  $\leq 30$  % atômico apresentam perda de Ru similar. Entretanto, filmes ricos em Ru ( $\geq 50$  % atômico) apresentam maior perda para os eletrodos preparados por MPP.



**Figura 4.16.** Quantidade de Ru na camada ativa em função da composição nominal do eletrodo antes ( $\square$ ) e após o TAV ( $\blacksquare$ ) MPP ( $\blacksquare$ ) MT [3], sob condições galvanostáticas ( $750 \text{ mA cm}^{-2}$  em  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 4.2.3. Curvas de polarização

Curvas de Tafel ( $E$  vs.  $\log i$ ) foram obtidas pelo tratamento logarítmico das curvas de polarização experimentais registradas sob condições pseudo-estacionárias ( $56 \text{ } \mu\text{V s}^{-1}$ ). A parte linear da curva fornece o coeficiente de Tafel ( $b = dE/d\log i$ ).

A Figura 4.17 mostra uma curva de Tafel representativa para o sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Essas curvas exibiram sempre uma reta bem definida na região de

baixos sobrepotenciais ( $< 0,5 \text{ mA cm}^{-2}$ ), e um desvio da linearidade na região de altos sobrepotenciais, definindo outro segmento linear. Vários fatores podem explicar o desvio da linearidade observado em elevados sobrepotenciais, como por exemplo [2]:

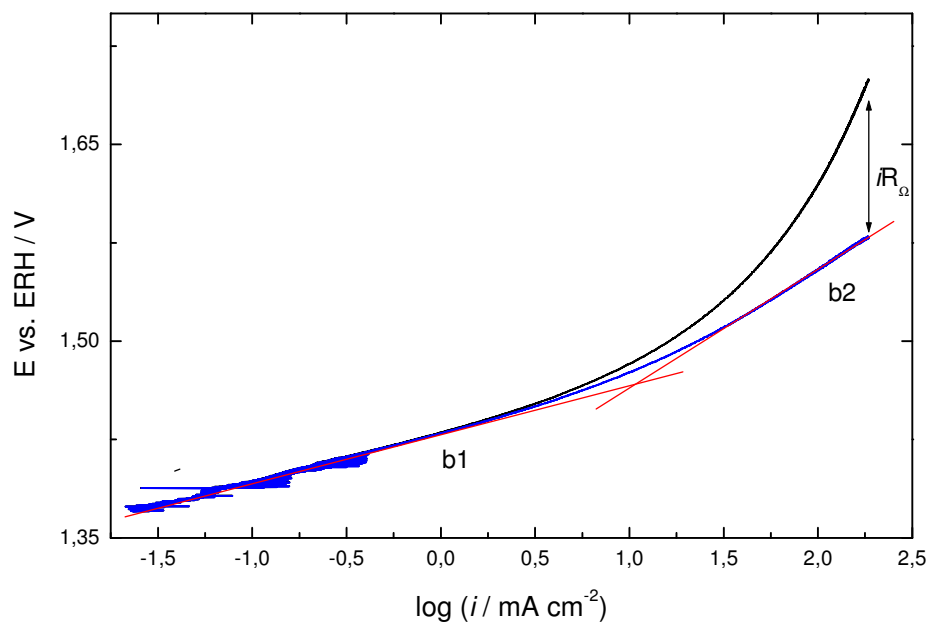
- i. resistência da interface suporte de Ti/camada ativa, a qual é predominantemente composta de  $\text{TiO}_x$  oriundo da decomposição térmica;
- ii. resistência da solução ( $R_\Omega$ );
- iii. mudança no mecanismo eletródico da RDO, causando uma mudança no coeficiente de Tafel ou ainda;
- iv. uma combinação dos fatores anteriores.

A correção da queda ôhmica,  $iR_\Omega$ , foi feita seguindo o procedimento proposto por Shub and Reznick [159]. Esses valores de  $iR_\Omega$  eram usados como primeira aproximação para traçar a curva de Tafel corrigida ( $r > 0,999$ ) ( $E - iR_\Omega = x + b \log i$ ) em altos sobrepotenciais (ver Figura 4.17). Detalhes do método usado é descrito na referência [153].

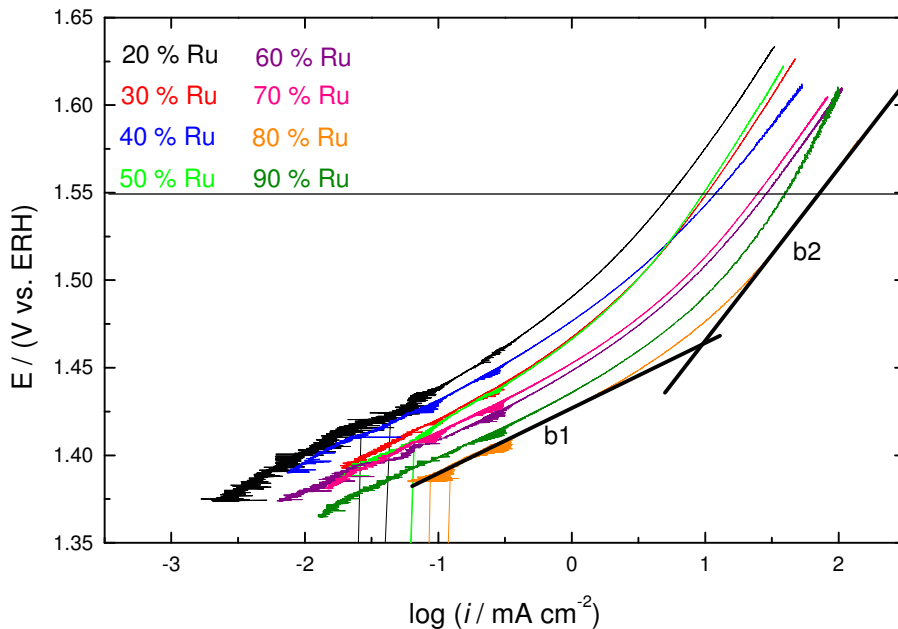
Após correção, as curvas mostram duas regiões lineares para todas as composições investigadas. Assim, os desvios observados nas curvas de Tafel são devido à mudança no coeficiente de Tafel ( $b$ ). A Tabela 4.6 mostra os coeficientes de Tafel para a polarização anódica a baixo ( $b_1$ ) e alto ( $b_2$ ) sobrepotenciais. Os valores médios de  $b_1$  ( $37 - 40 \text{ mV dec}^{-1}$ ) e  $b_2$  ( $95 - 126 \text{ mV dec}^{-1}$ ) são independentes da composição do eletrodo (ver Figura 4.18). Comparando esses valores com os valores obtidos para o mesmo sistema ( $\text{RuO}_2$ -

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) preparado via MT, observa-se valor de  $b_1$  (56 mV dec<sup>-1</sup>) maior para os eletrodos contendo 30 % atômico de Ru [3, 160].

Por outro lado, misturas baseadas em RuO<sub>2</sub> contendo TiO<sub>2</sub> apresentam uma única reta para o tratamento de Tafel, independente do valor do sobrepotencial empregado, com valor de  $b$  semelhante ao encontrado nesse trabalho (35-40 mV dec<sup>-1</sup>) [99]. Assim, pode-se inferir que a presença do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não altera o mecanismo cinético da RDO para eletrodos preparados via MPP.



**Figura 4.17.** Curva de Tafel para RDO do eletrodo de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico). Solução 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $v = 56 \mu\text{V s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \mu\text{m}$ . Curvas: (—) antes da correção para a queda ôhmica e (—) após a correção.



**Figura 4.18.** Curvas de Tafel corrigidas para RDO em função da composição. Solução 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\nu = 56 \mu\text{V s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \mu\text{m}$ .

**Tabela 4.6.** Valores médios de coeficiente de Tafel para baixo (b1) e alto (b2) sobrepotencial para a RDO e resistência ôhmica ( $R_\Omega$ ).

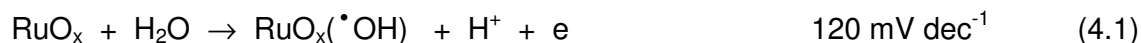
% de Ru	MPP			MT*		
	b1 (mV/dec)	b2 (mV/dec)	$R_\Omega$ (Ohm)	b1 (mV/dec)	b2 (mV/dec)	$R_\Omega$ (Ohm)
20	39	113	2,1	-	-	-
30	38	122	1,3	56	122	1,6
40	38	98	1,8	-	-	-
50	42	126	1,3	44	126	1,5
60	40	100	0,9	-	-	-
70	38	102	1,2	-	-	-
80	40	95	0,8	35	129	0,6
90	37	124	1,5	-	-	-

Todos os valores foram extraídos da segunda curva de Tafel – varredura de ida.  
\* Valores retirados da referência [3].



Na região de altos sobrepotenciais  $E > 1,5$  V vs. ERH, os valores de  $b_2$  indicam que a água descarrega representando a etapa determinante de velocidade (e.d.v) ( $\text{MO}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_x(\cdot\text{OH}) + \text{H}^+ + \text{e}$ ) [4, 161]. Para baixo sobrepotencial o coeficiente de Tafel assume o valor médio de  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ , esse valor sugere que a etapa determinante de velocidade para a RDO é a segunda transferência de elétron do óxido representado por:  $\text{MO}_x(\cdot\text{OH}) \rightarrow \text{MO}_x + \text{H}^+ + \text{e}$  [4, 161, 162].

O mecanismo geral que melhor representa a RDO no sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$  pode ser escrito da seguinte forma [3]:

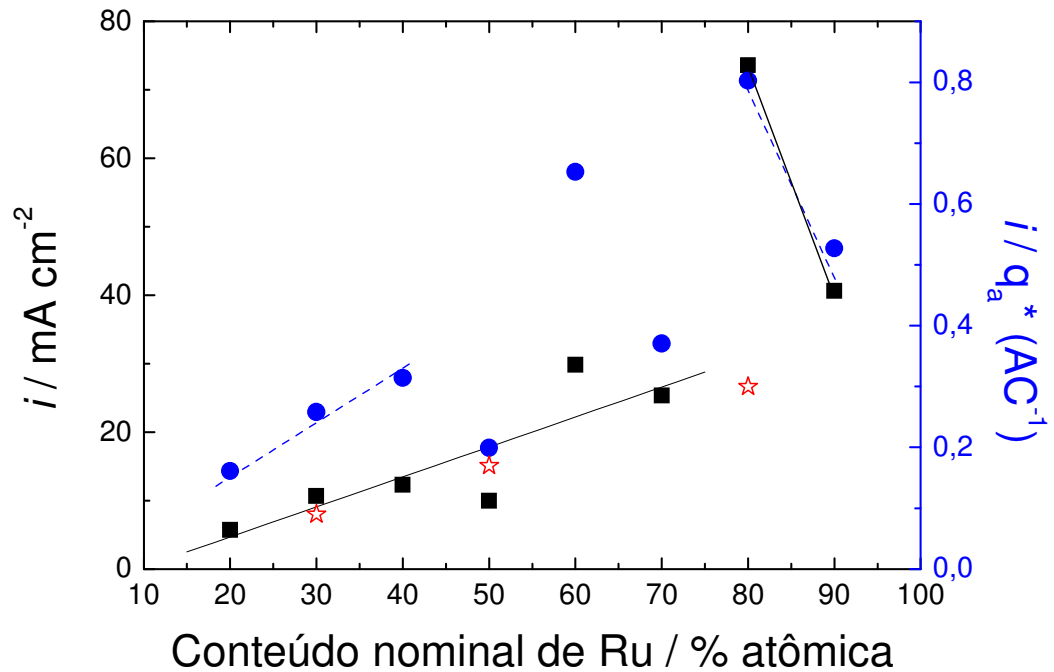


#### 4.2.4. Atividade eletrocatalítica

A atividade eletrocatalítica de um eletrocatalisador pode ser expressa em termos de um baixo coeficiente de Tafel, alinhada com um alto valor de  $i_o$ , os quais refletem a seletividade de mecanismos de reação de diferentes materiais [2]. Como mostrado na Figura 4.18, curvas de Tafel corrigidas para o sistema  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  são dependentes somente da composição do eletrodo, no que diz respeito ao valor da densidade de corrente de troca ( $i_o$ ). Os valores de  $i_o$  aumentam com o aumento do conteúdo de óxido de Rutênio, variam de  $5 \times 10^{-8}$  a  $1 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente de 20 para 90 % Ru. Os valores obtidos estão na mesma ordem de grandeza da densidade de corrente de troca para a RDO sobre metais nobres ( $10^{-7} - 10^{-8} \text{ mA cm}^{-2}$ ) [162, 163].

Contudo, para fins práticos, é muito importante avaliar o desempenho catalítico dos eletrodos em condições operacionais, ou seja, em elevadas densidades de correntes e altos sobrepotenciais. Deste modo, a atividade eletrocatalítica global de um material pode ser avaliada de uma maneira relativa comparando-se as densidades de corrente num potencial constante. No entanto, como a carga voltamétrica é função da composição do óxido, o efeito eletrocatalítico intrínseco pode ser somente discutido depois de normalizada a corrente por unidade de área superficial ativa para propiciar a comparação entre diferentes composições, em outras palavras, dividindo-se a densidade de corrente medida num dado potencial pela carga voltamétrica ( $q_a^*$ ) [2, 164].

A Figura 4.19 mostra densidade de corrente ( $i$ ) e densidade de corrente normalizada ( $i / q_a^*$ ) em função da composição nominal do eletrodo. Pode-se observar que a atividade eletrocatalítica é influenciada por fatores de morfologia (aumento de área, rugosidade). Assim, embora ocorra uma dispersão entre os valores (média de 4 curvas de Tafel), observa-se que a densidade de corrente para a RDO aumenta com o aumento da quantidade de Ru no filme até a composição com 80 %, diminuindo para o filme com 90 % de Ru, sendo que após normalização as composições com 60 % e 80 % apresentam maiores valores de atividade para a RDO. Comparando os valores de  $i / q_a^*$  obtidos para os eletrodos preparados via MPP (0,16 – 0,8 A C<sup>-1</sup>) e para os filmes preparados via MT (0,09 – 0,3 A C<sup>-1</sup>) [3], observa-se um aumento da atividade para os filmes preparados via MPP, com exceção do eletrodo com 50 % atômico de Ru.



**Figura 4.19.** Dependência da densidade de corrente ( $i$ ,  $\blacksquare$ ) e densidade de corrente normalizada ( $i/q_a^*$ ,  $\bullet$  e  $\star$ ) em função do conteúdo nominal de Rutênio no filme. Solução  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\nu = 56 \text{ } \mu\text{V s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ . Dados medidos na curva de Tafel corrigida no potencial de  $1,55 \text{ V vs. ERH}$ , sendo a média de 4 pontos obtidos de duas séries de eletrodos. ( $\star$ ) retirado da ref. [3].

### 4.3. Estudos eletroquímicos do Etanol e seus produtos de oxidação

#### 4.3.1. Voltamogramas cíclicos na presença de Etanol

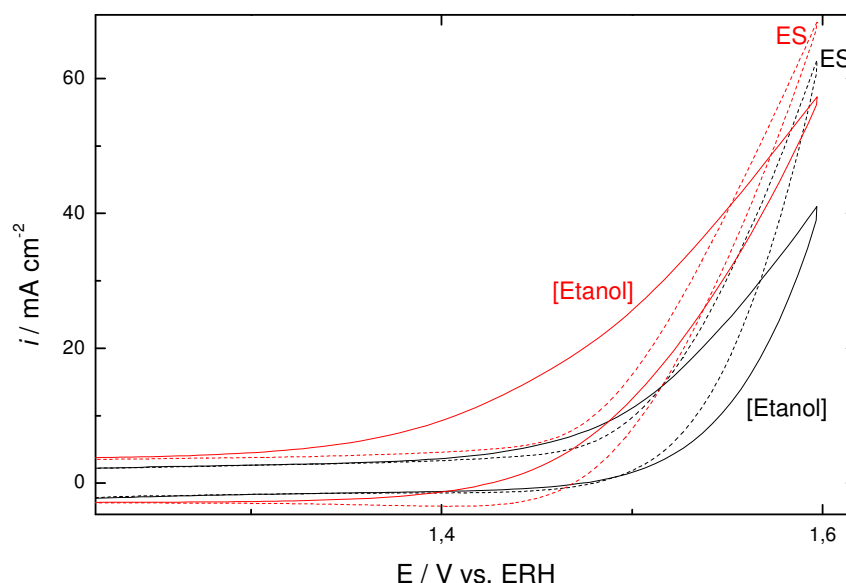
Neste estudo foram utilizados eletrodos preparados via MT e MPP que apresentaram melhor desempenho eletrocatalítico.

A Figura 4.20 apresenta os voltamogramas obtidos na presença de Etanol para os eletrodos de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparados via MPP e MT. Observa-se na presença de Etanol um aumento da densidade de corrente em potenciais menos positivos, quando comparado ao eletrólito de suporte, o qual é mais evidente para os eletrodos preparados via MPP.

O comportamento observado na Figura 4.20 pode ser explicado assumindo uma corrente mista, onde a densidade de corrente total ( $i_T$ ) é atribuída a RDO ( $i_{O_2}$ ) mais a oxidação do Etanol ( $i_{Etanol}$ ):  $i_T = i_{O_2} + i_{Etanol}$  [114]. A Figura 4.21 mostra o pico de oxidação do Etanol obtido extraído a corrente do voltamograma na ausência e na presença de Etanol no intervalo de potencial de 0,8 - 1,5 V vs. ERH, (uma aproximação importante para aplicar essa análise é assumir que a RDO não se desloca na presença do Etanol). Observa-se que em geral, tanto para os eletrodos preparados via MPP quanto para MT, que o aumento da quantidade de Ru no filme desloca o pico de oxidação para potenciais menos positivos. Sendo que os eletrodos com baixo conteúdo de Ru ( $\leq 30$  % atômico) mostraram o pico de oxidação em  $\sim 1,49$  V vs. ERH (aproximadamente 30 mV a mais) em comparação a eletrodos ricos em Rutênio ( $\geq 50$  % atômico). Ademais, quando se compara eletrodos com mesma composição Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico), mas preparados por

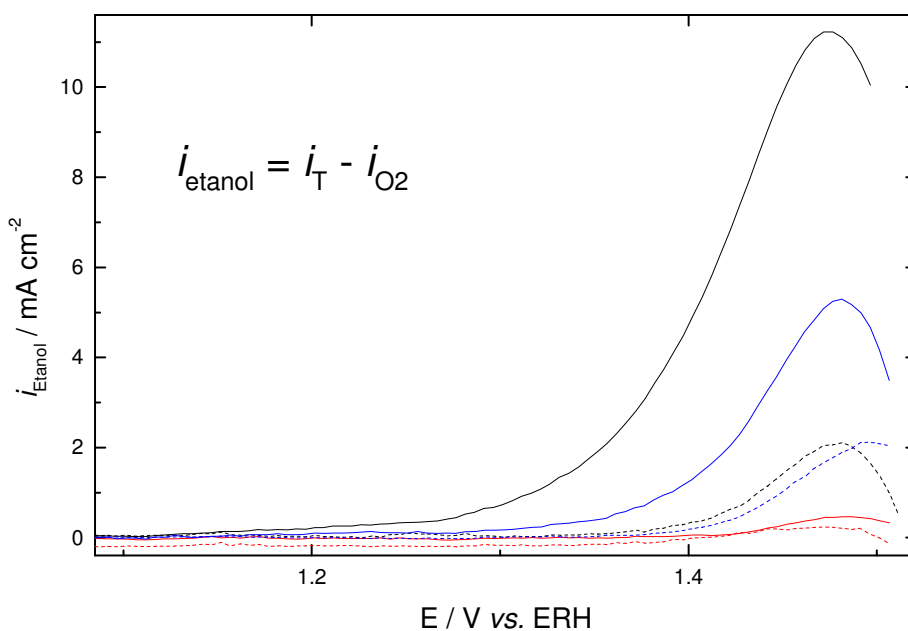
diferentes métodos, observa-se que a densidade de corrente de oxidação é aproximadamente 82 % maior para os eletrodos preparados via MPP. Portanto, o comportamento observado na Fig. 4.21 sugere que o método de preparação dos eletrodos é de fundamental importância na produção de eletrodos com alta eficiência eletrocatalítica.

Por outro lado, quando se compara o eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 30:70 % atômico) com o sistema Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> observa-se que a troca de TiO<sub>2</sub> por Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> promove um deslocamento de aproximadamente 100 mV [49, 114]. Contudo, essa aparente desvantagem é transposta pela preparação de eletrodos com maior estabilidade mecânica proporcionada pela troca de TiO<sub>2</sub> por Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [3].



**Figura 4.20.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico). (--- e —) Eletrodo preparado via MPP e (--- e —) eletrodo preparado via MT. Traço sólido na presença de Etanol e traço pontilhado na ausência de substrato orgânico. Eletrólito de suporte, ES = solução 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; [Etanol] = 0,5 mol dm<sup>-3</sup>;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ .

Quando os CV eram registrados na presença de Etanol, a superfície do eletrodo é bloqueada com sistemática queda na corrente com o aumento do número de ciclos. Esse comportamento tem sido observado em outros trabalhos e é relacionado com produtos irreversíveis ou intermediários adsorvidos nos sítios ativos [49, 114].

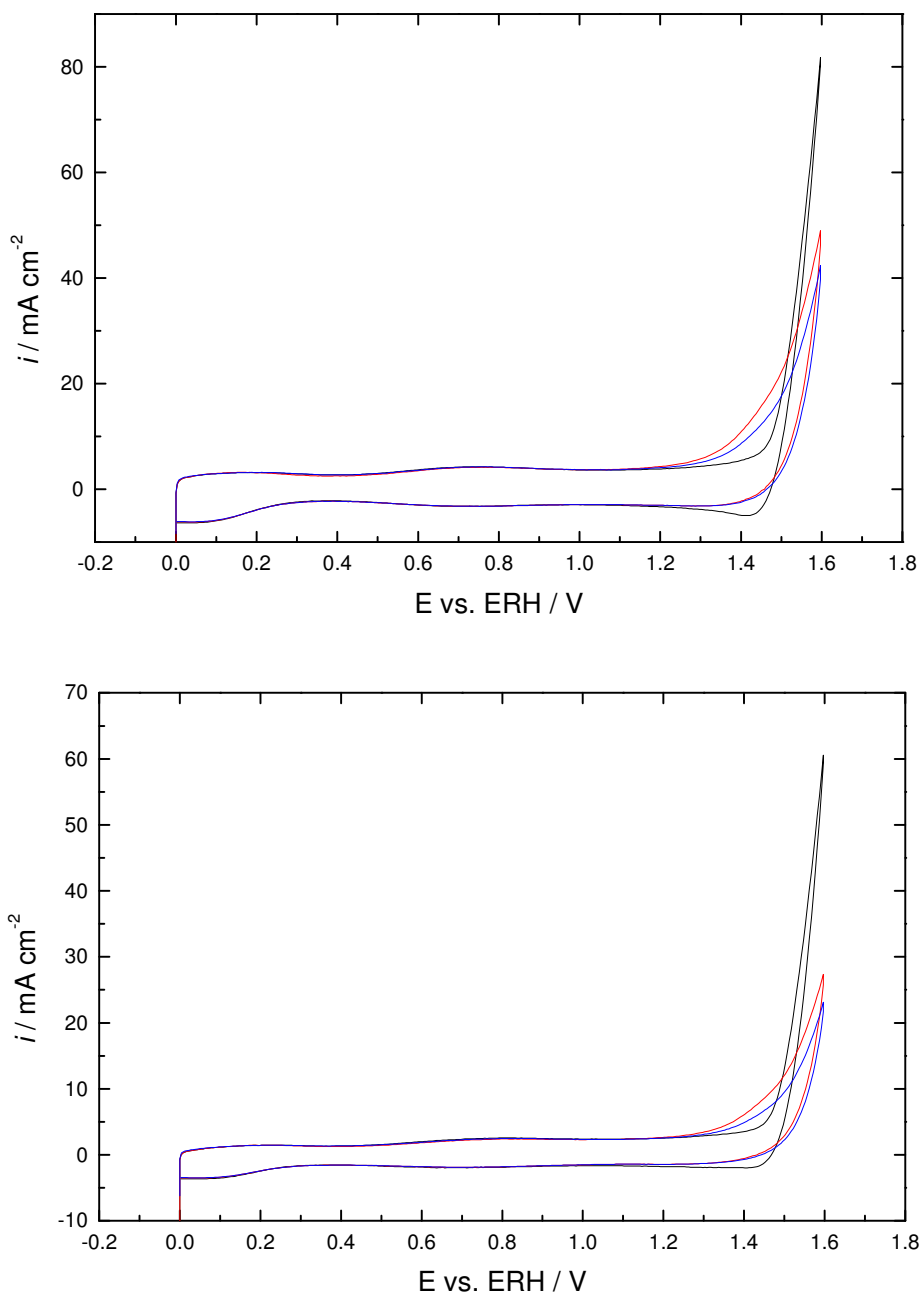


**Figura 4.21.** Densidade de corrente de oxidação do Etanol ( $i_{\text{Etanol}}$ ) para o sistema Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (--- e —) Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico); (--- e —) Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 50:50 % atômico) e (--- e —) Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 30:70 % atômico). Traço sólido eletrodos preparados via MPP e traço pontilhado eletrodos preparados via MT. Solução 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; [Etanol]= 0,5 mol dm<sup>-3</sup>;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ .

### 4.3.2. Voltamogramas cíclicos na presença de Acetaldeído

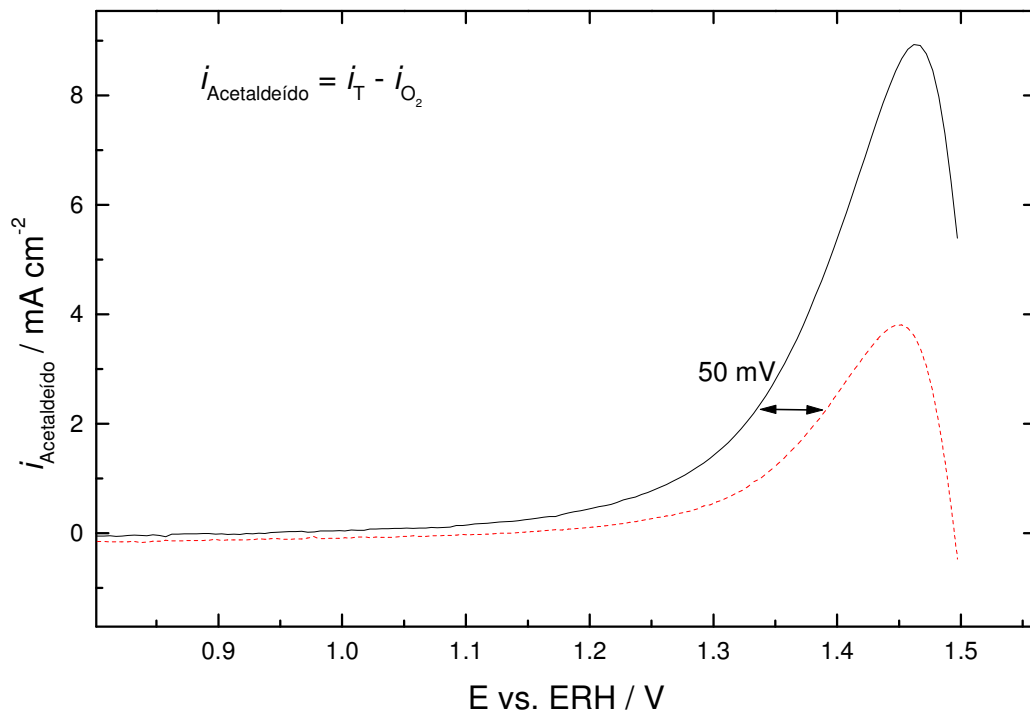
A Figura 4.22 apresenta os voltamogramas cíclicos representativos obtidos na presença de Acetaldeído para os eletrodos de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparados via MPP e MT. Observa-se na presença de Acetaldeído um aumento da densidade de corrente em potenciais menos positivos, quando comparado ao eletrólito de suporte. Observa-se ainda, uma queda sistemática da corrente com o aumento do número de ciclos, em outras palavras, a superfície do eletrodo é bloqueada. Esse comportamento tem sido observado nesse trabalho para o Etanol e também em outros trabalhos e é relacionado com produtos irreversíveis ou intermediários adsorvidos nos sítios ativos [49, 114].

O comportamento observado na Figura 4.22 pode ser explicado assumindo novamente uma corrente mista, onde a densidade de corrente total ( $i_T$ ) é atribuída a RDO ( $i_{O_2}$ ) mais a oxidação do Acetaldeído ( $i_{Acetaldeído}$ ):  $i_T = i_{O_2} + i_{Acetaldeído}$ . A Figura 4.23 mostra o pico de oxidação do Acetaldeído obtido extraindo a corrente do voltamograma na ausência e na presença do Acetaldeído no intervalo de potencial de 0,8 - 1,5 V vs. ERH, (assume-se novamente que a RDO não se desloca na presença do Acetaldeído). Observa-se que a corrente de oxidação é aproximadamente 50 % maior para o eletrodo preparado via MPP. Ademais, o início do pico é deslocado 50 mV para potenciais menos positivos para o eletrodo preparado via MPP.



**Figura 4.22.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ru:Ta} = 80:20$  % atômico). (A) Eletrodo preparado via MT e (B) eletrodo preparado via MPP. (—) Eletrólito de suporte, ES ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); (—) ES +  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de Acetaldeído, 1.º ciclo e (—) ES +  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de Acetaldeído, 2.º ciclo;  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ .

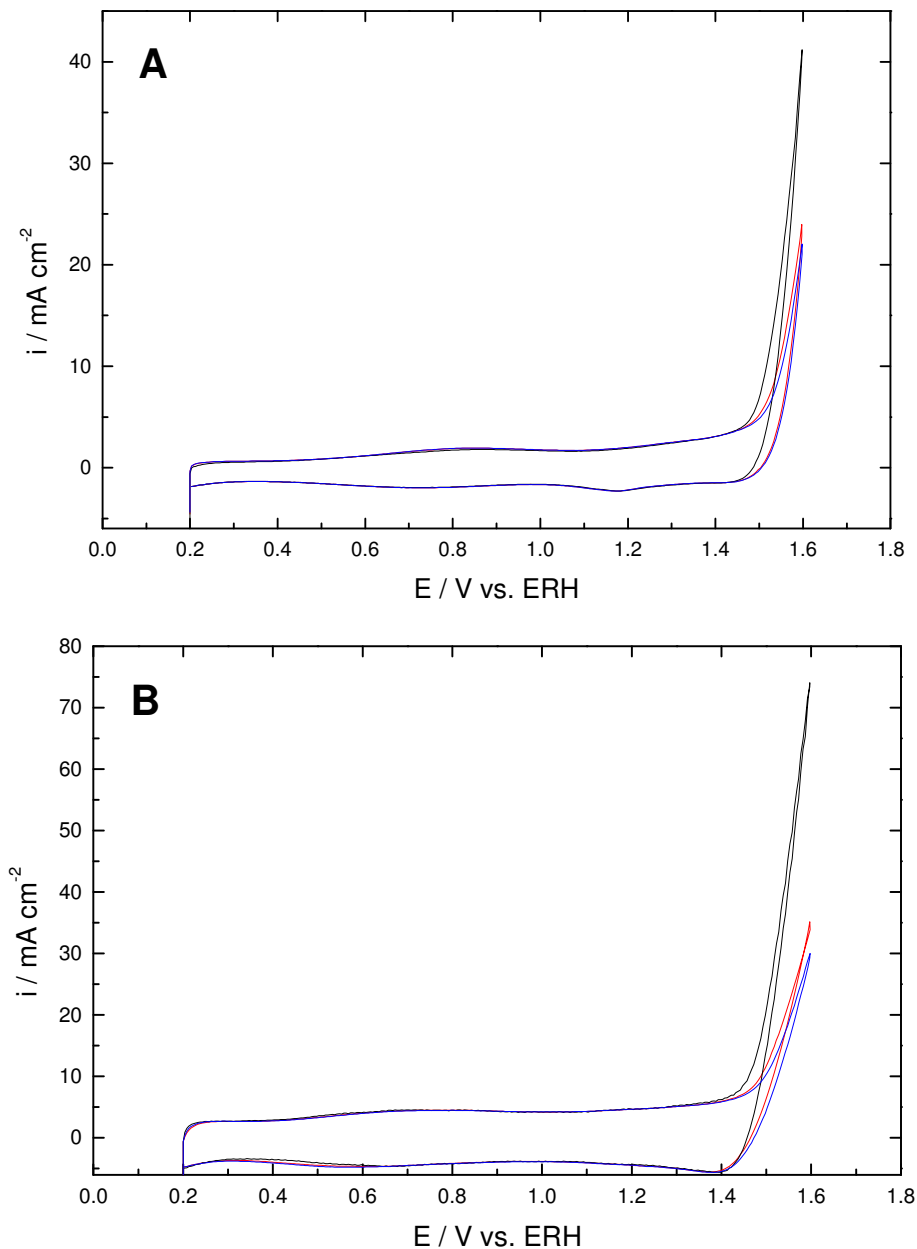




**Figura 4.23.** Densidade de corrente de oxidação do Acetaldeído ( $i_{\text{Acetaldeído}}$ ) para o eletrodo de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico). Traço sólido (—) eletrodo preparado via MPP e traço pontilhado (---) eletrodo preparado via MT. Solução 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; [Acetaldeído] = 0,5 mol dm<sup>-3</sup>;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ .

### 4.3.3. Voltamogramas cíclicos na presença de Ácido Acético

A Figura 4.24 apresenta os voltamogramas cíclicos representativos obtidos na presença de Ácido Acético para os eletrodos de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparados via MT e MPP. Observa-se na presença de Ácido Acético um deslocamento da RDO para potenciais mais positivos (aproximadamente 25 mV). Em adicional, observa-se uma diminuição na densidade de corrente de aproximadamente 50 % do valor obtido no eletrólito de suporte, ou seja, na presença de Ácido Acético, a superfície do eletrodo é bloqueada com sistemática queda da densidade de corrente com o aumento do número de ciclos, indicando bloqueio dos sítios ativos. Esse comportamento tem sido observado nesse trabalho tanto para o Etanol quanto para o Acetaldeído e foi relacionado com produtos irreversíveis ou intermediários adsorvidos nos sítios ativos [49, 114]. Contudo, como o Ácido Acético não é oxidado a nenhum produto (ver seção eletrólise), podemos afirmar que ocorre adsorção do Ácido Acético nos sítios ativos bloqueando-os.



**Figura 4.24.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico). (A) Eletrodo preparado via MT e (B) eletrodo preparado via MPP. (—) Eletrólito de suporte, ES (0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); (—) ES + 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de Ácido Acético, 1<sup>o</sup>. ciclo e (—) ES + 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de Ácido Acético, 2<sup>o</sup>. ciclo.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ .

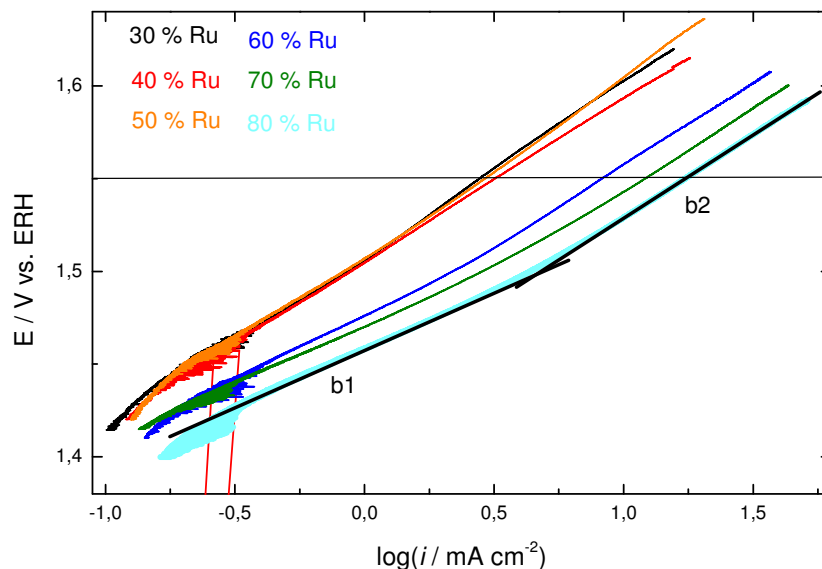
#### 4.3.4. Curvas de polarização na presença de Etanol

Novamente a correção da queda ôhmica,  $iR_{\Omega}$ , foi feita seguindo o procedimento adotado anteriormente [153, 159].

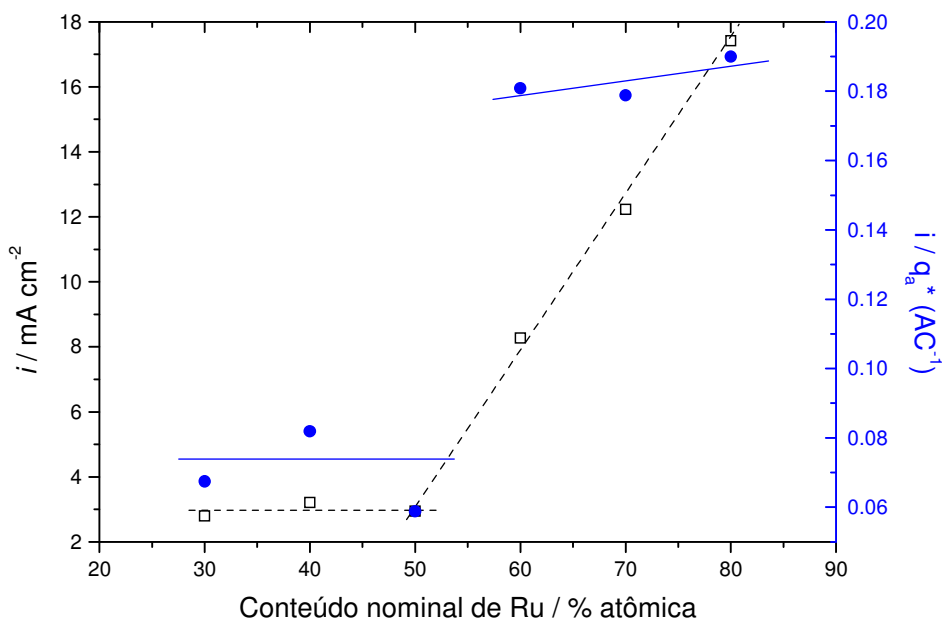
Na presença de  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  de Etanol os coeficientes de Tafel assumem valores dependentes da composição do filme de óxido (ver Fig. 4.25 e Tabela 4.7). Os resultados sugerem um mecanismo misto entre a RDO e a oxidação do substrato orgânico.

Atualmente é aceito na literatura que na presença de Etanol alto estados de oxidação  $\text{MO}_{x+1}$  é a espécie catalítica ativa:  $\text{MO}_{x+1} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{MO}_x + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  [114, 116]. Os valores de  $R_{\Omega}$  obtidos na presença de Etanol mostra uma dependência com a composição do filme óxido variando de  $2,1 - 5,1 \Omega$ , esse comportamento sugere um maior envenenamento dos sítios ativos por produtos ou intermediários que podem estar conduzindo a altos valores de coeficientes de Tafel e  $R_{\Omega}$ , resultado semelhante tem sido obtido por outros autores [49].

Na presença de Etanol a atividade eletrocatalítica é significativamente influenciada (Fig. 4.26). Composições ricas em Rutênio ( $\geq 60 \%$  atômico) também apresentam dependência de fatores morfológicos, pois após normalização essas composições apresentam atividade eletrocatalítica melhor. Entretanto, ao se comparar os valores de  $i$  e  $i/q_a^*$  na presença e na ausência de Etanol, constata-se uma diminuição de aproximadamente 4 vezes nos valores na presença de Etanol, isso sugere uma inibição da RDO nessas condições.



**Figura 4.25.** Curvas de Tafel corrigidas para a RDO na presença de 5 mmol dm<sup>-3</sup> de Etanol. Eletrólito de suporte 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\nu = 56 \mu\text{V s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.26.** Dependência da densidade de corrente ( $i$ ,  $-\square-$ ) e densidade de corrente normalizada ( $i / q_a^*$ ,  $-\bullet-$ ) em função do conteúdo nominal de Rutênio no filme na presença de Etanol. Solução 0,5 mol dm<sup>-3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\nu = 56 \mu\text{V s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \mu\text{m}$ . Dados medidos na curva de Tafel corrigida no potencial de 1,55 V vs. ERH, sendo a média de 4 pontos obtidos de duas séries de eletrodos.

**Tabela 4.7.** Valores médios de coeficiente de Tafel para baixo (b1) e alto (b2) sobrepotencial para a RDO e resistência ôhmica ( $R_{\Omega}$ ) na presença de Etanol.

% de Ru	b1 (mV dec <sup>-1</sup> )	b2 (mV dec <sup>-1</sup> )	$R_{\Omega}$ (Ohm)
30	92	-	5,1
40	88	-	4,7
50	83	104	3,1
60	69	89	2,5
70	61	90	2,3
80	62	90	2,1

Todos os valores foram extraídos da segunda curva de Tafel – varredura de ida.

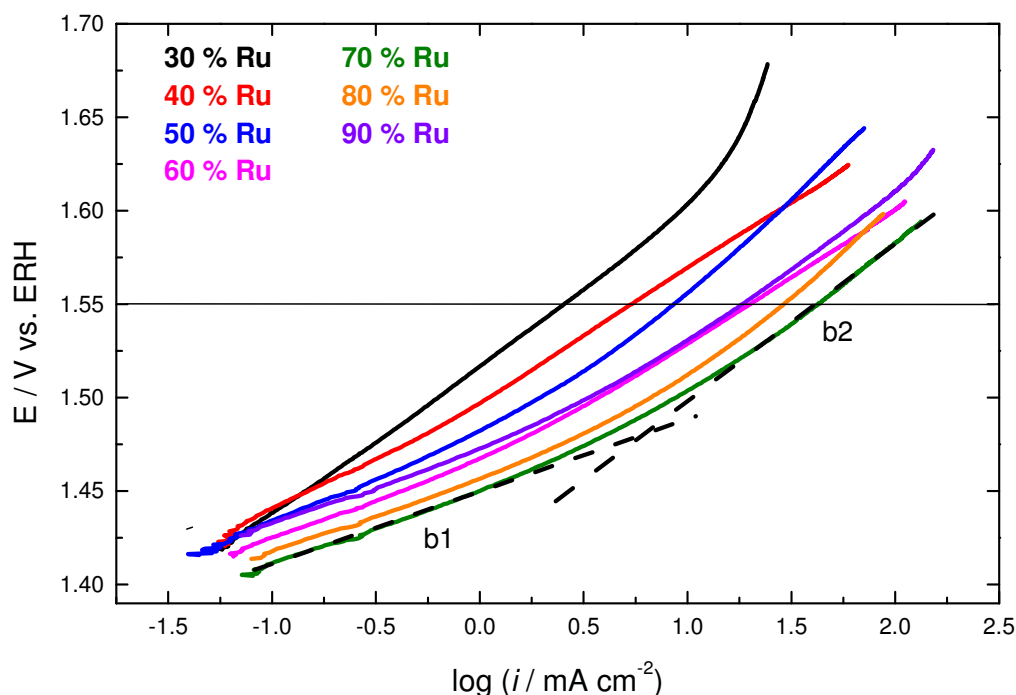
#### 4.3.5. Curvas de polarização na presença de Ácido Acético

Novamente foi feita correção da queda ôhmica,  $iR_{\Omega}$ , seguindo o procedimento usado anteriormente [153, 159].

Após correção da queda ôhmica ainda se observam duas inclinações, portanto, os desvios observados nas curvas de Tafel são devido à mudança no coeficiente de Tafel (b). As curvas de Tafel corrigida para o sistema Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na presença de 5 mmol dm<sup>-3</sup> de Ácido Acético são dependentes da composição do eletrodo (ver Fig. 4.27). Esse comportamento é diferente do obtido em eletrólito de suporte puro (ver Fig. 4.18).

A Tabela 4.8 mostra os coeficientes de Tafel para a polarização anódica a baixo (b1) e alto (b2) sobrepotenciais na presença de Ácido Acético. Eletrodos preparados via MPP apresentaram coeficiente de Tafel dependente da composição do revestimento óxido, sendo que eletrodos com alta porcentagem de Rutênio

( $\geq 50\%$ ) apresentaram valores de  $b_1$  próximo a  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ . Em comparação com os resultados obtidos para o Etanol, a presença de Ácido Acético não causa mudança no  $b_1$ , isso sugere que a reação em baixos sobrepotenciais não sofre influência nessas condições. Contudo, os valores de  $b_1$  são fortemente influenciados pela presença de Etanol. Estudos anteriores mostram realmente que o Ácido Acético é um produto difícil de oxidação, mesmo sobre eletrodos de Platina [114, 134]. Em conclusão, podemos sugerir a baixa reatividade do Ácido Acético para esse sistema. Em altos sobrepotenciais, os valores médios de  $b_2$  variam de 71 a  $250 \text{ mV dec}^{-1}$  para diferentes composições de eletrodo, porém, nenhuma variação sistemática em função da quantidade de Rutênio é observada.



**Figura 4.27.** Curvas de Tafel corrigidas para a RDO na presença de  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  de Ácido Acético em função da composição nominal do eletrodo. Eletrólito de suporte  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $v = 56 \text{ } \mu\text{V s}^{-1}$ ;  $T_{\text{calc.}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $\phi = 2 \text{ } \mu\text{m}$ .

**Tabela 4.8.** Valores médios de coeficiente de Tafel para baixo (b1) e alto (b2) sobrepotencial para a RDO e resistência ôhmica ( $R_{\Omega}$ ) na presença de Ácido Acético.

% de Ru	b1 (mV/dec)	b2 (mV/dec)	$R_{\Omega}$ (Ohm)
30	80	250	5,0
40	55	71	3,0
50	46	105	2,2
60	41	71	1,8
70	41	88	1,6
80	40	103	2,3
90	39	82	1,1

Todos os valores foram extraídos da segunda curva de Tafel – varredura de ida.



## 4.4. Eletrólises

### 4.4.1. Estabelecimento das condições ideais de eletrólise para o Etanol

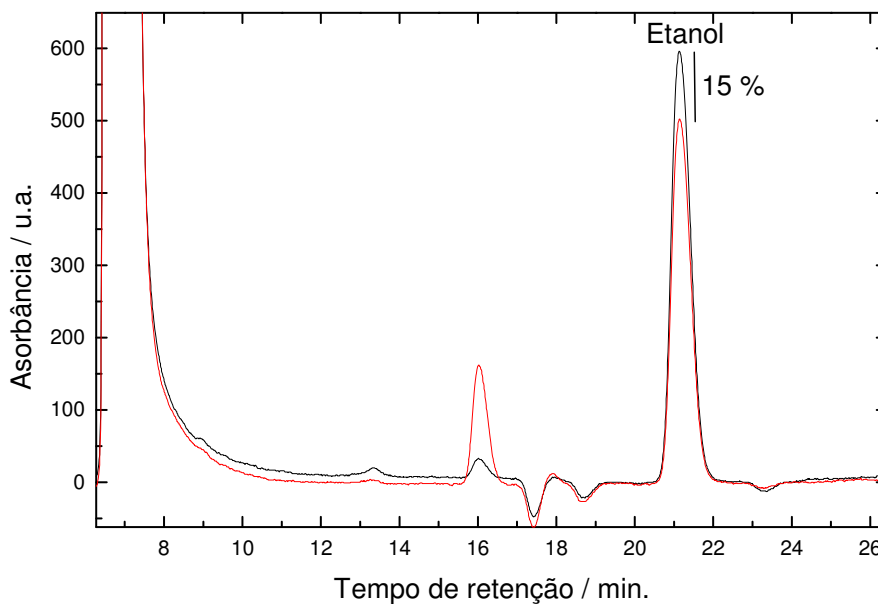
A Tabela 4.9 resume os estudos realizados de eletrólises para o sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ . A partir da análise dessa Tabela e dos resultados obtidos por CLAE (ver Figura 4.28) foi possível escolher o melhor procedimento para as eletrólises.

A Figura 4.28 mostra o cromatograma obtido após 5 horas de eletrólise a corrente constante de  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  para o eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Ru:Ta = 30:70 % atômico). Como mencionada na parte experimental (ver capítulo 3), o consumo do Etanol, usando densidade de corrente de  $50 - 75 \text{ mA cm}^{-2}$ , foi de aproximadamente 15 % para ambos os métodos de preparação (MPP e MT). Maiores consumos somente foram obtidos adotando o procedimento de pulsos de potencial ( $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 20s;  $E = -0,15 \text{ V vs. ERH}$ ; 2s). Entretanto, eletrodos preparados via MT não apresentaram estabilidade mecânica quando se aplicou o programa de pulso durante tempos elevados ( $t > 2\text{h}$ ), exceto o eletrodo com 80 % atômico de Ru que apresentou boa durabilidade (ver maiores detalhes no apêndice 1). Desta forma, para os eletrodos com 30 % e 50 % atômico de Ru preparados via MT foi necessário realizar eletrólise com controle galvanostático mantendo-se a densidade de corrente fixa em  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Tabela 4.9.** Estudos preliminares de eletrólise realizados para o sistema RuO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

<b>Condições</b>	<b>Eletródo</b>	
	<b>MT</b>	<b>MPP</b>
$i_{cte} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$	30 %; 50 % e 80 % de Ru	30 % e 80 % de Ru
$i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$	80 % de Ru	80 % de Ru
pulso / $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 20s	30 %; 50 % e 80 % de Ru	70 %; 80 % e 90 % de Ru
$E = -0,15 \text{ V vs. ERH}$ ; 2s		Ru

[Etanol] = 5 mmol dm<sup>-3</sup>; volume = 50 mL; T = 21 ± 1 °C e 5 horas de eletrólise.



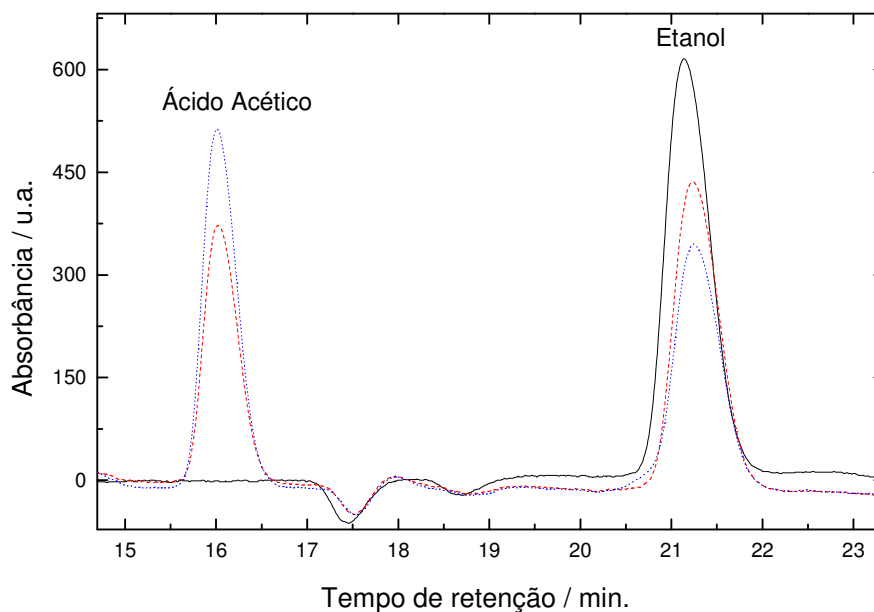
**Figura 4.28.** Cromatogramas obtidos para oxidação do Etanol em densidade de corrente constante de 50 mA cm<sup>-2</sup> em meio ácido. Tempo de eletrólise: (—) 0h e (—) 5h. Condições: [Etanol] = 5 mmol dm<sup>-3</sup>; coluna Aminex, T = 30 °C, fase móvel = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,33 mmol dm<sup>-3</sup>, fluxo de 0,6 mL min<sup>-1</sup>, detector: RID.

#### 4.4.2. Eletrólises do Etanol aplicando programa de pulso

A Figura 4.29 mostra os cromatogramas representativos obtidos durante a eletrólise do Etanol sobre eletrodos preparados via MPP (70 %; 80 % e 90 % de Ru) e MT (80 % Ru) utilizando o procedimento de pulso ( $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 20s e  $E = -0,15 \text{ V vs. ERH}$ ; 2s). Observam-se dois picos intensos: o primeiro com tempo de retenção ( $t_r$ ) igual a 16,1 min. atribuído ao Ácido Acético e o segundo com tempo de retenção de 21,3 min. atribuído ao Etanol. Observa-se um decréscimo gradativo do pico de Etanol durante a eletrólise, seguido de um aumento do pico de Ácido Acético. Contudo, não se observa pico relacionado ao Acetaldeído (18 min, nas condições empregadas), produto intermediário menos oxidado, isso sugere que nessas condições (alta densidade de corrente e baixa concentração de Etanol) o Acetaldeído formado é rapidamente transformado em produtos mais oxidados (Ácido Acético ( $n = 4$ ) e  $\text{CO}_2$  ( $n = 10$ )).

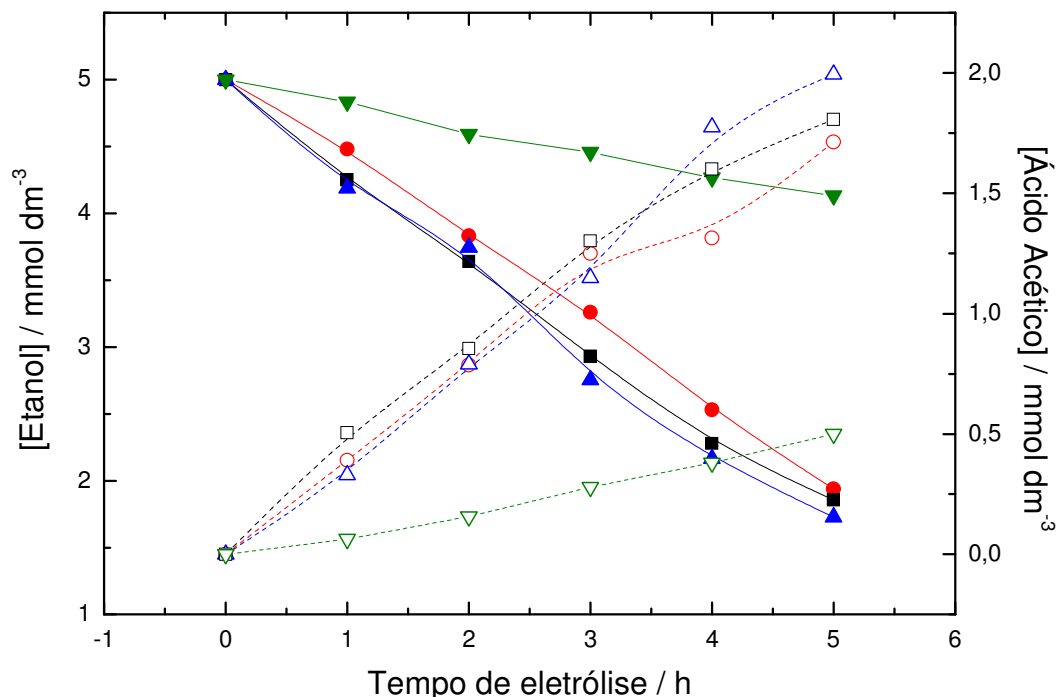
A Figura 4.30 mostra a variação da concentração de Etanol e de Ácido Acético em função da composição do eletrodo. Observa-se para baixa concentração de Etanol ( $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) uma diminuição gradativa do substrato orgânico. Comparando uma mesma composição (80 %), mas preparada via MPP e MT, a eletrólise alcança após 5 h 65 % de oxidação do material de partida para o eletrodo preparado via MPP, em contra partida, o filme preparado via MT consome somente 18 % do Etanol. Esse resultado é bastante interessante do ponto de vista de aplicação da eletrólise, pois se alterando o método de preparação não só obtivemos uma maior durabilidade do filme de óxido como também um maior rendimento da oxidação. Esse resultado concorda com os dados obtidos na ausência de Etanol que

comprovam que os eletrodos MPP apresentam maior área ativa e conseqüentemente maior atividade eletrocatalítica.



**Figura 4.29.** Cromatogramas obtidos para eletrólise do Etanol aplicando-se programa de pulso. Tempo de eletrólise: (—) 0 h; (---) 3 h e (---) 5 h. Condições: [Etanol] = 5 mmol dm<sup>-3</sup>; coluna Aminex, T = 30 °C, fase móvel = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,33 mmol dm<sup>-3</sup>, fluxo de 0,6 mL min<sup>-1</sup>, detector: RID.

A Figura 4.31 mostra o decaimento logarítmico da concentração de Etanol normalizada versus o tempo de eletrólise. Os valores para a constante de velocidade,  $k$ , de pseudo-primeira ordem (obtido por meio do coeficiente da reta na Figura 4.31) mostra que a velocidade de oxidação do Etanol não muda significativamente quando se varia a composição de Rutênio para os eletrodos preparados via MPP, contudo, para eletrodos preparados via MT o valor de  $k$  obtido é 4 vezes menor.

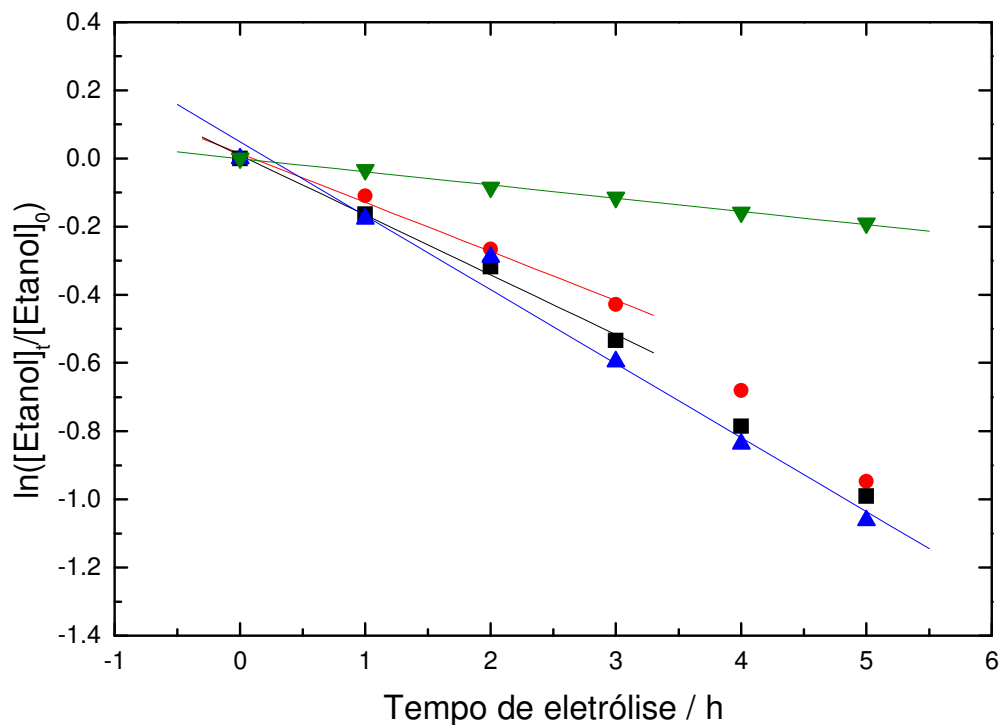


**Figura 4.30.** Variação da concentração de Etanol (símbolo fechado) e Ácido Acético (símbolo aberto) em função do tempo de eletrólise e composição de eletrodo: (-■-) 90 % Ru; (-●-) 80% ; 70 % Ru (-▲-), preparado via MPP e (-▼-) 80 % Ru, preparado via MT. Pulso:  $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  20 s e  $E = -0,15 \text{ V}$  2s.

Com respeito aos produtos formados somente foi identificada a presença de Ácido Acético e  $\text{CO}_2$ . Através da Tabela 4.10 podemos observar que em média 25-28 % do material de partida é transformado para  $\text{CO}_2$  e 33-38 % para Ácido Acético, sugerindo uma maior atividade catalítica desses eletrodos nessas condições, atividade essa que não é observada em eletrodos constituídos de  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  [49] que apresentam maior concentração do produto menos oxidado (Acetaldeído).

Forti et al [114], investigaram a oxidação do Etanol com eletrodos de  $\text{RuO}_2$  preparados via MPP em meio ácido ( $\text{HClO}_4$   $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ ) e  $[\text{Etanol}] = 50 \text{ mmol dm}^{-3}$  utilizando baixa densidade de corrente ( $25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) eles observaram que eletrodos contendo  $\text{TiO}_2$  são menos ativos para oxidação do Etanol (44 – 39 %), produzindo

maior quantidade de Acetaldeído (20 %). Por outro lado, eletrodos contendo  $\text{SnO}_2$  oxidaram de 91 – 73 % do Etanol de partida, obtendo como produto majoritário Ácido Acético (80 %), porém, não foi observada a formação de  $\text{CO}_2$  como produto da eletrólise indicando que nas condições utilizadas a reação para na oxidação do Ácido Acético.



**Figura 4.31.** Decaimento logarítmico da concentração normalizada de Etanol em função do tempo de eletrólise para o sistema  $\text{RuO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ . (-■-) 90 % Ru; (-●-) 80 %; 70 % Ru (-▲-), preparado via MPP e (-▼-) 80 % Ru, preparado via MT. Pulso:  $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  20 s e  $E = -0,15 \text{ V}$  2s.

**Tabela 4.10.** Distribuição dos reagentes e produtos da reação de oxidação do Etanol após 5 horas de eletrólise\*.

Eletrodo	$k / s^{-1}$	Etanol(%)	Ácido Acético (%)	CO <sub>2</sub> (%)	Balanco de Massa (%)
90 % Ru	$4,9 \times 10^{-5}$	38	37	26	99
80 % Ru	$4,0 \times 10^{-5}$	38	34	25	97
70 % Ru	$6,0 \times 10^{-5}$	33	38	28	99
80 % Ru (MT)	$1,1 \times 10^{-5}$	82	10	7	99

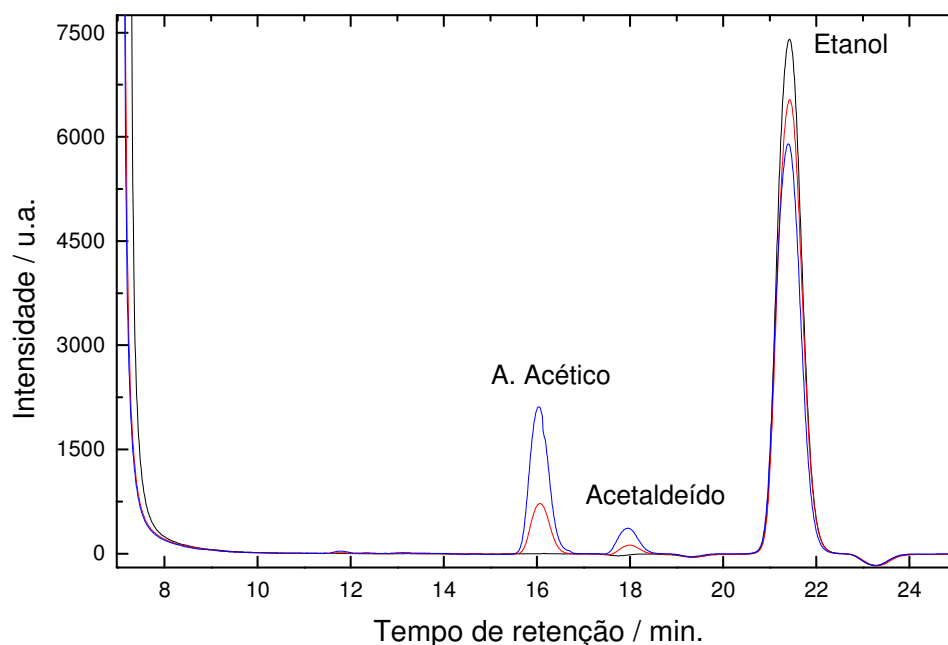
\*Eletrólise de Pulso; [Etanol] = 5 mmol dm<sup>-3</sup>; volume = 50 mL; T = 21 ± 1 °C.

#### 4.4.3. Eletrólises em função da concentração de Etanol

Para investigar a influência da concentração do Etanol foi escolhida uma única composição eletródica (Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparada via MPP e MT. A concentração do Etanol variou se 5 a 1000 mmol dm<sup>-3</sup> e o procedimento adotado para eletrólise foi aplicação de pulsos ( $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 20 s e E = -0,15 V vs. ERH; 2 s). A Figura 4.32 mostra os cromatogramas representativos obtidos para a concentração de 50 mmol dm<sup>-3</sup>). Observam-se três picos intensos: o primeiro com tempo de retenção (tr) igual a 16,1 min. atribuído ao Ácido Acético, o segundo com tempo de retenção de 17,9 min. atribuído ao Acetaldeído e o terceiro com tempo de retenção de 21,3 min. atribuído ao Etanol. Observa-se um decréscimo gradativo do pico de Etanol durante a eletrólise, seguido de um aumento dos picos

de Ácido Acético e Acetaldeído. Comparando esse estudo com o estudo anterior, usando baixa concentração de Etanol ( $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), observa-se que o aumento da concentração de Etanol favorece a formação de Acetaldeído como produto intermediário da reação, esse comportamento foi relatado por outros autores recentemente para oxidação de Etanol em eletrodos de platina [165].

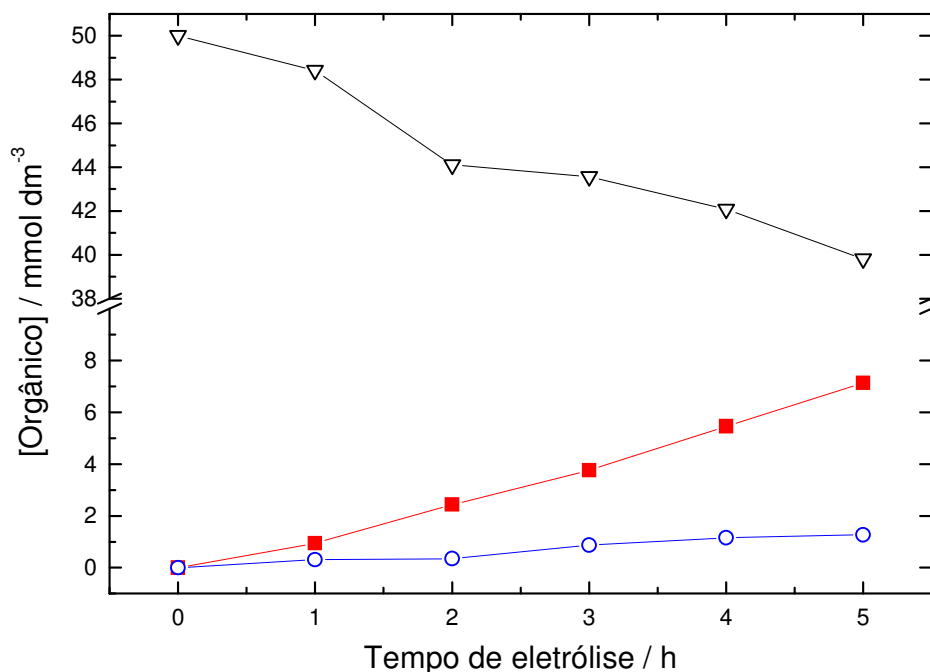
A Figura 4.33 mostra a variação da concentração de Etanol, Acetaldeído e de Ácido Acético em função do tempo de eletrólise. Através das Tabelas 4.11 e 4.12 podemos observar que o aumento da concentração inicial de Etanol favorece a formação de Acetaldeído (1 – 3 %) e que, por outro lado, apesar de observar um aumento na formação de Ácido Acético e  $\text{CO}_2$ , esse aumento não é proporcional em relação à oxidação em baixa concentração de Etanol.



**Figura 4.32.** Cromatogramas obtidos para eletrólise de Etanol ( $50 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Tempo de eletrólise (—) 0 h; (—) 3 h e (—) 5 h. Condições de detecção: coluna Aminex,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , fase móvel =  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,33 \text{ mmol dm}^{-3}$ , fluxo de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ , detector: RID.



A Figura 4.34 mostra o percentual de produto formado após 5 horas de eletrólise em função do método de preparação. Observa-se para ambos os métodos de preparação, uma queda da formação de Ácido Acético e  $\text{CO}_2$  com o aumento da concentração de Etanol ( $5 - 25 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) e conseqüente formação de Acetaldeído. Acima dessa concentração observa-se um patamar para o  $\text{CO}_2$  próximo a 1 %. Por outro lado, o aumento da concentração de Etanol promove um aumento significativo na formação de Acetaldeído atingindo um máximo ( $\sim 3 \%$ ) em concentrações intermediárias de Etanol.



**Figura 4.33.** A variação da concentração do Etanol ( $-\nabla-$ ); Ácido Acético ( $-\blacksquare-$ ) e Acetaldeído ( $-\circ-$ ) em função do tempo de eletrólise para o eletrodo com composição nominal de  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ru:Ta} = 80:20 \%$  atômico) preparado via MPP. Condições:  $[\text{Etanol}] = 50 \text{ mmol dm}^{-3}$ ; Pulso:  $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  por 20s e  $E = -0,15 \text{ V vs. ERH}$  por 2s; coluna Aminex,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , fase móvel =  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,33 \text{ mmol dm}^{-3}$ , fluxo de  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ , detector: RID.

**Tabela 4.11.** Distribuição dos reagentes e produtos da reação de oxidação do Etanol após 5 horas de eletrólise\*. Eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP.

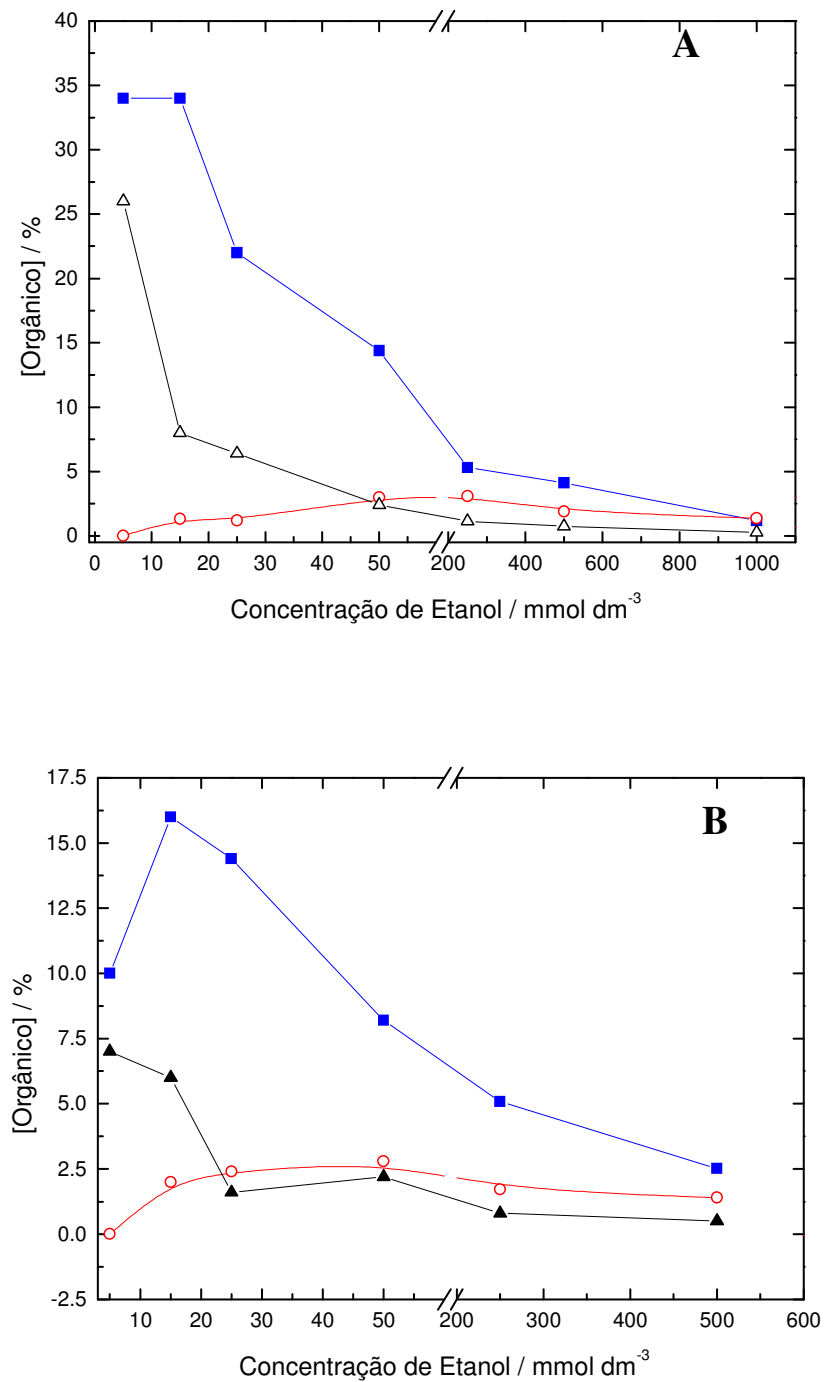
Concentração Inicial (mmol dm <sup>-3</sup> )	Etanol (mmol dm <sup>-3</sup> )	Ácido Acético (mmol dm <sup>-3</sup> )	CO <sub>2</sub> (mmol dm <sup>-3</sup> )	Acetaldeído (mmol dm <sup>-3</sup> )	Balanco de Massa (%)
5	1,9	1,7	2,6	0	98
15	8,7	5,1	2,3	0,2	99
25	17,6	5,5	3,2	0,3	99
50	39,8	7,2	2,4	1,5	99
250	219,1	13,3	5,7	7,7	99
500	431,8	20,6	7,4	9,5	99
1000	961,2	12,0	5,7	13,8	99

\*75 mA cm<sup>-2</sup> por 20s e E = -0,15 V vs. ERH por 2s ; volume = 50 mL; T = 21 ± 1 °C.

**Tabela 4.12.** Distribuição dos reagentes e produtos da reação de oxidação do Etanol após 5 horas de eletrólise\*. Eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MT.

Concentração Inicial / mmol dm <sup>-3</sup>	Etanol (mmol dm <sup>-3</sup> )	Ácido Acético (mmol dm <sup>-3</sup> )	CO <sub>2</sub> (mmol dm <sup>-3</sup> )	Acetaldeído (mmol dm <sup>-3</sup> )	Balanco de Massa (%)
5	4,1	0,5	0,7	0	99
15	11,1	2,4	1,8	0,3	98
25	20,3	3,6	0,8	0,6	99
50	43,5	4,1	2,2	1,4	99
250	230,6	12,7	4,0	4,3	99
500	467,7	12,6	5,0	7,0	99

\*75 mA cm<sup>-2</sup> por 20s e E = -0,15 V vs. ERH por 2s ; volume = 50 mL; T = 21 ± 1 °C.



**Figura 4.34.** Percentual de orgânico formado após 5 horas de eletrólise de pulso em função da concentração do Etanol. (A) Eletrodo preparado via MPP e (B) eletrodo preparado via MT. (-■-) Ácido Acético, (-○-) Acetaldeído e (-▲-) CO<sub>2</sub>.

A Figura 4.35 mostra a eficiência catalítica, EC, (mol / Ah) do sistema RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> preparado por diferentes métodos (MPP e MT). A eficiência catalítica relaciona a quantidade de material orgânico consumido por unidade de carga utilizada. A EC foi calculada usando a seguinte expressão:

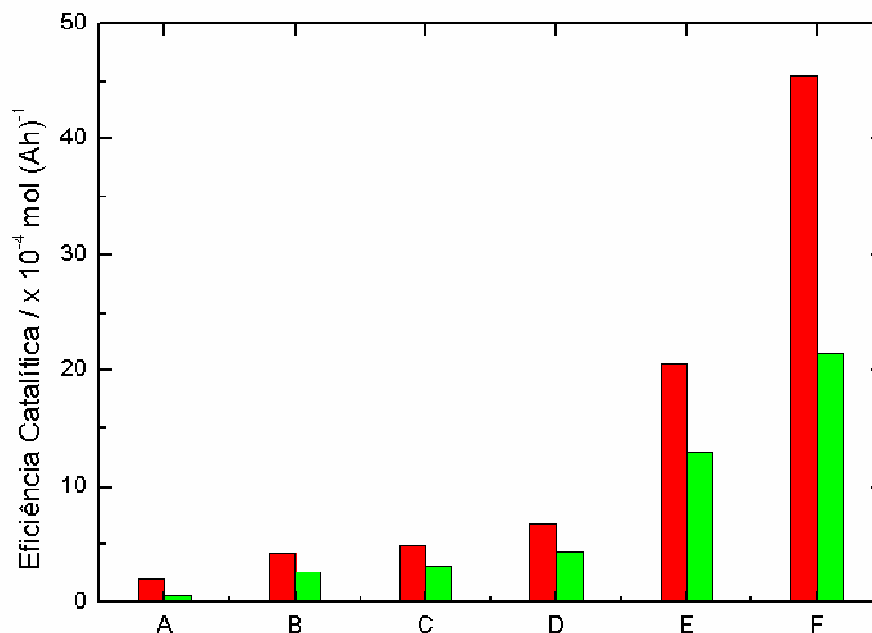
$$EC = [C_i] - [C_f] \times v / i \times A \times t \quad (4.4)$$

Onde [C<sub>i</sub>] é a concentração inicial do composto orgânico, [C<sub>f</sub>] é a concentração final do composto orgânico (mmol dm<sup>-3</sup>), v é o volume de solução da eletrólise (0,05 dm<sup>3</sup>), i é a densidade de corrente (75 mA cm<sup>-2</sup>) A é a área geométrica do eletrodo de trabalho (2 cm<sup>2</sup>) e t é o tempo de eletrólise (5 h).

Essa normalização permite uma melhor comparação do desempenho real da oxidação do Etanol em função do material e concentração de Etanol investigada. Observa-se que eletrodos preparados via MPP apresentam EC superior em todas as concentrações investigadas. Em alguns casos, por exemplo, (A, B e F) essa EC é aproximadamente de 100 %. Valores maiores de EC para os eletrodos preparados via MPP pode ser explicada levando em consideração a alta rugosidade desse material (maior área ativa, q<sub>a</sub><sup>\*</sup>) em comparação ao MT. Iwasita [166], estudando eletrodos de PtRu observou uma maior capacidade de ruptura da ligação C-C em eletrodos rugosos em comparação a eletrodos lisos indicando uma adsorção dissociativa dos intermediários.

Por outro lado, concentrações intermediárias de Etanol (15, 25 e 50 mmol dm<sup>-3</sup>) apresentam EC similares, esse comportamento sugere que tais concentrações têm pouca influência na oxidação do Etanol. Porém, como observado antes, os produtos formados dependem da concentração inicial de Etanol, por

exemplo, acima de  $50 \text{ mmol dm}^{-3}$  observa-se uma maior produção de Acetaldeído do que  $\text{CO}_2$  para ambos os métodos (MPP e MT).

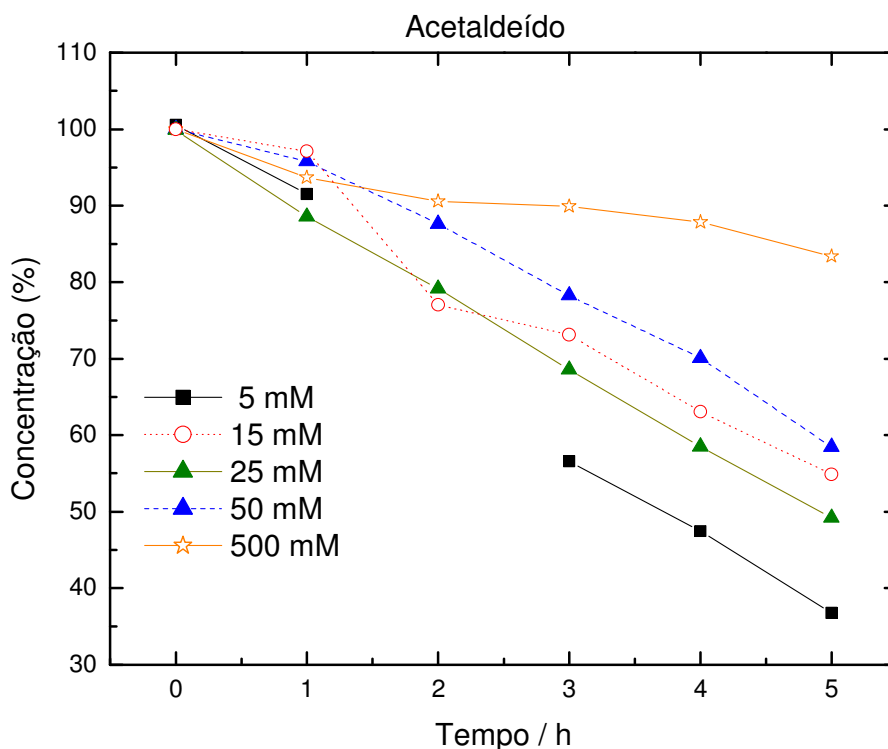


**Figura 4.35.** Eficiência catalítica do eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ru:Ta} = 80:20$  % atômico) preparado via MPP (coluna vermelha) e MT (coluna verde) em função da concentração de Etanol ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ): (A) 5; (B) 15; (C) 25; (D) 50; (E) 250 e (F) 500.

#### 4.4.4. Eletrólises dos produtos da oxidação do Etanol: Acetaldeído e Ácido Acético

Para uma melhor elucidação do mecanismo de oxidação do Etanol no sistema  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  foi realizado estudo da oxidação dos produtos de oxidação, Acetaldeído e Ácido Acético, em diferentes concentrações. A Figura 4.36 mostra o percentual de oxidação do Acetaldeído em função da concentração inicial do Acetaldeído para ambos os métodos de preparação (MPP e MT) para o eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$

(Ru:Ta = 80:20 % atômico). Observa-se um perfil semelhante ao obtido para a oxidação do Etanol.

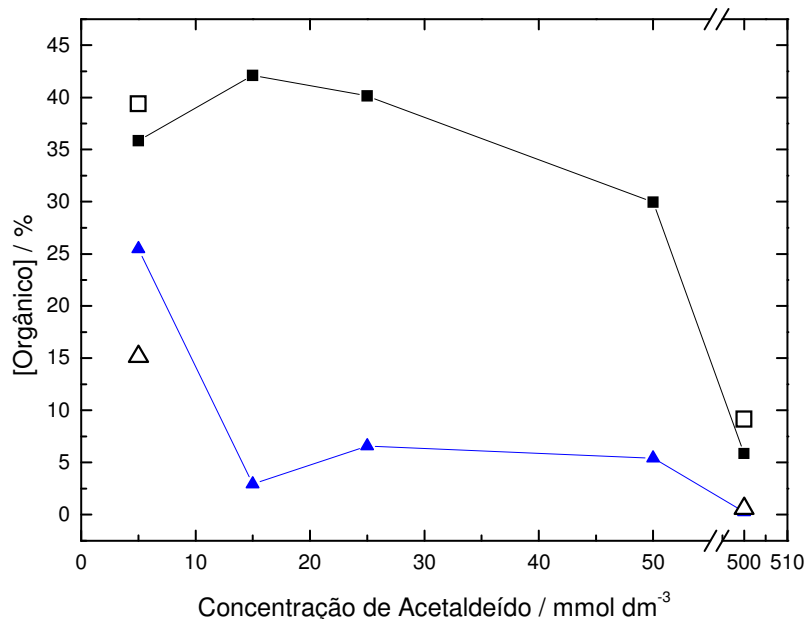


**Figura 4.36.** Percentual de oxidação do Acetaldeído em função do tempo de eletrólise para diferentes concentrações do Acetaldeído. Eletrodo: Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP; pulso:  $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  por 20s e  $E = -0,15 \text{ V vs. ERH}$  por 2s; coluna Aminex,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , fase móvel = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,33 mmol dm<sup>-3</sup>, fluxo de 0,6 mL min<sup>-1</sup>, detector: RID.

Através da Tabela 4.13 pode se observar que além da formação de Ácido Acético e de CO<sub>2</sub> ocorre também à formação de Etanol. Estudos realizados em célula em compartimentos separados mostraram que o Etanol observado é produto da redução do Acetaldeído no cátodo (Ti/RuO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 20:80 % atômico) (mais detalhes ver apêndice 2).

A Figura 4.37 mostra o percentual de formação dos produtos obtidos pela oxidação do Acetaldeído. Em baixa concentração do Acetaldeído obtêm-se 25 % de

formação de  $\text{CO}_2$  e 35 % de formação de Ácido Acético. Resultado semelhante foi obtido para a oxidação do Etanol. Entretanto, o aumento da concentração do Acetaldeído ( $15 - 50 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) favorece a formação do Ácido Acético (30 – 42 %) e, novamente observa-se um decréscimo na produção de  $\text{CO}_2$  (2,5 – 5,0 %).



**Figura 4.37.** Percentual de Ácido Acético (-■- e -□-) e  $\text{CO}_2$  (-▲- e -△-) em função da concentração do Acetaldeído. Eletrodo  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP (Símbolo fechado), eletrodo preparado via MT (Símbolo aberto),  $t = 5$  horas de eletrólise.

É bem conhecido que a oxidação de Acetaldeído fornece como principal produto Ácido Acético [167]. Por exemplo, a formação de Ácido Acético como produto principal também foi obtido para ligas de Pt/Ru [166] Pt/Ru/Os e Pt/Os [134]. Malpass & Motheo [168] investigaram a oxidação do Acetaldeído em eletrodos  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  em célula do tipo filtro-prensa em condições de:  $i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ ;  $t = 9$

h e A = 14 cm<sup>2</sup>. Obtendo como produto majoritário o Ácido Acético e como produto secundário CO<sub>2</sub> (0,6 – 5,3 %). Esses resultados corroboram com os dados obtidos nesse trabalho.

A Figura 4.38 mostra a eficiência catalítica obtida para o eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP e MT. Observa novamente o mesmo comportamento obtido para a oxidação do Etanol.

Para todos os eletrodos investigados e ambos os métodos de preparação (MT e MPP) não foi possível observar oxidação do Ácido Acético nas condições empregadas de eletrólise ( $i_{cte} = 50 \text{ mA cm}^{-2}$  ou pulso:  $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $E = -0,15 \text{ V vs. ERH} - [\text{A. Acético}] = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ; volume = 50 mL;  $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  e 5 horas de eletrólise).

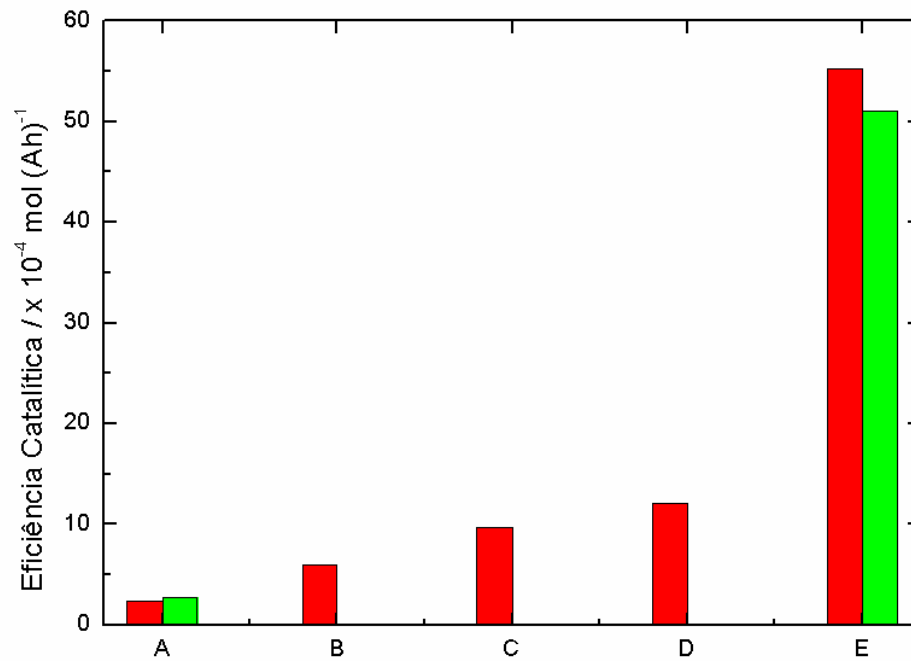
**Tabela 4.13.** Distribuição dos reagentes e produtos da reação de oxidação do Acetaldeído após 5 horas de eletrólise\*. Eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP e MT.

Concentração Inicial / mol dm <sup>-3</sup>	Etanol (mM)	Ácido Acético (mM)	CO <sub>2</sub> (mM)	Acetaldeído (mM)	Balanco de Massa (%)
5 (5,3)	0,2	1,9	2,7	1,8	99
15 (17,1)	0,4	7,2	1,0	8,2	98
25 (28,9)	0,7	11,6	3,8	14,3	98
50 (43,4)	2,0	13,0	4,7	25,3	98
500 (498,2)	11,1	29,2	2,7	415,4	92**
MT – 5 (6,6)	0,4	2,6	2,0	2,5	99
MT – 500 (472,2)	15,1	43,2	5,4	395,7	96**

\*75 mA cm<sup>-2</sup> por 20s e E = -0,15 V vs. ERH por 2s ; volume = 50 mL; T = 21 ± 1° C.

\*\*perda de 4-6 % por volatilização do Acetaldeído (obtido por CLAE detecção por hidrazona - coluna NH<sub>2</sub>P-50). Traço de Ácido fórmico e Formaldeído << 1%.





**Figura 4.38.** Eficiência catalítica do eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP (coluna vermelha) e MT (coluna verde) em função da concentração de Acetaldeído ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ): (A) 5; (B) 15; (C) 25; (D) 50; (E) 500.

---

---

## Capítulo 5

### 5. Conclusões

Este trabalho demonstrou que a preparação via MPP do sistema  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  promove um aumento significativo no tempo de vida (dobro do tempo) e sua performance sobre condições severas de operação é correlacionada com suas propriedades morfológica e estrutural.

Apesar da perda de Ru durante o TAV (5 – 60 %), uma quantidade relativamente alta ainda é detectada após a total desativação do eletrodo (12 – 40 % atômico de Ru) , assim, o mecanismo de desativação para o sistema  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  é controlado principalmente pelo processo de passivação devido a formação de uma camada isolante entre o substrato e a camada de óxido condutor, a qual é constituída principalmente de  $\text{TiO}_x$ .

Os resultados obtidos por difração de raios X indicam a formação de solução sólida num pequeno intervalo de composição (0 – 10 % de Ru e 80 – 100 % Ru) e solução sólida saturada no intervalo de  $10 \leq \text{Ru} \leq 80$  % atômico, contudo não se pode afirmar se a solução sólida formada é substitucional ou intersticial. Ademais, o método de preparação não provocou nenhuma diferença na estrutura cristalina dos óxidos formados. Por outro lado, observa-se que o método MPP conduz a um volume de célula unitária menor do que o MT, porém, o tamanho de cristalitos apresentam ser da mesma magnitude.

Os voltamogramas cíclicos deste sistema caracterizam-se por apresentar um comportamento característico da dupla  $\text{Ru(III)} / \text{Ru(IV)}$ . As curvas voltamétricas diferem em alguns aspectos quando o  $\text{RuO}_2$  é introduzido na mistura dos óxidos.

Uma relação direta entre a quantidade de Ru presente do recobrimento e a carga anódica foi observada. Além disso, mostram serem maiores do que aqueles obtidos pelo método tradicional, sugerindo uma maior área ativa.

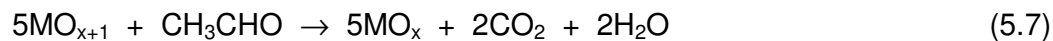
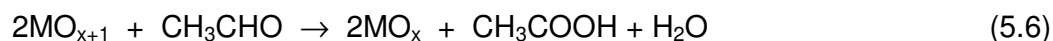
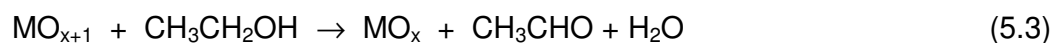
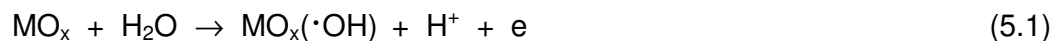
Os dados de Tafel e VC mostram que os eletrodos preparados via MPP apresentam melhor desempenho eletrocatalítico do que os eletrodos preparados via MT ( $b_1 = 40 \text{ mV}$ ). Esses resultados sugerem que a atividade eletrocatalítica depende não somente da composição do recobrimento, mas também do método de preparação dos eletrodos, o qual esta relacionada com a morfologia e estrutura.

Os resultados obtidos por VC mostram que o aumento da densidade de corrente entre os potenciais de 1,0 – 1,5 V vs. ERH na presença de Etanol e Acetaldeído pode ser associado a oxidação dos compostos em questão, sendo que a densidade de corrente observada é uma mistura da oxidação do composto orgânico e da RDO. Por outro lado, os resultados obtidos por VC na presença de Ácido Acético mostram um decréscimo da densidade de corrente sugerindo baixa reatividade para esse material em ambos os métodos de preparação (MPP e MT). Esses resultados foram confirmados por eletrólise do Ácido Acético, sendo que nenhuma evidência de eletrooxidação foi observada após 5 horas de eletrólises exaustivas.

Os estudos de eletrólise do Etanol em baixa concentração ( $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) mostraram uma alta atividade eletrocatalítica com respeito à formação de Ácido Acético e  $\text{CO}_2$ . Por outro lado, o aumento da concentração de Etanol favoreceu a formação de Acetaldeído e, conseqüentemente, diminuição da formação de Ácido Acético e  $\text{CO}_2$ .

Os estudos de eletrólise do Acetaldeído em função da concentração mostraram que, além da formação de Ácido Acético, também ocorreu formação de

CO<sub>2</sub>. Em suma, baseados nesses estudos e no mecanismo de oxidação do Etanol relatado na literatura [49, 113, 114, 116] nós podemos propor a seguinte rota mecanística para a oxidação de Etanol em eletrodos do tipo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



Portanto, a partir dos resultados obtidos foi possível comprovar que eletrodos recobertos por óxidos de Rutênio podem oxidar a molécula de Etanol até CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O sob condições de alta densidade de corrente.

---

---

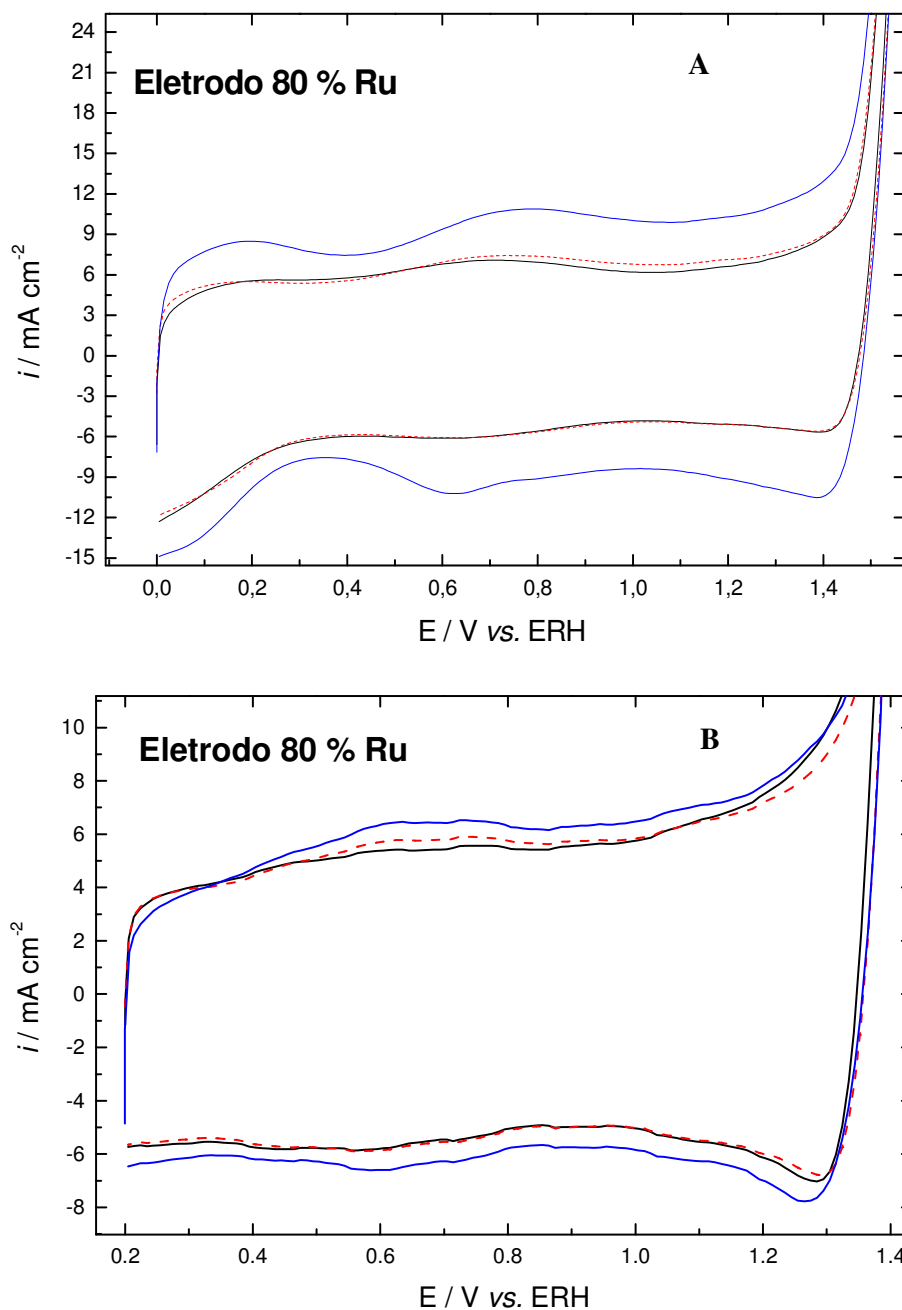
## Capítulo 6

### 6. Apêndices

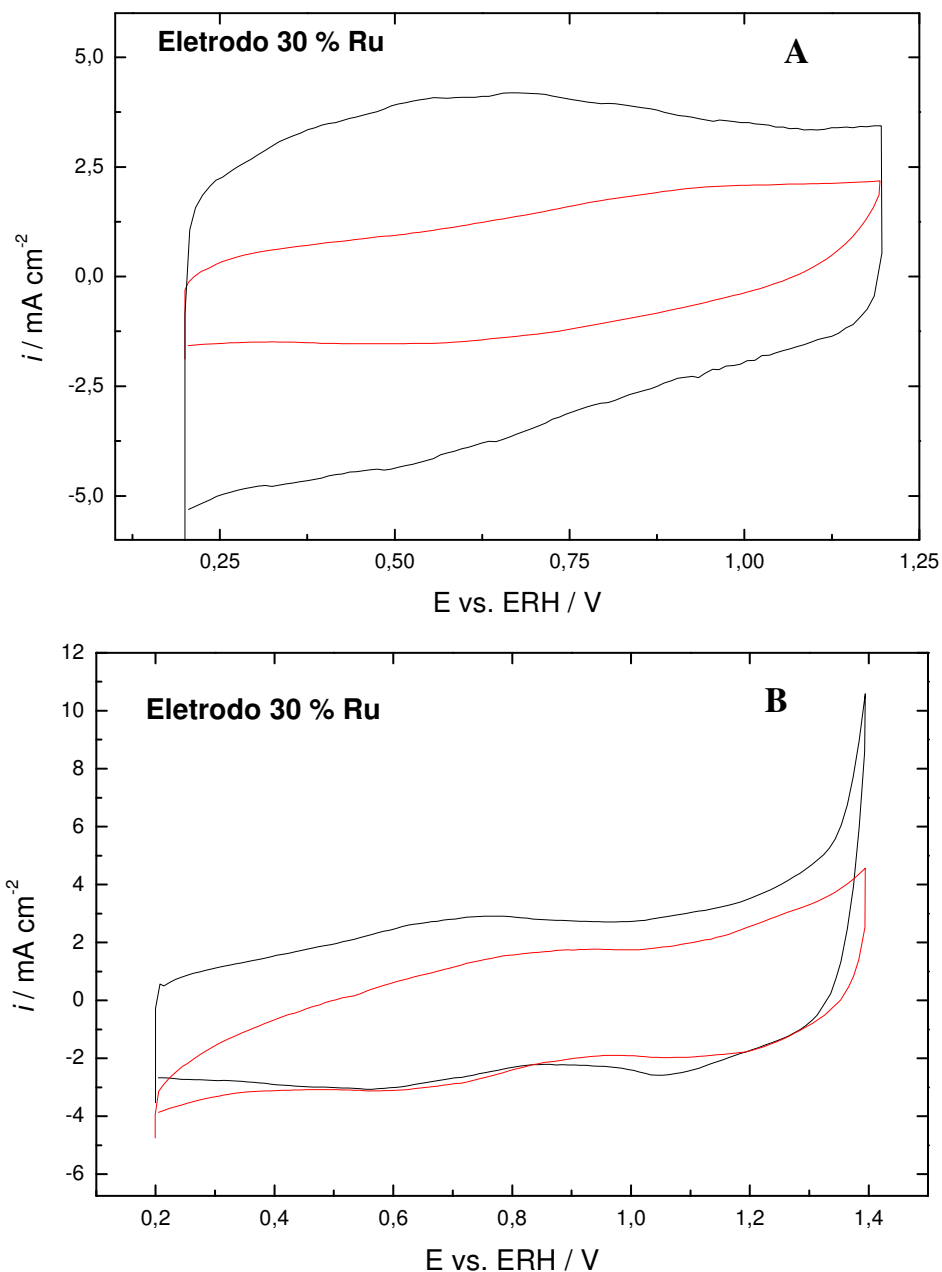
#### 6.1. Apêndice 1 - Estabilidade do material eletródico

A Figura 6.1 mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 80:20 % atômico) preparado via MPP - (Fig. 6.1A) e preparado via MT - (Fig. 6.1B) na ausência e na presença de material orgânico. Na presença de concentração baixa de Etanol ([Etanol] = 5 mmol dm<sup>-3</sup>) não se observa mudança significativa no perfil voltamétrico. Após 5 horas de eletrólise ( $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  por 20 s e E = -0,15 V vs. ERH por 2 s) nota-se um aumento da carga anódica sendo mais pronunciado no eletrodo preparado via MPP. Isso sugere que durante a eletrólise o catalisador não é perdido através de um processo severo de erosão/corrosão. Além disso, o aumento da carga pode estar relacionado com a hidratação e de sítios mais internos do eletrodo [99] e/ou ao aumento dos defeitos pela formação e desprendimento de O<sub>2</sub> durante a eletrólise [169].

A Figura 6.2 mostra os voltamogramas cíclicos para o eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ru:Ta = 30:70 % atômico) preparado via MPP - (Fig. 6.2A) e preparado via MT - (Fig. 6.2B) na presença do Etanol ([Etanol] = 5 mmol dm<sup>-3</sup> antes e após a eletrólise por pulso ( $i_{cte} = 75 \text{ mA cm}^{-2}$  por 20 s e E = -0,15 V vs. ERH por 2 s). Observa-se nesse caso, que os eletrodos com baixa quantidade de Rutênio preparados por ambos os métodos, uma diminuição acentuada da carga e, conseqüente perda da capacidade de gerar uma densidade de corrente de 750 mA cm<sup>-2</sup>, apresentando tempo de vida nessas condições de eletrólise de 1 – 2 h.



**Figura 6.1.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Ru:Ta = 80:20 % atômico). (—) na ausência de Etanol; (---) na presença de  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  de Etanol e (—) após 5 horas de eletrólise. Condições experimentais:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $[\text{Etanol}] = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $A = 2 \text{ cm}^2$  e  $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . (A) eletrodo preparado via MPP e (B) preparado via MT.



**Figura 6.2.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Ru:Ta = 30:70 % atômico) na presença de  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  de Etanol. (—) antes e (—) após eletrólise. Condições experimentais:  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $[\text{Etanol}] = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{cal}} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $A = 2 \text{ cm}^2$  e  $\phi = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . (A) eletrodo preparado via MPP e (B) preparado via MT.

## 6.2. Apêndice 2 - Eletrólise usando célula com ânodo e cátodo separados

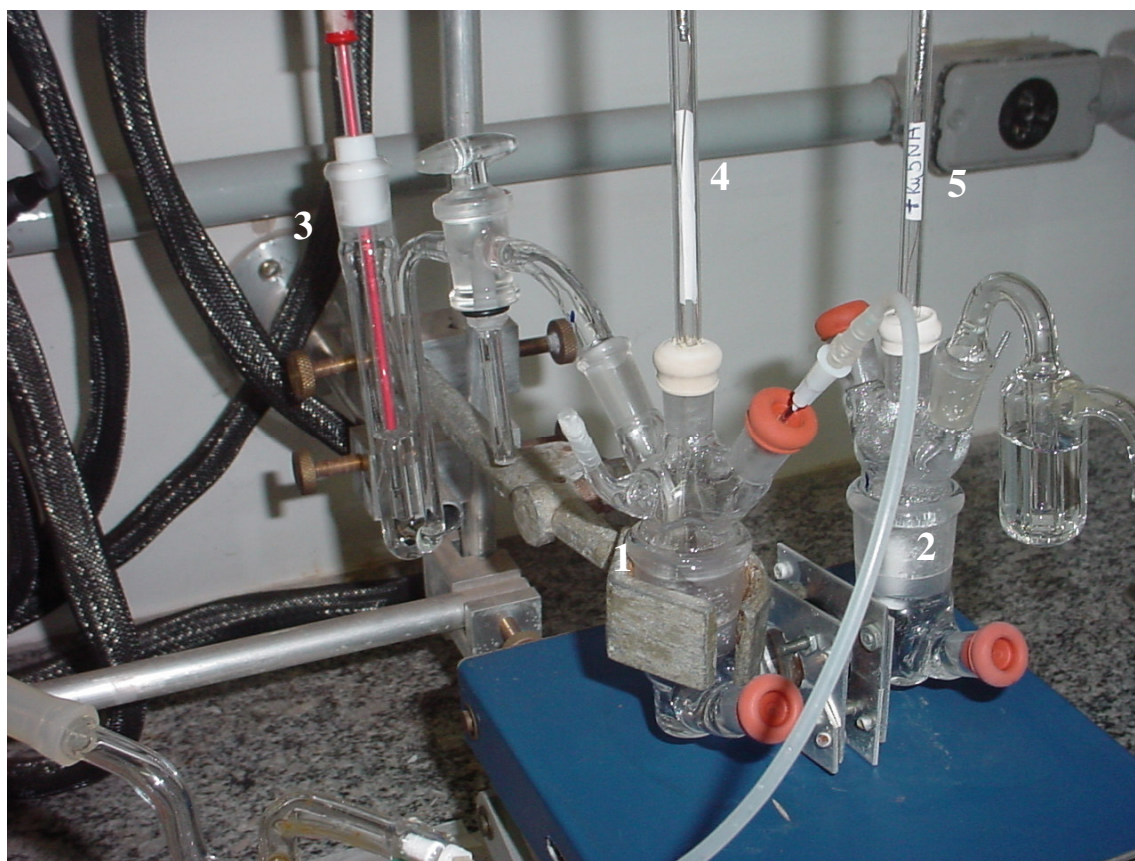
A Figura 6.3 mostra a célula usada nas eletrólises com separação entre os compartimentos anódico e catódico. A célula consiste de dois compartimentos separados por uma membrana trocadora de íons (Nafion®). No compartimento A foram colocados os eletrodos de trabalho (Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – (Ru:Ta = 80:20 % atômico) e o de referência (Eletrodo reversível de hidrogênio - ERH) acoplado a um capilar de Luggin-Haber. No compartimento B foi colocado o contra eletrodo (Ti/RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – (Ru:Ta = 20:80 % atômico). O eletrólito de suporte (0,5 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de cada compartimento foi desaerado borbulhando N<sub>2</sub> por 10 min. Após esse procedimento foi adicionado no compartimento A o composto orgânico (Etanol ou Acetaldeído) usando uma micropipeta ([Etanol] = [Acetaldeído] = 5 e 50 mmol dm<sup>-3</sup>). O procedimento de eletrólise foi de pulso (75 mA cm<sup>-2</sup> por 20 s e E = -0,15 V vs. ERH por 2 s). Os produtos formados foram analisados usando o mesmo procedimento adotado anteriormente (ver capítulo 3 – seção eletrólises).

Em baixas concentrações de Etanol e Acetaldeído (5 mmol dm<sup>-3</sup>) no compartimento B foi detectado somente Ácido Acético. Os produtos de reação do compartimento anódico (A) foram os mesmos descritos na célula sem separação. A formação de Etanol, proveniente da reação de redução do Acetaldeído no cátodo não foi detectada.

Com o aumento da concentração do Etanol (50 mmol dm<sup>-3</sup>) observa-se a passagem dos produtos (Ácido Acético) através da membrana, nesse caso, uma pequena quantidade de Etanol (2 mmol dm<sup>-3</sup>) também foi observada no compartimento B.



Duas hipóteses poderiam explicar a presença de Etanol no compartimento catódico; (i) o Etanol atravessa a membrana de Nafion® pelo processo conhecido por 'crossover' [170, 171] ; (ii) o produto de oxidação do Etanol, Acetaldeído atravessa a membrana e é reduzido no cátodo. Com o objetivo de verificar a hipótese II, foi feita a eletrólise de  $50 \text{ mmol dm}^{-3}$  do Acetaldeído. Nesse estudo foi detectado no compartimento B (Cátodo) a presença de Ácido Acético, Acetaldeído e Etanol. Dessa forma, podemos inferir que o Etanol observado nas eletrólises do Acetaldeído na célula sem separação é fruto da redução do Acetaldeído no contra eletrodo.



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

---

---

## Capítulo 7

### 7. Referências Bibliográficas

1. Trasatti, S., *Electrocatalysis: understanding the success of DSA®*. *Electrochim. Acta*, 2000. **45**(15-16): p. 2377-2385.
2. Trasatti, S. and G. Lodi, *Electrode of Conductive Metallic Oxides*. *Studies in physical and theoretical chemistry*, ed. S. Trasatti. Vol. 11B. 1981, Amsterdam. 521-626.
3. Ribeiro, J. and A.R. de Andrade, *Characterization of RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated Titanium electrode: Microstructure, morphology, and electrochemical investigation*. *J. Electrochem. Soc.*, 2004. **151**(10): p. D106-D112.
4. Trasatti, S., *Physical Electrochemistry of Ceramic Oxides*. *Electrochim. Acta*, 1991. **36**(2): p. 225-241.
5. Motheo, A.J., E.R. Gonzalez, G. Tremiliosi, P. Olivi, A.R. de Andrade, B. Kokoh, J.M. Leger, E.M. Belgsir, and C. Lamy, *The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2000. **11**(1): p. 16-21.
6. Hu, J.M., J.X. Wu, H.M. Meng, D.B. Sun, Y.R. Zhu, and D.J. Yang, *Degradation characteristics of Ti/(IrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) coating anodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000. **10**(4): p. 511-515.
7. Cardarelli, F., P. Taxil, A. Savall, C. Comninellis, G. Manoli, and O. Leclerc, *Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions*. *J. Appl. Electrochem.*, 1998. **28**(3): p. 245-250.
8. Rolewicz, J., C. Comninellis, E. Plattner, and J. Hinden, *Characterization of Oxygen-Evolving Dsa Electrodes .1. Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrodes*. *Electrochim. Acta*, 1988. **33**(4): p. 573-580.
9. Hayfield, P.C.S., *Development of the noble metal/oxide coated titanium electrode Part I: The beginning of the story*. *Platinum Metals Rev.*, 1998. **42**(2): p. 27-33.

10. Hayfield, P.C.S., *Development of the noble metal/oxide coated titanium electrode. Part II: The move from platinum/iridium to ruthenium oxide electrocatalysts*. Platinum Metals Rev., 1998. **42**(2): p. 46-55.
11. De Battisti, A., G. Lodi, L. Nanni, G. Battaglin, and A. Benedetti, *Preparation and characterization of oxide film electrodes*. Canadian J. Chem.-Revue Canadienne De Chimie, 1997. **75**(11): p. 1759-1765.
12. Vercesi, G.P., J. Rolewicz, C. Comninellis, and J. Hinden, *Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal*. Thermochim. Acta, 1991. **176**: p. 31-47.
13. Forti, J.C., P. Olivi, and A.R. de Andrade, *Characterisation of DSA®-type coatings with nominal composition  $Ti/Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$  prepared via a polymeric precursor*. Electrochim. Acta, 2001. **47**(6): p. 913-920.
14. Rodrigues, E. and P. Olivi, *Preparation and characterization of Sb-doped  $SnO_2$  films with controlled stoichiometry from polymeric precursors*. J. Phys. Chem. Solids, 2003. **64**(7): p. 1105-1112.
15. Terezo, A.J. and E.C. Pereira, *Preparation and characterisation of  $Ti/RuO_2$  anodes obtained by sol-gel and conventional routes*. Mater. Lett., 2002. **53**(4-5): p. 339-345.
16. Comninellis, C. and G.P. Vercesi, *Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes - choice of a coating*. J. Appl. Electrochem., 1991. **21**(4): p. 335-345.
17. Chang, T.Y., X. Wang, D.A. Evans, S.L. Robinson, and J.P. Zheng, *Tantalum oxide-ruthenium oxide hybrid® capacitors*. J. Power Sources, 2002. **110**(1): p. 138-143.
18. Chang, T.Y., X. Wang, D.A. Evans, S.L. Roberson, and J.P. Zheng, *Characterization of tantalum oxide-ruthenium oxide hybrid capacitors*. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2004. **51**(6): p. 1313-1317.
19. Chi-Chang Hu, W.-C.C.a.K.-H.C., *How to achieve maximum utilization of hydrous Ruthenium oxide for supercapacitors*. J. Electrochem. Soc., 2004. **151**(2): p. A281-A290.
20. Xu, L.K. and J.D. Scantlebury, *A study on the deactivation of an  $IrO_2-Ta_2O_5$  coated titanium anode*. Corros. Sci., 2003. **45**(12): p. 2729-2740.

21. da Silva, L.M., M.H.P. Santana, and J.F.C. Boodts, *Electrochemistry and green chemical processes: Electrochemical ozone production*. Quim. Nov., 2003. **26**(6): p. 880-888.
22. Newalkar, B.L., S. Komarneni, and H. Katsuki, *Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide thin film*. Mater. Lett., 2002. **57**(2): p. 444-447.
23. Fu, Z.W., F. Huang, Y.Q. Chu, Y. Zhang, and Q.Z. Qin, *Characterization of amorphous Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> film as a novel anode material*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**(6): p. A776-A782.
24. Atanassova, E. and D. Spasov, *Thermal Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - alternative to SiO<sub>2</sub> for storage capacitor application*. Microelectronics Reliability, 2002. **42**(8): p. 1171-1177.
25. Tewg, J.Y., Y. Kuo, J. Lu, and B.W. Schueler, *Electrical and physical characterization of zirconium-doped tantalum oxide thin films*. J. Electrochem. Soc., 2004. **151**(3): p. F59-F67.
26. Tavares, A.C. and S. Trasatti, *Ni+RuO<sub>2</sub> co-deposited electrodes for hydrogen evolution*. Electrochim. Acta, 2000. **45**(25-26): p. 4195-4202.
27. Hine, F., M. Yasuda, T. Noda, T. Yoshida, and J. Okuda, *Electrochemical behavior of the oxide-coated metal anodes*. J. Electrochem. Soc., 1979. **126**(9): p. 1439-1445.
28. Ribeiro, J. and A.R. de Andrade, *Investigation of the electrical properties, charging process, and passivation of the RuO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide films*. J. Electroanal. Chem., 2005 - submetido.
29. Iwakura, C., M. Inai, M. Manabe, and H. Tamura, *The cause of the activity loss of Titanium-supported Ruthenium dioxide electrodes during the anodic evolution of oxygen*. Denki Kagaku, 1980. **48**(2): p. 91-96.
30. Uzbekov, A.A. and V.S. Klementeva, *Radiochemical Investigation of the selectivity of dissolution of components of Ruthenium-Titanium oxide anodes (Orta) in Chloride solutions*. Sov. Electrochem., 1985. **21**(6): p. 698-703.
31. Klementeva, V.S. and A.A. Uzbekov, *Dissolution of Ruthenium and Titanium at different ratios of their oxides in the coating of Ruthenium-Titanium oxide anodes*. Sov. Electrochem., 1985. **21**(6): p. 736-738.
32. Vallet, C.E., B.V. Tilak, R.A. Zuhr, and C.P. Chen, *Rutherford backscattering spectroscopic study of the failure mechanism of (RuO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub>)/Ti thin film*

- electrodes in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions*. J. Electrochem. Soc., 1997. **144**(4): p. 1289-1295.
33. Tilak, B.V., V.I. Birss, J. Wang, C.P. Chen, and S.K. Rangarajan, *Deactivation of thermally formed Ru/Ti oxide electrodes - An AC impedance characterization study*. J. Electrochem. Soc., 2001. **148**(9): p. D112-D120.
34. Vallet, C.E., *Computer-simulations of the semiconductor-metal transition in Ru/Ti and Ir/Ti mixed oxides*. J. Electrochem. Soc., 1991. **138**(5): p. 1234-1238.
35. Duvigneaud, P.H. and A. Coussement, *Effect of Chlorine on solid-solution formation in Ruthenium Titanium-dioxide coatings*. J. Solid State Chem., 1984. **52**(1): p. 22-31.
36. Ardizzone, S., G. Fregonara, and S. Trasatti, *Inner and outer active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes*. Electrochim. Acta, 1990. **35**(1): p. 263-267.
37. Conway, B.E., *Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy-storage*. J. Electrochem. Soc., 1991. **138**(6): p. 1539-1548.
38. Kim, I.H. and K.B. Kim, *Ruthenium oxide thin film electrodes for supercapacitors*. Electrochem. Solid State Lett., 2001. **4**(5): p. A62-A64.
39. Yong-gang, W. and Z. Xiao-gang, *Preparation and electrochemical capacitance of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotubes composites*. Electrochim. Acta, 2004. **49**: p. 1957-1962.
40. S. Trasatti and G. Buzzanca, , *Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behavior*. J. Electroanal. Chem., 1971. **29**(2): p. 1-5.
41. Hu, C.-C. and Y.-H. Huang, *Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors*. J. Electrochem. Soc., 1999. **146**(7): p. 2465-2471.
42. Tilak, B.V., C.P. Chen, V.I. Birss, and J. Wang, *Capacitive and kinetic characteristics of Ru-Ti oxide electrodes: influence of variation in the Ru content*. Canadian J. Chem.-Revue Canadienne De Chimie, 1997. **75**(11): p. 1773-1782.
43. Birss, V., R. Myers, H. Angersteinkozłowska, and B.E. Conway, *Electron-microscopy study of formation of thick oxide-films on Ir and Ru electrodes*. J. Electrochem. Soc., 1984. **131**(7): p. 1502-1510.

44. Zanta, C.L.P.S., A.R. de Andrade, and J.F.C. Boodts, *Solvent and support electrolyte effects on the catalytic activity of Ti/RuO<sub>2</sub> and Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes: oxidation of isosafrole as a probe model*. *Electrochim. Acta*, 1999. **44**(19): p. 3333-3340.
45. Shieh, D.T. and B.J. Hwang, *Oxygen evolution on Pt-Modified Ruthenium oxide electrodes investigated by CV techniques*. *J. Electroanal. Chem.*, 1995. **391**(1-2): p. 77-91.
46. Anastasijevic, N.A., Z.M. Dimitrijevic, and R.R. Adzic, *Oxygen reduction on a ruthenium electrode in alkaline electrolytes*. *J. Electroanal. Chem.*, 1986. **199**(2): p. 351-364.
47. Evdokimov, S.V. and V.V. Gorodetskii, *The effect of acidity on Chlorine discharge and ionization behavior at Titanium Ruthenium oxide anodes and Ruthenium dioxide, and the reaction-mechanism in strongly acidic solutions*. *Sov. Electrochem.*, 1987. **23**(12): p. 1479-1484.
48. Shieh, D.T. and B.J. Hwang, *Morphology and electrochemical activity of Ru-Ti-Sn ternary-oxide electrodes in 1M NaCl solution*. *Electrochim. Acta*, 1993. **38**(15): p. 2239-2246.
49. de Andrade, A.R., P.M. Donate, P.P.D. Alves, C.H.V. Fidellis, and J.F.C. Boodts, *Ethanol electro-oxidation in ruthenium-oxide-coated titanium electrodes*. *J. Electrochem. Soc.*, 1998. **145**(11): p. 3839-3843.
50. Savall, A., *Electrochemical treatment of industrial organic effluents*. *Chimia*, 1997. **49**(1-2): p. 23-27.
51. de Angelis, D.F., C.R. Corso, E.D. Bidoia, P.B. Moraes, R.N. Domingos, and R.C. Rocha, *Eletrólise de resíduos poluidores: I - Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos*. *Quim. Nov.*, 1998. **21**(1): p. 20-24.
52. Comninellis, C. and C. Pulgarin, *Anodic-oxidation of Phenol for waste-water treatment*. *J. Appl. Electrochem.*, 1991. **21**(8): p. 703-708.
53. Burke, L.D. and D.P. Whelan, *Behavior of Ruthenium anodes in base*. *J. Electroanal. Chem.*, 1979. **103**(2): p. 179-187.
54. Villullas, M.H., F.I. Mattos-Costa, L.O.S. Bulhões, *Electrochemical oxidation of methanol on Pt nanoparticles dispersed on RuO<sub>2</sub>*. *J. Phys. Chem. B*, 2004. **108**(34): p. 12898-12903.
55. Yu, G.T., *The proton diffusivity of amorphous tantalum oxide thin films*. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 2004. **241**(1): p. 108-113.

56. de Souza Neto, J.A. e C.E.F. de Souza Costa, *Uso da densidade para estimar o teor de tântalo na columbita-tantalita: Aplicação ao pegmatito ubaieira, Currais Novos (RN)*. Estudos Geológicos, 2003. **13**: p. 3-15.
57. Kesler, S.E., *Economics and the environment*. Mineral Resources, ed. M.C.P. Company. 1994, New York. 391.
58. McKinley, K.A. and N.P. Sandler, *Tantalum pentoxide for advanced DRAM applications*. Thin Solid Films, 1996. **291**: p. 440-446.
59. Rubio, F., J. Denis, J.M. Albella, and J.M. Martinezduart, *Sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antireflection coatings for silicon solar-cells*. Thin Solid Films, 1982. **90**(4): p. 405-408.
60. Sankur, H.O. and W. Gunning, *Deposition of optical thin-films by pulsed laser assisted evaporation*. Appl. Opt., 1989. **28**(14): p. 2806-2808.
61. V. A. Zhabrev, Y.A.B., L. P. Efimenko, A. E. Komlev, V. G. Baryshnikov, A. A. Kolomiitsev and V. I. Shapovalov, *The effect of thermal treatment on the structure of tantalum oxide films grown on titanium*. Technical Phys. Lett., 2004. **30**(5): p. 396-398.
62. Silva, R. A, M. [Walls](#), B. [Rondot](#), MD. [Belo](#) and R. [Guidoin](#), [\*Electrochemical and microstructural studies of tantalum and its oxide films for biomedical applications in endovascular surgery\*](#). J. Mater. Sci.: Mater. Med., 2002. **13**(5): p. 495-500.
63. Matsuno. H, A. [Yokoyama](#), F. [Watari](#), M. [Uo](#) and T. [Kawasaki](#), [\*Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium\*](#). Biomaterials, 2001. **22**(11): p. 1253-1267.
64. Ushikubo, T., *Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides*. Catalysis Today, 2000. **57**(3-4): p. 331-338.
65. Kudo, A. and H. Kato., *Photocatalytic decomposition of water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over novel photocatalyst K<sub>3</sub>Ta<sub>3</sub>SiO<sub>13</sub> with pillared structure consisting of three TaO<sub>6</sub> chains*. Chem. Lett., (9), 1997: p. 867-868.
66. Kudo, A., H. Kato, and S. Nakagawa, *Water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> on new Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (M = Nb and Ta) photocatalysts with layered perovskite structures: Factors affecting the photocatalytic activity*. J. Phys. Chem. B, 2000. **104**(3): p. 571-575.
67. Grenoble, D.C. and L. L. Murrell, in *U. S. Patent*. 1983: USA. p. 437.
68. Nouredini, H. and M. Kanabur, *Liquid-phase catalytic oxidation of unsaturated fatty acids*. J. American Oil Chem. Soc., 1999. **76**(3): p. 305-312.
69. Wachs, I.E., in *U. S. Patent*. 1985: USA. p. 649.
70. Daolio, S., J. Kristof, C. Piccirillo, B. Facchin, and C. Pagura, *Secondary ion mass spectrometry studies on the formation of the valve metal oxide in*

- ruthenium- and iridium-based mixed oxide electrodes*. Int. J. Mass Spectrometry and Ion Processes, 1996. **152**(1): p. 87-96.
71. Bestaoui, N., E. Prouzet, P. Deniard, and R. Brec, *Structural and analytical characterization of an Iridium oxide thin-layer*. Thin Solid Films, 1993. **235**(1-2): p. 35-42.
72. Rolewicz, J., C. Comninellis, E. Plattner, and J. Hinden, *Base-metal catalytic-coating type electrodes*. Chimia, 1988. **42**(2): p. 75-79.
73. Kristof, J., A. de Battisti, G. Keresztury, E. Horvath, and T. Szilagyi, *Investigation of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film evolution*. Langmuir, 2001. **17**(5): p. 1637-1640.
74. Kristof, J., T. Szilagyi, E. Horvath, and R.L. Frost, *Investigation of RuO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film evolution by thermogravimetry combined with mass spectrometry*. Thin Solid Films, 2005. **485**(1-2): p. 90-94.
75. Mraz, R. and J. Krysa, *Long service life IrO<sub>2</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes for electroflotation*. J. Appl. Electrochem., 1994. **24**(12): p. 1262-1266.
76. Krysa, J., L. Kule, R. Mraz, and I. Rousar, *Effect of coating thickness and surface treatment of titanium on the properties of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodes*. J. Appl. Electrochem., 1996. **26**(10): p. 999-1005.
77. Comninellis, C. and G.P. Vercesi, *Problems in DSA coating deposition by thermal-decomposition*. J. Appl. Electrochem., 1991. **21**(2): p. 136-142.
78. Lin, S.-M. and T.-C. Wen, *A mixture design approach to the service life and the oxygen evolving catalytic activity of Ru-Sn-Ti ternary oxide coated electrodes*. J. Appl. Electrochem., 1993. **23**: p. 487-494.
79. Mattos-Costa, F.I., P. de Lima-Neto, S.S. Machado, and L.A. Avaca, *Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru<sub>x</sub>Ir<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> coatings for oxygen evolution in acid medium*. Electrochim. Acta, 1998. **44**(8-9): p. 1515-1523.
80. Yeo, R.S., J. Orehotsky, W. Visscher, and S. Srinivasan, *Ruthenium-based mixed oxides as electrocatalysts for oxygen evolution in acid electrolytes*. J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Technol., 1981. **128**(9): p. 1900-1904.
81. Iwakura, C. and K. Sakamoto, *Effect of active layer composition on the service life of (SnO<sub>2</sub> and RuO<sub>2</sub>)-coated Ti electrodes in sulfuric-acid solution*. J. Electrochem. Soc., 1985. **132**(10): p. 2420-2423.



82. Kotz, R. and S. Stucki, *Stabilization of RuO<sub>2</sub> by IrO<sub>2</sub> for anodic oxygen evolution in acid-media*. Electrochim. Acta, 1986. **31**(10): p. 1311-1316.
83. Pelegrino, R.R.L., L.C. Vicentin, A.R. de Andrade, and R. Bertazzoli, *Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA®-type oxide electrodes*. Electrochem. Commun., 2002. **4**(2): p. 139-142.
84. Uzbekov, A.A., V.G. Lambrev, I.F. Yazikov, N.Y. Bune, V.V. Gorodetskii, and V.V. Losev, *Possibility of improving Chloride electrolysis by use of Titanium-supported Ruthenium dioxide anodes*. Sov. Electrochem., 1978. **14**(8): p. 1133-1133.
85. BEER, H.B., in *U. S. Patent*. 1966, 3: New York. p. 199.
86. Makgae, M.E., C.C. Theron, W.J. Przybylowicz, and A.M. Crouch, *Preparation and surface characterization of Ti/SnO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> thin films as electrode material for the oxidation of phenol*. Mater. Chem. Phys., 2005. **92**(2-3): p. 559-564.
87. Grupioni, A.A.F. and T.A.F. Lassali, *Effect of the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> introduction in the pseudocapacitive behavior of IrO<sub>2</sub>-based electrode*. J. Electrochem. Soc., 2001. **148**(9): p. A1015-A1022.
88. Correa Lozano, A., C. Comninellis, and d.B. A., *Physical properties of SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films prepared by the spray pyrolysis technique*. J. Electrochem. Soc., 1996. **143**(1): p. 203-209.
89. Diaz-Flores, L.L., R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Galvan, E. Prokhorov, and J. Gonzalez-Hernandez, *Impedance spectroscopy studies on SnO<sub>2</sub> films prepared by the sol-gel process*. J. Phys. Chem. Solids, 2003. **64**(7): p. 1037-1042.
90. Oliveira, M.M., D.C. Schnitzler, and A.J.G. Zarbin, *(Ti,Sn)O<sub>2</sub> mixed oxides nanoparticles obtained by the sol-gel route*. Chem. Mater., 2003. **15**(9): p. 1903-1909.
91. Pechini, M.P. and N. Adams, *Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coated method using the same to form a capacitor*, in *US Patent*, 3, 330, 697. 1967. p. 1-6.
92. Terezo, A.J. and E.C. Pereira, *Preparation and characterization of Ti/RuO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes obtained by polymeric precursor method*. Electrochim. Acta, 1999. **44**(25): p. 4507-4513.

93. Lassali, T.A.F., L.O.S. Bulhoes, L.M.C. Abeid, and J.F.C. Boodts, *Surface characterization of thermally prepared, Ti-supported, Ir-based electrocatalysts containing Ti and Sn*. J. Electrochem. Soc., 1997. **144**(10): p. 3348-3354.
94. Santos, A.L., D. Profeti, and P. Olivi, *Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO<sub>2</sub> thin films*. Electrochim. Acta, 2005. **50**(13): p. 2615-2621.
95. de Oliveira, M.B., L.P.R. Profeti, and P. Olivi, *Electrooxidation of methanol on PtMyOx (M = Sn, Mo, Os or W) electrodes*. Electrochem. Comm., 2005. **7**(7): p. 703-709.
96. Bockris, J.O. and T. Otagawa, *The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskites*. J. Electrochem. Soc., 1984. **131**(2): p. 290-302.
97. Rasiyah, P. and A.C.C. Tseung, *The role of the lower metal-oxide higher metal-oxide couple in oxygen evolution reactions*. J. Electrochem. Soc., 1984. **131**(4): p. 803-808.
98. Krishtalik, L.I., *Kinetics and mechanism of anodic chlorine and oxygen evolution reactions on transition metal oxide electrodes*. Electrochim. Acta, 1981. **26**(3): p. 329-337.
99. Trasatti, S. and G. Lodi, *Electrode of Conductive Metallic Oxides*. Elsevier, ed. S. Trasatti. Vol. 11B. 1981, Amsterdam.
100. Kotz, R., S. Stucki, D. Scherson, and D.M. Kolb, *In situ identification of RuO<sub>4</sub> as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid-media*. J. Electroanal. Chem., 1984. **172**(1-2): p. 211-219.
101. K. Jüttner, U. Galla and H. Schmieder, *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*. Electrochim. Acta, 2000. **45**: p. 2575-2594.
102. Comninellis, C. and C. Pulgarin, *Electrochemical oxidation of Phenol for waste-water treatment using SnO<sub>2</sub> anodes*. J. Appl. Electrochem., 1993. **23**(2): p. 108-112.
103. Serikawa, R.M., M. Isaka, Q. Su, T. Usui, T. Nishimura, H. Sato, and S. Hamada, *Wet electrolytic oxidation of organic pollutants in wastewater treatment*. J. Appl. Electrochem., 2000. **30**(7): p. 875-883.
104. Rodrigo, M.A., P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, and C. Comninellis, *Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment*. J. Electrochem. Soc., 2001. **148**(5): p. D60-D64.

105. Zanta, C., P.A. Michaud, C. Comninellis, A.R. De Andrade, and J.F.C. Boodts, *Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> based anodes for wastewater treatment*. J. Appl. Electrochem., 2003. **33**(12): p. 1211-1215.
106. Morao, A., A. Lopes, M.T.P. de Amorim, and I.C. Goncalves, *Degradation of mixtures of phenols using boron doped diamond electrodes for wastewater treatment*. Electrochim. Acta, 2004. **49**(9-10): p. 1587-1595.
107. Gojkovic, S.L., T.R. Vidakovic, and D.R. Durovic, *Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst*. Electrochim. Acta, 2003. **48**(24): p. 3607-3614.
108. Bock, C., B. MacDougall, and Y. LePage, *Dependence of CH<sub>3</sub>OH oxidation activity for a wide range of PtRu alloys - Detailed analysis and new views*. J. Electrochem. Soc., 2004. **151**(8): p. A1269-A1278.
109. Iwasita, T., *Electrocatalysis of methanol oxidation*. Electrochim. Acta, 2002. **47**(22-23): p. 3663-3674.
110. Shieh, D.T. and B.J. Hwang, *Kinetics for electrooxidation of ethanol on thermally prepared Ruthenium oxide in alkaline-solution*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142**(3): p. 816-823.
111. Kim, J.W. and S.M. Park, *Electrochemical oxidation of ethanol at thermally prepared RuO<sub>2</sub>-modified electrodes in alkaline media*. J. Electrochem. Soc., 1999. **146**(3): p. 1075-1080.
112. Fujiwara, N., K.A. Friedrich, and U. Stimming, *Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry*. J. Electroanal. Chem., 1999. **472**(2): p. 120-125.
113. Fidelis, C.H.V., P.M. Donate, and A.R. de Andrade, *Electro-oxidation of ethanol in Ti/IrO<sub>2</sub>*. Quim. Nov., 2001. **24**(1): p. 43-46.
114. Forti, J.C., P. Olivi, and A.R. de Andrade, *Electrochemical behavior of ethanol oxidation on a Ti/Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> electrode - The role of experimental parameters in the selectivity of the products*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150**(4): p. E222-E226.
115. Lamy, C., S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, and J.M. Léger, *Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts*. Electrochim. Acta, 2004. **49**(22-23): p. 3901-3908.

116. Simond, O., V. Schaller, and C. Comninellis, *Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes*. *Electrochim. Acta*, 1997. **42**(13-14): p. 2009-2012.
117. Villullas, H.M., F.I. Mattos-Costa, P.A.P. Nascente, and L.O.S. Bulhoes, *Anodic oxidation of formaldehyde on Pt-modified SnO<sub>2</sub> thin film electrodes prepared by a sol-gel method*. *Electrochim. Acta*, 2004. **49**(22-23): p. 3909-3916.
118. Yang, L.X., C. Bock, B. MacDougall, and J. Park, *The role of the WO<sub>x</sub> ad-component to Pt and PtRu catalysts in the electrochemical CH<sub>3</sub>OH oxidation reaction*. *J. Appl. Electrochem.*, 2004. **34**(4): p. 427-438.
119. Zhensheng, J., X. Chanjan, Z. Qingmei, Y. Feng, Z. Jiazheng, and X. Jinzhen, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002. **3544**: p. 1.
120. Fóti, G., D. Gandini, and C. Comninellis, *Curr. Top. Electrochem.*, 1997. **5**: p. 71-81.
121. Castillo, R., P.A. Awasarkar, D.C. Acosta, and P. Ruiz, *New development in selective oxidation II*, 1994. **82**: p. 795.
122. O'Sullivan, E.J.M. and J.R. White, *Electro-oxidation of formadehyde on thermally prepared RuO<sub>2</sub> and other noble-metal oxide*. *J. Electrochem. Soc.*, 1989. **136**(9): p. 2576-2583.
123. Katayama, A., *Electrooxidation of methanol on a Platinum Tin oxide catalyst*. *J. Phys. Chem. B*, 1980. **84**(4): p. 376-381.
124. Burke, L.D. and O.J. Murphy, *Electrooxidation of methanol an related compounds at Ruthenium dioxide-coated electrodes*. *J. Electroanal. Chem.*, 1979. **101**(3): p. 351-361.
125. Lodowicks, E. and F. Beck, *Basic characteristic of spinel-type manganese mixed-oxide titanium composite anodes for electroorganic redox catalysis*. *Chem. Eng. Technol.*, 1994. **17**(5): p. 338-347.
126. O. J. Murphy, G.D. Hitchensl. Kaba and C.E. Verostko, *Direct electrochemical oxidation of organics for waste-water treatment*. *Wat. Res.*, 1992. **26**(4): p. 443-451.
127. A. Oliveira Neto, M.J.G., J. Perez, E. A. Ticianelli and E. R. Gonzalez, *The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon*. *J. Electrochem. Soc.*, 2002. **149**(3): p. A272-A279.

128. Camara, G.A., R.B. de Lima, and T. Iwasita, *Catalysis of ethanol electro oxidation by PtRu: the influence of catalyst composition*. *Electrochem. Comm.*, 2004. **6**(8): p. 812-815.
129. Iwasita, T and E. Pastor, *A DEMS and FTIR spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline Platinum*, *Electrochim. Acta*, 1994. **39**(4): p. 531-537.
130. Willsau, J. and J. Heitbaum, *Elementary steps of ethanol oxidation on Pt in sulfuric-acid as evidenced by isotope labeling*. *J. Electroanal. Chem.*, 1985. **194**(1): p. 27-35.
131. J. Shin, J.T., C. Korzeniewski e C. S. Hoaglund, *Elementary steps in the oxidation and dissociation chemisorption of ethanol on smooth and stepped surface planes of Platinum electrodes*. *Surf. Sci.*, 1996. **364**(2): p. 122-130.
132. Gootzen, J. F. E. W. Visscher and J. A. R. Vanveen, *Characterization of ethanol and 1,2-ethanediol adsorbates on platinized platinum with Fourier transform infrared spectroscopy and differential electrochemical mass spectrometry*. *Langmuir*, 1996. **12**(21): p. 5076-5082.
133. Schmiemann, U., U. Muller and H. Baltruschat. *The influence of the surface-structure on the adsorption of ethene, ethanol and cyclohexene as studied by DEMS*. *Electrochim. Acta*, 1995. **40**(1): p. 99-107.
134. Kokoh, K.B., F. Hahn, E.M. Belgsir, C. Lamy, A.R. de Andrade, P. Olivi, A.J. Motheo, and G. Tremiliosi-Filho, *Electrocatalytic oxidation of acetaldehyde on Pt alloy electrodes*. *Electrochim. Acta*, 2004. **49**(13): p. 2077-2083.
135. J. Silva-Chong, E.M., J. L. Rodrigues, M. C. Arévalo and E. Pastor, *Reactivity of acetaldehyde at platinum and rhodium in acidic media, A DEMS study*. *Electrochim. Acta*, 2002. **47**(9): p. 1441-1449.
136. Atkins, P.W., *Diffraction Techniques*, in *Physical Chemistry*, O.U. Press, Editor. 1994: Oxford. p. 721-749.
137. Klug, H.P., *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. second ed, ed. H.P. Klug and L.E. Alexander. 1974, New York: Wiley.
138. Callister Jr, D.W., *Imperfeições em sólidos*, in *Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução*. 2002, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A.: Rio de Janeiro. p. 45-48.

139. Vainshtein, B.K., V.M. Fridkin, and V.L. Indenbom, *Structure of crystals*, in *Modern crystallography*, B.K. Vainshtein, Editor. 1994, Springer-Verlag: Berlim. p. 110-116.
140. Kestenbch, H.J. and W.J. Botta Filho, *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*. 1994, São Paulo: A B M.
141. Diaz, G. and J. Árenas-Alatorre, *Microscopía electrónica de barrido y técnicas analíticas asociadas para la caracterización de electrocatalizadores y superficies de electrodos*, in *Electroquímica y electrocatálisis*, N. Alonso-Vante, Editor. 2003: Buenos Aires. p. 17-74.
142. Bockris, J.O.M. and S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry*. 1993, New York: Plenum Press.
143. Cullity, B.D., *Elements of X-ray diffraction*, ed. Addison-Wesley. 1978, Califórnia. 102.
144. *Powder Diffraction File*, in *Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data*. 1996: Pennsylvania.
145. Mikolajick, T., R. Kuhnhold, and H. Ryssel, *The pH-sensing properties of tantalum pentoxide films fabricated by metal organic low pressure chemical vapor deposition*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1997. **44**(1-3): p. 262-267.
146. Nanni, L., S. Polizzi, A. Benedetti, and A. de Battisti, *Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> thin films*. *J. Electrochem. Soc.*, 1999. **146**(1): p. 220-225.
147. Roginskaya, Y.E., I.D. Belova, B.S. Galyamov, F.K. Chibirova, and R.R. Shifrina, *On the character of solid-solutions in Ruthenium-Titanium oxide anodes*. *Mater. Chem. Phys.*, 1989. **22**(1-2): p. 203-229.
148. Kameyama, K., K. Tsukada, K. Yahikozawa, and Y. Takasu, *The application of scanning auger microscopy to the surface characterization of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coated Titanium electrodes*. *J. Electrochem. Soc.*, 1993. **140**(4): p. 966-969.
149. Guglielmi, M., P. Colombo, V. Rigato, G. Battaglin, A. Boscoloboscoletto, and A. Debattisti, *Compositional and Microstructural Characterization of RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts synthesized by the sol-gel method*. *J. Electrochem. Soc.*, 1992. **139**(6): p. 1655-1661.
150. da Silva, L.A., V.A. Alves, M.A.P. da Silva, S. Trasatti, and J.F.C. Boodts, *Oxygen evolution in acid solution on IrO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> ceramic films. A study by*

- impedance, voltammetry and SEM*. *Electrochim. Acta*, 1997. **42**(2): p. 271-281.
151. Ribeiro, J., A.R. de Andrade, C.A.S. Bento, and G. Tremiliosi-Filho, *Surface morphology and chemical composition of thermally Prepared  $(RuO_2)_x(Ta_2O_5)_y/Ti$  coatings*. *Acta Microscopica*, 2003. **12**(1): p. 115-119.
152. Battaglin, G., V. Rigato, S. Zandolin, A. Benedetti, S. Ferro, L. Nanni, and A. De Battisti, *Microstructural characterization and electrochemical properties of  $RuO_2$  thin film electrodes prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering*. *Chem. Mater.*, 2004. **16**(5): p. 946-952.
153. da Silva, L.M., J.F.C. Boodts, and L.A. de Faria, *Oxygen evolution at  $RuO_2(x)$  plus  $Co_3O_4(1-x)$  electrodes from acid solution*. *Electrochim. Acta*, 2001. **46**(9): p. 1369-1375.
154. Galizzioli, D., F. Tantardini, and S. Trasatti, *Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes*. *J. Appl. Electrochem.*, 1974. **4**: p. 57-67.
155. Burke, L.D. and O.J. Murphy, *Cyclic voltammetry as a technique for determining the surface-area of  $RuO_2$  Electrodes*. *J. Electroanal. Chem.*, 1979. **96**(1): p. 19-27.
156. Trasatti, S. and O.A. Petrii, *Real surface-area measurements in electrochemistry*. *Pure and Appl. Chem.*, 1991. **63**(5): p. 711-734.
157. Ardizzone, S., G. Fregonara, and S. Trasatti, *Inner and outer active surface of  $RuO_2$  electrodes*. *Electrochim. Acta*, 1990. **35**: p. 263-267.
158. Martelli, G.N., R. Ornelas, and G. Faita, *Deactivation mechanisms of oxygen-evolving anodes at high-current densities*. *Electrochim. Acta*, 1994. **39**(11-12): p. 1551-1558.
159. Gorodetskii, V.V., M.M. Pecherskii, V.B. Yanke, D.M. Shub, and V.V. Losev, *Kinetics of dissolution of ruthenium-titanium oxide anodes in the electrolysis of chloride solutions*. *Sov. Electrochem.*, 1979. **15**(4): p. 471-474.
160. de Battisti, A., R. Brina, G. Gavelli, A. Benedetti, and G. Fagherazzi, *Influence of the valve metal oxide on the properties of ruthenium based mixed oxide electrodes : Part I. Titanium supported  $RuO_2/Ta_2O_5$  layers*. *J. Electroanal. Chem.*, 1986. **200**(1-2): p. 93-104.

161. Comninellis, C., *Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment*. *Electrochim. Acta*, 1994. **39**(11-12): p. 1857-1862.
162. Damjanovic, A., *Modern aspects of electrochemistry*. 5 edição, eds. J.O'M. Bockris and B.E. Conway. 1969, London: Butterworths. 369.
163. Appleby, A.J. and C.J. Van Drunen, *Oxygen evolution reaction on rhodium and iridium electrodes in 85 percent orthophosphoric acid*. *J. Electroanal. Chem.*, 1975. **60**(1): p. 101-108.
164. da Silva, L.M., J.F.C. Boodts, and L.A. de Faria, *'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the  $RuO_2(x)+Co_3O_4(1-x)$  system*. *Electrochim. Acta*, 2000. **45**(17): p. 2719-2727.
165. Camara, G.A. and T. Iwasita, *Parallel pathways of ethanol oxidation: The effect of ethanol concentration*. *J. Electroanal. Chem.*, 2005. **578**: p. 315-321.
166. Iwasita, T., *Fuel cells: Spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002. **13**(4): p. 401-409.
167. Rasch, B. and T. Iwasita, *The electrochemical adsorption and oxidation of acetaldehyde on polycrystalline platinum in acidic solution - a SNIFTIRS study*. *Electrochim. Acta*, 1990. **35**(6): p. 989-993.
168. Malpass, G.R.P. and A.J. Motheo, *The galvanostatic oxidation of aldehydes to acids on  $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$  electrodes using a filter-press cell*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2003. **14**(1): p. 65-70.
169. Chen, L.L., D. Guay, and A. Lasia, *Kinetics of the hydrogen evolution reaction on  $RuO_2$  and  $IrO_2$  oxide electrodes in  $H_2SO_4$  solution: An AC impedance study*. *J. Electrochem. Soc.*, 1996. **143**(11): p. 3576-3584.
170. Song, S., W. Zhou, J. Tian, R. Cai, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, and P. Tsiakaras, *Ethanol crossover phenomena and its influence on the performance of DEFC*. *J. Power Sources*, 2005. **145**(2): p. 266-271.
171. Song, S., G. Wang, W. Zhou, X. Zhao, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, and P. Tsiakaras, *The effect of the MEA preparation procedure on both ethanol crossover and DEFC performance*. *J. Power Sources*, 2005. **140**(1): p. 103-110.