

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE ENGENHARIA ELETROQUÍMICA

**EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DE TITÂNIO POR  
ESTANHO NO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO  
SISTEMA  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , COM N IGUAL A Ti OU Sn**

**ANDARAIR GOMES DOS SANTOS**

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA

2004

---

Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Laboratório de Engenharia Eletroquímica

**Andarair Gomes dos Santos**

**Efeito da substituição de titânio por estanho no comportamento eletroquímico do sistema  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , com N igual a Ti ou Sn**

**Dissertação de Mestrado**

Campina Grande – PB  
Dezembro de 2004

**Efeito da substituição de titânio por estanho no comportamento eletroquímico do sistema  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , com N igual a Ti ou Sn**

**Andarair Gomes dos Santos**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:** Operações e Processos.

**ORIENTADORES:** Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar

Dr. Gilmar Almeida Gomes

Campina Grande – PB

Dezembro de 2004



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S237e Santos, Andarair Gomes dos  
2004 Efeito da substituição de titânio por estanho no comportamento eletroquímico do sistema  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , com N igual a Ti ou Sn / Andarair Gomes dos Santos . — Campina Grande: UFCC, 2004.  
74 f.: il. col.

Inclui Bibliografia

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.

1— Misturas condutoras de óxidos 2— Dióxido de rutênio 3— Dióxido de estanho I— Título

CDU 544.6.076.324.266.087.3



**Efeito da substituição de titânio por estanho no comportamento  
eletroquímico do sistema  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , com N igual a Ti ou Sn**

**ANDARAIR GOMES DOS SANTOS**


Esta dissertação foi avaliada segundo as normas do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande.

**COMISSÃO EXAMINADORA**


Prof. Eudésio Oliveira Vilar (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

Prof. Gilmar de Almeida Gomes (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

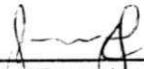
Profa. Eliane Bezerra Cavalcanti (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinadora Interna)

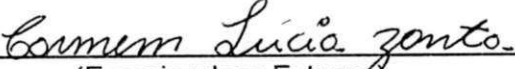
Profa. Flora Nelly Bravo de Nahui (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinadora Externa)

Prof. Josealdo Tonholo (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinador Externo)

Profa. Carmem Lucia de P. e Silva Zanta (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinadora Externa)

Campina Grande, 10 de Dezembro de 2004.

**Dedico**

Aos meus pais, Nidério e Aurimar e  
aos meus irmãos, Auridéria,  
Klebson e Aline,  
o meu eterno agradecimento,  
pelo apoio e incentivo de vida.

Ao meu querido sobrinho e afilhado, Luís Felipe.

## **Agradecimentos**

Aos meus orientadores, que certamente contribuíram de maneira significativa na minha formação profissional.

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Engenharia Eletroquímica. Aos que já fizeram parte do grupo, em especial Clean, e também aos colegas de outros laboratórios que contribuíram, em particular Renato Santana.

Aos meus amigos, Gerlânia, Amanda, Florêncio, Mabelly, Karina e Angélica, por as horas de descontração, apoio e incentivo a concluir essa etapa.

Ao Professor Shiva Prasad do DEQ pela disponibilidade do Potenciostato/Galvonostato e aos Professores da UFAL Josealdo Tonholo e Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta pelo fornecimento de alguns dos reagentes e pela disponibilidade do equipamento para obtenção das imagens metalográficas dos eletrodos.

A Professora Flora Nelly Bravo de Nahui e a pesquisadora Eliane Bezerra Cavalcanti pela contribuição.

A Maricé Perreira da Silva, secretária da Coordenação de pós-graduação em Engenharia Química, pelo excelente desempenho de suas funções, simpatia e generosidade.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram com este trabalho e não tenham sido aqui citadas.

## Sumário

Lista de Figuras	4
Lista de Tabelas	9
Lista de Siglas e Símbolos	10
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. Introdução	1
1.1. Aspectos Gerais	1
1.2. Eletroflotação	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivo Específico	3
2.3. Justificativa	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. Eletrodos Revestidos por Óxidos	5
3.1.1. Aspectos Gerais	5
3.1.2. Trabalhos Específicos	8
4. Materiais e Métodos	11
4.1. Reagentes Utilizados	11
4.2. Equipamentos Utilizados	11
4.3. Eletrodos e Célula Eletroquímica	12
4.4. Procedimento Experimental	13
4.4.1. Preparação e Padronização das Soluções Precursoras	13
4.4.2. Tratamento do Suporte Metálico	14
4.4.2.1. Preparação dos Eletrodos de Trabalho	14
4.5. Eletrólito	18
4.6. Caracterização da Superfície <i>ex-situ</i>	18
4.7. Caracterização da Superfície <i>in-situ</i>	18
4.7.1. Carga Voltamétrica	19
4.8. Estudos Cinéticos	19
4.8.1. Registro Experimental das Curvas de Tafel	20
4.9. Estudo do Tamanho das Bolhas	22
5. Resultados e Discussão	24
5.1. Caracterização da Superfície <i>ex-situ</i>	24
5.2. Caracterização da Superfície <i>in-situ</i>	26
5.2.1. Comportamento Voltamétrico	26
5.2.2. Influência da Ciclização do Potencial sobre o Comportamento Voltamétrico	32
5.2.3. Abertura da Janela do Potencial sobre o Comportamento Voltamétrico	36
5.2.4. Carga voltamétrica	39
5.3. Propriedades Cinéticas	41
5.3.1. Estudos de Tafel	41
5.3.1.1. Estabilidade dos Eletrodos Durante os Estudos de Tafel	41
5.3.1.1. Curvas de Tafel e Correção da queda ôhmica	51
5.3.1.2. Coeficiente de Tafel	53
5.3.1.2. Mecanismo para reação de evolução de cloro em eletrodos de RuO <sub>2</sub>	55
5.3.1.3. Atividade Eletrocatalítica Global Determinada a partir das Curvas de Tafel	56
5.4. Estudo do Tamanho das Bolhas	59
5.4.1. Tamanho da Bolha em Função do Potencial	61
5.4.2. Tamanho de Bolhas em Função da Concentração em % mol de RuO <sub>2</sub>	64

6. Conclusões	67
6.1. Caracterização da Superfície <i>ex-situ</i>	67
6.2. Caracterização da Superfície <i>in-situ</i>	67
6.3. Estabilidade, Atividade Eletrocatalítica e Estudos cinéticos	68
6.4. Estudo do Tamanho das Bolhas	70
Perspectivas Futuras	71
Referências Bibliográficas	72

## Lista de Figuras

Figura 1 - Célula de vidro empregada nos estudos eletroquímicos.....	12
Figura 2 – Ilustração do eletrodo auxiliar placa de platina. ....	13
Figura 3 – Fluxograma da preparação dos eletrodos de trabalho.....	16
Figura 4 – Ilustração do suporte que contem camada de óxido depositado.....	16
Figura 5 – Ilustração da configuração final do eletrodo de trabalho. ....	17
Figura 6 – Esquema do sistema experimental montado. ....	23
Figura 7– Micrografias dos eletrodos: (a) $Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,9}O_2$ , (b) $Ti/Ru_{0,2}Sn_{0,8}O_2$ , (c) $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ (d) $Ti/RuO_2$ $RuCl_3$ em isopropanol, (e) $Ti/Ru_{0,2}Ti_{0,8}O_2$ e (f) $Ti/RuO_2$ , $RuCl_3$ em ácido clorídrico. Eletrodos preparados por decomposição térmica direta a $450^\circ C$ com fluxo de $4L\ min^{-1}$ de $O_2$ durante 1h. Ampliação: 20 vezes. ....	24
Figura 8 - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal $Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,9}O_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); $NaCl\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ pH 2; $v : 20\ mVs^{-1}$ . ....	27
Figura 9 - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal $Ti/Ru_{0,2}Sn_{0,8}O_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); $NaCl\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ pH 2; $v : 20\ mVs^{-1}$ . ....	27
Figura 10 - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); $NaCl\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ pH 2; $v : 20\ mVs^{-1}$ . ....	28
Figura 11 - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal $Ti/RuO_2$ sintetizado a partir de $RuCl_3$ em isopropanol; 5º ciclo de potencial; janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); $NaCl\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ pH 2; $v : 20\ mVs^{-1}$ . ....	28
Figura 12 - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal $Ti/Ru_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); $NaCl\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ pH 2; $v : 20\ mVs^{-1}$ . ....	29
Figura 13 - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); $NaCl\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ pH 2; $v : 20\ mVs^{-1}$ . ....	29
Figura 14 - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal $Ti/RuO_2$ sintetizado a partir de $RuCl_3$ em HCl; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); $NaCl\ 1,0\ mol\ dm^{-3}$ pH 2; $v : 20\ mVs^{-1}$ . ....	30

Figura 15 - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/RuO <sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl <sub>3</sub> em HCl; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	32
Figura 16 - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/RuO <sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl <sub>3</sub> em isopropanol; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	33
Figura 17 - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/Ru <sub>0,2</sub> Sn <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> ; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	33
Figura 18 - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	34
Figura 19 - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/Ru <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> ; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	34
Figura 20 - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	35
Figura 21 - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo: Ti/RuO <sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl <sub>3</sub> em HCl, NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	36
Figura 22 - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo: Ti/RuO <sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl <sub>3</sub> em isopropanol; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	37
Figura 23 - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo: Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	37
Figura 24 - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo: Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; NaCl 1,0 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	38

Figura 25 – Voltamograma cíclico referente a última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), 1º (—) e 5º (—), composição nominal Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> , [etapa2].	42
Figura 26 – Voltamograma cíclico referente a última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), 1º ao 20º ciclo, composição nominal Ti/RuO <sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl <sub>3</sub> em HCl; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> , [etapa3].	42
Figura 27 – Comportamento do potencial em função do tempo, corrente aplicada igual a 1mA, composição nominal Ti/Ru <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> ; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> , [etapa 4].	43
Figura 28 – Curva de Tafel obtida a partir da curva de polarização, Composição nominal: Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> , [etapa 6].	43
Figura 29 – Voltamograma cíclico referente a última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), 1º ao 20º ciclo, composição nominal Ti/RuO <sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl <sub>3</sub> em isopropanol; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> , [etapa 7].	44
Figura 30 – Curva voltamétrica a 20mVs <sup>-1</sup> em NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2. (A) Ti/Ru <sub>0,1</sub> Sn <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – após experimentos de Tafel. (B): Ti/Ru <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – após experimentos de Tafel.	45
Figura 31 – Curva voltamétrica a 20mVs <sup>-1</sup> em NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2. (A) Ti/Ru <sub>0,2</sub> Sn <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – após experimentos de Tafel. (B): Ti/Ru <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub> ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – após experimentos de Tafel.	46
Figura 32 – Curva voltamétrica a 20mVs <sup>-1</sup> em NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2. (A) Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> (—)1º ciclo, (—)5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – após experimentos de Tafel. (B): Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; (—)1º ciclo, (—)5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – após experimentos de Tafel.	47



Figura 33 – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (—) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> .....	49
Figura 34 – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (—) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru <sub>0,1</sub> Sn <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> ; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> .....	49
Figura 35 – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (—) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> .....	50
Figura 36 – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (—) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> ; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s <sup>-1</sup> .....	50
Figura 37 - Curva de Tafel referente a cada um dos eletrodos, obtida em NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2, v: 20 mVs <sup>-1</sup> , T <sub>cat</sub> : 450°C, com uso de uma ponte entre o ânodo e o eletrodo de referência.....	52
Figura 38 – Curvas tentativas de correção da queda ôhmica. Eletrodo composição nominal: Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ; NaCl 1 mol dm <sup>-3</sup> pH 2. Uso de uma ponte entre o ânodo e o eletrodo de referência; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	52
Figura 39 – Coeficiente de Tafel para evolução de cloro como função da % mol de RuO <sub>2</sub> para os eletrodos Ti/Ru <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> (●) e Ti/Ru <sub>x</sub> Sn <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> (■).....	54
Figura 40 - Corrente em potencial constante de 1522,5 mV (ERH) em função do conteúdo nominal em % mol de RuO <sub>2</sub> ; para os eletrodos de composição nominal, Ti/Ru <sub>x</sub> Ti <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> : (●) e (■) Ti/Ru <sub>x</sub> Sn <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> : (▲) e (▼) antes e após o estudo de Tafel, respectivamente; NaCl 1,0 moldm <sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	57
Figura 41 – Imagens representativas da superfície dos eletrodos durante evolução de gás: (a) Ti/Ru <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub> (b) Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> . (c) 100% RuO <sub>2</sub> , RuCl <sub>3</sub> em HCl, (d) 100% RuO <sub>2</sub> , RuCl <sub>3</sub> em isopropanol. NaCl 1mol dm <sup>-3</sup> pH 2, v: 20 mVs <sup>-1</sup> .....	59
Figura 42 – Imagens dos eletrodos mostrando a evolução de gás cloro na superfície, após o tratamento de imagem. (A)Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> , (B) Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> ,	

(C) Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir do RuCl<sub>3</sub> em isopropanol como solvente, (D) Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir do RuCl<sub>3</sub> em HCl 1:1 (v/v) como solvente, NaCl 1mol dm<sup>-3</sup> pH 2, v: 20 mVs<sup>-1</sup>.....61

Figura 43 – Comportamento do diâmetro médio das bolhas em função do potencial aplicado para os eletrodos de composição: (A) Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, (B) Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, (C) Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir do RuCl<sub>3</sub> em isopropanol como solvente, (D) Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir do RuCl<sub>3</sub> em HCl 1:1 (v/v) como solvente. NaCl 1mol dm<sup>-3</sup> pH 2, v: 20 mVs<sup>-1</sup>, b (■) e B (●). .....62

Figura 44 – Comportamento do diâmetro médio das bolhas em função do potencial aplicado no cátodo (placa de platina). NaCl 1mol dm<sup>-3</sup> pH 2, v: 20 mVs<sup>-1</sup>, b (■) e B (●). .....63

Figura 45 – Comportamento do diâmetro médio das bolhas em função da concentração % mol RuO<sub>2</sub> dos eletrodos. Pontos experimentais: Ti/Ru<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>: b<sub>Sn</sub> ( ), B<sub>Sn</sub> ( ) e Ti/Ru<sub>x</sub>Ti<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>: b<sub>Ti</sub> (■) e B<sub>Ti</sub> (●). (A) 1142mV (ERH) e (B) 1242 mV (ERH). NaCl 1mol dm<sup>-3</sup> pH 2, v: 20 mVs<sup>-1</sup>. .....65

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Reagentes utilizados na preparação dos sais precursores. ....	11
Tabela 2 - Massa teórica e experimental dos eletrodos de composição nominal: $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , com N igual a Ti ou Sn, Temperatura de calcinação: 450°C; Tempo de calcinação parcial: 10 minutos; tempo de calcinação final: 1 hora; fluxo de $O_2$ : 4 $Lmin^{-1}$ . ....	17
Tabela 3 - Valores da carga voltamétrica anódica, catódica e da razão $q_a/q_c$ em função da concentração de $RuO_2$ ; 5º ciclo de potencial; Eletrólito de suporte NaCl 1.0 $mol.dm^{-3}$ pH 2; Intervalo do potencial integrado: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); e 222,5 a 1222,5 mV (ERH); $v$ : 20 $mV.s^{-1}$ .....	39
Tabela 4 - Valores da resistência ôhmica, e valores do coeficiente de Tafel ( $b_a$ ) depois da correção da queda ôhmica. ....	53
Tabela 5 – Dados experimentais: diâmetro das bolhas em função do potencial e corrente em relação a composição dos eletrodos. NaCl 1 $mol dm^{-3}$ pH 2, $v$ : 20 $mVs^{-1}$ .....	64

## Lista de Siglas e Símbolos

### Siglas

- ADE – ânodo dimensionalmente estável  
ECSS – eletrodo calomelano saturado de sódio  
edv – etapa determinante de velocidade  
EDX – energia dispersiva de espectroscopia de raio-x  
ERH – eletrodo padrão de hidrogênio  
RDCI – reação de desprendimento de cloro  
RDH – reação de desprendimento de hidrogênio  
RDO – reação de desprendimento de oxigênio  
MEV - microscopia eletrônica de varredura  
STM – microscopia de tunelamento de varredura  
VC – voltametria cíclica  
XPS – espectroscopia fotoeletrônica de raios-X  
XRD – difração de raios-X

### Símbolos

- $b_a$  - coeficiente Tafel.  
 $b$  – bolhas na faixa de 0,2mm de diâmetro.  
 $B$  – bolhas com diâmetro entre 0,25 e 0,40mm de diâmetro médio.  
 $b_{Sn}$  – bolhas na faixa de 0,2mm de diâmetro para os eletrodos de composição nominal  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$ .  
 $B_{Sn}$  - bolhas com diâmetro entre 0,25 e 0,40mm referente aos eletrodos de composição nominal  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$ .  
 $b_{Ti}$  – bolhas na faixa de 0,2mm de diâmetro para os eletrodos de composição nominal  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$ .  
 $B_{Ti}$  – bolhas com diâmetro entre 0,25 e 0,40mm referente aos eletrodos de composição nominal  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$ .  
 $E_{in}$  – potencial inicial, mV.  
 $F$  - constante de Faraday.  
 $i$  – corrente, mA.

$j$  – densidade de corrente, mA cm<sup>-2</sup>.  
 $j_0$  – densidade de corrente de troca, mA cm<sup>-2</sup>.  
 $q_a$  – carga anódica, mC.  
 $q_c$  – carga catódica, mC.  
 $q_a/q_c$  – razão entre a carga anódica e carga catódica  
 $R_\Omega$  - resistência ôhmica,  $\Omega$ .  
 $T$  – temperatura, °C.  
 $t$  – tempo, s.  
 $T_{calc}$  - temperatura de calcinação, °C.  
 $t_{calc}$  – tempo de calcinação final, h.  
 $v$  - velocidade de varredura, mV s<sup>-1</sup>.

## RESUMO

A fim de investigar a influência da substituição de titânio por estanho sobre as propriedades eletroquímicas dos eletrodos,  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , com N igual a titânio ou estanho e  $0 \leq x \leq 0,3$ , os mesmos foram caracterizados eletroquimicamente a partir das técnicas *ex-situ* (imagens metalográficas) e *in-situ* (voltametria cíclica) e suas propriedades electrocatalíticas a partir de curvas de Tafel. O método para preparação dos eletrodos foi decomposição térmica e, como solventes o isopropanol ou HCl 1:1 (v/v). O objetivo geral foi à preparação, caracterização e estudos electrocatalíticos de novos materiais de óxidos condutores aplicados no processo de separação óleo/água através da tecnologia electroquímica. Foi realizado também, um estudo do tamanho das bolhas de gás cloro geradas na superfície dos eletrodos, onde as mesmas foram analisadas em função do potencial aplicado e da composição do material eletródico. As bolhas produzidas foram agrupadas em dois conjuntos de tamanho de acordo com os resultados, 0,20mm e 0,25 a 0,40mm. A micrografia apresentou característica de “barro rachado” para todos os eletrodos. Os eletrodos com 100%  $RuO_2$  apresentaram grãos menores para o eletrodo preparado a partir de  $RuCl_3$  em isopropanol quando comparado com HCl 1:1 (v/v). Os voltamogramas cíclicos (NaCl 1,0 mol  $dm^{-3}$  pH 2) apresentaram bandas características da dupla  $Ru^{+3}/Ru^{+4}$ . Os eletrodos mostraram-se estáveis, reversíveis e formato “banana” com alta densidade de carga, características deste material. Pode-se observar a grande influência do solvente, bem como a utilização do estanho na composição do eletrodo. Os eletrodos  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$  apresentam um aumento no valor de corrente com a diminuição em % mol de  $RuO_2$  e no caso dos eletrodos com  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$ , o eletrodo  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  é o que apresenta maior corrente, em potencial constante igual a 1524 mV (ERH). Os valores da resistência ôhmica encontram entre 0,2 - 1,3  $\Omega$ . Os valores do coeficiente de Tafel estão relacionados com a composição dos óxidos investigados apresentando um único coeficiente de Tafel, por volta de 40mVdec<sup>-1</sup> para o eletrodo de composição nominal  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$  sugerindo que a etapa electroquímica é a edv, e 30mVdec<sup>-1</sup> para  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$  sugerindo que a etapa química é edv. No estudo do tamanho das bolhas, pode-se verificar que: (1) o aumento do potencial não provoca mudança na força de adsorção das bolhas. (2) eletrodos de óxidos contendo titânio apresentam uma maior adsorção das bolhas possibilitando a ocorrência de coalescência e conseqüentemente seu crescimento.

## ABSTRACT

In order to investigate the influence of the titanium substitution for tin on the electrochemical properties of the electrodes,  $\text{Ti/Ru}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_2$ , with N equal to titanium or tin and  $0 \leq x \leq 0,3$ , the same ones had been electrochemically characterized from the ex-situ (metallographics images) and in-situ techniques (cyclical voltametry) and its electrocatalitic properties from Tafel curves. The method for preparation of the electrodes was thermal decomposition and, isopropanol or HCl 1:1 (v/v) was used as solvent. The general objective was the preparation, characterization and electrocatalitic studies of new conducting oxide materials which will be applied in the separation process of oil/water through the electrochemical technology. It was also carried out, a study of the size of the generated chlorine gas bubbles in the surface of the electrodes, where the same ones had been analyzed in function of the applied potential and the composition of the electrodic material. The produced bubbles had been grouped in two sets of size in accordance with the results, 0,20mm, 0,25 and 0,40mm. The micrography presented adobe characteristic "cracked mud" for all the electrodes. The electrodes with 100%  $\text{RuO}_2$ , presented smaller grains for the electrode synthecized from  $\text{RuCl}_3$  in isopropanol than with HCl 1:1 (v/v). The cyclical voltamograms ( $\text{NaCl } 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2) had presented characteristic bands of the  $\text{Ru}^{+3}/\text{Ru}^{+4}$  pair. The electrodes had revealed steady, reversible and "banana" format with high load density, characteristics of this material. The great influence of solvent can be observed, as well as the use of tin it in the composition of the electrode. The  $\text{Ti/Ru}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  electrodes present an increase in the current value with the reduction in % mol of  $\text{RuO}_2$  and in the case of the electrodes with  $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ , or  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  are what they present higher current, at equal constant potential of 1524 mV (RHE). The values of the ohmic drop are between 0,2 - 1,3  $\Omega$ . The values of the Tafel coefficient are related with the composition of investigated oxides presenting an only Tafel coefficient, near  $40\text{mVdec}^{-1}$  for the electrode of nominal composition  $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  and  $30\text{mVdec}^{-1}$  to  $\text{Ti/Ru}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ . In study of the bubbles' size, it can be verified that: (1) the increase of the potential does not provoke change in the adsorption force of the bubbles. (2) oxide electrodes which contains titanium present greater adsorption of the bubbles making possible the coalescence occurrence and consequently its growth.

# Capítulo I

## 1. Introdução

### 1.1. Aspectos Gerais

A utilização de catalisadores em transformações, economicamente viáveis, de produtos simples em outros produtos de maior valor agregado é uma busca constante nos mais diversos campos da química. Um problema enfrentado nas sínteses em escala industrial é a necessidade da existência de uma etapa de separação, já que produto final e catalisador coexistem na mistura reacional. Fixar o catalisador na superfície de um eletrodo é uma das vantagens da indústria eletroquímica, uma vez que diminui o número de etapas de separação. Rapidez de produção, necessidade de apenas solvente e eletrólito no meio reacional, seletividade de produtos, baixo impacto ambiental, são ainda outras vantagens apresentadas pela eletroquímica (FIDELIS *et al*, 2001).

### 1.2. Eletroflotação

Dependendo do método usado para gerar as bolhas de gás no sistema, nomes diferentes podem ser atribuídos à técnica de separação por flotação, como: eletroflotação, flotação a ar dissolvido e flotação a ar dispersado (BURNS *et al*, 1997).

No processo de eletroflotação, os gases oxigênio, cloro e hidrogênio produzidos são gerados por eletrólise através de aplicação de uma corrente elétrica na solução tratada. Este processo pode ser usado na separação de sólidos suspensos, óleos, emulsões e partículas coloidais, além de outros materiais orgânicos presente na água. No processo de eletroflotação, pequenas bolhas de gás são geradas nos eletrodos situados na base da coluna. Durante a ascensão das bolhas para a superfície do líquido, elas atuam como coletores de partículas coloidais na solução. Portanto, o que diferencia basicamente o processo de eletroflotação da flotação convencional, é a geração de bolhas produzidas eletroquimicamente na superfície dos eletrodos. A eficiência do processo irá depender por sua vez das propriedades eletrocínéticas dos materiais eletródicos utilizados. Assim como, da natureza dos gases produzidos (KOREN *et al*, 1995).



As bolhas de gás que são geradas pela eletrólise tem uma importante função no processo de separação. Existe uma relação específica entre o tamanho das gotas de óleo e das bolhas de gás, onde existe uma grande probabilidade de colisão direta entre elas. A colisão direta faz a bolha do gás adsorver a gota de óleo, desta forma quanto maior for o número de colisões diretas durante um curto intervalo de tempo, maior será o rendimento da taxa de flotação (KOREN *et al*, 1995).

A velocidade relativa das gotas e das bolhas de gás aumenta com a diferença de suas dimensões. Se a bolha atinge uma gota relativamente pequena, a força da colisão fará a gota ressaltar da bolha. A alta probabilidade para colisões sucessivas é quando o gás colide perpendicularmente com a superfície da gota de óleo (KOREN *et al*, 1995).

A eficiência de um processo eletrolítico depende das características geométrica e das propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos utilizados na eletroflotação, assim, as várias misturas condutoras de óxidos utilizadas podem contribuir para criar “*feed-back*” de informações sobre eletrodos utilizados no tratamento de efluentes, encontrando uma composição com boa atividade eletrocatalítica, diminuindo a queda ôhmica da solução, e estudando efeito do gás, cloro ou oxigênio, para o tratamento de efluentes da indústria de petróleo bem como em qualquer outro processo industrial que envolva como resíduo as fases água/óleo.

## Capítulo II

### 2. Objetivos

#### 2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste projeto de pesquisa é a preparação, caracterização e estudo eletrocatalítico de novos materiais de óxidos condutores, que em estudos posteriores serão aplicados no processo de separação óleo/água através da tecnologia eletroquímica, além da degradação oxidativa de poluentes orgânicos em geral.

#### 2.2. Objetivo Específico

O objetivo específico deste projeto de mestrado é caracterizar a região redox e investigar as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , onde N = Ti ou Sn, para a RDCI, visando elucidar dois aspectos principais do sistema em estudo:

- (i) verificar a influência no comportamento eletroquímico quando se substitui titânio por estanho mantendo a concentração de rutênio constante;
- (ii) determinar a composição eletródica que apresenta uma maior atividade catalítica.

Visando alcançar os objetivos propostos foram desenvolvidos os seguintes estudos:

- 1- Caracterização *ex-situ* e *in-situ* do sistema;
- 2- Determinação do mecanismo eletródico para a RDCI;
- 3- Efeito da composição sobre as propriedades eletrocatalíticas;

---

## Capítulo III

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Eletrodos Revestidos por Óxidos

##### 3.1.1. Aspectos Gerais

Ânodos de grafite foram intensivamente usados na produção de cloro de 1900 a 1960. No entanto, estes ânodos apresentam uma vida útil relativamente curta, devido à oxidação do carbono a gás carbônico e o desgaste físico causado pelo constante desprendimento de gás. Estes fatores resultam num aumento do consumo de energia devido a um aumento de distância entre o ânodo e o cátodo, além de ser um fator desfavorável na qualidade dos produtos obtidos (por exemplo, contaminação por carbonato) e nos altos custos de manutenção industrial devido à interrupção do processo de produção para manutenção das celas (GOMES, 2001).

Estas dificuldades levaram a investigações de novos materiais para uso como eletrodos na produção de cloro-álcali. A introdução de uma nova tecnologia, baseada em eletrodos metálicos, teve início com Stevens (1913), através do desenvolvimento de ânodos de tântalo e tungstênio revestido de platina. Estes estudos foram estendidos por Cotton *et al* (1961), que utilizou suportes de titânio revestidos por metais nobres. Entretanto, estes ânodos apresentavam as seguintes limitações: alta velocidade de desgaste, alto sobrepotencial e passivação da superfície com o tempo de operação (GOMES, 2001).

Eletrodos metálicos foram posteriormente substituídos pelos ânodos dimensionalmente estáveis, ADE, que apresentam as seguintes vantagens: sobrepotencial anódico reduzido, estabilidade dimensional, excelentes propriedades mecânicas, elétricas e químicas, maior durabilidade e alta área eletroquimicamente ativa. Estas vantagens aliadas ao alto custo na manutenção e consumo de energia dos eletrodos de grafite provocaram sua substituição pelos ADE. Entretanto, o impacto provocado pela nova tecnologia na indústria não foi acompanhado pela comunidade científica. Somente nos anos 70 é que surgiu a primeira pesquisa fundamental sobre as propriedades do RuO<sub>2</sub>. Desde então, o número de

investigações fundamentais envolvendo os ADE tem aumentado exponencialmente (TRASATTI, 1981).

Estes estudos, fundamentalmente, visam uma melhor compreensão dos efeitos sinérgicos causados pela mistura de dois, ou mais óxidos e, a sua relação com o desempenho catalítico do sistema bem como encontrar materiais eletródicos alternativos com melhor seletividade catalítica e resistência à corrosão anódica.

Atualmente o uso dos eletrodos de misturas condutoras de óxidos tem uma aplicação muito ampla, não se restringindo somente a indústria de cloro-soda, basicamente todos os estudos que envolvam o uso de eletrodos sólidos condutores, que necessitam uma estabilidade mecânica e boa atividade eletrocatalítica estes eletrodos são fortes candidatos a serem utilizados (GOMES, 2001).

A composição da mistura condutora, ou seja, a quantidade de óxido condutor (agente catalítico) e quantidade de inerte (agente estabilizante), o qual juntos formam a mistura condutora de óxidos influencia fortemente a morfologia, a estrutura, a atividade eletrocatalítica e conseqüentemente o tempo de vida útil do eletrodo (RIBEIRO, 2002).

As reações eletródicas empregadas para avaliar novos materiais anódicos e catódicos são normalmente as reações de desprendimento de cloro, RDCI, oxigênio, RDO e hidrogênio, RDH. A importância da reação de desprendimento de cloro é óbvia, sendo que a importância da reação de desprendimento de oxigênio reside na potencialidade dos ADE para uso em eletrolisadores (GOMES, 2001).

Face a importância fundamental das reações de desprendimento de cloro, RDCI, de oxigênio, RDO e de hidrogênio, RDH, vários grupos tem desenvolvido uma intensa atividade no campo da eletrocatalise envolvendo óxidos condutores, visando estudar as propriedades eletrocatalíticas e caracterização superficial destes sistemas alternativos (LASSALI *et al*, 1994; FARIA *et al*, 1997).

Na área de eletrocatalise envolvendo óxidos condutores é possível tirar algumas conclusões genéricas (TRASATTI, 1981):

1- enquanto o sistema contendo  $\text{RuO}_2$  se mostra instável, o sistema contendo  $\text{IrO}_2$  se apresenta perfeitamente estável, ou seja, a presença de  $\text{IrO}_2$  parece estabilizar tanto o sistema binário quanto o ternário. Comportamento idêntico foi verificado ao investigar-se o sistema contendo  $\text{PtO}_x$  como terceiro componente,

2- a reação de desprendimento de oxigênio, RDO, em sistemas contendo  $\text{IrO}_2$ , é bem menos complexa (se "comporta" melhor) do que em  $\text{RuO}_2$ . Neste último, é verificado uma dependência do coeficiente de Tafel da composição e da densidade de corrente, dependência esta não observada com  $\text{IrO}_2$ ,

3- a reação de desprendimento de cloro, RDCI, apresenta no sistema contendo  $\text{RuO}_2$ , um efeito inibidor ácido não observado com  $\text{IrO}_2$ ,

4- o mecanismo eletródico da RDO é fortemente dependente da força da ligação  $\equiv\text{S}-\text{OH}$ , enquanto que o da RDCI depende da força de adsorção específica do cloreto,

Os eletrodos revestidos de misturas de óxidos condutores são controlados por uma camada eletroquimicamente ativa, depositada sobre uma base metálica. A mistura condutora tem uma boa atividade catalítica em relação à reação desejada, e uma boa resistência química e eletroquímica a corrosão; o óxido não-condutor segue-se uma maior dispersão do catalisador, protege a base metálica de corrosão e fortalece a coesão da camada (COMNIMELLIS *et al.*, 1991).

Os óxidos mais freqüentemente empregados são  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  como material condutor (componente catalítico) e  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  como estabilizante e  $\text{SnO}_2$  como estabilizante, modulador ou agente catalítico. A performance deste método é fortemente influenciada pela estabilidade de duas interfaces: camada ativa/solução (1) e camada ativa/suporte metálico (2). A interface (1), além de influenciar a vida operacional do ânodo (o tempo requerido para desativá-lo), define o número de sítios ativos em contato com a solução e assim a atividade catalítica. A interface (2) influencia principalmente o tempo de

vida do ânodo, pois a progressiva oxidação do suporte metálico (titânio) contribui para formação de uma camada isolante de  $\text{TiO}_2$ , a qual coloca em perigo a condutividade elétrica e desativa os eletrodos (NANNI *et al*, 1999).

Como regra geral, a atividade catalítica de um ânodo é inversamente proporcional ao seu tempo de vida e, pesquisas orientam-se para encontrar a melhor relação entre as duas interfaces. Em particular, os ânodos baseados em  $\text{RuO}_2$  estabilizados por  $\text{TiO}_2$ , tem sido observado que a adição de  $\text{SnO}_2$  aumenta o tempo de vida e diminui o rendimento de produção de oxigênio (NANNI *et al*, 1999). Alguns estudos têm mostrado a capacidade do  $\text{SnO}_2$  em aumentar consideravelmente a estabilidade eletroquímica do  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$ . Kotz *et al* (1991) foram os pioneiros no estudo das propriedades físicas e eletroquímicas de ânodos dopados de  $\text{SnO}_2$ . Estes eletrodos apresentam uma baixa resistividade e alto sobrepotencial na evolução de oxigênio (VICENT *et al*, 1998). A necessidade de eletrodos opticamente transparente (principalmente em foto-eletroquímica) preparados por decomposição térmica motivou um aumento nos estudos da deposição de camadas de  $\text{SnO}_2$  (COMNINELLIS *et al*, 1991).

### 3.1.2. Trabalhos Específicos

- Vicente *et al* (1998) prepararam eletrodos dopados de dióxido de estanho a partir da técnica “*spray pyrolysis*”. O comportamento eletroquímico destes eletrodos foi investigado por a técnica de voltametria cíclica, VC em ácido sulfúrico usando como sistema a dupla redox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{+3}$  como reação teste. Evolução de oxigênio foi usada para estudo de estabilidade da camada dos eletrodos de  $\text{SnO}_2$ . Os eletrodos dopados de  $\text{SnO}_2$  com antimônio e platina exibem a maior estabilidade. Análises espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, XPS mostraram a presença de Sn(IV), Sb(III) e Pt (II), e a provável existência das espécies na forma de óxido  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e PtO.
- Nanni *et al* (1999) estudaram a morfologia, microestrutura e propriedades eletrocatalíticas de filmes finos de  $\text{RuO}_2 - \text{SnO}_2$ . A caracterização STM (microscopia de tunelamento de varredura) revelou uma superfície irregular com uma microestrutura complexa composta de grandes aglomerado, que

parece ser composto de um grande número de pequenas microestruturas. Somente na amostra com 70 % de estanho existem regiões onde pequenas unidades de partículas distintas são claramente visíveis. As análises de voltametria cíclica, VC e difração de raios-X, XRD mostraram que a maior atividade eletrocatalítica para a RDO é exibida pela amostra que tem maior conteúdo de  $\text{RuO}_2$ , antes deste formar uma solução sólida de  $\text{SnO}_2$  e onde partículas não tendem a formar agregações.

- Murakami *et al* (1997) analisaram a área superficial ativa de eletrodos  $\text{Ti/RuSnO}_2$ . Os picos voltamétricos, devido à oxidação de  $\text{Ru}^{6+}/\text{Ru}^{7+}$ , foram observado no voltamograma cíclico. Os picos em alto potencial corresponderam à oxidação dos cátions de rutênios circundados por óxidos rutênio enquanto aqueles de menor potencial correspondem à oxidação dos cátions de rutênios circundados por óxido de estanho. A densidade do elétron dos cátions de rutênio depende do número de cátions circundante de estanho.
- Panié *et al* (1999) obtiveram  $\text{TiO}_2$  e  $\text{RuO}_2$  a partir de soluções aquosas de  $\text{RuCl}_3$  e  $\text{TiCl}_3$  em  $\text{HCl}$  por condensação e hidrólise forçada em temperatura elevada. As camadas no suporte de titânio foram obtidas pelo método sol-gel usando uma solução Ru (40%)-Ti (60%). A estrutura e a morfologia foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, e microscopia de força atômica. Medições de polarização e voltametria cíclica foram usadas para obter informações sobre as propriedades eletroquímicas dos ânodos obtidos. Uma comparação da estabilidade dos ânodos mostrou um tempo de vida consideravelmente alta dos ânodos obtidos pelo método sol-gel do que aqueles obtidos pelo método de decomposição térmica direta.
- Oliveira *et al* (2000) produziram eletrodos com camadas condutoras de óxidos obtidos a partir de três métodos de deposição (método tradicional, método Pechini e método Sol-Gel) por tratamento térmico na faixa de temperatura 400-500°C durante 1 hora. O eletrodo produzido pelo método tradicional apresentou maior área ativa. A curva de Tafel revelou que a atividade eletrocatalítica não foi afetada pela morfologia, indicando que o procedimento de preparação

produz camadas eletrocatalíticas com atividade comparável. O eletrodo derivado do gel inorgânico e tratamento térmico a 400°C, apresentou o menor sobrepotencial para a RDO em densidade corrente igual a 100 mA cm<sup>-2</sup>.

- Ito *et al* (1996) caracterizaram eletrodos Ti/RuSnO<sub>2</sub>; óxido de rutênio foi segregado em depósitos “*island-like*” no caso dos eletrodos com alto conteúdo de RuO<sub>2</sub> e em placas nos eletrodos com alto conteúdo SnO<sub>2</sub>. As partículas ultrafinas criadas sobre os eletrodos ricos em SnO<sub>2</sub>, foram menores que aquelas criadas nos eletrodos ricos em RuO<sub>2</sub> contribuindo para uma grande área de superfície ativa do eletrodo.
- Lassali *et al* (1998) fizeram uma investigação sistemática da estrutura, morfologia e propriedades de superfície de eletrodos Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>(0,7-x)</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0,7). Os eletrodos foram preparados termicamente e foram utilizadas as técnicas *ex-situ* (microscopia eletrônica de varredura, MEV; difração de raios-X, EDX; espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, XPS) e *in-situ* (voltametria e potencial de circuito aberto). Mudanças significativas foram observadas ao substituir TiO<sub>2</sub> por PtO<sub>x</sub>. A área superficial eletroquímica aumentou drasticamente (~10 vezes) apresentando maior atividade catalítica com 40% PtO<sub>x</sub> (nominal). Com maior conteúdo de Pt, a superfície eletroquímica é principalmente dominada por transições de Pt em estado sólido, especialmente após ciclos contínuos do potencial (0,4-1,4V vs. ERH). Observaram que camada contendo Pt era instável sofrendo erosão quando o potencial catódico, E<sub>λ,c</sub> foi fixado em 0,4V. Limitando o potencial E<sub>λ,a</sub> em 0,9V vs. ERH elimina a instabilidade da camada.



## Capítulo IV

### 4. Materiais e Métodos

#### 4.1. Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados na preparação das soluções precursoras e das soluções eletrolíticas estão reunidos na Tabela 1.

**Tabela 1** – Reagentes utilizados na preparação dos sais precursores.

Reagente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Procedência
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98,08	Vetec
Ácido Oxálico	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	126,07	Vetec
Ácido Clorídrico	HCl	36,46	Vetec
Isopropanol	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	60,10	Vetec
Cloreto de titânio	TiCl <sub>4</sub>	189,88	Aldrich
Cloreto de sódio	NaCl	58,5	Vetec
Cloreto de rutênio	RuCl <sub>3</sub>	207,4	Aldrich
Cloreto de estanho bi-hidratado	SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	225,6	Merck

#### 4.2. Equipamentos Utilizados

Toda água utilizada neste estudo foi obtida de um sistema Milli-Q (Millipore). A evaporação dos solventes da mistura precursora foi realizada utilizando uma pistola de ar quente e a calcinação final foi executada numa mufla EDG, modelo EDG CON 1P.

Estudos preliminares foram realizados no Potenciostato/Galvanostato 558 B – AMEL, com o objetivo de determinar alguns parâmetros importantes para estudos eletroquímicos, como por exemplo: potenciais onde inicia a RDCl e RDH e ordem das correntes obtidas.

Os estudos de caracterização voltamétrica *"in-situ"* foram realizados num Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB (PGSTAT 30), os dados obtidos foram registrados no próprio programa AUTOLAB (GPES manager versão 4.9) instalado em um microcomputador e conectado ao Potenciostato/Galvanostato.

Utilizou-se o microscópio metalográfico invertido mm-08, com sistema de aquisição digital de imagem para estudo da caracterização da superfície *ex-situ* dos eletrodos.

Foi montado no próprio laboratório um sistema experimental para a aquisição digital das imagens das bolhas de gás cloro geradas na superfície dos eletrodos de trabalho. O sistema foi composto pelos seguintes componentes: uma *WebCam* (*Creative PC 350*) para aquisição das imagens digitais, uma lupa e um suporte de luz direcionada para a superfície do eletrodo com o objetivo de melhorar a visualização e a nitidez das bolhas formadas durante o experimento. O estudo foi realizado com o auxílio de um Potenciostato/Galvanostato 558 B - AMEL, e os dados obtidos foram registrados num Plotter (04 canais) - GA16 - METTLER.

### 4.3. Eletrodos e Célula Eletroquímica

A Figura 1 apresenta a ilustração da célula utilizada nos estudos eletroquímicos, onde a mesma é constituída de um único compartimento e alguns orifícios na tampa da célula para introdução dos eletrodos: trabalho, auxiliar e referência.

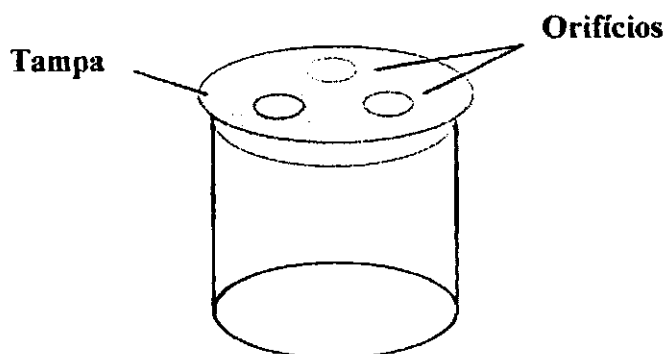
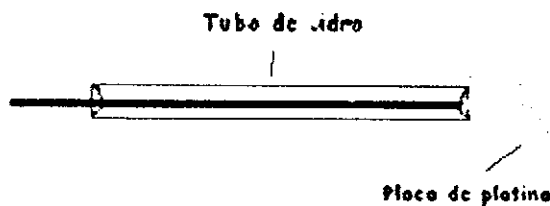


Figura 1 - Célula de vidro empregada nos estudos eletroquímicos.

O eletrodo auxiliar utilizado na parte experimental foi uma placa de platina com dimensões 11,13 x 11,96 mm, conforme ilustra a Figura 2.



**Figura 2** – Ilustração do eletrodo auxiliar placa de platina.

Os eletrodos, Calomelano saturado de sódio, ECSS e prata/cloreto de prata, Ag/AgCl/KCl saturado, ambos comerciais, foram os eletrodos de referência utilizados durante os experimentos.

## **4.4. Procedimento Experimental**

### **4.4.1. Preparação e Padronização das Soluções Precursoras**

As soluções estoques de todos os precursores foram preparadas com concentração  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Para isso, transferiu-se a massa desejada do cloreto metálico para um balão volumétrico de 50ml. Dissolveu-se, respectivamente 2,07 g de  $\text{RuCl}_3$  em HCl 1:1 (v/v) e 2,26 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em isopropanol, no caso da preparação da mistura composta de rutênio/estanho utilizou-se o isopropanol como solvente devido o  $\text{SnCl}_4$  ser extremamente volátil e o uso do isopropanol não permite sua formação.

O procedimento termogravimétrico foi adotado como método para padronização das soluções precursoras, o qual método termogravimétrico segue a seguinte seqüência: Uma alíquota da solução precursora foi transferida para um cadinho de porcelana, previamente limpo, e em seguida evaporou-se o solvente numa temperatura de 80 - 100 °C utilizando uma pistola de ar quente. Finalmente o resíduo foi calcinado a 450 °C em uma mufla pré-aquecida, até que atingisse a massa constante, considerando a conversão completa para o óxido correspondente.

## 4.4.2. Tratamento do Suporte Metálico

O suporte metálico foi submetido a um jateamento de areia para limpeza e aumento de porosidade na superfície do suporte. Em seguida, foram fervidos em ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1:1 (v/v) durante vinte minutos para eliminação de óxidos metálicos que recobre o mesmo. Após isso, ferveu-se o suporte de Ti durante mais 20 minutos em ácido oxálico 20%, para eliminar  $\text{TiO}_2$  e então, desengordurou-se o suporte metálico de Ti deixando-os mergulhados em um Becker com isopropanol. O passo seguinte foi lavá-los abundantemente com água Milli-Q e secá-los com jato de ar a aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  e finalmente foram pesados. Imediatamente após o procedimento de limpeza, iniciou-se o pincelamento das soluções precursoras para obtenção da composição de óxido desejada para a série de eletrodos.

### 4.4.2.1. Preparação dos Eletrodos de Trabalho

Foi construída uma série de oito eletrodos de diferentes composições. Eletrodos com composição nominal  $\text{Ti/Ru}_x\text{N}_{1-x}\text{O}_2$  com N igual a titânio ou estanho e  $0 \leq x \leq 0,3$ , ou seja, 10, 20, 30 %mol de  $\text{RuO}_2$ , faixa esta já predeterminada segundo a literatura como limite de atividade eletrocatalítica máxima do componente catalítico (TRASSATI, 1981). Os eletrodos foram preparados pelo método da decomposição térmica a partir de precursores de cloretos, por se tratar de um método simples, de baixo custo, muito utilizado nos estudos dos óxidos e ainda ser o método adotado em escala industrial. Os eletrodos foram preparados usando como solvente  $\text{HCl}$  1:1 (v/v) e isopropanol, utilizando os seguintes parâmetros experimentais: tempo de calcinação final 1 hora, temperatura de calcinação igual  $450^\circ\text{C}$  e fluxo de  $\text{O}_2$  de  $4\text{ dm}^{-3}\text{ min}^{-1}$ . Condições estas adequadas para obtenção da mistura condutora de óxido desejada.

Inicialmente considerou-se a espessura nominal da camada ativa constante em 0,2µm, valor este muito usado, ou seja, quase todos os estudos utilizam esta espessura como padrão. O suporte metálico de titânio usado tinha dimensões de 10 x 10 x 1,2 mm e os dois lados do eletrodo foram cobertos por óxido. A camada de óxido tinha um volume total de  $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$ .

A massa teórica, a ser depositada foi calculada através da seguinte expressão:

$$\text{massa (g)} = 4 \times 10^{-4} (\text{cm}^3) \times [\%I \cdot d_I + \%II \cdot d_{II}] (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (1)$$

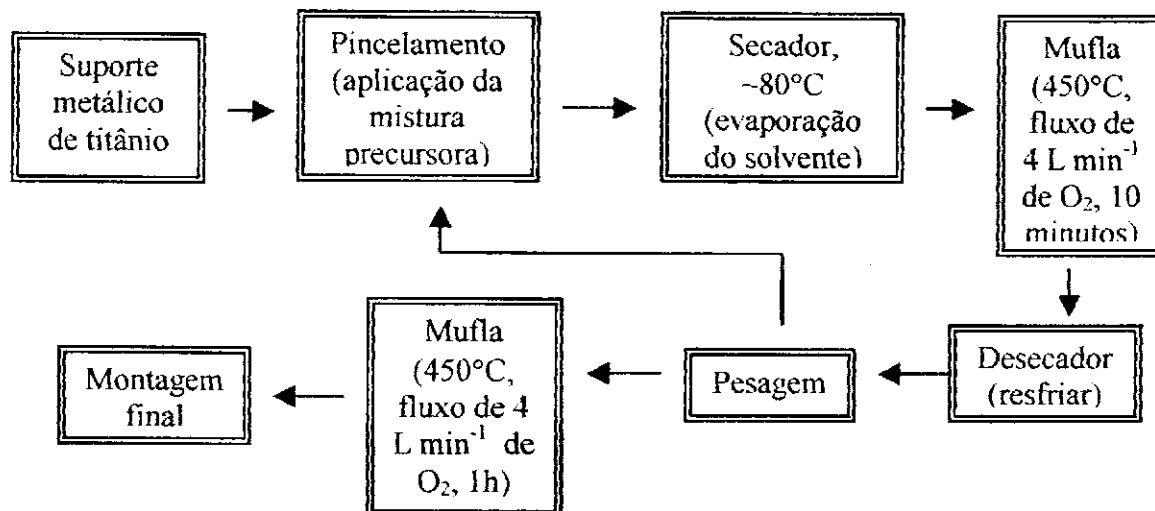
onde I e II representam os óxidos sob investigação e  $d$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) suas respectivas densidades.

Na equação (1), é necessário conhecer a densidade dos respectivos óxidos. Os valores usados foram os seguintes:  $d (\text{RuO}_2) = 7,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $d (\text{TiO}_2) = 4,21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  e  $d (\text{SnO}_2) = 7,28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (TRASSATI, 1981).

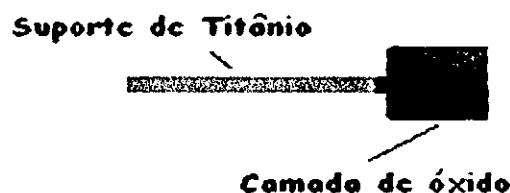
Após o procedimento de limpeza dos suportes metálicos, aplicou-se imediatamente a mistura precursora por pincelamento e evaporou-se o solvente em uma temperatura de aproximadamente 80°C. Então, calcinou-se o eletrodo durante 10 minutos na temperatura desejada (450°C) sob fluxo de  $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  e finalmente pesou-se a massa de óxido depositada. Repetiu-se o procedimento até obtenção da massa de óxido desejada, correspondente à 0,2µm de espessura nominal. Por fim, fez-se uma calcinação, por uma hora, na temperatura de 450 °C sob fluxo de  $4 \text{ L min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ .

O procedimento descrito acima é o procedimento padrão nas preparações de camadas de óxidos pelo método de decomposição térmica dos sais precursores e pode ser melhor visualizado pelo fluxograma na Figura 3.

A Figura 4 mostra o suporte metálico de titânio e a camada de óxido depositada sobre o mesmo.



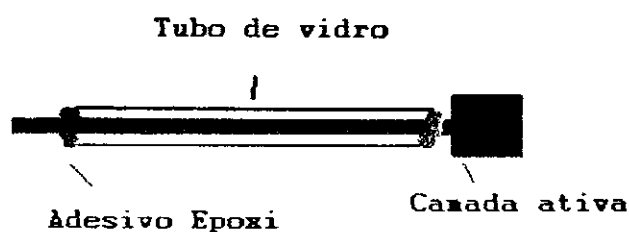
**Figura 3** – Fluxograma da preparação dos eletrodos de trabalho.



**Figura 4** – Ilustração do suporte que contém a camada de óxido depositado.

Após deposição da camada ativa do óxido suporte metálico de titânio, cada eletrodo foi introduzido num tubo de vidro e selado as extremidades com Adesivo Epóxi (Araldite, Hobby) para isolamento da camada ativa de óxido da parte do suporte a qual não foi introduzida a mistura condutora de óxido. O eletrodo resultante é mostrado na Figura 5.

As composições nominais dos eletrodos, bem como sua massa, teórica e experimental, das misturas de óxidos aplicados ao suporte metálico de titânio foram reunidas na Tabela 2.



**Figura 5** – Ilustração da configuração final do eletrodo de trabalho.

**Tabela 2** - Massa teórica e experimental dos eletrodos de composição nominal:  $Ti/Ru_xN_T$ ,  $xO_2$ , com N igual a Ti ou Sn, Temperatura de calcinação:  $450^\circ C$ ; Tempo de calcinação parcial: 10 minutos; tempo de calcinação final: 1 hora; fluxo de  $O_2$ :  $4 Lmin^{-1}$ .

Eletrodos	Massa	
	Teórica (mg)	Experimental (mg)
$Ti/Ru_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	1,80	1,90
$Ti/Ru_{0,1}Ti_{0,9}O_2$	1,80	2,30
$Ti/Ru_{0,2}Ti_{0,8}O_2$	1,91	2,00
$Ti/Ru_{0,2}Ti_{0,8}O_2$	1,91	1,80
$Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	2,02	2,20
$Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$	2,02	2,30
$Ti/RuO_2^1$	2,79	2,70
$Ti/RuO_2^1$	2,79	2,91
$Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,9}O_2$	2,90	3,00
$Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,9}O_2$	2,90	3,30
$Ti/Ru_{0,2}Sn_{0,8}O_2$	2,89	2,40
$Ti/Ru_{0,2}Sn_{0,8}O_2$	2,89	3,10
$Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$	2,88	2,90
$Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$	2,88	3,60
$Ti/RuO_2^2$	2,80	3,00
$Ti/RuO_2^2$	2,80	3,40

<sup>1</sup> Sintetizado a partir de  $RuCl_3$  em HCl como solvente

<sup>2</sup> Sintetizado a partir de  $RuCl_3$  em isopropanol como solvente

#### **4.5. Eletrólito**

O eletrólito utilizado durante os experimentos foi preparado com água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore). Utilizou como reagente para preparação do eletrólito suporte NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> e ajustado o pH em 2 a partir do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> PA, pois o interesse foi estudar a evolução de cloro em mistura condutora de óxidos, sendo estas as condições favoráveis (TRASSATI, 1981).

#### **4.6. Caracterização da Superfície *ex-situ***

A análise das imagens metalográficas foi realizada em várias regiões do eletrodo. Neste estudo, alguns pontos da amostra foram ampliados 10 e/ou 20 vezes.

#### **4.7. Caracterização da Superfície *in-situ***

O eletrodo foi transferido para a célula contendo o eletrólito suporte, NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> pH 2. Foi utilizado eletrodo prata/cloreto de prata, Ag/AgCl/KCl saturado, ou eletrodo calomelano saturado de sódio, ECSS, como eletrodo de referência, e uma placa de platina como eletrodo auxiliar. Com o objetivo de padronizar a apresentação dos voltamogramas cíclicos todos os potenciais foram convertidos para o potencial do eletrodo reversível de hidrogênio, ERH. O registro da curva voltamétrica foi realizado em velocidade de varredura igual a 20 mV s<sup>-1</sup>, cobrindo o intervalo do potencial entre 222,5 e 1522,5 mV (ERH). Este intervalo é limitado no lado catódico pela reação de desprendimento de hidrogênio, RDH, e no lado anódico pela reação de desprendimento cloro, RDCI, neste intervalo de potencial observa-se apenas o carregamento da dupla camada e as transições redox superficiais dos componentes das misturas de óxidos.



### 4.7.1. Carga Voltamétrica

Se cada sítio superficial que sofre oxidação for considerado como um sítio ativo então,  $q_a$  pode ser considerada como sendo uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa, de modo que pode ser usada para monitorar a área superficial real da camada de óxido. Óxidos com composições diferentes, assim como rotas de sínteses diferentes, terão áreas reais diferentes, e conseqüentemente densidade superficial de sítios ativos diferentes, resultando em valores diferentes de  $q_a$  (GOMES, 2001).

O valor das cargas voltamétrica anódica,  $q_a$ , e catódica,  $q_c$  foram obtidas por integração da parte anódica e catódica, respectivamente, da curva voltamétrica para cada janela em estudo. As janelas do potencial estudadas encontram-se entre a RDCI e a RDH não contribuindo de forma significativa com a carga voltamétrica. Nesta região do potencial as transições redox  $Ru^{3+}/Ru^{4+}$  e  $Ru^{4+}/Ru^{6+}$  no estado sólido e o carregamento da dupla camada contribuem com a carga voltamétrica.

## 4.8. Estudos Cinéticos

Nos estudos referentes à atividade eletrocatalítica foram utilizados eletrodos recém-preparados. Neste estudo, foi tomada a precaução de verificar o pH da solução eletrolítica a cada substituição do eletrodo de trabalho, caso necessário o pH foi ajustado, já que se pretendia realizar o estudo em condições de pH 2. Contudo, nenhuma variação significativa no valor do pH foi observada.

Nesta parte do trabalho, referentes ao estudo cinético, foram realizados os experimentos nas mesmas condições impostas para caracterização dos eletrodos, ou seja, mesma célula eletroquímica, NaCl 1 mol  $dm^{-3}$  pH 2, com um único diferencial: a introdução ao sistema eletroquímico de uma ponte entre os eletrodos de trabalho (ânodo) e o eletrodo de referência (ECSS) com o objetivo de diminuir a distância entre os mesmos. Todos os potenciais também foram convertidos para o eletrodo padrão de hidrogênio.

Os estudos cinéticos foram realizados pela interpretação das curvas de Tafel,  $E$  vs  $\log i$ , onde a corrente foi obtida na região de potencial da curva  $E$  vs  $t$ . Onde  $E$  foi obtido na região linear da curva potencial vs. tempo, garantindo assim que as correntes obtidas realmente encontravam-se num estado estacionário de potencial, permitindo então, uma correta interpretação dos dados cinéticos. Os valores de corrente para os estudos cinéticos foram obtidos em potenciais que se encontram na região de formação e desprendimento de cloro, ou seja,  $E$  superior a 1422,5 mV (ERH).

A metodologia aplicada para obtenção experimental das curvas de Tafel e o procedimento para correção da queda ôhmica são apresentados a seguir. Tais resultados são referentes aos eletrodos preparados e caracterizados anteriormente, ou seja, eletrodos com composição nominal  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$ , com  $N$  igual a titânio ou estanho e  $0 \leq x \leq 0,3$ , utilizando o calomelano saturado de sódio, ECSS e uma placa de platina como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente e, como eletrólito suporte NaCl 1,0 mol  $dm^{-3}$  pH 2.

#### **4.8.1. Registro Experimental das Curvas de Tafel**

Para fins de estudo da estabilidade dos eletrodos foram registradas curvas voltamétricas antes e após o levantamento das curvas de Tafel. O procedimento adotado foi o seguinte:

- Foram registrados oito janelas de potencial, cada janela com cinco ciclos contínuo, em incrementos de 50mV. Sendo a primeira janela anódica registrada 222,5 a 1172,5mV (ERH) e a última janela 222,5 a 1522,5mV (ERH).
- Após isso, registrou-se um voltamograma cíclico com vinte ciclos contínuos de potencial, referente à última janela anódica, ou seja, 222,5 a 1522,5 mV (ERH).

Em seguida, o seguinte procedimento foi utilizado para a obtenção das curvas de Tafel.

- Obtenção das curvas E vs. t
  - Aplicou-se uma corrente durante 10s, e anotou o potencial correspondente. Tempo este suficiente para que o potencial atingisse um valor constante. Este passo foi repetido para vinte correntes distintas, numa faixa de 1 a 100mA em escala logarítmica.
  
- Levantamento das curvas de Tafel
  - Com o valor do potencial correspondente a cada uma das correntes, plotou-se a curva E vs.  $\log i$  (curva de Tafel).

Após obtenção das curvas de Tafel, registrou-se mais um VC com vinte ciclos de potencial referente a última janela de potencial.

O objetivo de utilizar este procedimento, um tanto complexo, é conhecer a superfície do eletrodo após levantar as curva de Tafel sob condições quase-estacionária e, então fazer a análise da estabilidade do eletrodo.

Após linearização das curvas de Tafel determinou-se, para cada eletrodo em estudo, o coeficiente angular da reta (coeficiente de Tafel) correspondente a uma década de corrente.

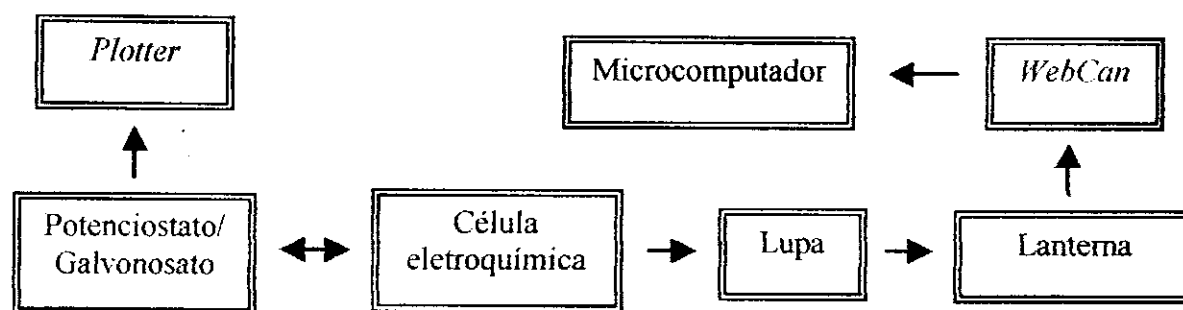
#### 4.9. Estudo do Tamanho das Bolhas

Para a aquisição das imagens das bolhas geradas na superfície de cada um dos eletrodos estudados, foi montado um sistema experimental em escala de laboratório, onde o mesmo foi montado da seguinte forma: foi colocada uma lupa a uma distância de aproximadamente 5cm da célula eletroquímica para, obviamente, ampliar a superfície do eletrodo e conseqüentemente as bolhas de gás geradas. Fez-se ainda necessário, o uso de um suporte de luz direcionada para o eletrodo, uma vez que o rutênio presente na camada ativa no suporte de titânio tem cor escura, característica deste elemento, onde neste caso, utilizou-se uma lanterna comum para melhorar a visualização das bolhas.

A célula foi conectada a uma fonte de energia para geração do gás, Potenciostato/Galvonostato acoplado a um gerador de função programável, o qual atuou como potenciostato, e registraram-se as respectivas correntes num *Plotter* (04 canais). A aquisição das imagens das bolhas foi possível a partir de um *WebCam* (*Creative PC 350*), onde foram feitas filmagens e fotografias da formação e desprendimento do gás gerado, neste caso, gás cloro, entre os potenciais +1142 e +1242mV (ERH), ampliando a janela de potencial em 10mV.

As imagens foram tratadas a partir do *Software Image Tool*® versão 3.0, o qual dispõe de ferramentas apropriadas para tais fins, ou seja, para medir a dimensão das bolhas foi aplicado um filtro de imagem *edge detect* para diminuir as perturbações do meio e assim, melhorar a visualização das bolhas e então, medi-las. Os estudos foram realizados tanto para o ânodo quanto para o cátodo, sendo o cátodo o mesmo para todos os experimentos.

A Figura 6 ilustra o esquema do procedimento experimental montado para melhor visualização do sistema.



**Figura 6** – Esquema do sistema experimental montado.

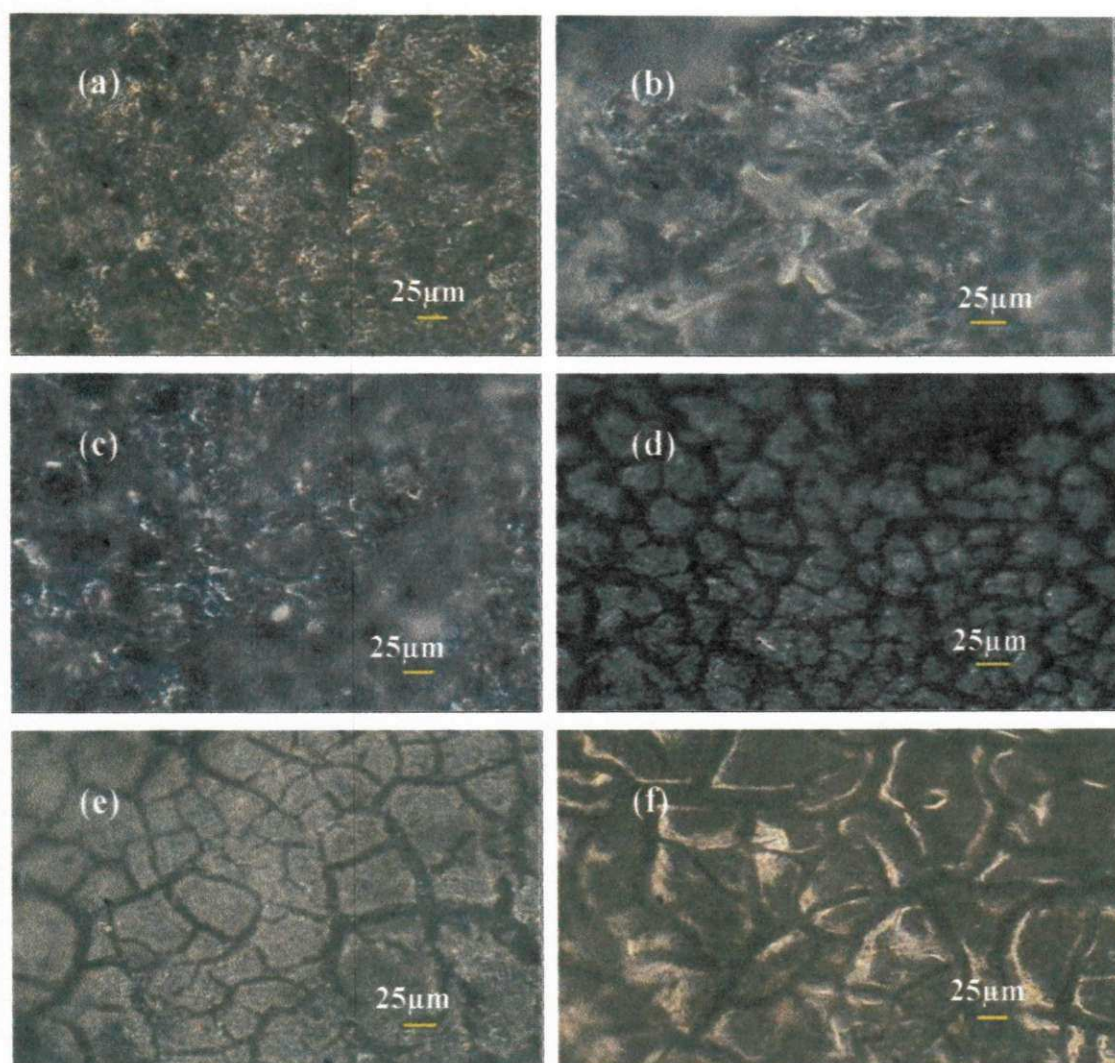
A partir daí, escolheu-se uma amostra aleatória de 10 bolhas, representantes do total de bolhas geradas, para cada janela de potencial estudada. Finalmente, calculou-se a média aritmética do diâmetro das bolhas e, os mesmos foram analisados em função do potencial, bem como ainda da concentração em % mol de RuO<sub>2</sub> em forma gráfica, utilizando o *Software Origin*® versão 6.0. A partir das imagens digitais de evolução de gás cloro gerado na superfície dos óxidos condutores, os diâmetros das bolhas foram classificados em dois tamanhos, os quais adotou-se a seguinte nomenclatura: as bolhas na faixa de 0,2mm de diâmetro foi adotado a simbologia b e, as bolhas com diâmetro entre 0,25 e 0,40mm a simbologia B.

## Capítulo V

### 5. Resultados e Discussão

#### 5.1. Caracterização da Superfície *ex-situ*

As micrografias na Figura 7 apresentam a morfologia dos eletrodos de composição nominal:  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/RuO}_2$  a partir  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol,  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$ , e  $\text{Ti/RuO}_2$  a partir  $\text{RuCl}_3$  em ácido clorídrico, imagens representativas dos demais eletrodos.



**Figura 7**– Micrografias dos eletrodos: (a)  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ , (b)  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$ , (c)  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  (d)  $\text{Ti/RuO}_2$   $\text{RuCl}_3$  em isopropanol, (e)  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$  e (f)  $\text{Ti/RuO}_2$ ,  $\text{RuCl}_3$  em ácido clorídrico. Eletrodos preparados por decomposição térmica direta a  $450^\circ\text{C}$  com fluxo de  $4\text{L min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  durante 1h. Ampliação: 20 vezes.

As micrografias referentes aos eletrodos  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$  apresentam características de placas com granulometria muito semelhante quando comparados entre si, ou seja, com 10%, 20% e 30% mol de  $RuO_2$ . Apresentando, uma superfície levemente porosa com pequenas placas e uma distribuição aparentemente uniforme, resultados estes concordantes com os apresentados por Ito *et al* (1996). Eles investigaram eletrodos  $Ti/RuSnO_2$  preparados a partir de  $RuCl_3 \cdot nH_2O$  ( $Ru = 45,3\%$ ) ( $50 \text{ mg Ru m L}^{-1}$ ) e  $Sn(O-n-C_4H_9)_4$  ( $50 \text{ mg Sn m L}^{-1}$ ), também utilizando o método de decomposição térmica e, segundo os autores, estas características são devido a grande quantidade de estanho em sua composição.

Morfologia semelhante com os eletrodos de estanho, apresentadas anteriormente e, de acordo com os obtidos por Ito *et al* (1996) foi obtidos por Oliveira *et al* (2000), utilizando o método sol-gel para preparação dos eletrodos de  $Ti/IrO_2$ , que apesar de método de preparação e eletrodos diferentes, utilizaram também solvente orgânico, mostrando a grande influência do solvente na morfologia dos eletrodos. Micrografias de eletrodos de óxidos binários de  $RuO_2-IrO_2$  estudadas por Murakami *et al* (1994), também apresentam morfologia semelhante com as apresentadas na Figura 7a, 7b e 7c, podendo-se observar a influência do solvente orgânico utilizado na preparação dos eletrodos, em ambos estudos.

A morfologia do eletrodo  $Ti/Ru_{0,2}Ti_{0,8}O_2$ , Figura 7e, apresenta também característica de barro rachado, característica típica dos eletrodos compostos por  $RuO_2-TiO_2$ . Resultados estes concordantes com os apresentados na literatura (LASSALI *et al*, 1998).

De acordo com as micrografias dos eletrodos estudados, pode-se observar ainda que o eletrodo com 100%  $RuO_2$ , para os dois tipos de solventes utilizados (isopropanol ou HCl 1:1 (v/v)), Figuras 7d e 7f, também apresentaram características de barro rachado, característica própria deste tipo de eletrodo composto de apenas dióxido de rutênio, como relatado na literatura, sendo o tamanho dos grãos diferenciados para cada caso. Placas menores para o caso do eletrodo sintetizado a partir de  $RuCl_3$  em isopropanol quando comparado com o eletrodo utilizando solvente inorgânico, mostrando claramente, que a

morfologia do eletrodo é influenciada pelo tipo de solvente utilizado na preparação dos eletrodos de trabalho.

## 5.2. Caracterização da Superfície *in-situ*

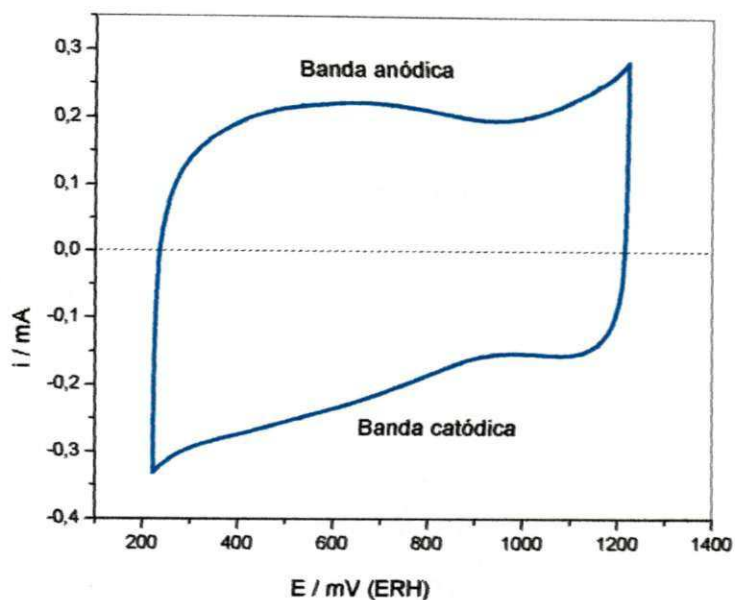
A voltametria cíclica foi adotada como método de análise eletroquímica por permitir a caracterização “*in-situ*” da superfície eletródica fornecendo informações sobre a natureza química, distribuição e heterogeneidade dos sítios ativos (GOMES, 2001). Os estudos dos voltamogramas cíclicos, VC's, foram executados em NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> em pH 2, v: 20 mV s<sup>-1</sup>, utilizando como eletrodo de referência o eletrodo prata/cloreto de prata, Ag/AgCl/KCl saturado. Todavia, foram ajustados os valores dos potenciais com referência ao eletrodo padrão de hidrogênio, ERH.

Foram estudados eletrodos com composição nominal Ti/Ru<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, com N igual a titânio ou estanho e 0 ≤ x ≤ 0,3. Os voltamogramas cíclicos foram registrados com potencial inicial, E<sub>in</sub> em 222,5 mV (ERH) varrendo o potencial no sentido anódico até início da reação de desprendimento de cloro, RDCl. A janela de potencial foi ampliada em passos de 50 mV iniciando-se com a janela de 222,5 a 1172,5 mV (ERH) e a última janela de potencial estudada foi de 222,5 a 1522,5 mV (ERH), faixa de potencial onde ocorre pouco evolução de gás.

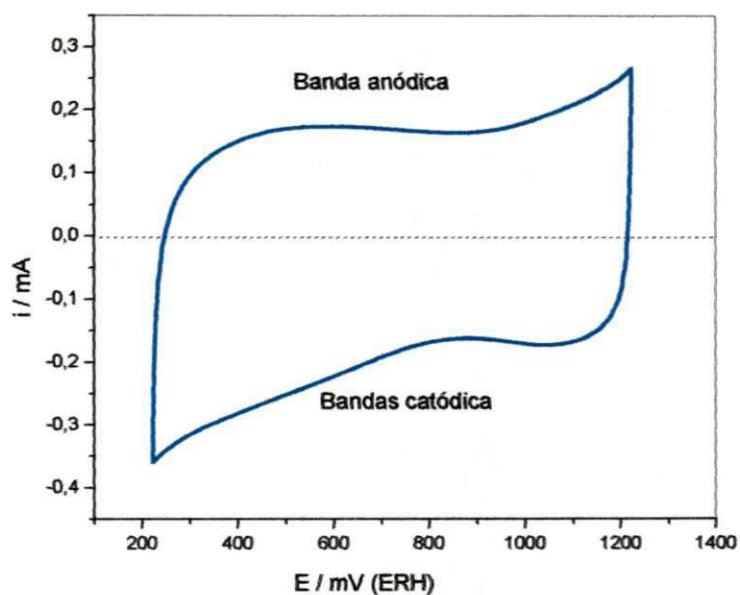
### 5.2.1. Comportamento Voltamétrico

Nas Figuras de 8 a 11 são apresentados os voltamogramas cíclicos do último ciclo da janela de potencial 222,5 a 1222,5mV (ERH) dos eletrodos contendo 10%, 20% e 30% mol de RuO<sub>2</sub> dos eletrodos Ti/Ru<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> e 100% mol de RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol e, nas Figuras 12 a 14 são apresentados os voltamogramas cíclicos referente aos eletrodos Ti/Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> e Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl, respectivamente.

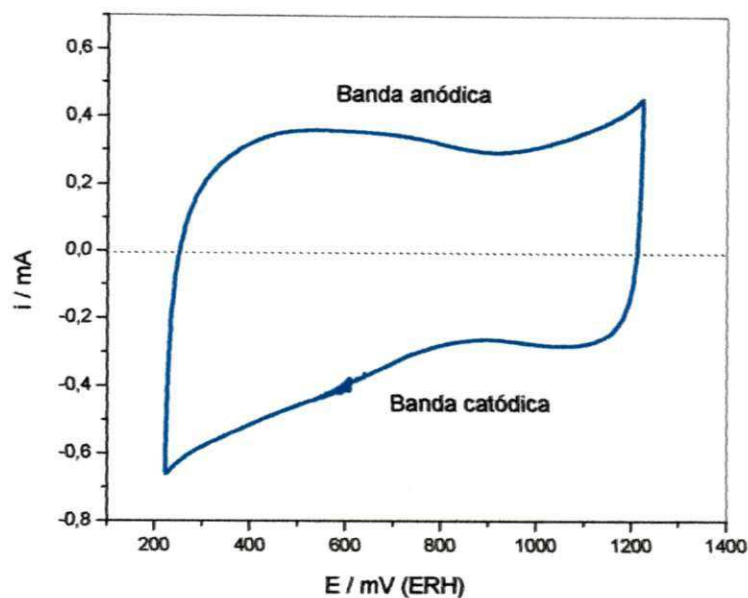




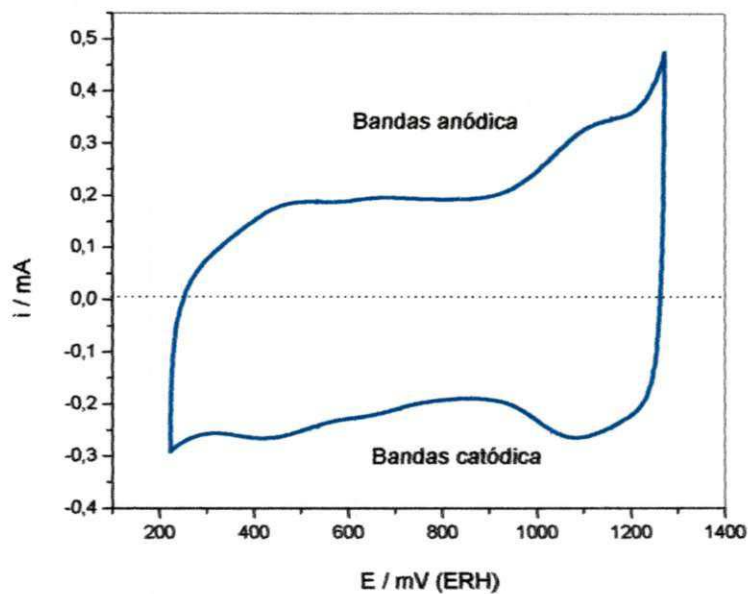
**Figura 8** - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ ; 5<sup>o</sup> ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1222,5 mV (ERH); NaCl 1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  pH 2;  $v$  : 20  $\text{mVs}^{-1}$ .



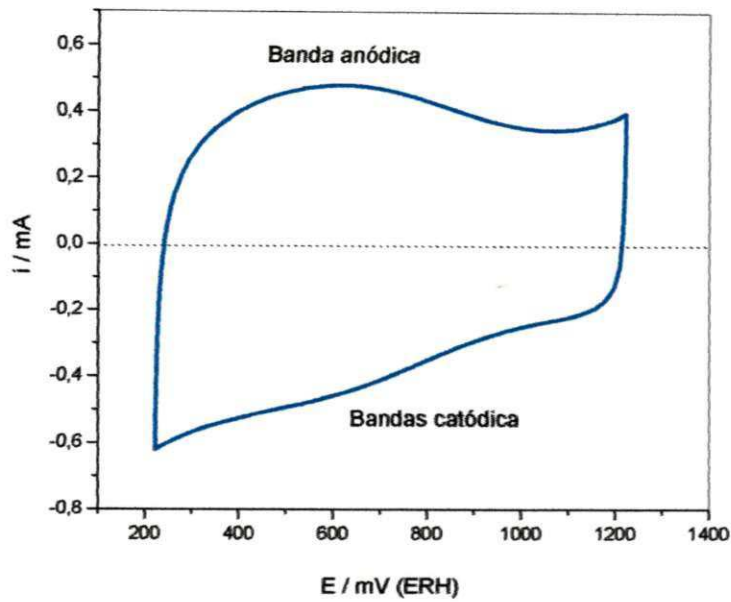
**Figura 9** - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$ ; 5<sup>o</sup> ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1222,5 mV (ERH); NaCl 1,0 mol  $\text{dm}^{-3}$  pH 2;  $v$  : 20  $\text{mVs}^{-1}$ .



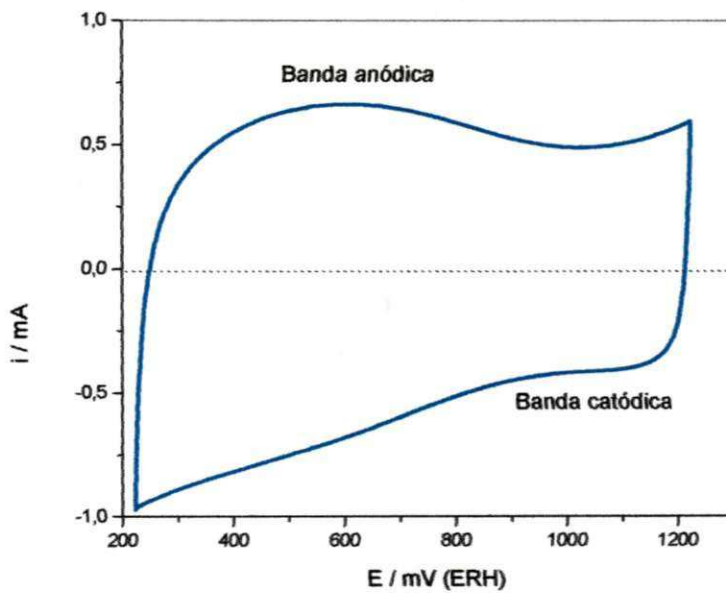
**Figura 10** - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1222,5 mV (ERH);  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v : 20 \text{ mVs}^{-1}$ .



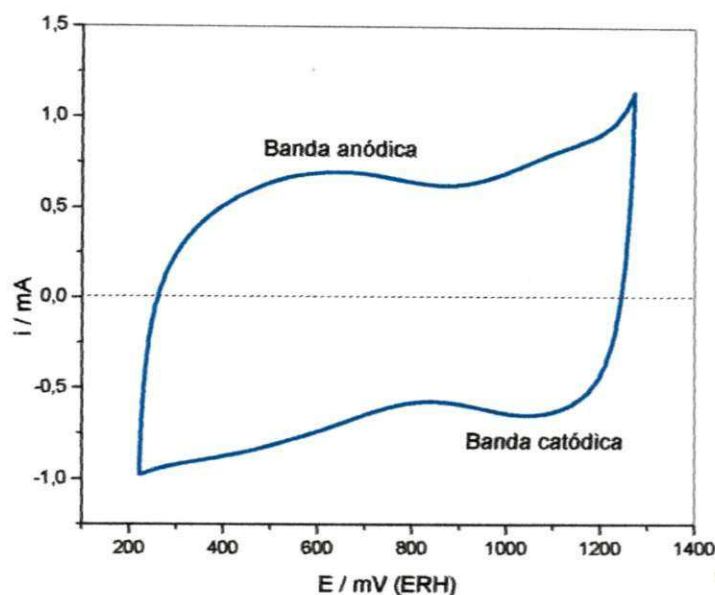
**Figura 11** - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol; 5º ciclo de potencial; janela de potencial: 222,5 a 1222,5 mV (ERH);  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v : 20 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 12** - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1222,5 mV (ERH);  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v : 20 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 13** - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1222,5 mV (ERH);  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v : 20 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 14** - Curva voltamétrica do eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em  $\text{HCl}$ ; 5º ciclo da primeira janela de potencial: 222,5 a 1222,5 mV (ERH);  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v : 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Conforme Figura 8, observa-se uma banda anódica em 638 mV (ERH), aproximadamente, atribuída à transição  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$  e uma banda catódica por volta de 1078 mV (ERH) que pode ser atribuída a transição  $\text{Ru}^{+6}/\text{Ru}^{+4}$ . Há presença de bandas menos significativas para o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$ , (Figura 9) se comparado com o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , Figuras 8 e 10, respectivamente, em regiões anódica e catódica em função do potencial.

Na Figura 9 pode-se observar uma banda na parte anódica em aproximadamente 580 mV (ERH) e na parte catódica uma pequena banda por volta de 1046 mV (ERH) que podem ser atribuídas as transições  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$  e  $\text{Ru}^{+6}/\text{Ru}^{+4}$ . Contudo, o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , Figura 10, apresenta uma banda anódica em menor potencial respectivo (530 mV (ERH)), comparando-se com os eletrodos  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$ , Figuras 8 e 9 respectivamente, o que é devido à solução sólida e a morfologia do eletrodo.

A Figura 11 ilustra o VC correspondente à janela de 222,5 a 1222,5 mV (ERH) do eletrodo de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol, observando uma banda anódica em cerca de 505 mV (ERH) e outra por volta de 1099 mV (ERH), que podem ser atribuídas as transições Ru<sup>+3</sup>/Ru<sup>+4</sup> e Ru<sup>+4</sup>/Ru<sup>+6</sup> e na região catódica em aproximadamente 435 mV (ERH) e 1079 mV (ERH), possivelmente atribuídas as transições Ru<sup>+4</sup>/Ru<sup>+3</sup> e Ru<sup>+6</sup>/Ru<sup>+4</sup>.

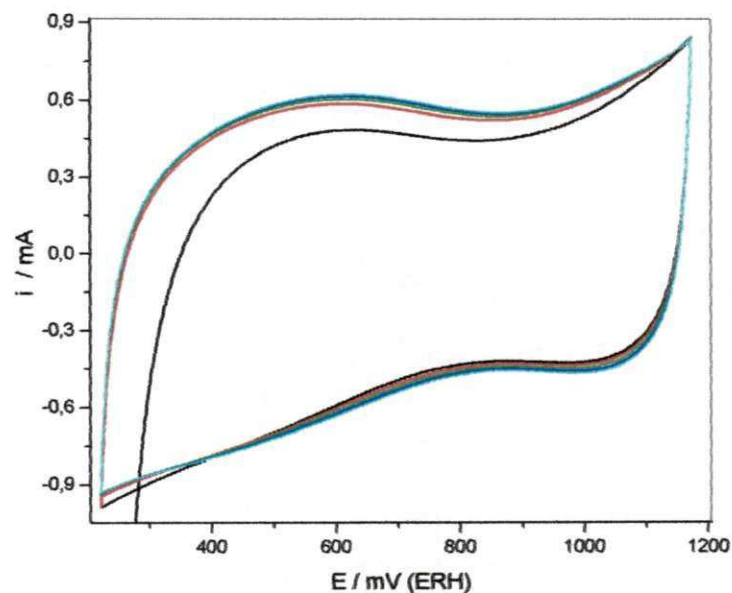
As Figuras 12 e 13 apresentam os voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos de composição nominal Ti/Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. O eletrodo Ti/Ru<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> apresenta uma banda anódica em 624 mV (ERH), provavelmente devido a transição Ru<sup>+3</sup>/Ru<sup>+4</sup> e uma banda catódica por volta de 629 mV (ERH) e outra em cerca de 1133 mV (ERH), que podem ser atribuídas as transições Ru<sup>+4</sup>/Ru<sup>+3</sup> e Ru<sup>+6</sup>/Ru<sup>+4</sup>, respectivamente, como ilustra a Figura 12. Já o eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> apresenta uma banda anódica a aproximadamente 612 mV (ERH) e uma banda catódica por volta de 1049 mV (ERH), conforme Figura 13. O eletrodo Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl, apresenta uma banda anódica por volta de 643 mV (ERH), onde tal banda pode ser atribuído às transições Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>4+</sup> e uma banda catódica em cerca de 1048 mV (ERH), ver Figura 14.

A partir da análise do perfil voltamétrico, observou-se a alta densidade de carga apresentada pelas misturas condutoras de óxidos nos VC's, bem como a presença de pequenas bandas atribuídas às transições redox em cerca de 600 mV (ERH) (transições Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>4+</sup>) concordante com a literatura (PAINÉ *et al*, 1999; LASSALI *et al*, 1998), e o formato “banana” dos VC's, característica deste tipo de óxido.

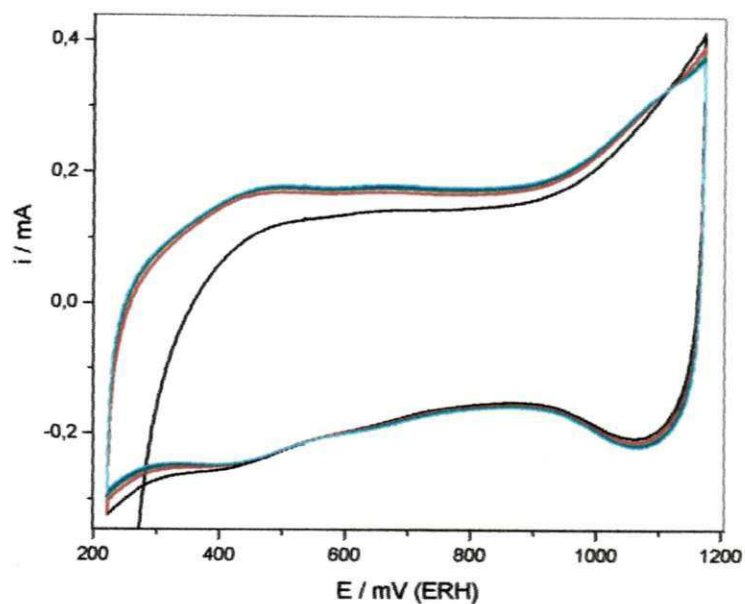


### 5.2.2. Influência da Ciclização do Potencial sobre o Comportamento Voltamétrico

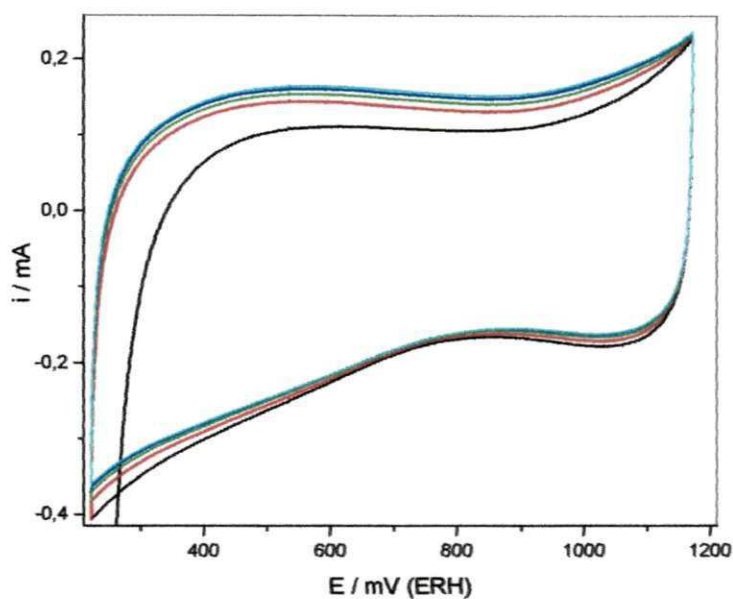
São apresentados nas Figuras 15 a 20 os efeitos da ciclização contínua do potencial entre 222,5 a 1172,5 mV (ERH), referente aos cinco primeiros ciclos, no comportamento voltamétrico dos eletrodos de composição nominal: Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl, Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol, Ti/Ru<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, Ti/Ru<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> representativos dos demais eletrodos.



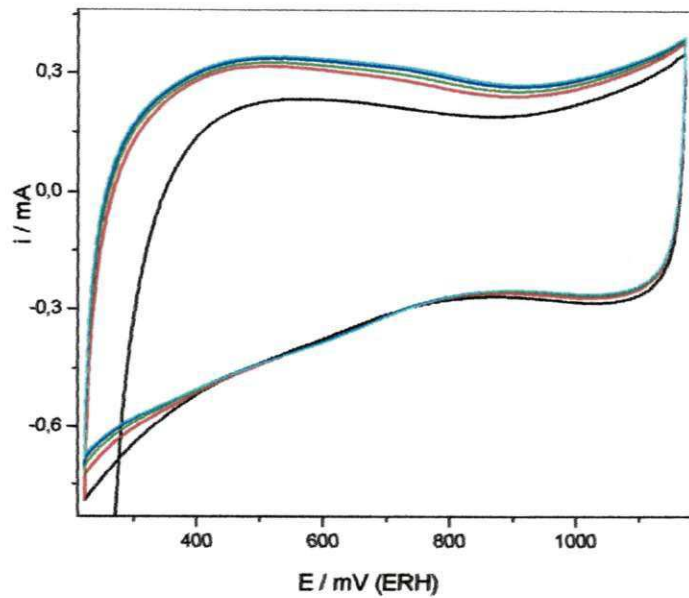
**Figura 15** - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl; NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs<sup>-1</sup>.



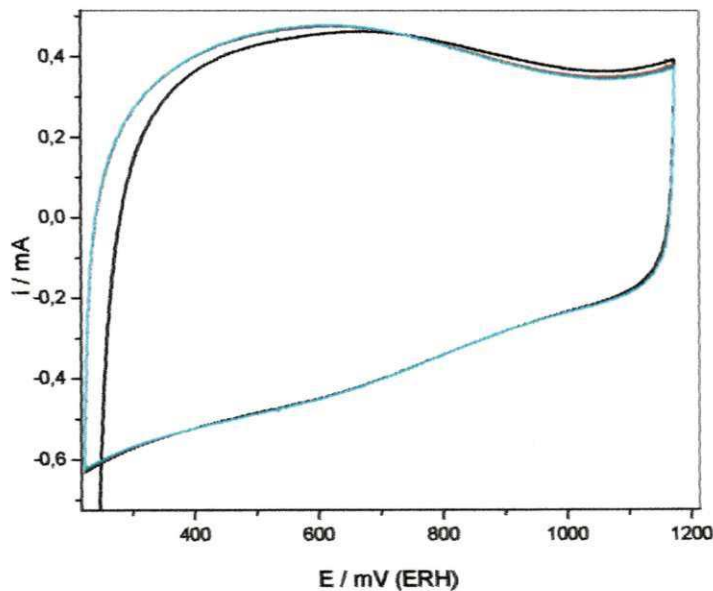
**Figura 16** - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol; NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 17** - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal Ti/Ru<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>; NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs<sup>-1</sup>.

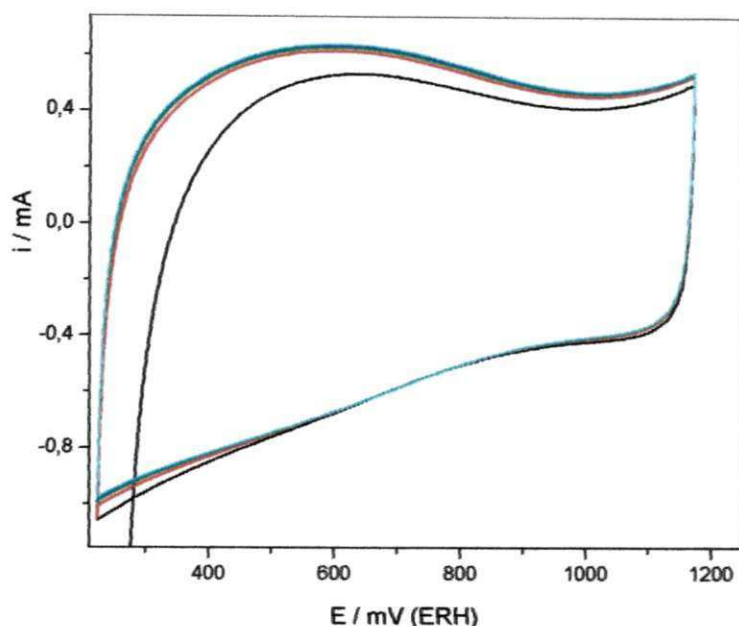


**Figura 18** - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ;  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Figura 19** - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ;  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ .





**Figura 20** - Curva voltamétrica referente aos cinco primeiros ciclos do potencial. Janela de potencial: 222,5 a 1172,5 mV (ERH). Eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ;  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

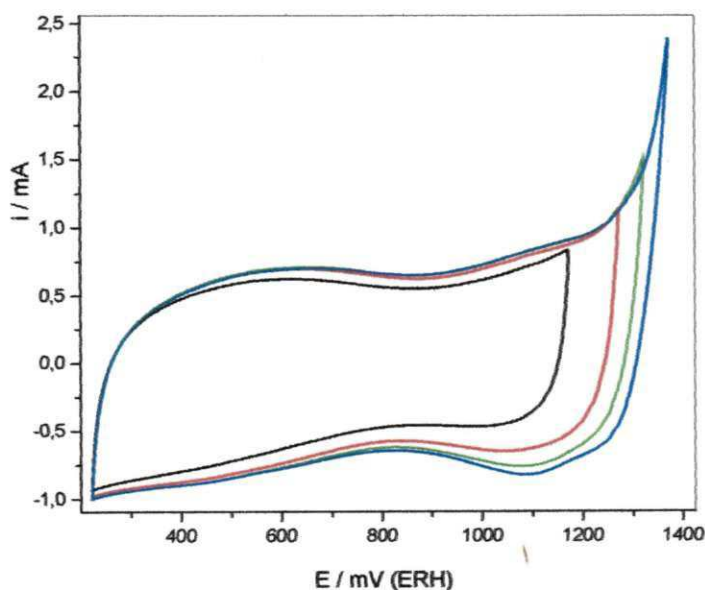
A partir da Figura 15, observa-se que a varredura do potencial durante 5 ciclos não provoca variação significativa no perfil do voltamograma cíclico, mostrando que o eletrodo é estável. O eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol atinge uma situação de equilíbrio com apenas dois ciclos de potencial, como ilustra a Figura 16. Todavia, o eletrodo  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol, bem como o eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ , apresentam uma pequena variação na corrente no limite anódico da janela de potencial estudado, 1172,5 mV (ERH).

Os eletrodos compostos de 30% mol de  $\text{RuO}_2$ , com estanho ou titânio em sua composição, tendem a uma sobreposição das curvas com cinco ciclos, conforme Figuras 18 e 20, respectivamente. Mostrando que a substituição de titânio por estanho, em todos os eletrodos, não influencia significativamente na estabilidade do eletrodo.

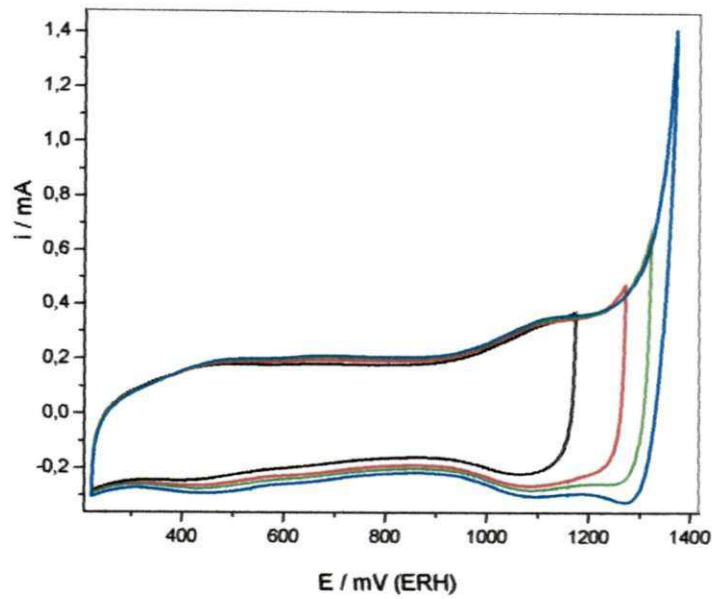
Para todos os eletrodos estudados pode-se observar uma pequena variação no primeiro ciclo na varredura do potencial com relação aos demais ciclos o que possivelmente é devido: (1) na primeira varredura do potencial, todos os sítios provavelmente não estão ainda hidratados, (2) decomposição incompleta dos cloretos. Contudo, essa variação não é significativa, praticamente a partir do segundo ou terceiro ciclo em diante, mostrando que os eletrodos são estáveis e atingem uma situação de equilíbrio eletroquímico já com apenas dois a cinco ciclos do potencial.

### 5.2.3. Abertura da Janela do Potencial sobre o Comportamento Voltamétrico

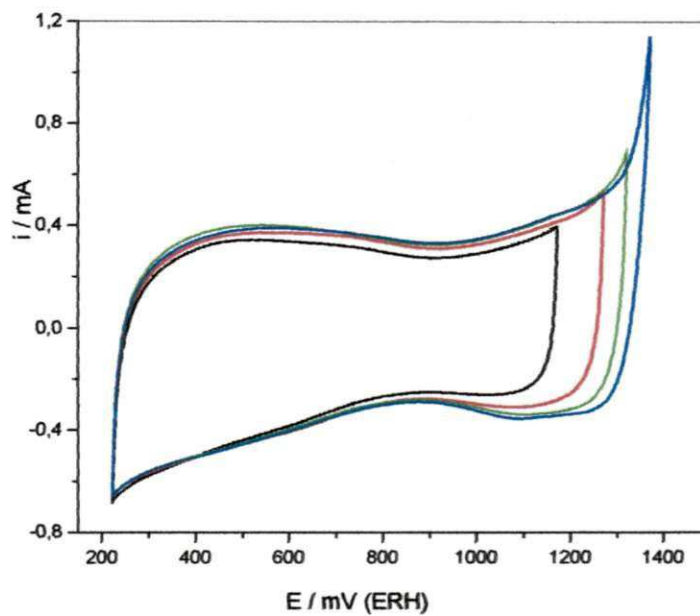
Com o objetivo de elucidar melhor, as regiões de transições redox das misturas condutoras de óxidos foram realizados estudos da abertura anódica do potencial. Nas Figuras 21 a 24 são mostrados os voltamogramas do quinto ciclo de cada janela de potencial correspondentes os eletrodos com composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl e isopropanol, Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente, representativos dos demais eletrodos estudados.



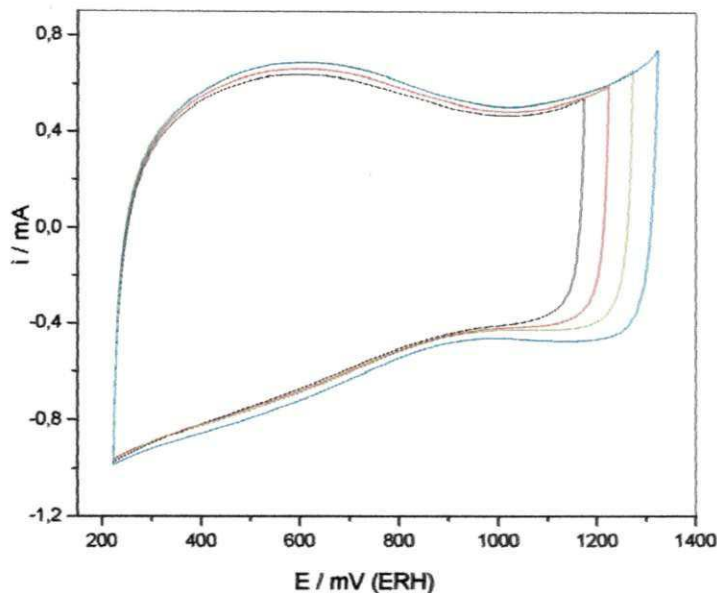
**Figura 21** - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo: Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl, NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 22** - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo: Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol; NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 23** - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo: Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>; NaCl 1,0 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs<sup>-1</sup>.



**Figura 24** - Comportamento voltamétrico em função da abertura da janela do potencial. 5º ciclo de potencial. Composição nominal do eletrodo:  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ;  $\text{NaCl } 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2;  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Pode-se observar que o perfil do voltamograma não varia, substancialmente, com a abertura da janela de potencial, ou seja, com a abertura anódica do potencial não ocorre deslocamento significativos das bandas, prevalecendo por volta de 600 mV (ERH) as transições  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$  e concordante com a literatura (PAINÉ *et al*, 1999; LASSALI *et al*, 1998), como também o “formato banana” e altas densidades de carga, conclusões estas já observadas no comportamento voltamétrico. Embora, quando se utilizou o HCl como solvente, as bandas devido à transição redox não sejam possíveis mais ser visualizadas nos VC's, Figura 21, indicando que estes eletrodos apresentam uma maior porosidade.



### 5.2.4. Carga voltamétrica

Na Tabela 3 estão reunidos os valores das cargas anódica,  $q_a$ , catódica,  $q_c$  e da razão entre as cargas anódica e catódica,  $q_a/q_c$  em função da composição do eletrodo para as janelas: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); e 222,5 a 1222,5 mV (ERH), respectivamente.

**Tabela 3** - Valores da carga voltamétrica anódica, catódica e da razão  $q_a/q_c$  em função da concentração de  $\text{RuO}_2$ ; 5º ciclo de potencial; Eletrólito de suporte  $\text{NaCl}$   $1.0 \text{ mol.dm}^{-3}$  pH 2; Intervalo do potencial integrado: 222,5 a 1172,5 mV (ERH); e 222,5 a 1222,5 mV (ERH);  $v$ :  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Eletrodo	Potencial, mV (ERH)	Carga anódica,	Carga catódica,	$q_a/q_c$
		$q_a$ , mC	$q_c$ , mC	
Ti/Ru <sub>0,1</sub> Ti <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub>	1172,5	36,1	36,4	0,99
	1222,5	38,2	38,3	1,00
Ti/Ru <sub>0,2</sub> Ti <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	1172,5	40,2	39,1	1,03
	1222,5	42,8	38,4	1,12
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	1172,5	47,4	56,8	0,83
	1222,5	52,1	59,4	0,88
Ti/RuO <sub>2</sub> <sup>3</sup>	1172,5	50,3	54,7	0,92
	1222,5	57,7	56,0	1,03
Ti/Ru <sub>0,1</sub> Sn <sub>0,9</sub> O <sub>2</sub>	1172,5	18,2	19,2	0,95
	1222,5	19,9	20,8	0,96
Ti/Ru <sub>0,2</sub> Sn <sub>0,8</sub> O <sub>2</sub>	1172,5	14,1	19,6	0,72
	1222,5	16,2	21,0	0,77
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	1172,5	26,7	34,1	0,78
	1222,5	30,8	36,4	0,85
Ti/RuO <sub>2</sub> <sup>4</sup>	1172,5	17,5	19,0	0,92
	1222,5	19,6	21,6	0,91

<sup>3</sup> Sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em HCl

<sup>4</sup> Sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol

Observa-se, que para todos os eletrodos a ciclização contínua do potencial provoca um ligeiro aumento no valor da carga anódica. Todavia, esse pequeno aumento torna-se progressivamente menos intenso e o sistema tende aparentemente a uma situação de equilíbrio, como já comentado anteriormente. Este comportamento pode ser atribuído a um possível rearranjo superficial conduzindo a um estado de equilíbrio quando a  $q_a$  torna-se independente do número de ciclos de potencial.

Dentre os eletrodos estudados, o eletrodo  $Ti/Ru_{0,3}N_{0,7}O_2$  é o que apresenta maior valor da carga anódica, ou seja, os eletrodos compostos com 30% mol de  $RuO_2$ , conforme Tabela 3. Entre os eletrodos com estanho em sua composição o eletrodo  $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$  é o que apresenta maior carga anódica. E o eletrodo  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  também é o que apresenta a maior carga anódica, comparando-se com os eletrodos,  $Ti/Ru_{0,2}Ti_{0,8}O_2$  e  $Ti/Ru_{0,1}Ti_{0,9}O_2$ , indicando ser os eletrodos com 30% mol de  $RuO_2$  os de maior área eletroquímica. Comparando a substituição de estanho por titânio, observa-se que o eletrodo  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$  apresenta carga anódica maior que o eletrodo  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$ , o que mais uma vez pode ser explicado pela morfologia do eletrodo.

Já os eletrodos com 100% mol de  $RuO_2$ , o que utilizou HCl como solvente foi o que obteve maior valor de carga anódica, o que provavelmente é devido à microestrutura, onde o eletrodo com composição nominal  $Ti/RuO_2$  sintetizado a partir de  $RuCl_3$  em HCl apesar de apresentar placas maiores, apresenta rachaduras mais profundas quando comparado com o eletrodo de mesma composição, mas com solvente orgânico, ver Figura 7, possivelmente tem maior número de sítios ativos e conseqüentemente maior carga anódica.

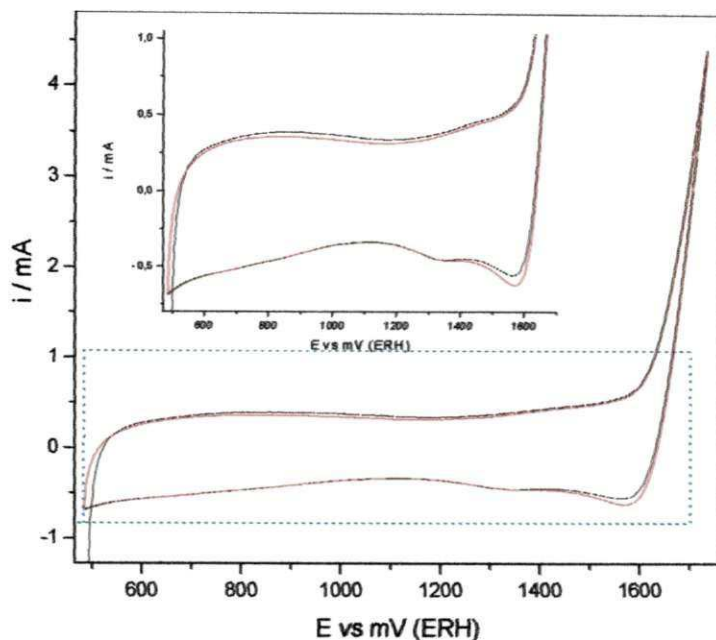
## **5.3. Propriedades Cinéticas**

### **5.3.1. Estudos de Tafel**

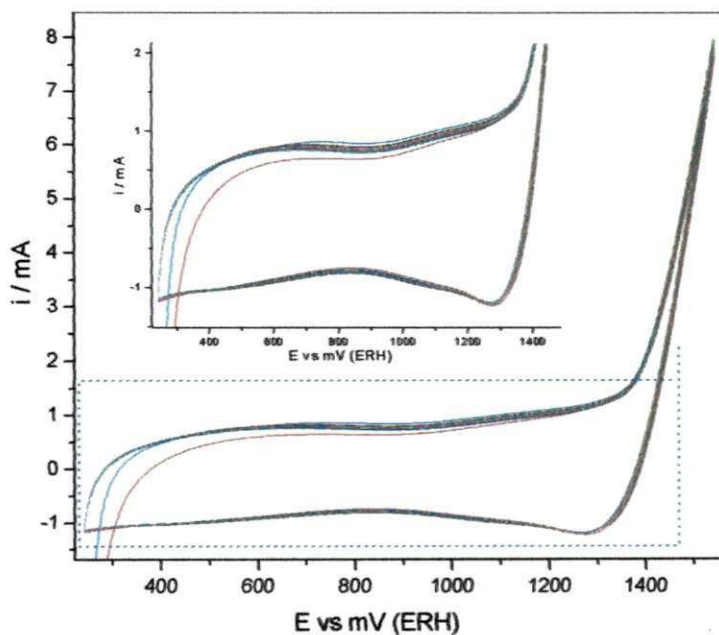
#### **5.3.1.1. Estabilidade dos Eletrodos Durante os Estudos de Tafel**

Nas Figuras de 25 a 29 são apresentados alguns dos resultados, dos levantamentos das curvas de Tafel, representativas de todo o sistema. Em tais Figuras são mostrados voltamogramas cíclicos antes e após o estudo de Tafel para os eletrodos de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir  $\text{RuCl}_3$  em  $\text{HCl}$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol.

A Figura 25 ilustra o comportamento voltamétrico do 1º e 5º ciclos de potencial referente à etapa 2, do procedimento anteriormente citado, para o eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ . Nas Figuras 26 e 29, pode-se observar o comportamento voltamétrico do 1º ao 20º ciclo [etapa 3] e [etapa 7], ou seja, antes e após o estudo de Tafel da última janela de potencial estudado, 1522,5 mV (ERH), para o eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir de  $\text{HCl}$  e  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol, respectivamente. A Figura 27 ilustra o comportamento típico do potencial em função do tempo para o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$  [etapa 4]. Na Figura 28 é mostrada a curva de Tafel obtida a partir da curva de polarização. As Figuras 30 a 32 ilustram o comportamento voltamétrico referente ao 1º e 5º ciclos antes e após os experimentos de Tafel.

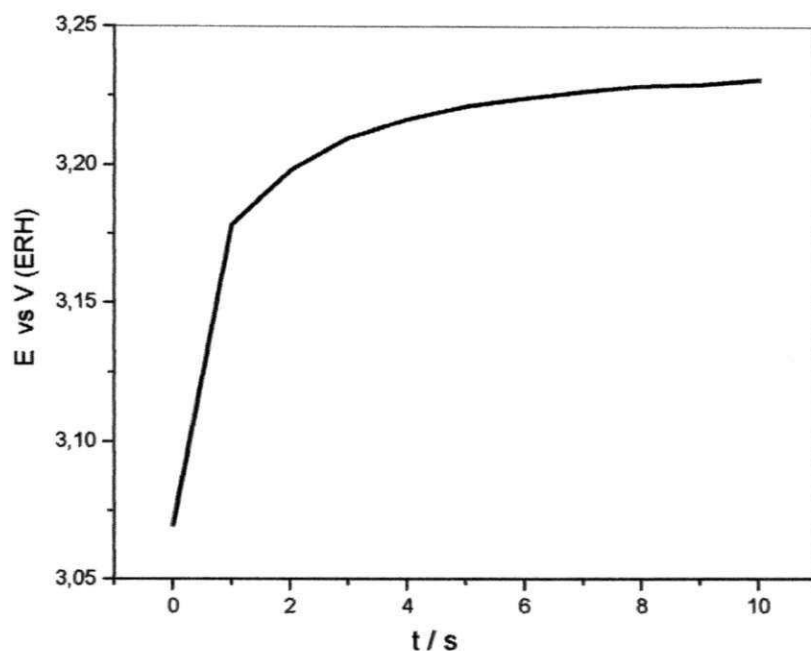


**Figura 25** – Voltamograma cíclico referente a última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), 1<sup>o</sup> (—) e 5<sup>o</sup> (---), composição nominal Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>, [etapa2].

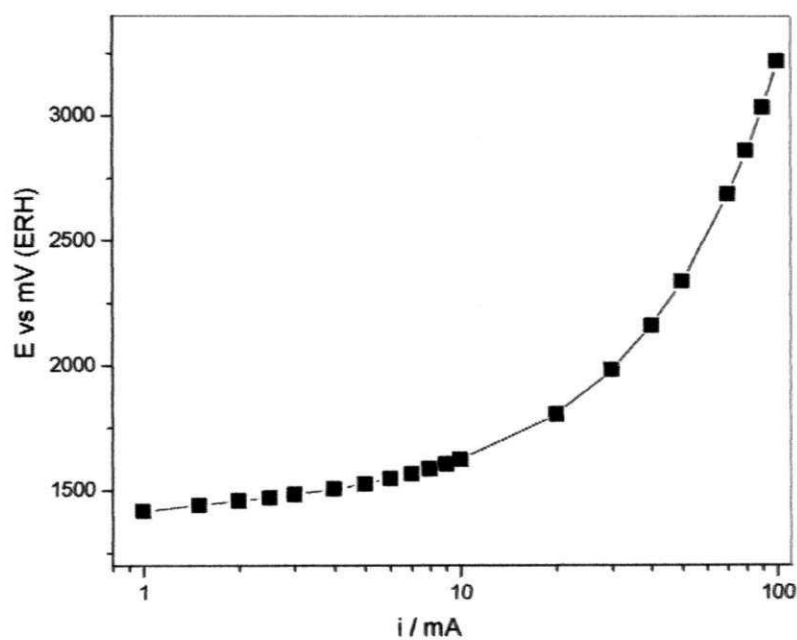


**Figura 26** – Voltamograma cíclico referente a última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), 1<sup>o</sup> ao 20<sup>o</sup> ciclo, composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>, [etapa3].

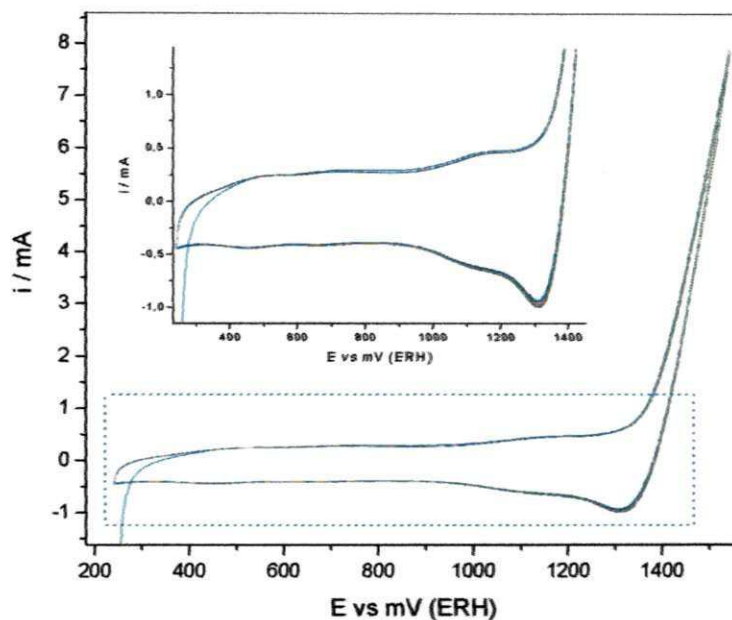




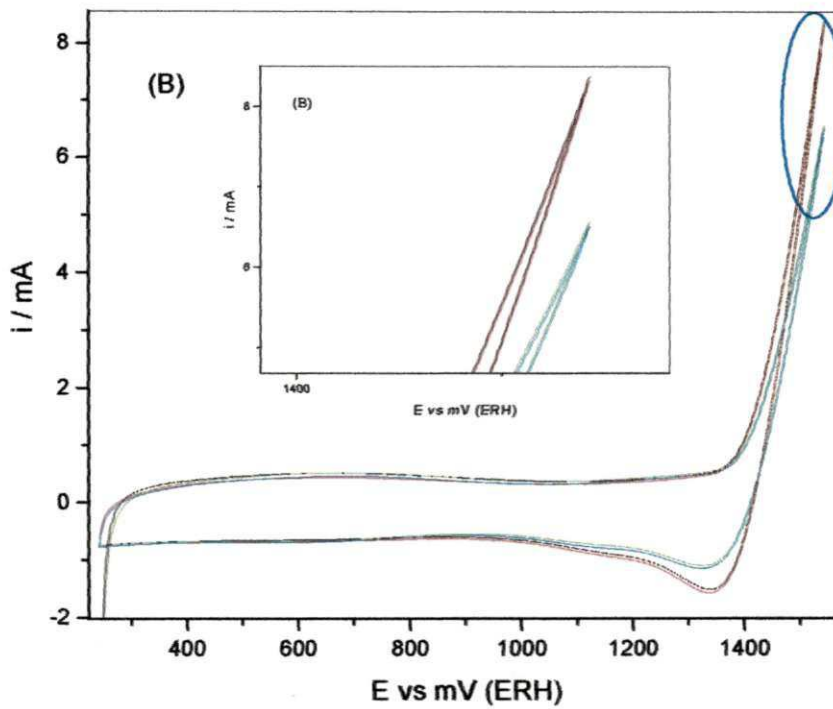
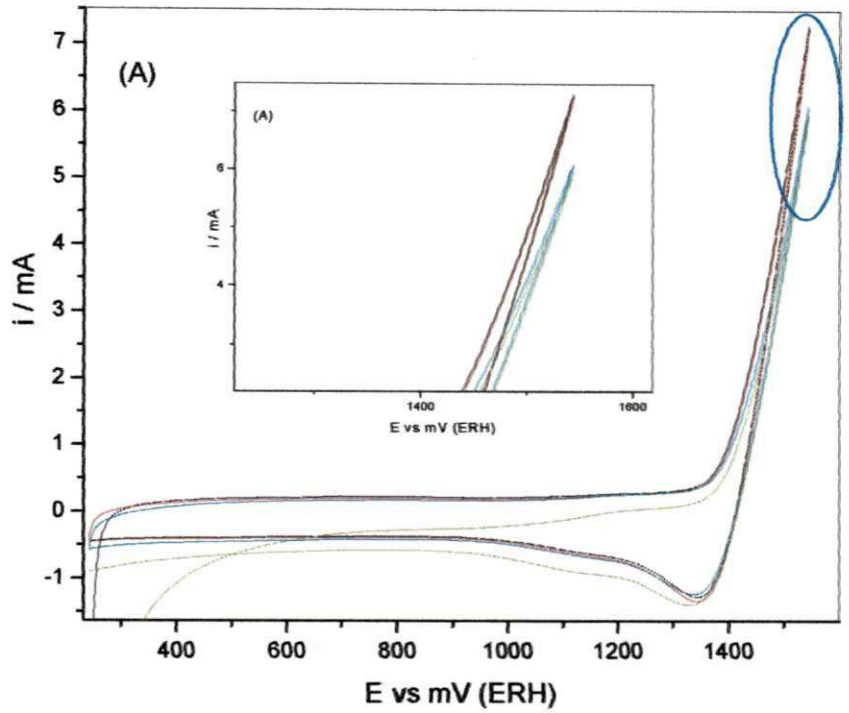
**Figura 27** – Comportamento do potencial em função do tempo, corrente aplicada igual a 100mA, composição nominal Ti/Ru<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>, [etapa 4].



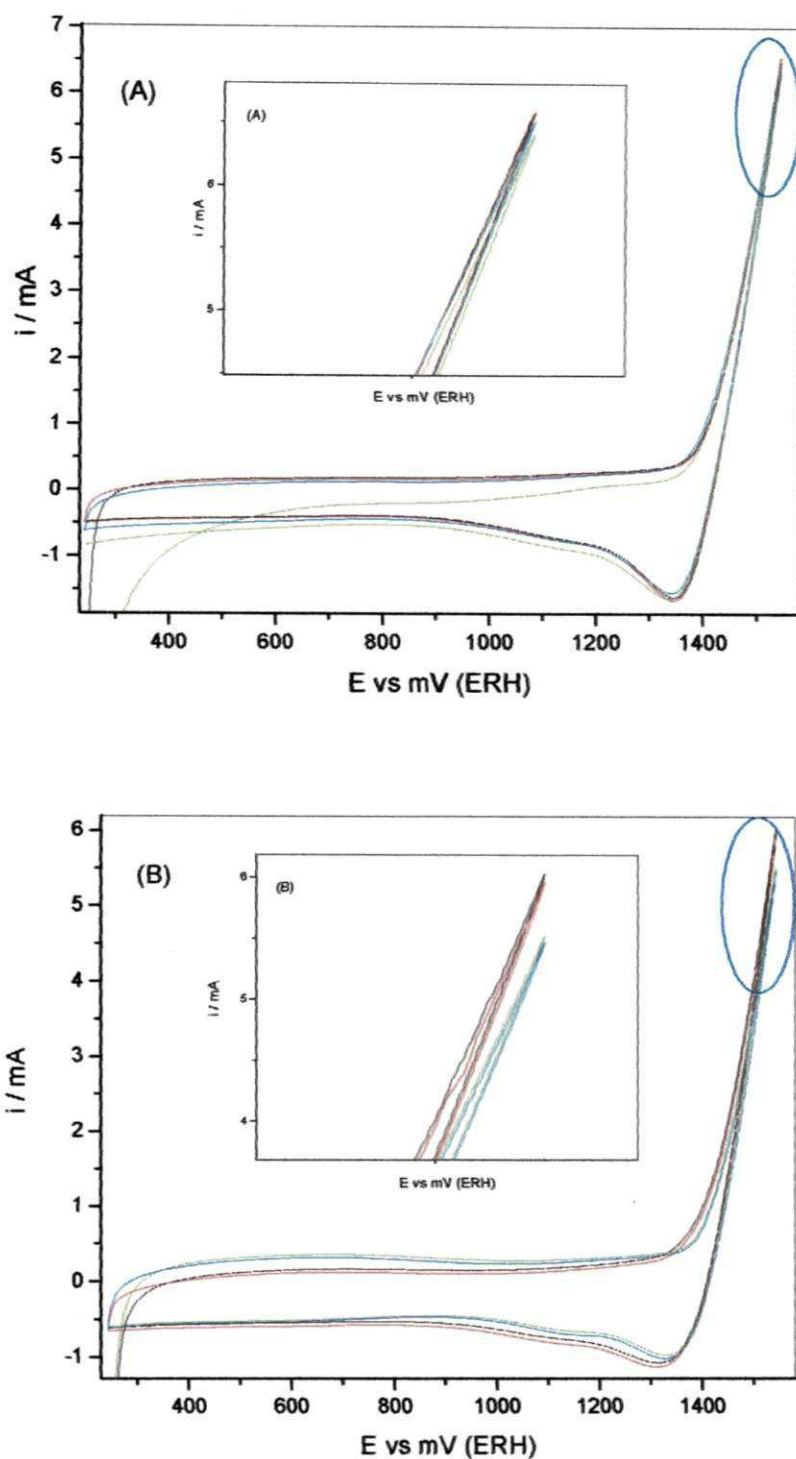
**Figura 28** – Curva de Tafel obtida a partir da curva de polarização, Composição nominal: Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>, [etapa 6].



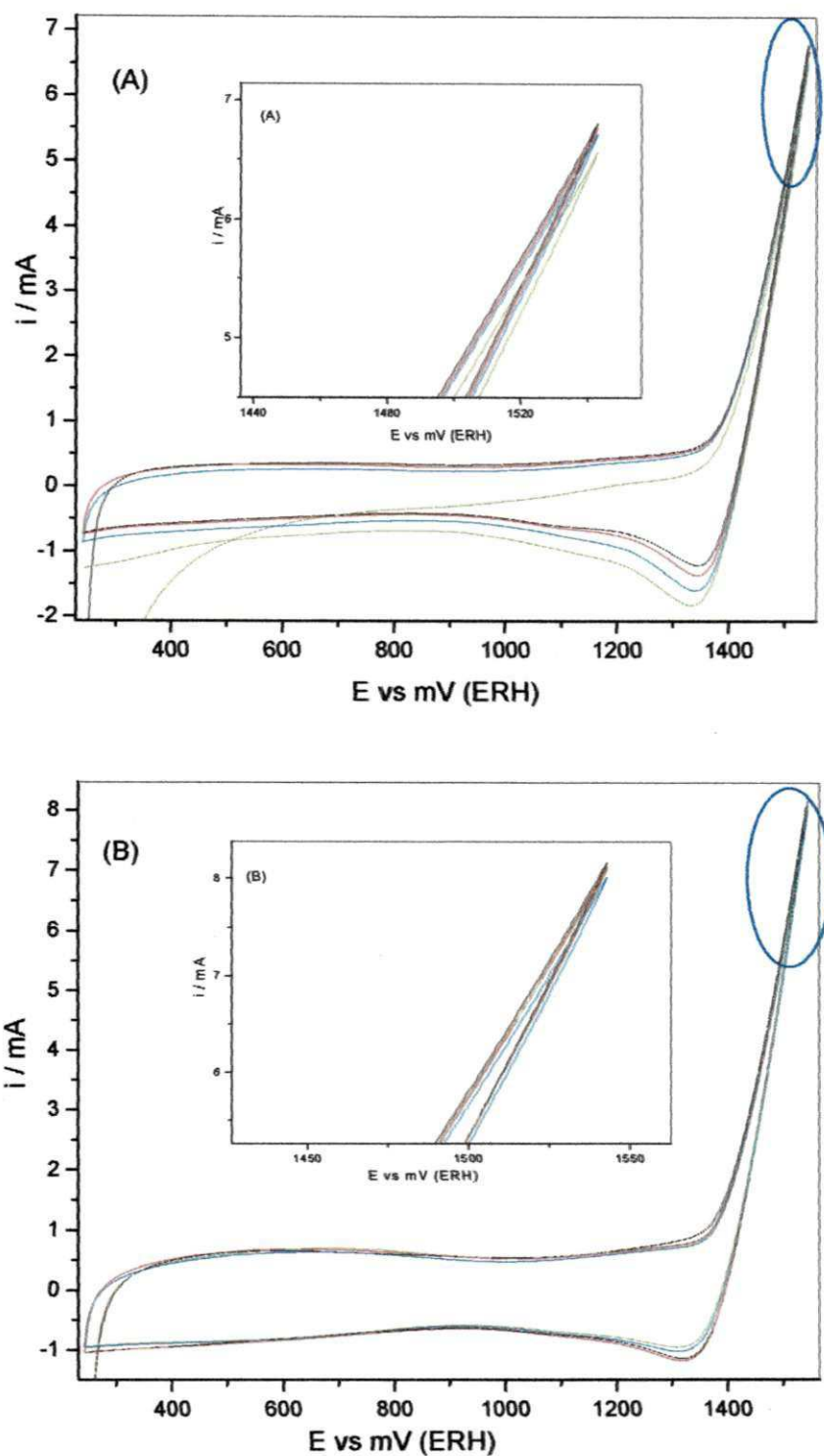
**Figura 29** – Voltamograma cíclico referente a última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), 1º ao 20º ciclo, composição nominal Ti/RuO<sub>2</sub> sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2;  $v$ : 20 mV s<sup>-1</sup>, [etapa 7].



**Figura 30** – Curva voltamétrica a  $20\text{mVs}^{-1}$  em  $\text{NaCl } 1\text{ mol dm}^{-3}$  pH 2. (A)  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$  (—)1º ciclo, (---) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (· · ·)1º ciclo, (- · -) 5º ciclo – após experimentos de Tafel. (B):  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ ; (—)1º ciclo, (---) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (· · ·)1º ciclo, (- · -) 5º ciclo – após experimentos de Tafel.



**Figura 31** – Curva voltamétrica a  $20\text{mVs}^{-1}$  em  $\text{NaCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2. (A)  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$  (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (---)1º ciclo, (---) 5º ciclo – após experimentos de Tafel. (B):  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$ ; (—)1º ciclo, (—) 5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (---)1º ciclo, (---) 5º ciclo – após experimentos de Tafel.



**Figura 32** – Curva voltamétrica a  $20\text{mVs}^{-1}$  em  $\text{NaCl } 1\text{ mol dm}^{-3}$  pH 2. (A)  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  (—)1º ciclo, (---)5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (· · ·)1º ciclo, (- · -) 5º ciclo – após experimentos de Tafel. (B):  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ; (—)1º ciclo, (---)5º ciclo – eletrodos recém-preparados ; (· · ·)1º ciclo, (- · -) 5º ciclo – após experimentos de Tafel.

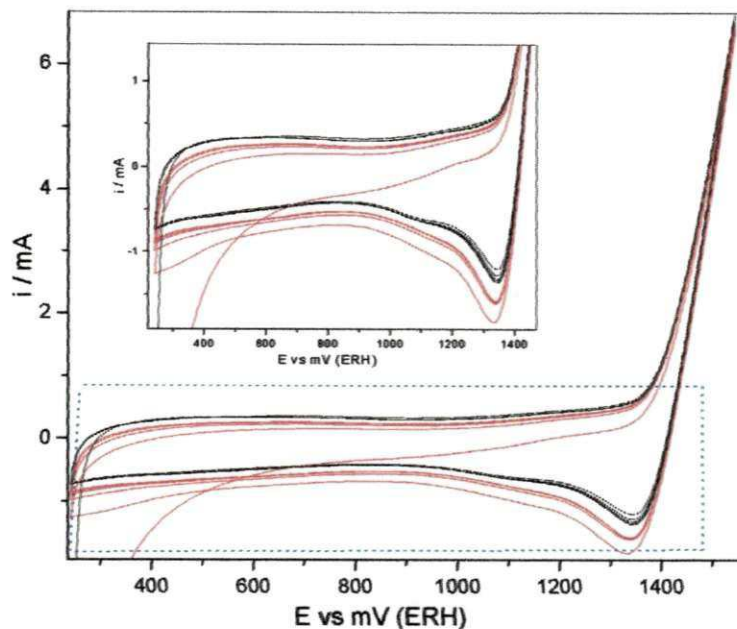
A Figura 30(A) e 30(B) é mostrado a curva voltamétrica dos eletrodos de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$ . A partir dessas Figuras pode-se dizer que ambas as curvas apresentam características muito semelhantes na faixa de potencial analisado (222,5 a 1522,5 mV (ERH)). Contudo, o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$  apresenta uma pequena diferença no valor da corrente correspondente a 1522,5 mV (ERH) de potencial, sendo essa diferença praticamente insignificante após o estudo de Tafel. O eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ , Figura 30(A) apresenta no 1º ciclo de potencial após os experimentos de Tafel um desvio, devido provavelmente a um rearranjo da superfície do eletrodo que atinge um estado de equilíbrio após o primeiro ciclo e este desvio não mais visível com a ciclização.

Os eletrodos com 30% mol  $\text{RuO}_2$ , Figura 32 apresentam comportamento bem parecido com de concentração 10% mol de  $\text{RuO}_2$ , conforme Figura 30. Todavia, a corrente é significativamente maior para o eletrodo de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ .

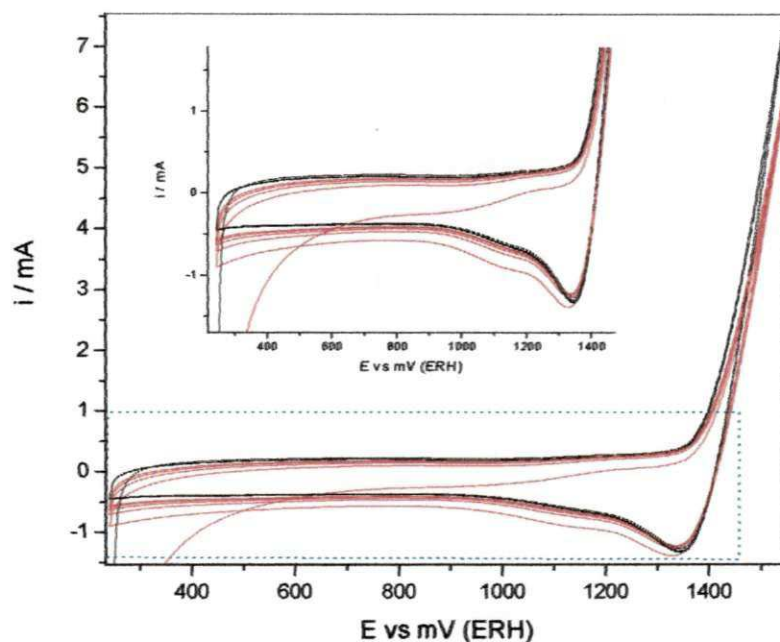
O desvio mais significativos no 1º ciclo apresentado nos eletrodos com estanho em sua composição, o que provavelmente é menos significativos nos eletrodos com  $\text{TiO}_2$ . Todavia, tal desvio já não é mais observado logo a partir do 2º ciclo onde a sobreposição volta a ocorrer, conforme ilustra a Figura 33 representativa para os eletrodos os quais apresentam tal desvio no 1º ciclo, ou seja,  $\text{Ti/Ru}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ .

Nas Figuras 33 a 36 são apresentados o comportamento voltamétrico dos primeiros cinco ciclos de potencial, antes e após o estudo de Tafel, correspondentes à última janela de potencial anódico, 1522,5 mV (ERH), referentes aos eletrodos de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ ,  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$  (representativos para todos os eletrodos em estudo).

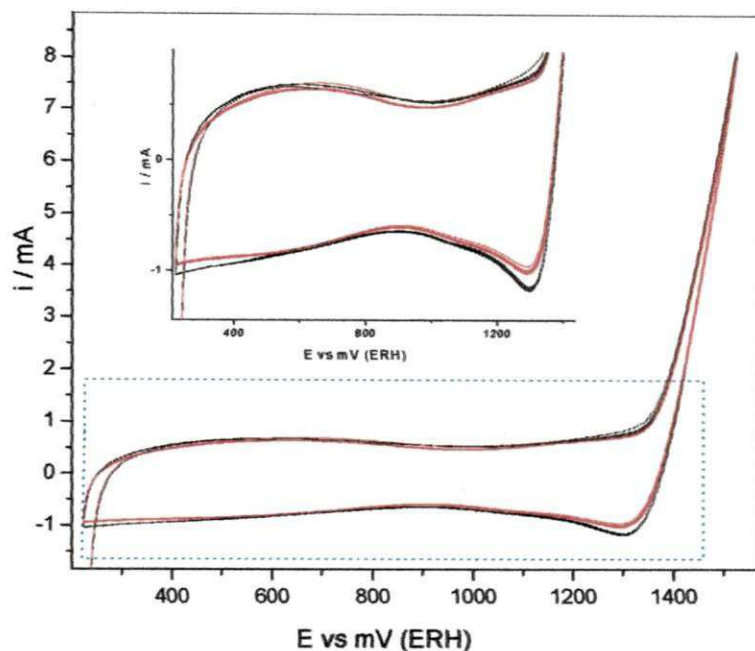




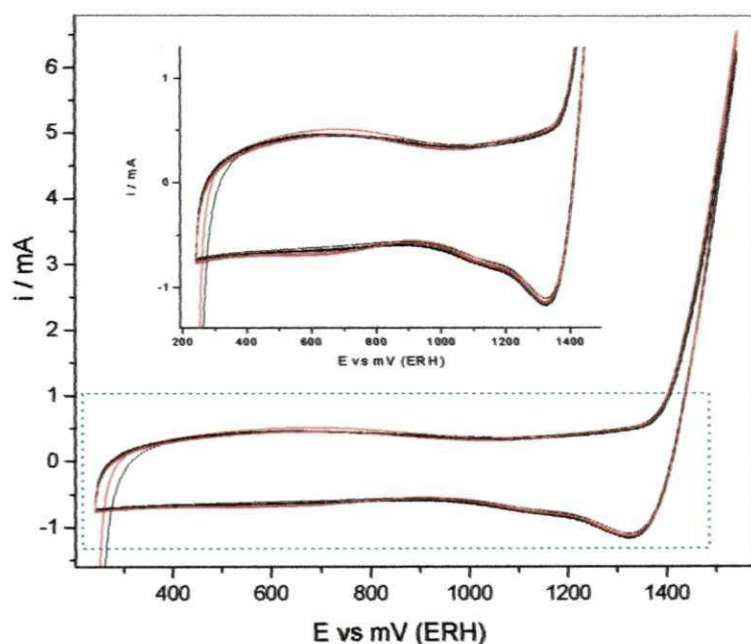
**Figura 33** – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (---) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 34** – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (---) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru<sub>0,1</sub>Sn<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 35** – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (---) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 36** – Voltamograma cíclico referente aos cinco primeiros ciclos antes (—) e cinco ciclos depois (---) do estudo de Tafel, última janela de potencial (222,5 – 1522,5 mV (ERH)), composição nominal Ti/Ru<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>; eletrólito de suporte: NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mV s<sup>-1</sup>.



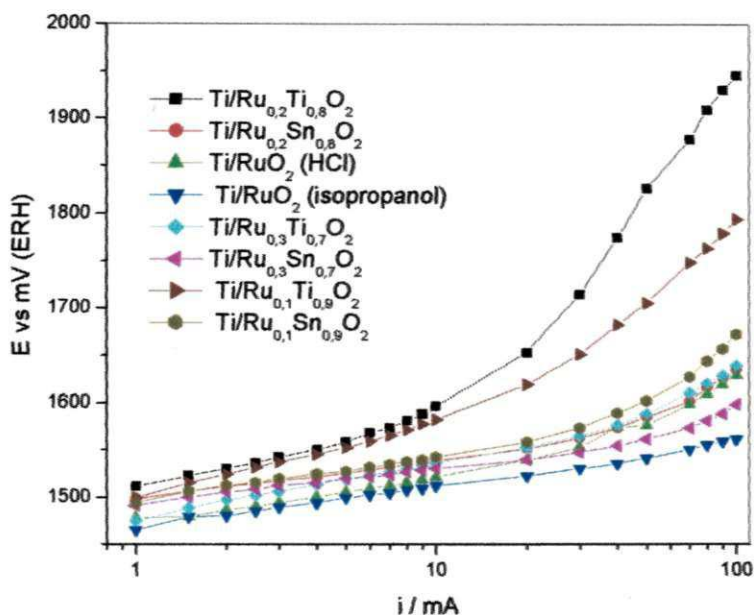
A comparação dos diversos VC's registrados consecutivamente em uma determinada etapa do procedimento de levantamento das curvas de polarização sob condições estacionária mostra que o primeiro ciclo já representa um estado de equilíbrio eletroquímico, ou seja, antes do estudo de Tafel todos os eletrodos de composição em estudo apresentam uma estabilidade, pois, há uma sobreposição durante a ciclização. Resultados estes concordantes com os mencionados em outra parte do trabalho (ver item 5.2.2). Contudo, tal situação é particularmente diferenciada para o primeiro ciclo depois do estudo de Tafel para os eletrodos com estanho em sua composição. Os eletrodos de composição nominal  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$  apresentam um desvio no 1º ciclo de potencial após o estudo de Tafel. Todavia, a condição de equilíbrio é novamente alcançada, com apenas cinco ciclos consecutivos do potencial como pode ser observado nas Figuras 33 e 34. Já os eletrodos de composição nominal  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$  com comportamento voltamétrico muito semelhantes entre si, apresentam uma sobreposição praticamente perfeita antes e após o estudo de Tafel, conforme se pode observar nas Figuras 35 e 36, respectivamente, não apresentam nenhum tipo de desvio, como o observado nos eletrodos contendo estanho em sua composição.

O estudo da influência do número de varreduras consecutivas do potencial sobre as curvas de Tafel (Figura 33 a 36) mostra que o sistema tende a um estado de equilíbrio eletroquímico. Esta conclusão encontra apoio no resultado experimental que, com o aumento do número de varredura do potencial, os VC's após o estudo de Tafel tendem a se sobrepor.

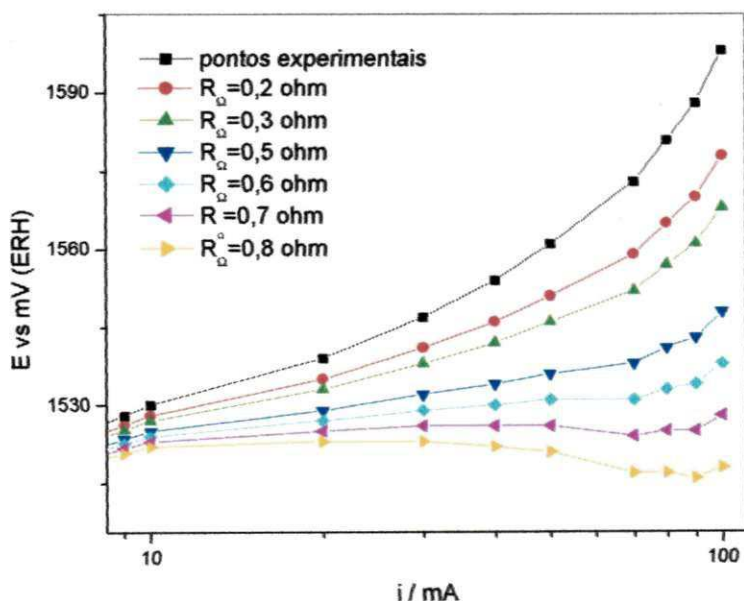
### **5.3.1.1. Curvas de Tafel e Correção da queda ôhmica**

A Figura 37 ilustra as curvas de Tafel experimental correspondente a cada um dos eletrodos estudados. Na Figura 38 é mostrada a curva de Tafel experimental e após correção da queda ôhmica utilizando vários valores de  $R_{\Omega}$ , empregando o eletrodo de composição nominal  $Ti/Ru_{0,3}Sn_{0,7}O_2$ , como exemplo.

Os valores da resistência ôhmica obtidos são apresentados na Tabela 4 e se encontra entre 0,2 e 1,3  $\Omega$ . Estes valores da resistência ôhmica são característicos de misturas condutoras de óxidos (TRASSATI, 1981).



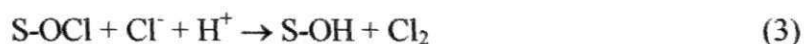
**Figura 37** - Curva de Tafel referente a cada um dos eletrodos, obtida em  $\text{NaCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2,  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ ,  $T_{\text{cal}}: 450^{\circ}\text{C}$ , com uso de uma ponte entre o ânodo e o eletrodo de referência.



**Figura 38** - Curvas tentativas de correção da queda ôhmica. Eletrodo composição nominal:  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ ;  $\text{NaCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2. Uso de uma ponte entre o ânodo e o eletrodo de referência;  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

### 5.3.1.2. Mecanismo para reação de evolução de cloro em eletrodos de RuO<sub>2</sub>

Um mecanismo proposto para a reação de desprendimento de cloro em óxidos metálicos pode ser escrito da seguinte forma (LASSALI *et al*, 1998; FARIA *et al*, 1997):



Neste mecanismo S representa o sítio superficial metálico ativo e S-O a adsorção de oxigênio na base metálica. Neste mecanismo eletrodico a etapa (1) é a ativação do sítio S-O; a etapa (2) corresponde à oxidação do sítio superficial ativo e a etapa (3) é a reação química de formação de cloro.

Este mecanismo prediz os seguintes coeficientes de Tafel: 120mV se a etapa (1) é a etapa determinante, 40mV se a etapa (2) e 30mV se for à etapa (3) (LASSALI *et al*, 1998; FARIA *et al*, 1997).

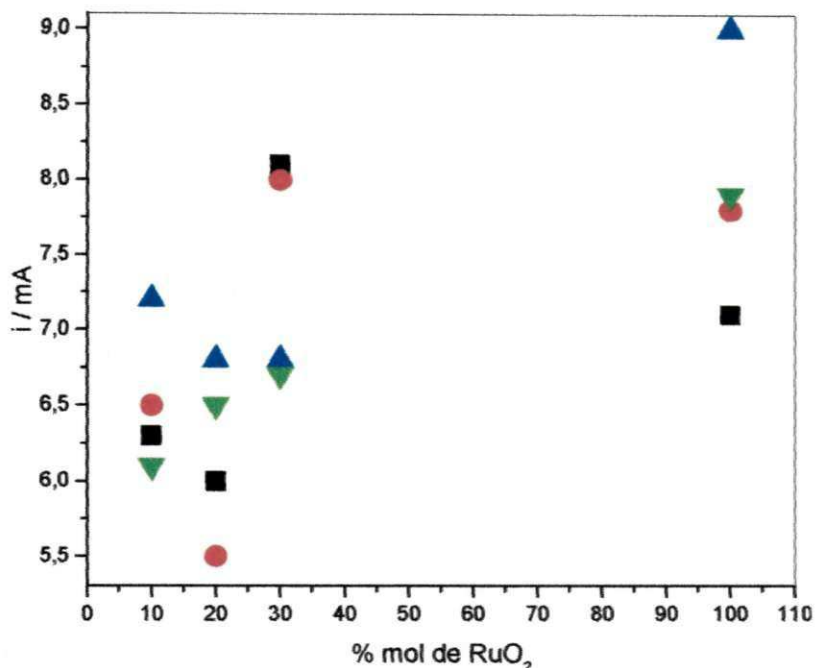
Um único coeficiente de Tafel foi observado sobre várias décadas de corrente independente da composição do eletrodo. Os valores para os eletrodos Ti/Ru<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> estão próximos de 30mVdec<sup>-1</sup> sugerindo que a RDCI segue o seguinte mecanismo eletrodico, indicando que a etapa (3) é a etapa determinante de velocidade

Um único coeficiente de Tafel de aproximadamente  $31\text{mVdec}^{-1}$  foi observado em várias décadas de corrente, independente da composição (LASSALI *et al*, 1994). FARIA *et al* (1997) também observaram um único coeficiente de Tafel em torno de  $32\text{mV dec}^{-1}$ , independente da composição do óxido. Baixos coeficientes de Tafel são freqüentemente relatados na literatura para eletrodos óxidos. Valores de  $30\text{mV}$  são relatados para eletrodos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{RuO}_2+\text{TiO}_2$  (LASSALI *et al*, 1994).

Os valores do coeficiente de Tafel para os eletrodos  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em  $\text{HCl}$  (1:1) v/v e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  estão próximos de  $40\text{mVdec}^{-1}$  indicando que a etapa determinante de velocidade é a etapa (2).

### **5.3.1.3. Atividade Eletrocatalítica Global Determinada a partir das Curvas de Tafel**

A Figura 40 apresenta o comportamento da corrente antes e após o estudo de Tafel referente à última janela de potencial estudada,  $1522,5\text{ mV}$  (ERH), em relação à % mol de  $\text{RuO}_2$  para todas as composições de eletrodo em análise, ou seja, 10, 20, 30 e 100% mol de  $\text{RuO}_2$ .



**Figura 40** - Corrente em potencial constante de 1522,5 mV (ERH) em função do conteúdo nominal em % mol de RuO<sub>2</sub>; para os eletrodos de composição nominal, Ti/Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: (■) e (●) Ti/Ru<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: (▲) e (▼) antes e após o estudo de Tafel, respectivamente; NaCl 1,0 moldm<sup>-3</sup> pH 2; v: 20 mVs<sup>-1</sup>.

A partir da Figura 40 pode-se observar uma queda na corrente muito mais significativa para o eletrodo com Ti/Ru<sub>0,1</sub>Sn<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> do que o eletrodo com mesma concentração mas com titânio, ou seja, o eletrodo Ti/Ru<sub>0,1</sub>Ti<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> apresenta uma variação muito menor na corrente, após o estudo de Tafel. Já os eletrodos Ti/Ru<sub>0,2</sub>M<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, com 20% mol de RuO<sub>2</sub> com M igual a Ti ou Sn apresentam uma variação semelhante na corrente se comparados entre si, sendo que o eletrodo com Ti/Ru<sub>0,2</sub>Sn<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub> apresenta maior valor de corrente. Os eletrodos com 30% mol de RuO<sub>2</sub> são os mais estáveis, pois a corrente praticamente não varia com o estudo de Tafel, sendo a corrente maior para o eletrodo Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, ver Figura 40. Resultados estes que reforçam os já observados nos voltamogramas cíclicos.

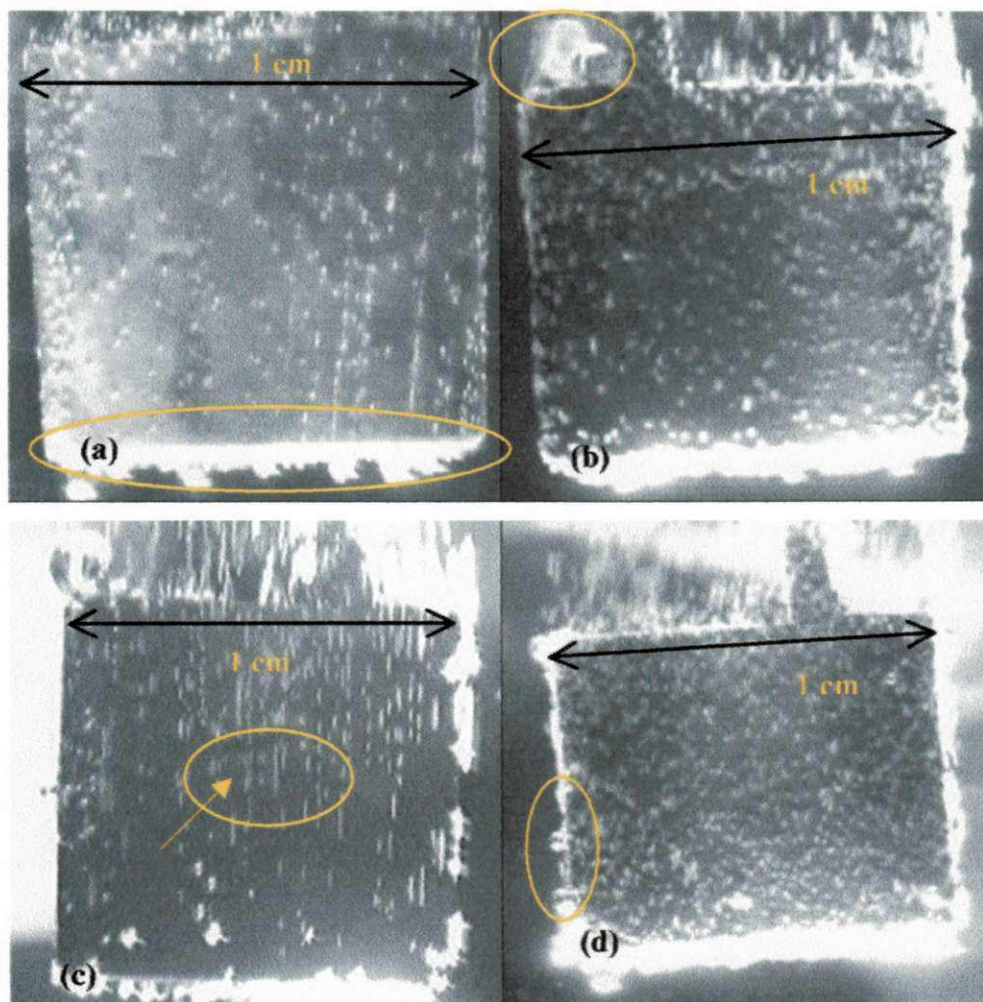
Para os eletrodos com 100% mol de  $\text{RuO}_2$  o eletrodo sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol tem maior valor de corrente, indicando que estes eletrodos possuem uma maior área superficial, conforme a Figura 40. Contudo, ambos apresentam uma variação significativa na corrente após o estudo de Tafel. De um modo geral, após os estudos de Tafel, é interessante notar que a corrente observada, quando um estado de equilíbrio é alcançado, apresenta-se significativamente menor que a corrente observada nas varreduras iniciais do potencial, com exceção de dois eletrodos:  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em  $\text{HCl}$ . Uma possível explicação para esta queda na corrente após o estudo de Tafel é provavelmente que o  $\text{Cl}_2$  formado “desativa” os sítios localizados na superfície do filme tornando a área superficial correspondente desativada temporariamente, ou uma corrosão destes eletrodos nestas densidades de correntes.

A fim de obter informações preliminares do desempenho global, dos eletrodos  $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  com respeito a  $\text{RDCl}$ , foi realizado um estudo prévio com relação às medidas de corrente em potencial constante de 1522,5 mV (ERH). Na Figura 40 é mostrado o comportamento da corrente em função da composição dos filmes. Analisando os eletrodos com estanho pode-se observar que com a diminuição em % mol de  $\text{RuO}_2$  tem-se, para E constante e igual a 1524 mV (ERH), um aumento no valor da respectiva corrente. No entanto, fazendo a análise após o estudo de Tafel, se comparado com o valor anterior, pode-se observar que essa variação é mais significativa para o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$ , sendo para os eletrodos  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  praticamente insignificante, conforme Figura 40. Podendo-se concluir que os eletrodos com 70 e 80% mol de  $\text{SnO}_2$  tem melhor desempenho global que o eletrodo composto de 90% mol de estanho. No caso dos eletrodos com  $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$  a maior variação de corrente é para o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , ou seja, o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  é o que apresenta maior corrente, em potencial constante em a 1524 mV (ERH), antes e após o estudo de Tafel e que esse valor praticamente não varia após o estudo de Tafel se comparado com os eletrodos  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_2$  (ver Figura 40). Comparando-se agora os eletrodos que apresentam maior corrente com E constante e igual a 1524 mV (ERH),  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$  pode-se dizer que o primeiro tem maior atividade eletrocatalítica, pois tem maior corrente com potencial constante e, tal corrente praticamente não se altera após o estudo de Tafel, conforme Figura 40.



## 5.4. Estudo do Tamanho das Bolhas

Na Figura 41 são apresentadas imagens representativas da geração de gás cloro correspondente a um potencial de 1142 mV (ERH), onde é possível observar a presença de bolhas geradas na superfície do eletrodo durante a evolução de gás.



**Figura 41** – Imagens representativas da superfície dos eletrodos durante evolução de gás: (a)  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_2$  (b)  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ . (c) 100%  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuCl}_3$  em  $\text{HCl}$ , (d) 100%  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol.  $\text{NaCl } 1\text{ mol dm}^{-3}$  pH 2,  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ .

Há presença de bolhas coalescentes numa faixa de diâmetro de aproximadamente 0,75mm em média localizadas nas bordas do eletrodo, conforme Figuras 41. Contudo, tal fenômeno é provavelmente o chamado efeito de borda causado possivelmente pela geometria do eletrodo.

Para cada abertura de janela de potencial, as bolhas geradas aparecem no início da varredura para todo o intervalo entre 1142 e 1242 mV (ERH). Na primeira janela (242 – 1142 mV (ERH)) praticamente não é notada a presença das bolhas coalescentes com diâmetro médio por volta de 0,75mm, porém com a abertura da janela de potencial estas bolhas são claramente notáveis, tendo presença considerável nas bordas do eletrodo, este efeito pode ser justificado observando a espessura do mesmo, a qual favorece assim uma maior coalescência das bolhas, conforme a Figura 41. Como não é de interesse o estudo deste tipo de fenômeno, ou seja, efeito de borda, o diâmetros dessas bolhas não foram levadas em consideração neste estudo. Para o estudo aplicativo, uma maneira de evitar tal fenômeno seria o isolamento da área correspondente à espessura do eletrodo em toda sua extensão.

Com o aumento do potencial dois fenômenos são possíveis de ocorrer: (a) aumento das bolhas devido ao aumento na produção do gás, e/ou (b) maior facilidade na liberação das bolhas liberando o sitio ativo para a produção de novas bolhas, os resultados experimentais indicam que, para um mesmo eletrodo, ocorre preferencialmente o fenômeno (b).

Foi observado que bolhas, deixando os sítios ativos de onde foram originadas sem desprender-se da superfície deslizam transversalmente pela superfície do eletrodo. Elas colidem com outras bolhas fixas e novas bolhas são formadas pela coalescência. As bolhas recentemente formadas partem ou deslizam sobre a superfície do eletrodo deixando para trás rastros de bolhas livres na superfície, depois disto, nestes rastros as bolhas formadas, recentemente, rompem-se e o ciclo recomeça (CAVALCANTI, 2003). Este fenômeno pode ser observado na Figura 41(c).



### 5.4.1. Tamanho da Bolha em Função do Potencial

Na Figura 42 são apresentadas algumas imagens representativas dos eletrodos, após o tratamento de imagens realizadas através do *Software Image Tool*® versão 3.0, tratamento o qual tornou-se possível medir o diâmetro das bolhas selecionadas para o estudo.

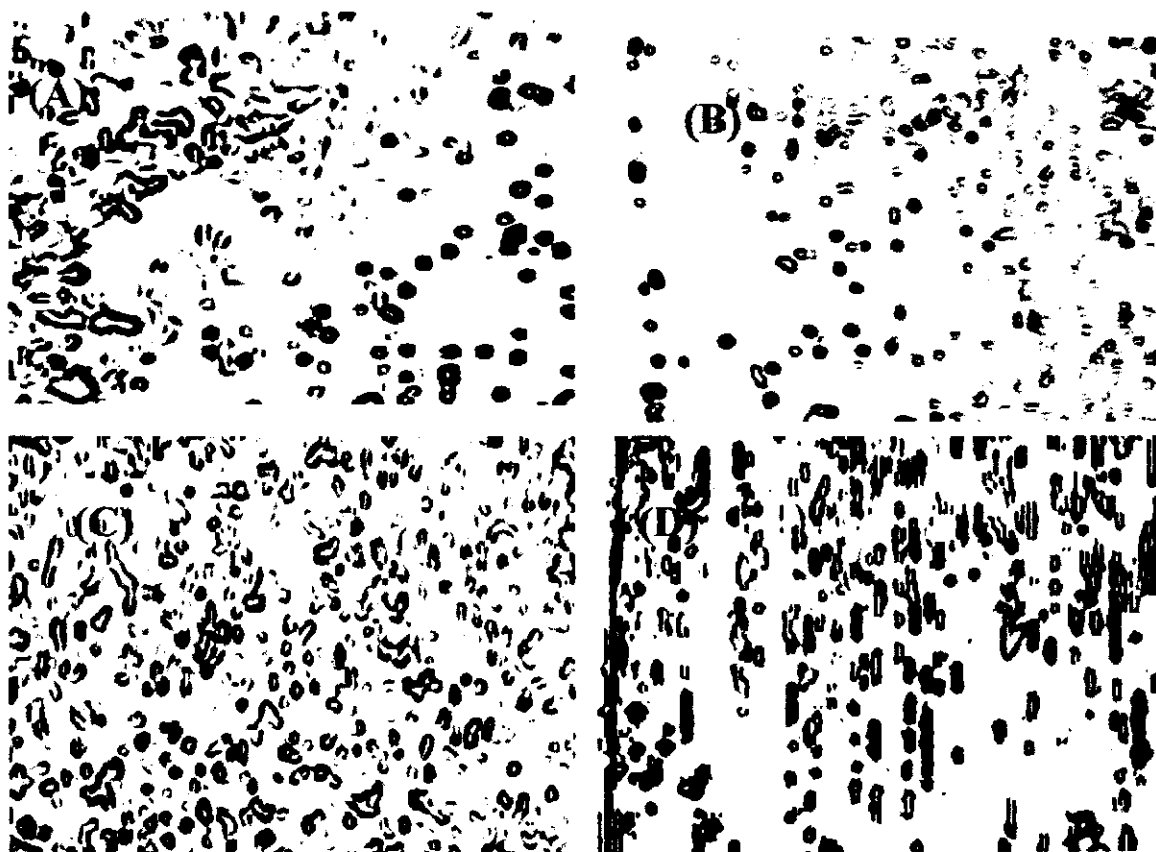
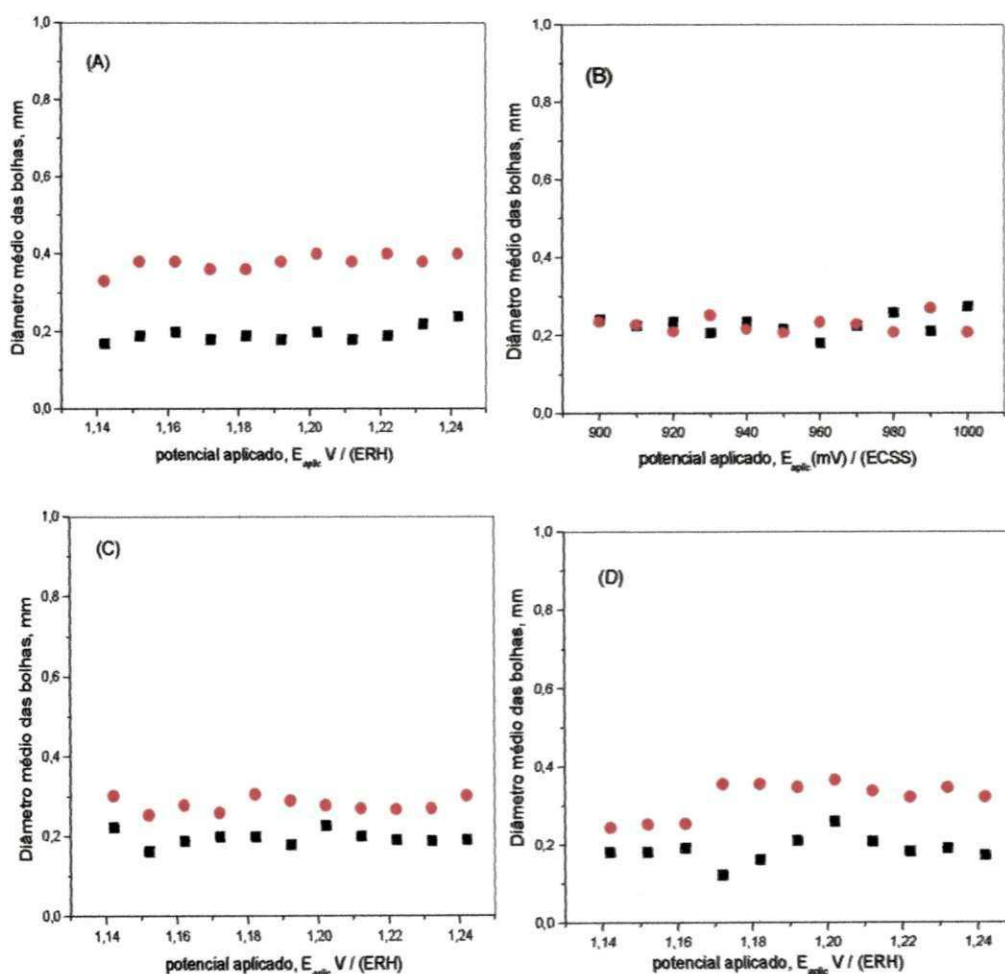


Figura 42 – Imagens dos eletrodos mostrando a evolução de gás cloro na superfície, após o tratamento de imagem. (A)  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , (B)  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , (C)  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir do  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol como solvente, (D)  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir do  $\text{RuCl}_3$  em  $\text{HCl}$  1:1 (v/v) como solvente,  $\text{NaCl}$   $1\text{mol dm}^{-3}$  pH 2,  $v: 20\text{ mVs}^{-1}$ .

Comparando-se a Figura 42(D) em relação às Figuras 42(A), 42(B) e 42(C), notou-se durante os experimentos que a bolha ficava aparentemente sem movimento, permanecendo dessa forma, por mais tempo na superfície do eletrodo, ou seja, ela apresenta um maior tempo de residência do que nos demais eletrodos.

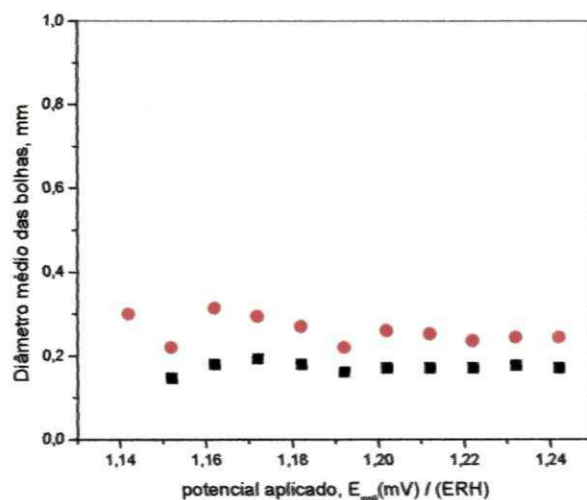
Comparando-se a composição do eletrodo  $\text{RuO}_2$  preparado a partir de  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol, conforme Figura 42(C), com o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , Figura 42(A), nota-se que neste último, as bolhas mantêm uma maior adsorção com o eletrodo, dificultando dessa forma o seu desprendimento e aumentando o fenômeno de coalescência, tendo como consequência, um aumento do diâmetro das bolhas. Através das imagens apresentadas pode-se verificar que a composição do eletrodo facilita a reação e o desprendimento das bolhas, como mostra a Figura 42(D).

A Figura 43 apresenta o comportamento do diâmetro médio em função do potencial aplicado. Este comportamento é representativo para todos os eletrodos estudados.



**Figura 43** – Comportamento do diâmetro médio das bolhas em função do potencial aplicado para os eletrodos de composição: (A)  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ , (B)  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$ , (C)  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir do  $\text{RuCl}_3$  em isopropanol como solvente, (D)  $\text{Ti/RuO}_2$  sintetizado a partir do  $\text{RuCl}_3$  em  $\text{HCl}$  1:1 (v/v) como solvente.  $\text{NaCl}$   $1\text{ mol dm}^{-3}$  pH 2,  $v$ :  $20\text{ mVs}^{-1}$ , b (■) e B (●).

Pode-se observar que independente da composição do eletrodo, o diâmetro médio das bolhas não varia com o aumento do potencial. As bolhas do tipo b apresentaram um diâmetro médio praticamente constante em aproximadamente 0,20mm. Já para as bolhas do tipo B, houve uma variação do diâmetro médio em função da composição do eletrodo, onde o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$  apresentou o valor médio de diâmetro igual a 0,39mm, conforme Figura 43(A), sendo este valor o maior entre este tipo de bolhas comparado com os demais eletrodos, conforme Figuras 43(B), 43(C) e 43(D). O mesmo comportamento é observado no cátodo, produção de  $\text{H}_2$ , e o tamanho médio das bolhas estão aproximadamente por volta de 0,22mm, referente as bolhas tipo b e 0,26mm referente as bolhas tipo B, conforme Figura 44, abaixo.



**Figura 44** – Comportamento do diâmetro médio das bolhas em função do potencial aplicado no cátodo (placa de platina).  $\text{NaCl } 1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 2,  $v: 20 \text{ mVs}^{-1}$ , b (■) e B (●).

Comparando as bolhas dos tipos b e B geradas nos eletrodos em estudo, o diâmetro médio foi maior para o eletrodo que contém titânio em sua composição, provavelmente devido a uma adsorção maior da bolha no eletrodo contendo este metal. O eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  apresentou um menor valor no diâmetro médio dos dois tipos de bolha, b e B, conforme Tabela 5.

**Tabela 5** – Dados experimentais: diâmetro das bolhas em função do potencial e corrente em relação a composição dos eletrodos. NaCl 1mol dm<sup>-3</sup> pH 2, v: 20 mVs<sup>-1</sup>.

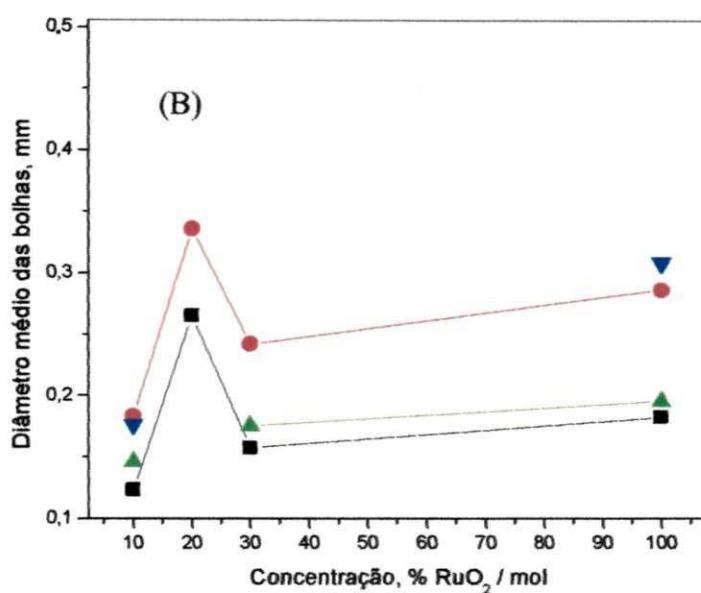
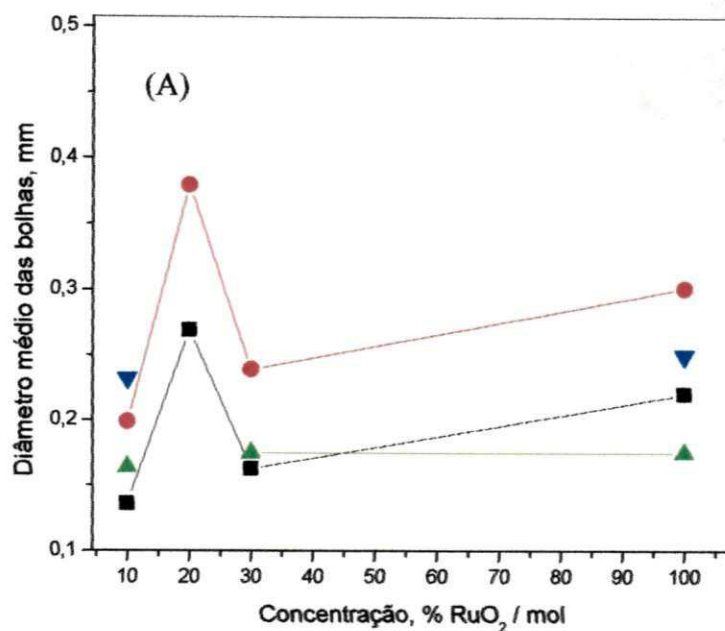
Eletrodo	Potencial (mV / ERH)	Corrente (mA)	Diâmetro (mm)	
			b	B
Ti/RuO <sub>2</sub> <sup>7</sup>	1142	142	0,175	0,250
	1242	178	0,195	0,308
Ti/RuO <sub>2</sub> <sup>8</sup>	1142	150	0,220	0,301
	1242	160	0,182	0,286
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	1142	113	0,210	0,390
	1242	164	0,200	0,320
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Sn <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub>	1142	154	0,163	0,239
	1242	180	0,157	0,242

#### 5.4.2. Tamanho de Bolhas em Função da Concentração em % mol de RuO<sub>2</sub>

A Figura 45 apresenta o comportamento do diâmetro médio das bolhas ( $b_{Ti}$ ,  $B_{Ti}$  e  $b_{Sn}$ ,  $B_{Sn}$ ) em função da concentração % mol de RuO<sub>2</sub>, em dois potenciais estudados (1142 e 1242 mV (ERH)), representativos para todos os eletrodos.

<sup>7</sup> Sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em HCl

<sup>8</sup> Sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol



**Figura 45** – Comportamento do diâmetro médio das bolhas em função da concentração % mol  $\text{RuO}_2$  dos eletrodos. Pontos experimentais:  $\text{Ti/Ru}_x\text{Sn}_{(1-x)}\text{O}_2$ :  $b_{\text{Sn}}$  (■),  $B_{\text{Sn}}$  (●) e  $\text{Ti/Ru}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_2$ :  $b_{\text{Ti}}$  (▲) e  $B_{\text{Ti}}$  (▼). (A) 1142mV (ERH) e (B) 1242 mV (ERH).  $\text{NaCl } 1\text{mol dm}^{-3}$  pH 2,  $v$ :  $20\text{ mVs}^{-1}$ .

Analisando a Figura 45, observa-se que o perfil da curva independe do potencial aplicado, apresentando um valor máximo no diâmetro médio das bolhas para os eletrodos com 20% mol de RuO<sub>2</sub>.

O resultado do diâmetro médio das bolhas em função da concentração mostra que a composição do eletrodo tem uma influência significativa sobre o fenômeno de adsorção, apresentando os eletrodos Ti/Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, uma maior adsorção das bolhas de gás formadas, possibilitando a ocorrência de coalescência e o como consequência formação de bolhas maiores. Para todos os eletrodos, o diâmetro médio das bolhas do tipo b<sub>Ti</sub> e B<sub>Ti</sub> está entre 0,146 e 0,390mm e tipo b<sub>Sn</sub> e B<sub>Sn</sub> entre 0,136 e 0,379mm (Ti/Ru<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ru<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente).

Burns *et al* (1997) utilizaram três métodos distintos, eletroflotação, DAF (*dissolved air flotation*) e ES (*electroflotation spraying of air*), e o método que apresentou bolhas de menor tamanho foi o de eletroflotação com diâmetro entre 0,171 e 0,377mm, resultados aproximados com os encontrados neste trabalho. Já segundo Pierre *et al* (1993), a distribuição das bolhas do gás formado (Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) a partir de eletrodos de Niquel em solução eletrolítica de NaCl 1 mol dm<sup>-3</sup> pH 2 estão entre 0,15 e 0,30mm.

Provavelmente, as diferenças nos tamanhos das bolhas observadas nos trabalhos de Pierre *et al* (1993) e Burns *et al* (1997), quando comparados com este trabalho está no tipo de eletrodo utilizado, onde os mesmos utilizaram eletrodos metálicos, o que provavelmente estes eletrodos metálicos podem apresentar adsorção de bolhas diferentemente dos eletrodos revestidos por óxidos, resultando então, em tamanhos de bolhas diferentes.

Embora, neste trabalho apresente bolhas na faixa de 0,136 a 0,390mm, possivelmente estão se formando também bolhas da ordem de grandezas ainda menores, porém, não sendo possível um estudo das mesmas devido à limitação operacional.

## Capítulo VI

### 6. Conclusões

#### 6.1. Caracterização da Superfície *ex-situ*

- De acordo com os resultados obtidos a partir da micrografia realizada nos ânodos estudados pode-se concluir que os eletrodos compostos pela mistura rutênio e titânio apresentaram característica de barro rachado e os eletrodos com mistura de óxidos de rutênio e estanho apresentam uma geometria menos regular, com morfologia tipo placas.
- Os eletrodos com 100% RuO<sub>2</sub>, para os dois tipos de solventes utilizados (isopropanol ou HCl (1:1) v/v), apresentaram também características de barro rachado, sendo o tamanho dos blocos diferenciados para cada caso. placas menores para o caso do eletrodo sintetizado a partir de RuCl<sub>3</sub> em isopropanol quando comparado com o eletrodo com solvente inorgânico. Já para os eletrodos de composição nominal Ti/Ru<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> a morfologia é muito semelhante, mas superfície levemente porosa com pequenas partículas e distribuição aparentemente uniforme.

#### 6.2. Caracterização da Superfície *in-situ*

- A partir da análise do perfil voltamétrico, observou-se a alta densidade de carga apresentada pelas misturas condutoras de óxidos nos VC's, bem como a presença de pequenas bandas atribuídas às transições redox em cerca de 600 mV (ERH) (transições Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>4+</sup>), concordante com a literatura (PAINÉ *et al*, 1999; LASSALI *et al*, 1998).
- A varredura do potencial durante vários ciclos não provoca variação significativa no perfil do VC, mostrando que os eletrodos são estáveis e que atinge uma situação de equilíbrio eletroquímico com dois a cinco ciclos do potencial.



- Pode-se observar que o perfil do voltamograma não varia, substancialmente, com a abertura da janela de potencial, ou seja, não há deslocamento significativo das bandas com a abertura da janela anódica, prevalecendo por volta de 600 mV (ERH) as transições  $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^4$ .
- Analisando os valores de  $q_a$  e  $q_c$  verifica-se que a razão  $q_a/q_c$  praticamente não se altera com a composição de  $\text{RuO}_2$ , estando o valor desta razão próximo da unidade. Este resultado indica o caráter reversível das transições redox superficiais.
- Analisando os VC's em conjunto com as  $q_a$  e  $q_c$  pode-se verificar que os eletrodos produzidos por misturas condutores de óxidos apresentam um VC com formato “banana” com grande  $q_a$  e  $q_c$ , característica deste material.
- Por fim, podemos citar de uma maneira geral a grande influência do solvente nos resultados, bem como a utilização do estanho na composição do eletrodo.

### **6.3. Estabilidade, Atividade Eletrocatalítica e Estudos cinéticos**

- Os eletrodos apresentam-se estáveis antes e após o estudo de Tafel, sendo que os eletrodos  $\text{Ti/Ru}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$  apresentam um desvio no 1º ciclo, após o estudo de Tafel, mas com até cinco ciclos de potencial uma nova situação de equilíbrio é alcançada.
- Entre os eletrodos com estanho em sua composição, o eletrodo  $\text{Ti/Ru}_{0,1}\text{Sn}_{0,9}\text{O}_2$  é o que apresenta melhor atividade eletrocatalítica, sendo que os eletrodos de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}\text{O}_2$  e  $\text{Ti/Ru}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{O}_2$  apresentam maior estabilidade.



- No caso dos eletrodos com composição nominal  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$  apresentam maior estabilidade após os estudos de Tafel quando comparados com os eletrodos  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$  e, o eletrodo  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  é o que apresenta melhor atividade eletrocatalítica, em potencial constante e igual a 1524 mV (ERH).
- Comparando-se os eletrodos que apresentam maior corrente com E constante e igual a 1524 mV (ERH),  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  e  $Ti/Ru_{0,1}Sn_{0,9}O_2$  pode-se dizer que o primeiro tem maior atividade eletrocatalítica global, pois tem maior corrente com potencial constante e, tal corrente praticamente não se altera após o estudo de Tafel.
- Os valores da resistência ôhmica encontram-se entre 0,2 e 1,3  $\Omega$ , característicos de misturas condutoras de óxidos.
- Os valores do coeficiente de Tafel obtidos estão relacionados com a composição dos óxidos investigados, apresentando um único coeficiente de Tafel, por volta de  $40mVdec^{-1}$  para o eletrodo de composição nominal  $Ti/Ru_xTi_{1-x}O_2$  sendo a etapa eletroquímica e etapa determinante da velocidade, edv, e quando está próximo de  $30mVdec^{-1}$  referente aos eletrodos de composição nominal  $Ti/Ru_xSn_{1-x}O_2$  é etapa química a etapa determinante da velocidade. Todavia, estas informações são de grande importância para os estudos posteriores destes eletrodos, pois, quando a etapa eletroquímica é a edv, podemos modificar a velocidade da reação, como por exemplo: liberação de  $Cl_2$  e remoção de óleo, aumentando parâmetros eletroquímicos, como o potencial. E se temos a etapa química como edv, temos que modificar a o fluxo concentração e outros parâmetros relacionados a concentração para modificar a velocidade de remoção de óleo.

#### **6.4. Estudo do Tamanho das Bolhas**

- O aumento do potencial não apresentou alterações significativas no tamanho das bolhas, independente do eletrodo utilizado, indicando que o aumento do potencial não provoca mudança na força de adsorção das bolhas.
- Eletrodos revestidos por camadas condutoras de óxidos contendo estanho na mistura binária, com rutênio, produzem bolhas de tamanho menores que os eletrodos contendo titânio na mistura com rutênio, indicando que eletrodos de óxidos contendo titânio apresentam uma maior adsorção das bolhas possibilitando a ocorrência de coalescência e conseqüentemente seu crescimento.
- Os estudos indicam que, para a eletroflotação, eletrodos de misturas condutoras de óxidos contendo estanho são melhores que eletrodos contendo titânio.

## Perspectivas Futuras

Com base no que fora exposto no presente trabalho sugere-se como possíveis estudos futuros os seguintes pontos:

- Aprofundar o estudo sobre mecanismo para descrever a cinética eletródica do sistema  $Ti/Ru_xN_{1-x}O_2$  nesta região de sobrepotencial e, determinar a velocidade e a ordem de reação.
- Estudar o desgaste destes materiais através de teste de vida acelerado, ou seja, o tempo de vida útil dos eletrodos.
- Confeção dos eletrodos em maior escala e sua aplicação.
- Fazer um tratamento estatístico para o estudo do tamanho das bolhas.
- Ampliar a faixa de potencial estudada.
- Otimizar o esquema experimental montado para estudos do tamanho das bolhas.

## Referências Bibliográficas

BURNS S. E., YIACOUMI S., TSOURIS C., “Microbubble generation for environmental and industrial separations”, Separation and Purification Technology, 11, 221 (1997).

CAVALCANTI, R. S., “Estudo fluidodinâmico do desprendimento de  $H_2$  em uma célula eletrolítica, utilizando o aplicativo computacional CFX”. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil (2003).

COMNIMELLIS Ch., VERCESI G. P., “Problems in DSA<sup>®</sup> coating deposition by thermal decomposition”, J. Electrochemical Soc. 21, 136 (1991).

COTTON J. B.; E. C. WILLIAN AND BARBER A. H.; U.K.Pat. 877.901 (1961).

FARIA L. A. DE, J. BOODTS F. C., TRASATTI S., “Electrocatalytic properties of Ru+Ti+Ce mixed oxide electrodes for the  $Cl_2$  evolution reaction”, Electrochimica Acta, 42, 3535 (1997).

FIDELIS, C.H.V., DONATE P. M., ANDRADE, A. R., “Eletroxidação do etanol de Ti/IrO<sub>2</sub>”, Quim. Nova, 24, 43 (2001).

GOMES G. A., “Investigação de misturas ternárias de óxidos condutores usados como material catódico: o sistema Ti/Ir<sub>0,3</sub>Pt<sub>(0,7-x)</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub>”, Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, Ribeirão Preto – SP, Brasil (2001).

HUTCHINGS R., MULLER K., KOTZ R., S. STUCKI, J. Mater. Sci. 19, 3987 (1984).

ITO M., MURAKAMI Y., KAJI H., KIYOCHIKA YAHIKOZAWA, Y TAKASU; “Surface characterization of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> coated titanium electrodes”, J. Electrochemical Soc. 143, 32 (1996).

IWACURA C., K. SAKAMOTO, J. Electrochemical Soc. 132, 2420 (1983).

KHOSLA N. K., VENKATACHALAM S., SOMASUNDARAN, P., "Pulse electrolysis of bubbles for electroflotation", J. Electrochemical Soc. 21, 986 (1991).

KOREN, J. P. E SYVERSERN, U., "State-of-the art electroflocculation", Filtration & separation, 32, 153 (1995).

LASSALI T. A. F., BOODTS J. F. C., CASTRO S. C., "Structural, morphological and surface properties as a function of composition of Ru+Ti+Pt mixed-oxid electrodes", Electrochimica Acta, 43, 2515 (1998).

LASSALI T. A. F., BOODTS J. F. C., TRASATTI S., "Electrocatalytic activity of the ternary oxide  $Ru_{0.3}Pt_xTi_{0.7-x}O_2$  for chlorine evolution", Electrochimica Acta, 39, 1545 (1994).

MURAKAMI Y., ITO M. KAJI H. TAKASU Y., "Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes", Applied Surface Science 121/122 314 (1997).

MURAKAMI Y., MIWA K., UENO M., ITO M., YAHIKOZAWA K. E TAKASU Y., "Morphology of ultrafine  $RuO_2-IrO_2$  binary oxide particles prepared by a sol-gel process", J. Electrochemical Soc. 141, 9 (1994).

NANNI L., POLIZZI S., BENEDETTI A., BATTISTI A., "Morphology, microstructure and electrocatalytic properties of  $RuO_2-SnO_2$  thin films", J. Electrochemical Soc. 146, 220 (1999).

OLIVEIRA S.A. DE, SILVA M. A. S. DA, MACHADO S. A. S., AVACA L. A., P. DE LIMA-NETO, "Influence of the preparation method on the morphological and electrochemical properties of  $Ti/IrO_2$ -coated electrodes", Electrochimica Acta, 45, 4467 (2000).

PANIÉ V.V., DEKANSKI A, MILONJIE S. K, ATANASOSKI R. T., NIKOLIE B. Z;  
"RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behavior in the chlorine evolution reaction", Colloids and surfaces at physicochemical and engineering aspects 157, 269 (1999).

RIBEIRO, J., "Estudo da substituição de TiO<sub>2</sub> por Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em eletrodos binários de óxidos de rutênio: preparação, caracterização eletroquímica e estrutural e morfológica", Tese de Mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP. Ribeirão Preto-SP, Brasil (2002).

STEVENS R. H; S. Pat., 1.077.894 (1913).

ST-PIERRE J., WRAGG A. A., "Behavior of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells- part I experimental", Electrochimical Acta, 38, 1381 (1993).

TRASATTI (Editor), "Electrodes of conductive metallic oxides", Part A e B, Elsevier Amsterdam (1981).

VICENTE F., MORALLON E, QUIJADA C., VAZQUEZ J. L., ALDAZ A.,  
"Characterization and stability of doped SnO<sub>2</sub> anodes", J. Electrochemical Soc. 28, 607 (1998).