

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA A
PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO
DE SOJA**

Autor: Ana Cely Soares Figueiredo Góes

Orientadores: Prof. Dr. Giancarlo Richard Salazar Banda.

Prof^ª. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti.

ARACAJU, SE – BRASIL

MAIO DE 2012

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA A PRODUÇÃO
ELETROQUÍMICA DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA

Ana Cely Soares Figueiredo Góes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Prof. Giancarlo Richard Salazar Banda, Ph.D.

Prof^a. Eliane Bezerra Cavalcanti, Ph.D.

Prof^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, Ph.D.

Prof. Robson Tadeu Soares de Oliveira Júnior, Ph.D.

ARACAJU, SE – BRASIL

MAIO DE 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

G598d GÓES, Ana Cely Soares Figueiredo

Desenvolvimento de Materiais Eletródicos para produção eletroquímica de biodiesel a partir de óleo de soja; / Ana Cely Soares Figueiredo Góes; orientadores: Giancarlo Richard Salazar Banda, Eliane Bezerra Cavalcanti.

100 p.: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). – Universidade Tiradentes, 2012.

1. Biodiesel. 2. Eletroquímica. 3. Fontes renováveis. I. Banda, Giancarlo Richard Salazar (orient.), II. Cavalcanti, Eliane Bezerra (orient.). III: Universidade Tiradentes – UNIT. IV. Título.

CDU: 662.756

*Aos meus pais Almiro (in memória) e
Marly (in memória) por sempre
acreditarem em mim*

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças:

Ao nosso Deus, que me deu forças para atingir mais um objetivo em minha longacaminhada.

Aos meus pais, Almiro e Marly (in memória), pelo constante apoio, amor, incentivo e pela presença indispensável em todos os momentos difíceis ocorridos durante minha vida, pois sem isto não chegaria onde estou.

Aos meus irmãos, Guilherme (in memória), Kátia e Júnior pelo companheirismo, compreensão e carinho durante todos os momentos difíceis.

A minha sogra Edinalva pelas palavras de conforto, pela compreensão e pelo incentivo dado.

As minhas cunhadas Carla Suzana e Débora Carina, pelo amor, pelas palavras de conforto, pela compreensão e pelo incentivo.

Ao meu esposo, Marco Antônio, que presenciou meu cansaço, mau humor, impaciência e, mostrou-se compreensivo e companheiro.

Aos meus filhos, Gabriel e Daniel, que tanto amo, e que me dá forças nos momentos difíceis.

A todos meus amigos e colegas do mestrado, Joseane, Aline, Juciara, Dheiver, Samuel, Larissa, Fábio e Igor pelo companheirismo.

Aos amigos do Laboratório Tarciso, João, Leandro, Ozielma, Izabele, Edla, Gabriel, Lauro Gabriela, Isabelle, Gláucia, Jéssica e Fabiane pessoas estas que me deram uma ajuda imprescindível e por quem tenho um grande carinho.

Ao grande amigo Anderson Alles pelo apoio nos primeiros experimentos e nas cromatografias.

Aos amigos profs. Silvia Egues e Cláudio Dariva, que mesmo distante sempre incentivaram durante os momentos difíceis.

À doutora Ivana e o Prof. Sérgio pelas medidas de AFM.

Aos meus orientadores, Giancarlo Banda e Eliane Cavalcanti, que serviram de alavanca para o meu desenvolvimento profissional. O meu muito obrigado.

A profa. Katlin Ivon, que esteve sempre presente durante todas as etapas desta dissertação e que tenho uma grande admiração, muito obrigado por tudo.

Aos funcionários do ITP e do NUESC.

A CAPES pela bolsa concedida.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS ELETRÓDICOS PARA A PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA

Ana Cely Soares Figueiredo Góes

O esgotamento das reservas de petróleo, assim como o impacto ambiental que o seu processamento provoca, tem induzido a busca por fontes alternativas de energia. Dentre tais fontes, o biodiesel tem recebido bastante destaque no cenário mundial e brasileiro nos últimos anos. Assim, a presente dissertação teve como objetivo mestre o desenvolvimento de materiais eletródicos para produção eletroquímica de biodiesel a partir de óleo de soja e a caracterização dos eletrodos de Pt e RuO₂-IrO₂ preparados utilizando o método dos precursores poliméricos sobre substrato de Ti. Os precursores são baseados na dissolução de ácido hexacloroplatinico, ou de cloretos de rutênio ou irídio, em misturas de ácido cítrico e etileno glicol usando diferentes camadas de recobrimento para Pt e razões molares para RuO₂-IrO₂. A caracterização eletroquímica dos eletrodos preparados foi realizada por voltametria cíclica em solução eletrolítica 0,5 M de H₂SO₄ para a Ti/Pt e 0,1 M NaCl para o Ti/RuO₂-IrO₂ e a caracterização física por análise de difração de raios X (DRX), por microscopia de força atômica (AFM) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Um planejamento fatorial 2² foi usado para determinar a influência das variáveis de preparação sobre as áreas de superfície dos eletrodos de Ti/Pt. Os resultados voltamétricos mostram os perfis eletroquímicos característicos tanto para os eletrodos de Ti/Pt, quanto para os eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂. A caracterização física dos eletrodos, realizada, inicialmente por DRX mostrou que a platina foi depositada na forma metálica, a análise das imagens obtidas por AFM mostrou que os depósitos de ambos os tipos de eletrodos (Ti/Pt e Ti/RuO₂-IrO₂) têm uma elevada rugosidade média quadrática, e por MEV mostrou-se que os filmes de platina apresentam uma morfologia aparentemente compacta, com micro-rachaduras discretas e inúmeros grãos que é uma característica de regiões de maior densidade de metais. A maior

conversão de ésteres foi obtida usando os eletrodos de Ti/Pt preparados pelo método dos precursores poliméricos usando a maior temperatura de calcinação estudada (350°C).

Abstract of Dissertation presented to the Chemical Engineering Processes Post-Graduate Program of the Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

DEVELOPMENT OF ELECTRODIC MATERIALS FOR THE ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF BIODIESEL FROM SOYBEAN OIL

Ana Cely Soares Figueiredo Góes

The depletion of oil reserves, as well as, the environmental impact that leads to its processing has induced the search for alternative energy sources. Among these sources, biodiesel has been quite prominent in both, the worldwide and Brazilian scenario in recent years. Thus, this dissertation aimed the development of electrodic materials for biodiesel production from soybean oil and the characterization of the Pt and RuO₂-IrO₂ electrodes prepared by the polymeric precursor method on Ti substrates. The precursor solutions were prepared by the dissolution of hexachloroplatinic acid or ruthenium or iridium chlorides on mixtures of citric acid and ethylene glycol using different number of coating layers for Pt and different molar ratios for RuO₂-IrO₂. The characterization electrochemical of the prepared electrodes was carried out by cyclic voltammetry in 0.5 M H₂SO₄ solution as electrolyte for Ti/Pt and 0.1 M NaCl solution for Ti/RuO₂-IrO₂ and physical characterization also by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). A 2² factorial design was used to estimate the preparation variables influence on the surface areas of the Ti/Pt electrodes. The voltammetric results show the typical electrochemical profiles for both the Ti/Pt and the Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes. The physical characterization of these electrodes done initially by XRD showed that platinum was deposited in a metallic form, while the AFM images shows that the deposits of both kind of electrodes (Ti/Pt and Ti/RuO₂-IrO₂) have a high mean square roughness and the SEM showed that Pt films exhibit a compact morphology with micro-cracks and numerous discrete grains which are typical of higher density of metal regions. The higher the calcination temperature used in the Ti/Pt electrode preparation (350°C), the higher the conversion percentage in ester.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 20 |
| 2.1 Objetivos Gerais | 20 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 20 |
| 3. ASPECTOS GERAIS | 21 |
| 3.1 Breve Histórico | 21 |
| 3.2 Matéria Prima | 22 |
| 3.3 Processos de Produção do Biodiesel | 26 |
| 3.3.1 Esterificação | 26 |
| 3.3.2 Transesterificação | 27 |
| 3.3.2.1 Catálise Homogênea..... | 28 |
| 3.3.2.2 Catálise Heterogênea..... | 31 |
| 3.4 Eletrólise..... | 33 |
| 3.4.1 Eletrólise de Kolbe ou Eletrocraqueamento..... | 33 |
| 3.4.2 Eletrólise da Água | 36 |
| 3.5 Produção Eletroquímica de Biodiesel | 39 |
| 3.5.1 Síntese de Biodiesel utilizando membrana cerâmica condutora | 39 |
| 3.6 Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE's) | 41 |
| 3.7 Produção de Materiais Eletródicos pelo Método Pechini | 43 |
| 3.8 Fundamentação Teórica das Técnicas Utilizadas..... | 44 |
| 3.8.1 Voltametria Cíclica (VC) | 45 |
| 3.8.2 Difratometria de Raios X (DRX) | 45 |
| 3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 46 |
| 3.8.4 Microscopia de Força Atômica (AFM) | 46 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 48 |
| 4.1 Reagentes e Soluções | 48 |
| 4.2 Pré-tratamento do Substrato Ti | 48 |
| 4.3 Preparação dos Eletrodos de Ti/Pt utilizando o Método Pechini | 49 |
| 4.4 Preparação dos Eletrodos de Ti/RuO ₂ – IrO ₂ utilizando o Método Pechini | 49 |
| 4.5 Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos | 50 |
| 3.5.1 Voltametria Cíclica | 51 |
| 4.6 Caracterização Física dos Eletrodos | 52 |
| 4.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura | 52 |
| 4.6.2 Microscopia de Força Atômica | 53 |
| 4.6.3 Difratometria de Raios X | 53 |
| 4.7 Metodologia do Planejamento Fatorial para definir a maior área da Ti/Pt .. | 54 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 4.8 | Eletrólises | 55 |
| 4.9 | Lavagem dos Reagentes | 56 |
| 4.10 | Preparo de Amostras para Quantificação em Éster | 57 |
| 4.11 | Caracterização Final dos Eletrodos e Cálculos de Eficiência | 58 |
| 5. | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 59 |
| 5.1 | Microscopia de Força Atômica para Substrato de Ti sem recobrimento | 59 |
| 5.2 | Comparação dos Eletrodos Pt e Ti/Pt..... | 60 |
| 5.3 | Voltametrias Cíclicas dos Eletrodos de Ti/Pt..... | 60 |
| 5.4 | Estabilidade Eletroquímica dos Eletrodos deTi/Pt..... | 64 |
| 5.5 | Planejamento Experimental para definir a maior área da Ti/Pt | 68 |
| 5.6 | Caracterização Física dos Eletrodos | 72 |
| 5.6.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura | 72 |
| 5.6.2 | Microscopia de Força Atômica | 74 |
| 5.6.3 | Difratometria de Raios X | 74 |
| 5.7 | Voltametrias Cíclicas dos Eletrodos de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ | 77 |
| 5.8 | Estabilidade Eletroquímica dos Eletrodos de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ | 79 |
| 5.9 | Microscopia de Força Atômica para os Eletrodos de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ | 84 |
| 5.10 | Eletrólise para Produção de Biodiesel..... | 84 |
| 5.11 | Cromatogramas de Biodiesel de soja com vários eletrodos utilizados | 85 |
| 6. | CONCLUSÕES | 89 |
| 7. | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 91 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1.1: Reação de esterificação de ácidos graxos..... | 26 |
| Figura 1.2: Representação da reação de alcoolise de triglicerídeos..... | 27 |
| Figura 1.3: Esquemada reação de transesterificação de triglicerídeos em etapas..... | 28 |
| Figura 1.4: Esquema da eletrólise de Kolbe..... | 34 |
| Figura 1.5: Produtos da reação direta de Kolbe de triacilglicerídeos..... | 35 |
| Figura 1.6: Representação esquemática da eletrólise de Kolbe de uma mistura de acetato e oleato..... | 36 |
| Figura 4.1: Em A: solução azulada ataque químico à quente em solução 20% de ácido clorídrico e em B: solução amarela ataque químico à quente em solução 10% de ácido oxálico..... | 49 |
| Figura 4.2: Esquema de montagem do sistema eletroquímico com seus eletrodos e suas respectivas medidas..... | 51 |
| Figura 4.3: Microscópio Eletrônico de Varredura SSX-55 da Shimadzu do CTgas..... | 53 |
| Figura 4.4: Difrátômetro XRD-6000 da marca Shimadzu do CTgas..... | 54 |
| Figura 4.5: Célula eletroquímica com 2 eletrodos Pt versus Pt usada na síntese de biodiesel..... | 56 |
| Figura 4.6: Tubocontendo as fases separadas durante o processo de lavagem..... | 56 |
| Figura 5.1: Imagens tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica sobre o substrato de Ti. 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (esquerda) e 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (direita)..... | 59 |
| Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos obtidos sobre um eletrodo de placa de Pt policristalina comercial (curva preta) e sobre um eletrodo Ti/Pt preparado pelo método Pechini (curva vermelha) à 300°C, com 4 camadas de recobrimento e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ | 60 |
| Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos realizados em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} entre 0,05 a 1,5 V vs EHMS, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos sobre os eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 250°C e | |

| | |
|--|-----------|
| preparados com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha) e 4 camadas (curva verde)..... | 61 |
| Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos realizados em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ entre 0,05 a 1,5 V vs. EHMS, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos sobre os eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300°C e preparados com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha) e 4 camadas (curva verde)..... | 62 |
| Figura 5.5: Voltamogramas cíclicos realizados em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ entre 0,05 a 1,5 V vs. EHMS, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos sobre os eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 350°C e preparados com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha) e 4 camadas (curva verde)..... | 62 |
| Figura 5.6: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 300°C com 2 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ | 65 |
| Figura 5.7: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 350°C com 3 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ | 66 |
| Figura 5.8: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 250°C com 4 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ | 66 |
| Figura 5.9: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 300°C com 4 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ | 67 |
| Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 350°C com 4 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ | 67 |
| Figura 5.11: Diagrama de Pareto..... | 69 |
| Figura 5.12: Superfície de resposta e curvas de nível para o estudo da corrente de pico variando a temperatura de calcinação e n° de camadas de revestimento..... | 71 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 5.13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura antes da eletrólise (A1 e B1) e após eletrólise (A2 e B2) do eletrodo de Ti/Pt calcinado a 250°C com 4 camadas de recobrimento, com aumento de 200× para A1 e A2 e com aumento de 1000× para B1 e B2..... | 72 |
| Figura 5.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura antes da eletrólise (C1 e D1) e após eletrólise (C2 e D2) do eletrodo de Ti/Pt calcinado a 300°C com 2 camadas de recobrimento, com aumento de 200× para C1 e C2 e com aumento de 1000× para D1 e D2..... | 73 |
| Figura 5.15: Imagens tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica sobre o eletrodo de Ti/Pt calcinado a 350°C com 4 camadas de recobrimento. 10 μm × 10 μm (esquerda) e 50 μm × 50 μm (direita)..... | 71 |
| Figura 5.16: Análise por difração de raios X dos eletrodos de Ti/Pt, preparados pelo método Pechini antes das eletrólises realizadas e após as eletrólises realizadas. O eletrodo com 2 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 300°C e o eletrodo com 4 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 250°C..... | 75 |
| Figura 5.17: Difratogramas de eletrodos de Ti/Pt, preparados pelo método Pechini com 2 camadas de recobrimento e com temperatura de calcinação de 300°C antes das eletrólises realizadas (linha preta) e após as eletrólises realizadas (linha vermelha)..... | 76 |
| Figura 5.18: Difratogramas de eletrodos de Ti/Pt, preparados pelo método Pechini com 4 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 250°C antes das eletrólises realizadas (linha preta) e após as eletrólises realizadas (linha vermelha)..... | 76 |
| Figura 5.19: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ calcinados a 250°C com razões molares de 9:1/3:9 (curva preta), 9:1/3:18 (curva vermelha) e 7:3/3:18 (curva verde)..... | 77 |
| Figura 5.20: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ calcinado a 350°C com razões molares 9:1/3:9 (curva preta) e 9:1/3:18 (curva vermelha)..... | 78 |
| Figura 5.21: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ calcinado a 450°C com razão molar 9:1/3:9 (curva preta) e de 7:3/3:18 (curva vermelha)..... | 79 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 5.22: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 250°C e razão molar de 9:1/3:9 (Ru:Ir/AC:EG). Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha)..... | 80 |
| Figura 5.23: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 250°C e razão molar de 9:1/3:18 (Ru:Ir/AC:EG) .Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha)..... | 81 |
| Figura 5.24: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 350°C e razão molar de 9:1/3:18 (Ru:Ir/AC:EG).Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha)..... | 81 |
| Figura 5.25: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 250°C e razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG).Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha)..... | 82 |
| Figura 5.26: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 450°C e razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG).Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha)..... | 83 |
| Figura 5.27: Imagens tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica sobre o eletrodo de Ti/RuO ₂ -IrO ₂ calcinado a 450°C com razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG). $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (esquerda) e $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (direita)..... | 84 |
| Figura 5.28: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo DDB ₂₀₀₀ e o eletrodo DDB ₄₅₀₀ | 85 |
| Figura 5.29: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo Pt _(350°C,4c) e o eletrodo RuO ₂ -IrO ₂ (450 °C,7:3/3:18)..... | 86 |
| Figura 5.30: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo Pt _(350 °C, 4c) e o eletrodo Pt _(300 °C, 2c) | 86 |
| Figura 5.31: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo Pt _(350 °C, 4c) e o eletrodo Pt _(300 °C, 4c) | 87 |
| Figura 5.32: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo Pt _(350 °C, 4c) e o eletrodo Pt _(350 °C, 4c) | 87 |
| Figura 5.33: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo Pt _(350 °C, 4c) e o eletrodo Pt _(350 °C, 4c) | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| Tabela 1.1: Características de algumas culturas oleaginosas..... | 23 |
| Tabela 4.1: Variáveis e níveis e utilizadas na preparação do planejamento fatorial 2^2 que tem como resposta a intensidade de corrente de pico em mA..... | 54 |
| Tabela 4.2: Experimentos do planejamento fatorial 2^2 com os níveis oriundos das respectivas variáveis em dois níveis distintos relativos ao estudo da intensidade de corrente..... | 55 |
| Tabela 5.1: Resultados do planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito da temperatura e do nº de camadas de recobrimento sobre a corrente de pico de adsorção de hidrogênio obtido das Figuras 5.3 – 5.5..... | 68 |
| Tabela 5.2: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 5.1..... | 69 |
| Tabela 5.3: Análise de variância para o estudo de avaliação da temperatura e nº de camadas para a corrente de pico..... | 70 |
| Tabela 5.4: Resultados das eletrólises entre os vários tipos de eletrodos..... | 85 |

Capítulo 1

1- INTRODUÇÃO

A combustão do óleo diesel leva à emissão de vários compostos, entre eles: CO, CO₂, hidrocarbonetos (em média, mais pesados do que os das emissões à gasolina), óxidos de nitrogênio (NO_x), materiais particulados (MP), aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA) (BRAUN *et al.*, 2003) e óxidos de enxofre, SO₂ e SO₃ que, em presença de umidade, formam o ácido sulfúrico - principal responsável pela formação de “chuvas ácidas”. Além disso, podem levar à formação de H₂S ou outros compostos danosos à saúde e de forte odor. Os impactos ambientais provenientes do uso deste combustível fóssil, por si só, já justificariam a necessidade de sua substituição, mesmo que parcial, por outras fontes energéticas menos poluentes.

A busca por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas. Nesse contexto, uma alternativa que se tem destacado é o uso do biodiesel. O biodiesel é considerado um importante substituto do diesel de petróleo por possuir propriedades físico-químicas semelhantes, tendo como principais vantagens: a diminuição da emissão de poluentes, por ser uma fonte renovável de energia e possibilitar uma redução significativa das importações de diesel em países dependentes desse derivado e que possuam um alto potencial agrícola, como o Brasil (FUKUDA *et al.*, 2001; ALCANTARA *et al.*, 2000).

Como combustível, o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos, alto número de cetano, teor médio de oxigênio, maior ponto de fulgor, menor emissão de partículas, de hidrocarbonetos, de CO e de CO₂, caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (HAAS *et al.*, 2001; PETERSON *et al.*, 2002).

Do ponto de vista prático, e de acordo com a definição adotada por ZAGONEL e RAMOS (2000), trata-se de um “combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil. Quimicamente falando, o biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos e

pode ser produzido através de uma reação de transesterificação de óleos ou gorduras ou pela esterificação de ácidos graxoslivres (SHUCHARDT *et al.*, 1998).

A produção de biodiesel é geralmente realizada por transesterificação (alcoólise) catalítica de óleos vegetais. O metanol (de origemfóssil)é álcool mais usado e catalisadores ácidos e básicos podem ser utilizados,sendo que bases fortes em fase homogênea, como NaOH e KOH, são normalmente adotadas devido ao baixo custo, altos níveis de conversão a biodiesel (~100%) e menores tempos reacionais. O produto dessa reação é um éster, o biodiesel, e seu principal subproduto é a glicerina. Porém, processos catalíticos homogêneos possuem algumas limitações, como a dificuldade de separação do produto final e recuperação do catalisador, as quais exigem um maior número de etapas em relação aos processos heterogêneos, aumentando assim os custos de projeto e produção (BLANDY *et al.*, 1994; MAZZOCCHIA *et al.*, 2004).

O biodiesel pode substituir o diesel de petróleo em motores diesel, desde que sejam feitas algumas modificações. Devido à sua perfeita miscibilidade, o biodiesel pode ser também misturado em baixas concentrações ao diesel mineral em motores do ciclo diesel sem necessidade de adaptações(PIMENTEL *et al.*, 2006). Sua aplicação como um combustível alternativo em países da União Européia vem crescendo a cada ano, sendo utilizado misturado com diesel (BX) ou mesmo na sua forma pura (B100) (PIMENTEL *et al.*, 2006). A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulamentador de derivados de petróleo e combustíveis no Brasil, determinou que no período de 2005 a 2007 o biodiesel fosse utilizado de forma facultativa misturado ao óleo diesel mineral na proporção máxima de 2% de biodiesel para 98% de diesel, formando o chamado combustível B2. Já sua adição ao óleo diesel nesta proporção passou a ser obrigatória desde janeiro de 2008 (PIMENTEL *et al.*, 2006; FOGLIA *et al.*, 2005).

Entretanto, desde 1º de julho de 2009, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil continha 4% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 2/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 18 de maio de 2008, que aumentou de 3% para 4% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel.

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do CNPE, publicada no DOU em 26 de outubro de 2009, que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de

mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (Agência Nacional de Petróleo, 2012).

O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 5,8 bilhões de litros (Agência Nacional de Petróleo, 2012).

Como citado anteriormente, a rota de produção mais utilizada para produção de biodiesel é a transesterificação utilizando catalisadores homogêneos básicos com metanol. Porém, esta rota possui alguns inconvenientes como: é bastante sensível à acidez do óleo vegetal, há necessidade de elevada pureza da matéria prima, dificuldade na separação do catalisador básico do produto após a reação em virtude da possibilidade da saponificação, aumentando o custo de produção (MEHER *et al.*, 2006). Adicionalmente, a concentração de água no óleo é geralmente limitada a 0,1% em peso, devido a que excesso de água na reação promove a formação de sabão (reação de saponificação), resultando numa redução drástica na atividade catalítica (HAAS *et al.*, 2004; GUAN *et al.*, 2009) e levando a dificuldades na separação e purificação dos produtos da reação.

Com a finalidade de superar os problemas tecnológicos citados acima, diversos métodos vêm sendo pesquisados como, por exemplo, o uso de catalisadores sólidos (BRANDÃO *et al.*, 2009; HELWANI *et al.*, 2009), a produção de biodiesel em condições não catalíticas usando elevadas temperaturas e pressões (KISS *et al.*, 2008; BHATIA *et al.*, 2007), fluidos supercríticos (D'IPPOLITO *et al.*, 2007; VARMA e MADRAS, 2007), a utilização de reatores de microondas (MELO Jr. *et al.*, 2010), a utilização de enzimas (JOTHIRAMALINGAM e WANG, 2009), entre outros. Assim, o desenvolvimento de novas metodologias para a produção de biodiesel é um campo em aberto e com boas perspectivas para futuras aplicações práticas.

Neste sentido, o uso da tecnologia eletroquímica na produção de biodiesel pode auxiliar na solução de diversos problemas associados à produção do combustível, dispensando: o uso de catalisadores tanto homogêneos (soluções de bases) quanto heterogêneos (catalisadores sólidos) e o uso de temperaturas elevadas para catalisar a reação, pois, o método eletroquímico é realizado a temperatura ambiente. Este método também

permite que o óleo usado contenha teores mais elevados de água, eliminando etapas de separação, e pode apresentar também elevadas porcentagens de conversão. A produção de biodiesel utilizando métodos eletroquímicos (eletrólise) é um método inédito com somente uma publicação em julho de 2009 (GUOQING e KATSUKI, 2009). Estes autores relataram, pela primeira vez, a produção de biodiesel a partir de óleo de milho usando eletrodos de platina obtendo elevadas conversões. Cabe ressaltar que o material utilizado (Pt) é um metal bastante nobre e estável eletroquimicamente e talvez o eletrodo mais estudado na história da eletroquímica. Os potenciais utilizados naquele trabalho foram na faixa entre 5 e 20 V. Note-se que nestas condições anódicas limitam o uso de alguns materiais amplamente utilizados na indústria como por exemplo o carbono, que seria rapidamente degradado formando CO₂.

Dentre os possíveis materiais de eletrodo que podem ser utilizados, encontra-se o eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) o qual é formado por átomos de carbono com hibridação sp³. Este material possui propriedades significativamente diferentes das formas alotrópicas de carbono comumente utilizadas em eletroquímica, como os eletrodos de grafite pirolítico e de carbono vítreo (carbono com hibridação sp²). Este possui uma grande janela eletroquímica entre as reações de desprendimento de hidrogênio (*rdh*) e oxigênio (*rdo*) em meio aquoso (WU *et al.*, 1998) ou não-aquoso (WU *et al.*, 1998; LI *et al.*, 1997), elevada estabilidade química e mecânica e alta resistência contra a corrosão (PERRET *et al.*, 1997; SWAIN, 1994).

Por outro lado, o Brasil encontra-se numa situação privilegiada, pois possui grande extensão territorial e condições climáticas favoráveis ao cultivo de plantas oleaginosas, tornando-se um dos países com potencial para liderar a produção mundial de biodiesel (CHIANDRA, 2005). Aqui são cultivadas diversas espécies oleaginosas que possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel, tais como a soja, o algodão, a mamona, o girassol e o dendê. Responsável por aproximadamente 90% de todo o óleo vegetal produzido no Brasil, a soja tem ocupado um lugar de destaque entre as demais oleaginosas. A grandeza de seu agronegócio no mercado brasileiro a coloca, de imediato, como a de maior potencial para a produção de biocombustíveis (RAMOS, 2003).

Capítulo 2

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

Dentro do contexto exposto anteriormente, o presente trabalho tem por objetivo mestre o desenvolvimento de materiais eletródicos para a produção de biodiesel a partir de óleo de soja utilizando eletrólise a potencial constante usando vários tipos de eletrodos na produção do combustível.

2.2 – Objetivos Específicos

1 – Preparar e caracterizar eletrodos de Ti/Pt e Ti/RuO₂-IrO₂ de alta área superficial pelo método Pechini;

2 – Estudar a produção de biodiesel usando eletrodos de DDB, Pt comercial, Ti/Pt e Ti/RuO₂-IrO₂ como cátodo e ânodo;

3 – Caracterizar eletroquimicamente os eletrodos (por VC);

4 – Caracterizar fisicamente os eletrodos (por DRX, AFM e MEV);

5 – Realizar eletrólises com os diferentes tipos de eletrodos;

6 – Quantificar a conversão de ésteres.

Capítulo 3

3 – ASPECTOS GERAIS

3.1– Breve Histórico

A utilização de óleos vegetais como combustível está relacionado com a invenção do motor a diesel, pelo engenheiro francês de origem alemã Rudolph Christian Carl Diesel (1858-1913), no final do século XIX. Suas primeiras experiências foram realizadas com óleo de amendoim (cultura difundida nas colônias francesas na África), onde foi apresentado pelo próprio Rudolph Diesel na Exposição Universal de Paris um protótipo de motor por compressão. Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta e tinham como combustível o petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo óleos de peixe (PARENTE *et al.*, 2003). No entanto, o petróleo era encontrado em abundância e por razões técnicas e econômicas os seus derivados foram adotados como os combustíveis preferidos, reservando aos óleos vegetais outros usos. Infelizmente os benefícios ambientais não eram levados em consideração naquela época.

Os óleos vegetais não apresentavam uma boa combustão, atribuído à sua elevada viscosidade, o que impedia uma adequada injeção nos motores e deixava depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores. Devido a todos estes fatores, o motor precisava de uma manutenção intensiva. Segundo PLÁ (2003), estes problemas geraram a necessidade do desenvolvimento de pesquisas para resolvê-los. As investigações científicas conduziram à descoberta da transesterificação, que é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool, conseguindo assim superar as dificuldades com a combustão, principalmente no tocante à redução da viscosidade do combustível.

Segundo BENEDETTI *et al.*, (2005), a primeira experiência comercial realizada com o biodiesel na Europa ocorreu poucos anos antes da Segunda Guerra Mundial, gerando a primeira patente a combustíveis obtidos a partir da transesterificação de óleos vegetais (óleo de palma), pelo cientista belga G. Chavanne em 1937. No ano seguinte, destaca-se o primeiro

registro de uso de combustível de óleo vegetal para fins comerciais (ônibus de passageiros da linha Bruxelas-Lovaina BEL). De 1939 a 1945 foram registrados inúmeros usos comerciais na “frota de guerra” de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais (BENEDETTI *et al.*, 2005).

Na década de 70, em função da crise do petróleo, o mundo buscou basicamente dois tipos de ações: a conservação ou eficiência energética das atuais fontes de energia ou a busca por fontes alternativas de energia. Deste modo, o Brasil intensificou suas pesquisas acerca de combustíveis alternativos, resultando no lançamento do PROÁLCOOL, em 1975. No final desta década, na Universidade Federal do Ceará, surgiu a idéia de utilizar o biodiesel. Somente em 1980 ocorreu o primeiro depósito de patente no Brasil, realizado por Expedito Parente (PARENTE, 1980). É importante ressaltar que para resolver a questão do petróleo, as grandes indústrias de petróleo aumentaram a taxa de extração de petróleo, não se atentando para a possibilidade de futura escassez.

Durante a década de 90, a poluição ambiental atingiu níveis preocupantes, aumentando conseqüentemente as pressões ambientais sobre os processos produtivos, surgindo um novo conceito de desenvolvimento, o de “Desenvolvimento Sustentável”. Neste sentido, o surgimento de problemas tais como o efeito estufa e a chuva ácida, aliados aos elevados níveis de emissões de poluentes e o aumento do preço e da demanda dos derivados do petróleo têm estimulado o desenvolvimento de pesquisas por combustíveis alternativos.

3.2 – Matéria Prima

A matéria prima mais utilizada em todo o mundo para a produção de biodiesel são os óleos vegetais refinados, porém a escolha da matéria-prima pode mudar de acordo com a disponibilidade da região. As razões para isto não estão apenas relacionadas ao desejo de ter uma ampla oferta de combustível, mas também devido à relação inversa que existe entre a oferta e custo. Assim, temos os óleos de colza e girassol na União Européia, o óleo de palma predominante na produção em países tropicais e nos Estados Unidos as gorduras animais e a soja representam as principais matérias primas. Vários fatores, como a disponibilidade, o custo, as propriedades de armazenamento e o desempenho como combustíveis irão determinar qual o potencial de uma determinada matéria prima em particular para ser adotada na produção comercial de biodiesel em uma região (KNOTHE *et al.*, 2006).

Na Tabela 1.1 são apresentadas algumas características de culturas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos.

Tabela 1.1: Características de algumas culturas oleaginosas (adaptado de CHIANDRA, 2005).

| Tipo de óleo | Origem do óleo | Teor de óleo (%) | Meses de colheita/ano | Rendimento (t óleo/há) |
|---------------|----------------|------------------|-----------------------|------------------------|
| Dendê (Palma) | Amêndoa | 22 | 12 | 3-6 |
| Côco | Fruto | 55-60 | 12 | 1,3-1,9 |
| Babaçu | Amêndoa | 66 | 12 | 0,1-0,3 |
| Girassol | Grão | 38-48 | 3 | 0,5-1,9 |
| Colza/Canola | Grão | 40-48 | 3 | 0,5-0,9 |
| Mamona | Grão | 43-45 | 3 | 0,5-0,9 |
| Amendoim | Grão | 40-43 | 3 | 0,6-0,8 |
| Soja | Grão | 17 | 3 | 0,2-0,4 |
| Algodão | Grão | 15 | 3 | 0,1-0,2 |
| Abacate | Fruto | 7-35 | 12 | 1,3-1,5 |

Soja

Essa cultura tem como centro de origem a região leste da China, onde sofreu domesticação por volta do século XI a.c. No Brasil, o primeiro registro da introdução da soja data de 1882, na Bahia, por Gustavo Dutra. Diversos outros registros históricos indicam que a

soja "amarela" foi inicialmente plantada na Estação Agronômica de Campinas, em 1891, para teste como planta forrageira.

A partir da década de 70, a cultura da *soja* evoluiu significativamente nos estados produtores, não só no Sul, mas também nos estados do Centro-Oeste do Brasil.

Com o desenvolvimento de novos cultivos adaptados às diferentes regiões agroclimáticas do País, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de soja.

A soja (*Glycine max*) é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. Ela tem sido cultivada comercialmente e utilizada nas alimentações humana e animal por milênios, sem nenhum registro de danos causados aos consumidores ou ao meio ambiente.

A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. No Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os Estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e de Goiás são os principais produtores de soja do Brasil.

A soja no Brasil é predominantemente utilizada para o processamento do grão em óleo e proteína.

A proteína processada (torta ou farelo) é utilizada como suplemento protéico na ração animal. Esse farelo é torrado/aquecido ao ponto de inativar os fatores antinutricionais naturalmente presentes na soja. (<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/soja.htm>). Arquivo acessado em 05 de novembro 2011.

Características da Planta

O germoplasma de soja possui grande diversidade quanto ao ciclo (número de dias da emergência à maturação), variando de 70 dias para as mais precoces à 200 dias para as mais tardias.

De modo geral, as variedades brasileiras têm ciclo entre 100 e 160 dias e, para determinada região, podem ser classificadas em grupos de maturação precoce, semiprecoce, médio, semitardio e tardio.

O ciclo total da planta pode ser dividido em duas fases: vegetativa e reprodutiva.

A fase vegetativa é o período da emergência da plântula até a abertura das primeiras flores e a fase reprodutiva compreende o período do início da floração até a maturação.

A estatura da planta é altamente dependente das condições ambientais e do genótipo da variedade. No Brasil, variedades comerciais normalmente apresentam altura média de 60 a 120 cm.

O número de flores produzidas é maior do que aquele que a planta pode converter efetivamente em vagens.

O Fenômeno

A revolução sócio-econômica e tecnológica protagonizada pela soja no Brasil, pode ser comparada ao fenômeno ocorrido com a cana de açúcar no Brasil Colônia e do café no Brasil Império. A soja responde por uma receita cambial direta para o Brasil de mais de oito bilhões de dólares anuais e muitas vezes esse valor, se considerados os benefícios que gera ao longo da sua extensa cadeia produtiva.

A soja liderou a implantação de uma nova civilização no Brasil central, levando o progresso e o desenvolvimento para a região despovoada e desvalorizada, fazendo brotar cidades no Cerrado.

O explosivo crescimento da produção de soja no Brasil, de quase 30 vezes no transcorrer de apenas três décadas, determinou uma cadeia de mudanças sem precedentes na história do País.

Também, ela apoiou ou foi a grande responsável pela aceleração da mecanização das lavouras brasileiras; pela modernização do sistema de transportes; pela expansão da fronteira agrícola; pela profissionalização e incremento do comércio internacional; pela modificação e enriquecimento da dieta alimentar dos brasileiros; pela aceleração da urbanização do País; pela interiorização da população brasileira (excessivamente concentrada no sul, sudeste e litoral); pela tecnificação de outras culturas (destacadamente a do milho); assim como, impulsionou e interiorizou a agroindústria nacional (<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/soja.htm>). Arquivo acessado em 26 de abril de 2011.

3.3 – Processos de Produção do Biodiesel

3.3.1 – Esterificação

A Figura 1.1 mostra a reação de esterificação que é a obtenção de um éster proveniente da reação de um ácido orgânico ou inorgânico com um álcool, formado a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR), com a formação de água como produto.

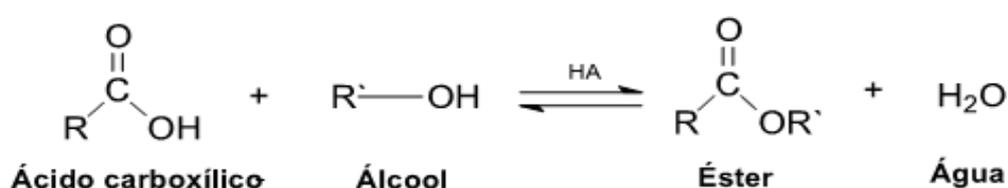


Figura 1.1: Reação de esterificação de ácidos graxos – Adaptado de GONÇALVES *et al.*, (2009).

A esterificação também pode ocorrer depois da hidrólise de uma molécula de triglicerídeo, produzindo uma mistura de ácidos graxos. Na transesterificação são utilizadas 3 moléculas de álcool para cada molécula de triglicerídeo, enquanto que na esterificação a estequiometria é de 1 mol de álcool para cada mol de ácido graxo.

Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial principalmente nas áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias sintéticas, como intermediário químico para indústrias farmacêuticas, de herbicidas e de pesticidas. Outra aplicação que vem ganhando destaque é para produção de biodiesel, sendo a reação principal ou em conjunto com a transesterificação (HOYDONCKX, 2004).

Para produção de biodiesel a esterificação é empregada utilizando o ácido graxo e um álcool como matéria prima. Ela é usualmente empregada como uma etapa de purificação do óleo para redução dos ácidos graxos livres presentes na maioria dos óleos vegetais.

3.3.2 – Transesterificação

O aparecimento da transesterificação é datado de 1846, quando Rochieder descreveu a produção de glicerol pela etanolise de óleo de mamona. A partir desta experiência, o processo de alcoólise tem sido estudado mundialmente (DEMIRBAS, 2003; DEMIRBAS, 2005). A transesterificação ou alcoólise consiste na reação de um triglicerídeo (óleo vegetal ou gordura animal) com um álcool (metanol ou etanol), resultando na produção de 3 moles de ésteres (biodiesel) e 1 mol de glicerol (MA e HANNA, 1999). A representação da reação é apresentada na Figura 1.2.

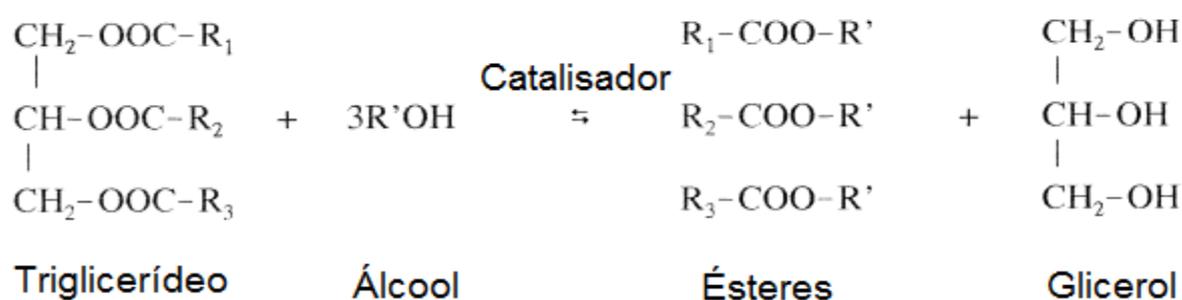


Figura 1.2: Representação da reação de alcoólise de triglicerídeos –Adaptado de MA e HANNA (1999).

A transesterificação é uma reação reversível que ocorre em três etapas reacionais (BUSTO *et al.*, 2006), conforme representado na Figura 1.3, empregando metanol como álcool. Estas etapas consistem na substituição sequencial de ácidos graxos ligados ao glicerol do triglicerídeo com radicais hidróxidos provenientes dos alcoóis. A estes ácidos graxos estão ligados os radicais alquila dos alcoóis, produzindo ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Ao final das três etapas, os produtos são então glicerol e os três ésteres produzidos, um em cada etapa da reação.

Tradicionalmente, a transesterificação é realizada empregando catalisadores homogêneos ácidos (p.e. ácido sulfúrico) ou básicos (p.e. hidróxido de sódio) (FUKUDA *et al.*, 2001; KNOTHE *et al.*, 2002). A catálise básica é bastante sensível à acidez do óleo vegetal e ao conteúdo de água presente (reação de saponificação, resultando na formação de sabões), levando a dificuldades na separação e purificação dos produtos da reação. Apesar da transesterificação empregando catalisadores ácidos minimizar tais inconvenientes, a cinética da reação é mais lenta. Por outro lado, em sistemas com alto teor de acidez livre e/ou elevado

conteúdo de água, a catálise ácida pode ser empregada (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000; MA e HANNA, 1999).

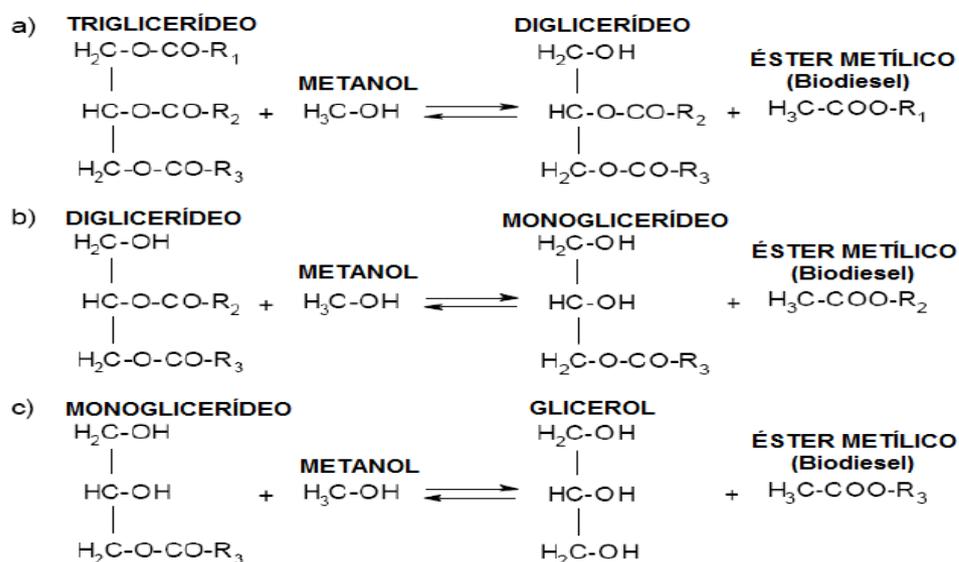


Figura 1.3: Esquemada reação de transesterificação de triglicerídeos em etapas – Adaptado de INNOCENTINI (2009).

Paralelamente, vários trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para catalisar a reação de transesterificação. Dentre os mesmos, podem ser citados diversos tipos de zeólitas, e materiais com características básicas ou ácidas, tais como óxido de magnésio, óxido de nióbio e hidrotalcitas, entre outros (OOI *et al.*, 2004; DOSSIN *et al.*, 2006). Alguns trabalhos na literatura apontam para o emprego de enzimas (lípsases) como catalisador para a reação de transesterificação (ISO *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2005). Apesar de consideráveis progressos terem sido feitos nos últimos anos no desenvolvimento de sistemas enzimáticos de baixo custo, no presente momento, o elevado custo da produção e purificação de enzimas e a cinética relativamente lenta do processo tem se tornado o maior obstáculo para a produção em escala de biodiesel com tais biocatalisadores (MADRAS *et al.*, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

3.3.2.1 – Catálise Homogênea

Os catalisadores usados para a reação de transesterificação de triglicerídeos são classificados como alcalinos, ácidos e enzimas dentre os quais os catalisadores alcalinos como

o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são os mais utilizados mundialmente para produção de biodiesel. Estes catalisadores permitem que as reações ocorram em condições operacionais mais brandas e com taxas cinéticas muito mais rápidas do que na catálise ácida na mesma concentração (MEHER *et al.*, 2006a).

PEÑA *et al.*, (2009) estudaram, na transesterificação de óleo de mamona, os efeitos de catalisadores básicos (CH_3ONa , NaOH e KOH) e do co-solvente (hexano) a 60 °C como temperatura reacional. Os autores observaram que a produção de biodiesel é viável para todos os catalisadores estudados e obtiveram uma conversão acima de 85% depois de 2 horas de reação com razão molar álcool/óleo de 6:1 e 1% em peso de catalisador. No entanto, todos apresentaram dificuldades no que diz respeito à separação e purificação do biodiesel produzido, sendo que essa dificuldade foi diminuída quando utilizado o metilato de sódio como catalisador. Em relação à utilização de hexano como co-solvente, ocorreu um incremento na conversão e na velocidade da reação. Segundo os autores essa melhora é devida a um maior contato entre os reagentes.

MEHER *et al.*, (2006b), estudaram a otimização da metanólise do óleo de *Pongamia pinnata* utilizando como catalisador homogêneo básico o KOH, com uma reação na razão molar de 6:1 e 65°C como temperatura reacional. Foram atingidas conversões de 85% e 98% para 15 e 120 minutos, respectivamente. KARMEE e CHADHA (2005) obtiveram conversões semelhantes sob condições reacionais similares, utilizando o mesmo catalisador e o óleo (*Pongamia pinnata*).

Segundo MA e HANNA (1999) alguns inconvenientes para o uso de catalisadores homogêneos básicos ocorrem devido à presença de água e ácido graxo, que reagindo com o catalisador podem provocar a saponificação e a hidrólise do éster, dificultando o processo de separação. Um dos produtos dessas reações é a água, que sendo formada desloca o equilíbrio da reação para os reagentes e consome o catalisador. Outro estudo observou um decréscimo na conversão nas reações de transesterificação e esterificação de ácidos graxos catalisada por hidróxido de sódio e ácido sulfúrico, respectivamente, na presença de água. (KUSDIANA e SAKA, 2004).

Em relação à catálise homogênea ácida, tem-se o ácido sulfúrico como o principal catalisador desse gênero para a produção de biodiesel. A reação com catalisador ácido é cerca de 4000 vezes mais lenta do que a catálise homogênea básica. No entanto, possui uma vantagem importante: não é afetado pela presença de ácidos graxos presentes no óleo.

Podendo então participar tanto da reação de esterificação quanto da reação de transesterificação, reduzindo o custo na purificação do óleo. Havendo a possibilidade do processo com catálise ácida ser competitiva economicamente com a catálise básica, principalmente quando é utilizada matéria-prima de baixo custo (LOTERO *et al.*, 2005).

MENEGHETTI *et al.*, (2006) investigaram a transesterificação de óleo de mamona utilizando como catalisadores homogêneos ácidos o H_2SO_4 e o HCl. As reações ocorreram com uma razão molar álcool:óleo:cat de 60:10:2, sob refluxo e com agitação constante. Os maiores rendimentos encontrados foram de 80% (etanólise a 80°C) e 90% (metanólise a 60°C). Os autores observaram que para a etanólise a natureza do catalisador é muito importante para o rendimento da reação. Com a utilização do HCl na etanólise o equilíbrio da reação foi alcançado depois de 7 horas, enquanto na metanólise o equilíbrio foi encontrado com menos de 1 hora de reação.

ARANDA *et al.*, (2008) estudaram a utilização de catalisadores homogêneos ácidos para síntese de biodiesel através da esterificação de resíduos provenientes do processamento de óleo de palma, os catalisadores utilizados foram: ácido metanosulfônico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido tri-cloroacético, com uma razão molar álcool:óleo de 3:1 a uma temperatura de 130°C. As conversões mais altas foram obtidas para o ácido sulfúrico e metanosulfônico com conversões mais elevadas do que 90% com 1 h de reação, utilizando como álcoois o metanol e o etanol. De acordo com o estudo, esses rendimentos das reações estão relacionados com as forças ácidas dos catalisadores que são maiores do que os outros catalisadores. A utilização da esterificação conjugada com a transesterificação foi avaliada por WANG *et al.*, (2007), sendo a primeira etapa a esterificação de ácidos graxos livres utilizando como catalisador o sulfato férrico seguida da transesterificação catalisada por KOH. O produto final com 97,02% de biodiesel foi analisado por cromatografia gasosa.

A catálise homogênea básica é a mais utilizada nos processos industriais para produção de biodiesel, porém apresenta vários inconvenientes, como a formação de sabão, devido à presença de ácidos graxos. A catálise homogênea ácida não é afetada pela presença de ácidos graxos podendo ser usada tanto para a esterificação quanto para a transesterificação, porém possui uma cinética muito lenta em relação ao catalisador básico. Outros tipos de catalisadores têm sido estudados como o caso da catálise heterogênea, assunto que será tratado no próximo tópico.

3.3.2.2 - Catálise Heterogênea

A síntese de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos traz uma série de vantagens. Ao contrário da catálise homogênea, o catalisador heterogêneo é mais facilmente separado dos produtos finais da reação, há uma possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, necessária em regimes de produção contínua, e ainda o não favorecimento da saponificação e da corrosão (DI SERIO *et al.*, 2007).

LÓPEZ *et al.*, (2005) estudaram a cinética e a seletividade de diferentes catalisadores sólidos para a transesterificação de triacetina com metanol. A reação ocorreu a uma temperatura de 60°C e os catalisadores estudados foram: amberlyst-15, Nafion NR50, zircônia sulfatada, zeolita H β , MgO e ETS-10 (Na, K), sendo estes dois últimos catalisadores básicos. Em relação aos catalisadores básicos o ETS-10 (Na, K) apresentou resultados muito promissores e alta atividade com uma conversão de 99% depois de 8 horas de reação e o MgO utilizado no estudo não apresentou uma boa atividade com uma conversão de 18% depois de 8 horas de reação. Os catalisadores ácidos apresentaram a seguinte ordem de atividade: amberlyst-15 (79%), zircônia sulfatada (57%), Nafion NR50 (33%), enquanto que a zeolita H β apresentou uma conversão abaixo de 10%, sendo que todas essas conversões foram obtidas depois de 8 horas de reação. Os autores concluíram que alguns catalisadores sólidos possuem potencial para substituir os catalisadores homogêneos, melhorando o desempenho da reação.

No estudo de MACEDO *et al.*, (2006) foram apresentados novos materiais obtidos da co-precipitação de alumina, óxidos de estanho e zinco para serem utilizados na alcoólise de óleos vegetais. A composição dos catalisadores estudados foi Al₂O₃/SnO (80/20), Al₂O₃/ZnO (80/20) e óxido de alumínio. Todos os catalisadores apresentaram atividade com uma conversão em torno de 80% depois de 4 horas à 60°C, menos o óxido de alumínio puro que apresentou uma conversão de 30%. Os autores concluíram que esses óxidos metálicos são ativos para a reação de transesterificação.

MARCINIUK *et al.*, (2007) utilizou o difosfato ácido de lantânio como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleo de soja com o metanol. Foi alcançado 95% de conversão em 120 minutos a uma temperatura de 175°C e razão molar óleo:álcool de 1:12 e 5% (m/m) de catalisador. Os autores mostraram que o catalisador estudado pode ser usado em reações com etanol hidratado sem perder a sua atividade, pois os sólidos perdem a atividade frente a pequenas quantidades de água. No reciclo, após três usos, o catalisador

apresentou perdas em seu rendimento, o que pode comprometer o seu uso num sistema de produção contínua.

Na reação de esterificação foi estudado o uso de catalisadores na síntese de um rejeito da produção de óleo de palma rico em ácido graxo com metanol, utilizando como catalisador duas zeólitas Beta (sílica/alumina) e dois óxidos de nióbio com formatos diferentes (lentilha e pastilha). O catalisador que apresentou maior atividade foi o óxido de nióbio com conversões acima de 70% com uma temperatura de 130°C em 15 minutos de reação (RODRIGUES *et al.*, 2005).

Nos catalisadores ácidos há um conjunto deles que possuem sítios ativos com uma alta força ácida, eles são conhecidos como superácidos, pois possuem uma força ácida maior do que o ácido sulfúrico 100%. Quando é adicionado algum oxianion como o SO_4^{2-} em alguns óxidos como TiO_2 e ZrO_2 pode-se produzir os catalisadores superácidos (MARTINS e SCHMAL, 2006).

ALMEIDA *et al.*, (2008) estudaram a transesterificação da titânia sulfatada com diferentes concentrações de sulfato. O catalisador apresentou atividade na metanólise de óleo de soja e de mamona à 120°C para 60 minutos, com conversões de 40% e 25% respectivamente. Os autores associaram essa atividade à alta área superficial e a um alto percentual do grupo de sulfato.

LÓPEZ *et al.*, (2008) estudaram três tipos de catalisadores heterogêneos modificando a zircônia, os quais foram: zircônia sulfatada, titânia-zircônia e zircônia-tungstênio. Os catalisadores foram avaliados nas reações de transesterificação e esterificação sob as mesmas condições reacionais. A zircônia sulfata apresentou maior atividade em ambas as reações. A titânia zircônia mostrou-se mais ativa na reação de transesterificação do que a zircônia tungstênio, o contrario ocorreu na reação de esterificação. Os autores observaram que a titânia zircônia foi mais ativa na reação de transesterificação devido aos seus sítios básicos, que provavelmente são envenenados na presença de ácidos graxos durante a esterificação. Porém a zircônia-tungstênio encontra-se como o mais adequado destes catalisadores para a realização dessas reações, pois é mais ativa do que a titânia-zircônia na reação de esterificação com uma conversão ~ 100% e pode ser mais facilmente regenerado do que a zircônia sulfatada com uma simples re-calcinação com ar.

O trabalho de DI SERIO *et al.*, (2008) apresenta uma revisão sobre o uso de catalisadores heterogêneo ácidos e básicos para a síntese de biodiesel. Os autores mostraram a importância da estabilidade do catalisador para a aplicação industrial e comentaram ser pouco estudado pela maioria dos trabalhos. O trabalho mostra que algumas características são fundamentais para os catalisadores em desenvolvimento tais como: ter atividade na esterificação e transesterificação, não perder atividade com a presença de água, ser ativo em baixas temperaturas, ser seletivo e não lixiviar nas condições de operação.

3.4 – Eletrólise

A eletrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto através do uso da electricidade. Resumindo, procede-se primeiro à decomposição (ionização ou dissociação) do composto em íons e, posteriormente, com a passagem de uma corrente contínua através destes íons, são obtidos os elementos químicos. Em muitos casos, dependendo da substância a ser eletrolisada e do meio em que ela ocorre, além de formar elementos ocorre também a formação de novos compostos. O processo da eletrólise é uma reação de oxi-redução oposta àquela que ocorre numa célula galvânica, sendo, portanto, um fenômeno físico-químico não espontâneo.

Segundo (BRETT, 1996) a eletrólise é a conversão de energia elétrica em energia química de modo a converter substâncias por oxidação ou por redução, em que os produtos são formados como o elemento ou na forma de um composto apropriado.

3.4.1 - Eletrólise de Kolbe ou Eletrocraqueamento

Outro processo alternativo, passível de ser empregado com o intuito de viabilizar a utilização de óleos e gorduras como insumos combustíveis, baseiam-se em uma reação conhecida como descarboxilação anódica de triacilglicerídeos e derivados ou eletrocraqueamento. Esta reação, muitas vezes chamada apenas eletrólise de Kolbe, é muito estudada e conhecida em eletrossíntese orgânica, porém pouco empregada para fins tecnológicos, em especial na obtenção de substitutos aos hidrocarbonetos fósseis como fontes alternativas de energia. Apesar de Faraday haver realizado a eletrólise de soluções aquosas de acetatos em 1834, foi Kolbe, em 1849, quem reconheceu a reação e a aplicou à síntese de uma

série de hidrocarbonetos (SCHAFER, 1990). Esta reação é um método eficiente na geração de radicais para fins sintéticos e bastante utilizados em síntese orgânica (GOULART e SCHAFER, 1999). A eletrólise de Kolbe é definida como a oxidação eletroquímica de um elétron de íons carboxilatos, que podem ser obtidos a partir de ácidos carboxílicos ou ésteres, com subsequente descarboxilação (KURIHARA *et al.*, 2008), levando a radicais que se dimerizam em produtos de homoacoplamento, de acordo com a Figura 1.4.

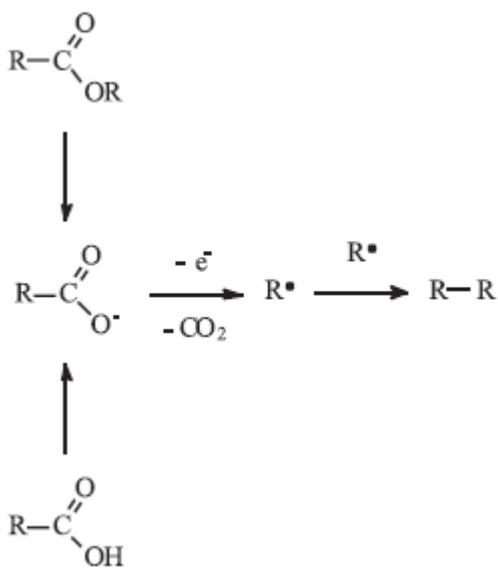


Figura 1.4: Esquema da eletrólise de Kolbe. Note que devido à complexidade das reações foram colocados apenas exemplos ilustrativos, sendo ilustrados os principais produtos obtidos (SUAREZ *et al.*, 2009).

Em relação aos ácidos graxos e seus derivados, sabe-se que é possível descarboxilá-los por meio da oxidação anódica. Para tal, podem ser usados óleos ou gorduras, que devem ser previamente saponificados, ou resíduos (borras) ácidos ou básicos obtidos em processos agroindustriais. Na Figura 1.5 apresenta-se um esquema do eletrocraqueamento de um triacilglicerídeo com ácidos graxos usuais com 18 carbonos em sua cadeia. Nota-se que a oxidação dos íons carboxilato derivados desse triacilglicerídeo irá formar radicais com 17 carbonos, os quais irão se acoplar levando a hidrocarbonetos com 34 carbonos, com ou sem insaturações. Se for considerado que óleos e gorduras naturais são misturas complexas contendo ácidos graxos com cadeias alquílicas na faixa entre 12 a 24 carbonos, conclui-se que os dímeros formados terão entre 22 e 46 átomos de carbono na cadeia. Assim, a reação acaba fornecendo como produtos misturas de hidrocarbonetos sólidas à temperatura ambiente, que não podem ser utilizadas diretamente em motores à combustão, sendo necessários

posteriores processos de craqueamento e destilação para obter um biocombustível líquido que possa substituir o diesel fóssil.

Contudo, para evitar a necessidade de craqueamento dos produtos formados, pode-se efetuar a eletrólise de Kolbe na presença de outras espécies que possam ser oxidadas, como acetatos (Figura 1.6). Assim, serão formados radicais com tamanhos diferentes, levando a uma mistura de produtos com tamanhos de cadeias pequenas, médios e longos. A formação de produtos com cadeias longas pode ser regulada pela presença de um excesso de acetatos no meio reacional, para suprimir a formação de tais espécies químicas. Assim, pode-se obter uma mistura com propriedades físico-químicas muito próximas às do diesel, podendo ser utilizadas diretamente como biocombustível em motores convencionais.

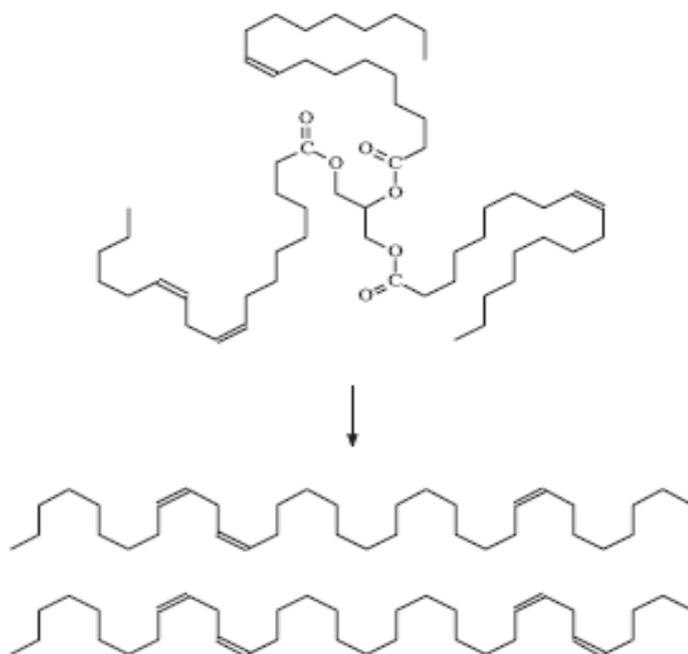


Figura 1.5: Produtos da reação direta de Kolbe de triacilglicerídeos. Note que devido à complexidade das reações foram colocados apenas exemplos ilustrativos, sendo ilustrados os principais produtos obtidos (SUAREZ et al., 2009).

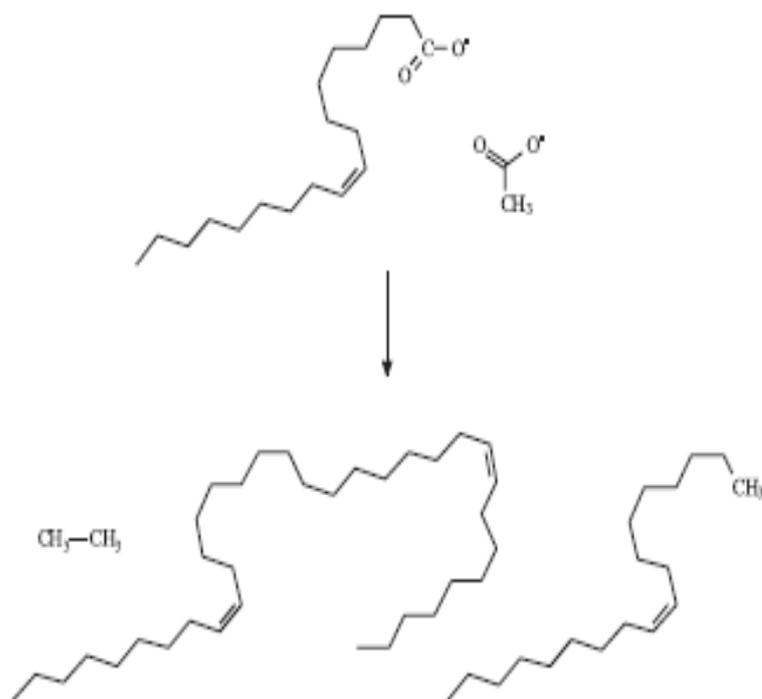


Figura 1.6: Representação esquemática da eletrólise de Kolbe de uma mistura de acetato e oleato. Note que devido à complexidade das reações foram colocados apenas exemplos ilustrativos, sendo ilustrados os principais produtos obtidos (SUAREZ et al., 2009).

Suprir o mercado de combustíveis com matérias-primas de origem biológica é um importante desafio para aumentar a presença de biocombustíveis na matriz energética mundial. No que diz respeito à biocombustíveis produzidos a partir de ácidos graxos e derivados este desafio é ainda maior, tendo em vista a baixa produtividade que as culturas oleaginosas tradicionais possuem. No entanto, diversas alternativas tanto de produção dos óleos e gorduras como de processamento dos mesmos estão sendo hoje estudadas, as quais apontam que provavelmente não haverá uma solução energética única, mas que deverá haver uma diversidade tanto de matérias-primas quanto de processos e de combustíveis (SUAREZ et al., 2009).

3.4.2 - Eletrólise da Água

A eletrólise é uma reação química entre certas substâncias iônicas e a eletricidade fornecida por uma fonte. O sistema de eletrólise é constituído da célula eletrolítica, recipiente onde ocorre a reação de eletrólise; do eletrólito, constituído pela substância iônica que conduz eletricidade; e, dos eletrodos submersos no eletrólito (PILLA, 1980).

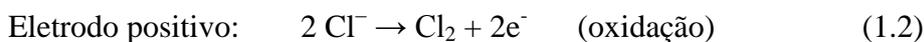
Com a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, os íons positivos migram para o eletrodo negativo (cátodo) e os íons negativos para o eletrodo positivo (ânodo), ocorrendo reações químicas à medida que os íons no líquido entram em contato com os eletrodos. No ânodo (onde há deficiência de elétrons), os íons negativos, forçados a perder elétrons, são oxidados. No cátodo (que tem um excesso de elétrons), os íons positivos retiram elétrons e sofrem redução (BRADY e HUMISTON, 1986).

As reações anódicas podem causar a dissolução ou oxidação do eletrodo, reduzindo a sua eficiência e destruindo sua estrutura rapidamente. O uso de metais resistentes às condições oxidativas, como a platina, evitam o desgaste do eletrodo. Como a platina tem um alto custo, podem ser usados titânio ou tântalo com uma camada de platina sobre a superfície de metal.

Para que ocorra a eletrólise, a substância que conduz os íons (eletrólito) deve ser um composto iônico líquido (fundido), ou então em solução. Assim, a eletrólise do sal no seu estado sólido somente é possível depois de aquecê-lo até a fusão. A decomposição do sal pode ser observada por meio da equação 1.1. As reações químicas de eletrólise, a seguir apresentadas, foram demonstradas por BRADY e HUMISTON (1986).



Os íons Na^+ movem-se para o cátodo e os íons Cl^- movem-se para o ânodo, ocorrendo as seguintes reações:



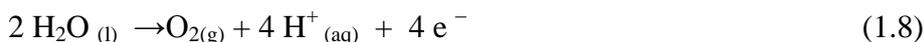
A reação global é:



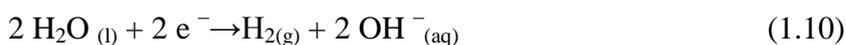
Forma-se, então, na célula eletrolítica, Na^+ no cátodo e cloro gasoso (Cl_2) no ânodo. Os fenômenos de oxidação e redução são sempre simultâneos, constituindo a chamada reação de oxi-redução ou redox.

A eletrólise de soluções aquosas de eletrólitos é mais complexa por causa da possibilidade da água (H_2O) ser oxidada ou reduzida. A oxidação do ânion (Cl^-) ou da H_2O , bem como a redução do cátion (Na^+), ou da água, dependerá da facilidade relativa dessas duas reações competirem. Nesse caso, quando uma substância gerar íons em solução aquosa, os íons que sofrerem eletrólise podem se originar da substância ou da própria auto-ionização da H_2O .

Na eletrólise da solução aquosa de NaCl , podem ocorrer no ânodo (oxidação) as seguintes reações:

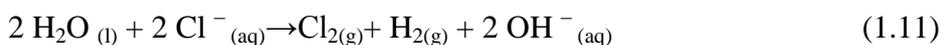
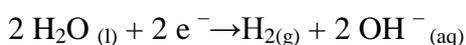
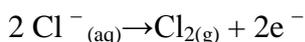


E no cátodo (redução), as reações possíveis são:



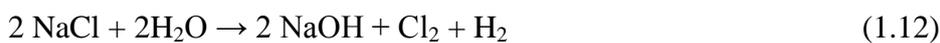
Com soluções concentradas de NaCl , obtêm-se Cl_2 , no ânodo, e hidrogênio gasoso (H_2) no cátodo.

Portanto, durante a eletrólise da solução e a partir das semi-reações (1.7) e (1.10), ocorre a reação global da célula:



A reação indica que o Na^+ é mais difícil de reduzir do que a água e, sob essas condições, o Cl^- é mais facilmente oxidado do que a água, ou seja, a água é reduzida e o Cl^- é oxidado.

Resumidamente, o NaCl com a H_2O formando hidróxido de sódio (NaOH), Cl_2 e H_2 , de acordo com as equações:



Dessa forma, diversos produtos são formados continuamente na eletrólise; no cátodo é liberado o H_2 e os elementos metálicos. No ânodo são formados os halogêneos e o oxigênio (O_2).

3.5 – Produção Eletroquímica de Biodiesel

3.5.1 - Síntese de Biodiesel utilizando membranas cerâmicas condutoras

Métodos e aparelhos para a síntese de biodiesel utilizando alcóxidos alcalinos usando um processo eletroquímico. São também propostos métodos de separação de íons alcalinos a partir de subprodutos da glicerina e do biodiesel. Estes métodos são ativados pelo uso de condutores de íons alcalinos e membranas cerâmicas em células eletrolíticas, conforme citado por BALAGOPAL *et al.*, 2007:

Neste método para a produção de biodiesel, duas células eletrolíticas são utilizadas. A primeira célula eletrolítica inclui primeiramente uma membrana cerâmica condutora configurada para o transporte seletivo de íons alcalinos. A membrana cerâmica separa a primeira célula eletrolítica em um primeiro compartimento ânodico configurado com um ânodo eletroquimicamente ativo em primeiro lugar e um primeiro compartimento catódico configurado com um catodo eletroquimicamente ativo em primeiro lugar. Uma solução de hidróxido alcalino é introduzida no primeiro compartimento (anodico). Álcool e triglicérides são introduzidos no primeiro compartimento catódico. O álcool pode ser de cadeia linear, alquila inferior, C1 a C6, que pode ser substituído e pode conter mais de uma molécula de hidroxila. Exemplos típicos de álcoois que podem ser utilizados incluem: metanol, etanol,

propanol, isopropanol, hexanol, glicol, etileno glicol e propileno. Nesta modalidade os triglicerídeos são obtidos a partir de óleos vegetais ou gorduras animais de várias origens.

Quando uma corrente elétrica é aplicada a primeira célula eletrolítica, ânions hidróxido são oxidados no ânodo, primeiro na forma de gás oxigênio e água. A influência do potencial elétrico faz com que os íons de álcali possam passar através da membrana cerâmica condutora do íon alcalino do primeiro compartimento anólito para o primeiro compartimento catódico. O álcool, na presença de íons alcalinos, é reduzido no primeiro compartimento catódico para formar um alcóxido alcalino e gás hidrogênio. O alcóxido alcalino reage com os triglicerídeos para formar uma mistura de biodiesel e de sais alcalinos de glicerina.

A segunda célula eletrolítica inclui um segundo alcalóide íon membrana cerâmica condutora configurada para o transporte seletivo de íons alcalinos. A membrana cerâmica separa a segunda célula eletrolítica em um compartimento anólito segundo configurado com um ânodo eletroquimicamente ativo e um segundo compartimento catódico configurado com um catodo eletroquimicamente ativo.

A mistura de biodiesel e de sais alcalinos de glicerina podem ser removidos do primeiro compartimento catódico e introduzidos no segundo compartimento anólito. O gás hidrogênio é introduzido no segundo compartimento anólito e a água é introduzida no segundo compartimento catódico.

Quando uma corrente elétrica é aplicada para a segunda célula eletrolítica, o gás hidrogênio é oxidado no ânodo, segundo a forma de íons de hidrogênio. Essa reação pode ser facilitada pela utilização de compostos de catalisador adequado associado com o segundo ânodo. Os íons de hidrogênio podem então reagir com sais alcalinos de glicerina para formar glicerina limpa. A influência do potencial elétrico faz com que os íons de álcali livre possam passar através da membrana condutora de íon alcalino cerâmica do segundo compartimento anólito para o segundo compartimento catódico. A água é decomposta na presença de íons alcalinos no segundo compartimento catódico para formar uma solução de hidróxido alcalino e gás hidrogênio. O biodiesel e a glicerina limpa podem ser removidos do segundo compartimento anólito. Eles podem ser facilmente separados em um tanque de decantação, se desejar.

Para aumentar a eficiência do aparelho e do método, o gás hidrogênio produzido no primeiro compartimento catódico, podem ser introduzidos no segundo compartimento anólito.

Da mesma forma, o gás hidrogênio produzido no compartimento catódico segundo podem ser introduzidos no segundo compartimento anólito.

A solução de hidróxido alcalino produzido no segundo compartimento catódico pode ser removida e introduzida no primeiro compartimento anólito. Água produzida no primeiro compartimento anólito, juntamente com o hidróxido de álcali, é removida e introduzida no segundo compartimento catódico (BALAGOPAL *et al.*, 2007.).

3.6 – Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE's)

A pesquisa sobre novos materiais eletroquímicos tem sido dirigida à procura de revestimentos relativamente finos e que apresentem: um alto poder catalítico, seletividade e tenha alta resistência mecânica.

Entre os vários tipos de eletrodos, os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE, patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de *Dimensionally Stable Anodes*, DSA[®]), têm apresentado resultados promissores, pois são constituídos de um suporte metálico barato, frequentemente titânio, sobre o qual é depositado, por decomposição térmica, misturas de óxidos (TRASATTI, 2000). A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é a calcinação da mistura precursora (BEER, 1972). Os óxidos industriais mais comuns são formados por RuO₂ e TiO₂ (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica.

Os ânodos dimensionalmente estáveis foram desenvolvidos por Beer (HENRI, 1966) em meados da década de 60. Estes ânodos consistem de uma mistura de óxidos (como, por exemplo: RuO₂; SnO₂; TiO₂; Co₃O₄; IrO₂; Ta₂O₅) preparados usualmente por decomposição térmica dos respectivos precursores, depositados sobre um suporte de metal (titânio, tântalo, nióbio).

Uma característica favorável apresentada pelos ADEs é sua extensa área superficial decorrente de sua preparação pela técnica de decomposição térmica, numa faixa de temperatura entre 350°C a 500°C, o que ocasiona na camada de óxido inúmeras fendas, fissuras e micro-rachaduras. Este fato acontece principalmente por conta das diferenças no coeficiente térmico dos óxidos constituintes e da propriedade de segregação apresentada por alguns óxidos. A seguir algumas vantagens apresentadas pelo ADE (ZANTA, 2000):

- sobrepotencial anódico reduzido;
- estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável de célula industrial;

- maior durabilidade;
- facilidade de utilização como tela expandida, resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido;
- mais leve e maior versatilidade de fabricação conforme exigência do desenho da célula;
- maior área eletroquímica ativa;
- menor custo de operação;
- menor consumo de energia.

Os principais sistemas empregados como eletrodos óxidos dividem-se, quanto à estrutura cristalográfica, na seguinte forma (TRASATTI, 1984):

- óxidos tipo rutilo: sistema tetragonal; ex.: RuO_2 ; TiO_2 ; IrO_2 ;
- óxidos tipo espinélio: estrutura cúbica de face centrada (cfc), com interstícios tetraédricos e octaédricos; ex.: Co_3O_4 ; Fe_3O_4 ; MCo_2O_4 , onde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cr}$;
- óxidos tipo perovskitas: predominantemente cúbico de corpo centrado (ccc); ex.: NiMO_3 , onde $\text{M} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$; outros: NiO_x ; PdO ; Rh_xWO_3 ; $\text{Li}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_4$; SrPd_3O_4 .

Óxidos de metais nobres são geralmente ativos como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (TRASATTI, 1990). Em particular, o RuO_2 é o óxido que mais tem sido empregado como eletrocatalisador devido às excelentes propriedades eletrocatalíticas apresentadas por este material. No entanto, tanto o RuO_2 como o H_2RuO_5 são solúveis em solução ácida (IWAKURA *et al.*, 1977; KOTZ *et al.*, 1984). Apesar desta desvantagem, sua atividade e estabilidade podem ser otimizadas através de sua combinação com outros óxidos, visando à obtenção de filmes com características específicas para a reação de interesse (TRASATTI, 1991). Raramente óxidos puros apresentam aplicações práticas em processos eletroquímicos. Por isso, normalmente é adicionado um segundo ou terceiro componente óxido com o intuito de modular as propriedades do filme.

Estabilidade anódica dos ânodos dimensionalmente estáveis:

Atualmente, há uma crescente utilização dos ADE no campo da RDO, a qual representa a reação anódica de muitos processos. A vida útil desses ânodos durante o processo de eletrólise é uma das mais importantes propriedades no tocante a qualquer aplicação industrial e depende principalmente das condições de operação.

Poucos materiais eletródicos podem suportar uma combinação de condições fortemente oxidantes e ambientes ácidos. Essencialmente, os mesmos restringem-se a filmes de óxidos

preparados tecnicamente. Uma melhoria da estabilidade desses materiais podem ser obtidas à custa da sua atividade eletrolítica.

Óxidos metálicos constituídos de rutênio e titânio termicamente preparados sobresubstrato de titânio têm recebido muita atenção como catalisadores para a oxidação orgânica (ZANTA, 2000). Estudos anteriores mostram que a oxidação de materiais orgânicos ocorre simultaneamente com a RDO (COMNINELLIS, 1994). Nestas condições o tempo de vida dos recobrimentos é relativamente baixo, principalmente devido à passivação anódica da base de titânio (TRASATTI, 1980). A polarização anódica da base metálica de titânio origina um filme de isolante de TiO_2 entre o substrato e a camada ativa. A passivação pode ser induzida pela penetração da solução ácida através dos poros e fendas na estrutura do recobrimento de óxidos (TRASATTI, 1980).

O comportamento de desativação é função das propriedades corrosivas do titânio em solução ácida. Conseqüentemente, a passivação pelo filme de dióxido de titânio, o qual cresce muito rapidamente, conduz a uma diminuição das propriedades eletrocatalíticas em um aumento na sobrevoltagem do eletrodo durante a eletrólise.

3.7 – Produção de Materiais Eletródicos pelo método Pechini

A platina é um material muito caro, portanto o uso de um substrato barato é interessante para a fabricação de eletrodos de Pt, desde que, estes tenham as mesmas propriedades eletroquímicas e químicas observadas no volume do material. Desta forma, um filme de platina depositado sobre substrato de titânio pode ser uma boa alternativa para substituir eletrodos de platina metálica, pois serão mais baratos, quando comparados com os eletrodos de platina lisa.

O método utilizado para a fabricação dos eletrodos nesta dissertação foi o método dos precursores poliméricos - MPP, (PECHINI, 1967) também chamado Método Pechini. Dentre os métodos de sol-gel, o método dos precursores poliméricos possuem algumas vantagens, como por exemplo, a facilidade de manipulação e o fato de que não é sensível à presença de água, o que torna mais simples do que o método sol-gel com base em alcóxidos metálicos. Além disso, existem algumas variáveis de preparação como temperatura de calcinação e camadas de recobrimento que podem ser controladas. No método dos precursores poliméricos, os sais metálicos são dissolvidos em uma mistura de etileno glicol (EG) e ácido cítrico (AC), dando origem a uma rede de poliéster contendo os íons metálicos homogeneamente distribuídos. A solução polimérica é aplicada sobre o suporte e, em geral, a

fina película de filme metálico é obtida pela calcinação em temperaturas adequadas. Outra vantagem do método dos precursores poliméricos, que aparece na decomposição direta de $\text{H}_2\text{PtCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é a facilidade de síntese, a solubilidade do sal em temperatura ambiente e baixa decomposição da temperatura. Não é necessária a utilização de um agente redutor, como 10% de H_2 em cada N_2 , ar ou borohidreto de sódio para obter o filme metálico (FREITAS *et al.*, 2006).

Por outro lado, eletrodos de metais nobres têm grande aplicabilidade em eletroquímica, uma vez que elas são ferramentas valiosas em química eletroanalítica, eletrocatalise, células a combustível, eletropolimerização, e estudos fundamentais sobre superfícies metálicas. As propriedades importantes dos eletrodos de metais nobres são: a sua inércia em potenciais extremamente positivos e a sua capacidade química de adsorver espécies intermediárias e, assim, catalisar o processo do eletrodo.

O método Pechini inicialmente foi desenvolvido para obtenção de pós-cerâmicos e filmes finos. Este método é baseado na habilidade dos ácidos orgânicos hidroxicarboxílicos em formar quelatos com diversos cátions metálicos. Inicialmente, o cátion do metal de interesse é complexado pelo ácido hidrocarboxílico. Posteriormente adiciona-se, sobaquecimento, o quelato do metal de interesse a um álcool polihidroxilado; nestas condições ocorre uma reação de poliesterificação. Após esta reação, forma-se uma rede polimérica na qual os cátions metálicos ficam homogeneamente distribuídos e fortemente incorporados, o que dificulta a sua evaporação e conseqüente perda. Desta forma, o método Pechini permite a obtenção de filmes uniformes, com superfícies homogêneas, além de permitir o controle da estequiometria do filme de óxido. No método Pechini, geralmente a matriz polimérica é obtida através da poliesterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol (OLIVI *et al.*, 1993). A formação do quelato entre o ácido cítrico e o metal ocorre através da dissolução do sal do metal de interesse em uma mistura de ácido cítrico e etileno glicol a aproximadamente 90°C. A etapa seguinte consiste na reação de poliesterificação entre os grupos hidroxil do etilenoglicol e os grupos carboxílicos do ácido, esta etapa ocorre em temperaturas superiores a 130°C e dá origem a rede polimérica.

3.8 - Fundamentação Teórica das Técnicas Utilizadas

3.8.1 - Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica faz parte de um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre a concentração do analito são derivadas a partir das medidas de corrente em função do potencial aplicado sob condições de completa polarização do eletrodo de trabalho.

A voltametria cíclica constitui uma técnica eficaz e versátil no estudo de mecanismos de sistemas mediadores, permitindo a sua caracterização a partir dos potenciais dos picos de corrente registrados e das modificações provocadas por alteração da velocidade de varredura (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

A instrumentação necessária é um potenciostato com gerador de programa de potencial, computador para registrar os gráficos de corrente em função do potencial, célula convencional de três eletrodos e uma solução contendo o analito e eletrólito suporte.

A voltametria cíclica é uma modificação da técnica de varredura rápida em que se inverte a direção de varredura, segundo a redução de interesse. Para conseguir isso se aplica uma voltagem chamada onda triangular a célula eletrolítica.

3.8.2 - Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente, seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de angstrom. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento da radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, proveniente de vários átomos, caracteriza a difração. No caso de um cristal, a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados por meio dos índices de Miller (hkl). O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg. A condição é estabelecida pela Lei de Bragg (Eq. 1) (KLUG e ALEXANDER, 1974).

$$N\lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta_{hkl} \quad \text{Eq. 1}$$

onde n é a ordem de difração (normalmente considera-se $n=1$); λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d_{hkl} é a distância interplanar e Θ_{hkl} é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios incidentes. Os valores de d_{hkl} para compostos padrões estão tabelados, disponíveis em micro-fichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da *International Union of Crystallography*.

3.8.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada em várias áreas do conhecimento da eletroquímica. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações de detalhe, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no mineral, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no mineral promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, *auger* e absorvidos, assim como de raios X característicos e de catodoluminescência (REED, 1996). A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários (SE - *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE - *backscattering electrons*) emitidos pelo material analisado.

3.8.4 - Microscopia de Força Atômica (MFA)

A microscopia de força atômica (MFA) é uma técnica desenvolvida por Binning, Quate e Gerber em 1986, como resultado de uma colaboração entre a IBM e a Universidade de Stanford, e que permite obter imagens reais, em três dimensões, da topografia das superfícies, com uma resolução espacial que se aproxima das dimensões atômicas (MILES, 1997 e WIESENDANGER, 1994). O microscópio de força atômica permite a caracterização das propriedades interfaciais dos eletrodos, possibilitando a observação direta da arquitetura da superfície. Conseqüentemente, a técnica de MFA pode trazer informações importantes sobre a morfologia da superfície dos eletrodos modificados com moléculas biológicas.

Em MFA é efetuado o varrimento da superfície da amostra utilizando uma sonda sensível à força (sensor de força), que consiste numa ponta de dimensões atômicas integrada num braço em movimento. À medida que a ponta se aproxima da superfície, os átomos

da ponta interagem com os átomos e as moléculas da superfície do material, causando a deflexão do braço de MFA. Esta deflexão do braço de MFA é medida através da mudança de direção (angular) de um feixe laser emitido por um díodo de estado sólido e refletido pelo braço de MFA, sendo o feixe laser refletido captado por um fotodetector de fendas. A sonda de MFA segue os contornos da superfície. Durante a deslocação da ponta pela superfície o computador analisa, em cada posição na superfície, a força de interação entre a ponta de MFA e a amostra e traça o diagrama das alturas, construindo a topografia da amostra.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foi utilizado o método dos precursores poliméricos, também conhecido como método de Pechini para obtenção de filmes de platina e filme de óxidos sobre substrato de titânio. Neste capítulo, foram descritos os procedimentos adotados na preparação das soluções precursoras bem como as técnicas empregadas na caracterização destes materiais.

4.1 – Reagentes e Soluções

As soluções precursoras foram preparadas utilizando (AC) - Ácido cítrico (Synth), (EG) - Etileno glicol (VETEC), $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Ácido hexacloroplatínico hexa hidratado (Aldrich) e RuCl_3 - Cloreto de Rutênio e IrO_3 - Cloreto de Irídio (Aldrich).

As soluções foram preparadas com água obtida do sistema Milli-Q e reagentes de grau analítico: CH_3OH - Metanol (absoluto, Merck), H_2SO_4 - Ácido Sulfúrico (Synth), NaCl - Cloreto de Sódio (Synth) e THF - tetra-hidrofurano (VETEC).

4.2-Pré-Tratamento do Substrato Ti

Inicialmente os suportes de titânio de dimensões $10 \times 10 \times 0,5$ mm (TiBrasil) foram lixados, lavados em abundância com água milli-Q, posteriormente lavados com álcool isopropílico para a eliminação de gordura e impurezas orgânicas, lavados em seguida novamente com água milli-Q. Depois de secos foram fervidos em solução de ácido clorídrico 20% por 5 min. Este ataque teve a finalidade de remover ferro e outros metais, conforme Figura 4.1 em A, seguidos de lavagem com água milli-Q, logo após, submeteram-se os suportes a um ataque químico com ácido oxálico 10% em ebulição durante 10 min, conforme Figura 4.1 em B. Este ataque teve a finalidade de remover traços de óxidos/hidróxidos de Ti isolantes que cobrem naturalmente a superfície do eletrodo de Ti, conforme citado por GARAVAGLIA *et al.*, 1984.

No final do tratamento químico os suportes foram lavados novamente com água milli-Q e secos na estufa a 130°C por 10 min.

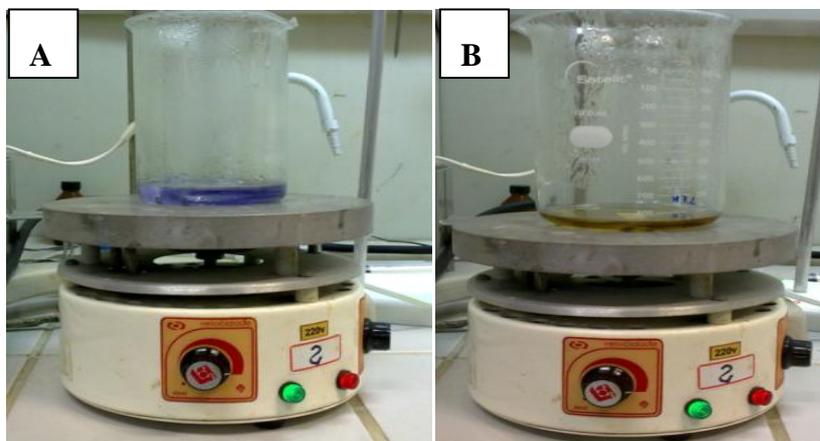


Figura 4.1: Em A: solução azulada ataque químico à quente em solução 20% de ácido clorídrico e em B: solução amarela ataque químico à quente em solução 10% de ácido oxálico.

4.3- Preparação dos eletrodos de Ti/Pt utilizando o Método Pechini

A solução precursora foi preparada dissolvendo ácido cítrico em etileno glicol a 60°C. Em seguida, H_2PtCl_6 – ácido hexacloroplatínico (IV) foi adicionado a esta solução.

A solução precursora foi transferida por pincelamento sobre o suporte (Ti) e o material foi tratado termicamente a 130°C por 30 min para eliminar a água e depois a 250, 300 e 350°C por 10 min para eliminar a parte orgânica, levando à formação do filme metálico. Este procedimento foi repetido de duas a quatro vezes dependendo do planejamento experimental utilizado (FREITAS *et al.*, 2005).

4.4 - Preparação dos eletrodos de Ti/RuO₂–IrO₂ utilizando o Método Pechini

A solução precursora foi preparada dissolvendo ácido cítrico em etileno glicol aquecido à 60°C por 5 min. Aqueceu a mistura até 90°C (numa chapa) e adicionou o $RuCl_3$ e IrO_3 em diferentes razões molares (9:1/3:9, 9:1/3:18 e 7:3/3:18) de Ru:Ir:AC:EG até total dissolução (aproximadamente 30 min).

Pesou-se a placa de titânio e aplicou-se, por pincelamento, uma camada da mistura da solução precursora. Levou os eletrodos a mufla a 130 °C por 30 min e em seguida nas temperaturas de 250, 350 ou 450 °C por 10 min, numa velocidade de subida da rampa de 5° min⁻¹. Repetiu-se a operação de pincelamento e calcinação por 10 vezes. Só então, procedeu-se à calcinação final do eletrodo durante 1 h (TEREZO e PEREIRA, 2001). Durante esta etapa todo material orgânico foi eliminado na forma de CO₂ e água. Como resultado desta calcinação obteve-se um filme de óxido (OLIVI *et al.*, 1993). Este método de preparação permitirá a obtenção de filmes uniformes com superfícies homogêneas e alta área superficial que serão utilizados na geração de biodiesel.

4.5 - Caracterização Eletroquímica dos Eletrodos

Os eletrodos de Ti/Pt foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) e os eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ também foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica (NaCl 0,1mol L⁻¹) para determinação da área eletroativa exposta dos mesmos antes e após as eletrólises para, desta forma, estabelecer a estabilidade dos materiais nestas condições eletroquímicas.

Para os estudos eletroquímicos utilizou-se uma célula eletroquímica de um compartimento, confeccionada em vidro Pirex[®], com tampa de Teflon, a qual possui orifícios para os eletrodos de trabalho, referência e contra eletrodo, assim como, para a entrada e saída de gases.

Os eletrodos de trabalho foram preparados pelo método Pechini; o contra eletrodo foi uma placa de platinado 10 x 10 mm o eletrodo de referência foi o eletrodo de hidrogênio na mesma solução (EHMS). A Figura 4.2 apresenta um esquema de montagem do sistema eletroquímico para realizar as medidas eletroquímicas para a caracterização dos eletrodos de Ti/Pte Ti/RuO₂-IrO₂.

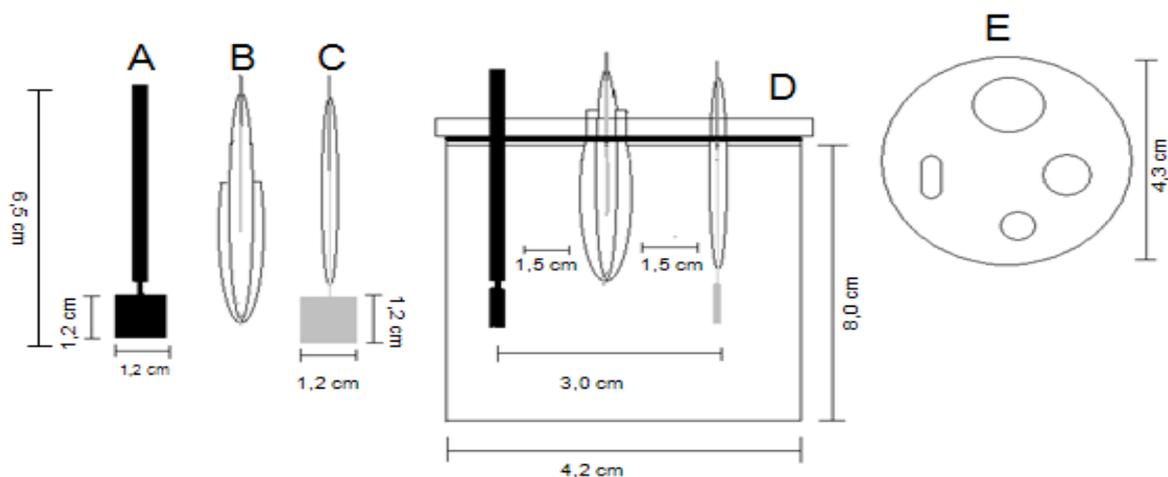


Figura 4.2: Esquema de montagem do sistema eletroquímico com seus eletrodos e suas respectivas medidas.

O esquema da montagem do sistema eletroquímico da Figura 4.2 tem em A o eletrodo de trabalho, em B o eletrodo de referência, em C o contra eletrodo, em D a cela eletroquímica e em E uma tampa de teflon com quatro orifícios para a entrada dos eletrodos e entrada e saída de gases com suas respectivas dimensões. Todo o sistema eletroquímico estava acoplado a um potenciostato/galvanostato 302N da marca Autolab serial AVT84385, com booster acoplado para corrente de até 10 A, serial do booster BST7394, acoplado a um microcomputador para obter os dados para as análises das medidas eletroquímicas.

4.5.1 - Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi utilizada para determinar o comportamento eletroquímico dos eletrodos e determinar os potenciais de oxidação desta espécie.

A primeira etapa do estudo experimental consistiu em registrar os voltamogramas cíclicos no intervalo de potencial 0,05 a 1,5 V (vs. EHMS – eletrodo de hidrogênio na mesma solução), utilizando como eletrólito suporte H_2SO_4 0,5 M a 50 mV s^{-1} com o intuito de caracterizar o comportamento do eletrodo de Ti/Pt e determinar suas respectivas áreas eletroativas. No caso dos eletrodos de $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ foram registrados os voltamogramas cíclicos no intervalo de 0,4 a 1,4 (vs. EHMS – eletrodo de hidrogênio na mesma solução). Antes dos experimentos, as soluções foram desaeradas com N_2 por 10 min. O ciclo levado em consideração para análise da medida eletroquímica foi o ciclo de número 2.

4.6 – Caracterização Física dos Eletrodos

A estrutura e a composição dos eletrodos de Ti/Pt obtidos foram analisadas utilizando MEV, com o objetivo de conhecer a morfologia do depósito e realizar as análises semi-quantitativa dos metais depositados. A difratometria de raios X (DRX) foi usada para determinar a composição cristalográfica dos eletrodos e identificação de compostos químicos cristalinos presentes nos recobrimentos e a microscopia de força atômica (MFA) foi utilizada no intuito de definir a rugosidade superficial e a topografia dos eletrodos preparados.

4.6.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura

A MEV consiste em um feixe de elétrons emitidos por um filamento, é acelerado por uma voltagem, comumente na faixa de 1-30kV, e direcionado a uma coluna óptica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas produzindo um feixe fino de elétrons e o dirigindo sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado rastreie toda a superfície da amostra. Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado. O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área formadora da imagem na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronização com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície.

As análises de MEV foram realizadas no Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGAS) em Natal/RN num equipamento SSX – 55, da marca Shimadzu.

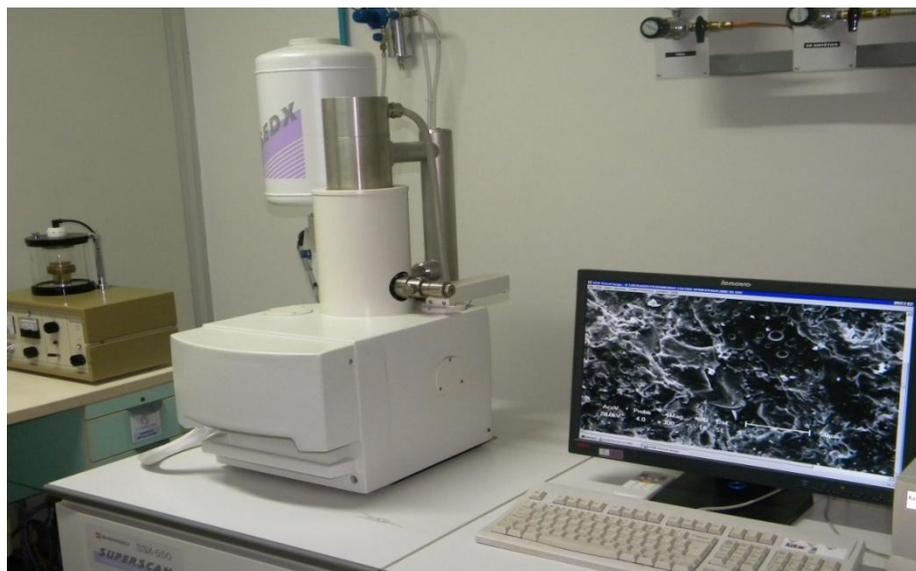


Figura 4.3: Microscópio eletrônico de varredura SSX – 55da marca Shimadzu do CTGAS em Natal/RN.

4.6.2 – Microscopia de Força Atômica

As análises de MFA foram realizadas no Instituto de química de São Carlos da Universidade de São Paulo – SP. O microscópio de força atômica opera medindo as forças entre a ponteira e a amostra que dependem de diversos fatores como, por exemplo, dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra.

4.6.3 - Difractometria de Raios X

As análises de DRX foram realizadas no Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGAS) Natal/RN o equipamento utilizado foi o XRD-6000 da marca Shimadzu. Com intervalo de varredura de 2θ entre 20° e 100° . A análise teve como objetivo a identificação dos tipos de filmes de platina formados na superfície dos eletrodos preparados pelo método Pechini.

O aparelho de difração de raios X consiste em uma fonte de raios X, que emite a radiação sobre a amostra. A difração ocorre quando um feixe de raios X interage com os elétrons de átomos ou íons de uma estrutura cristalina, com distâncias interatômicas da ordem do comprimento de onda dos raios X incidentes.



Figura 4.4: Difratorômetro XRD-6000 da marca Shimadzu em Natal/RN.

4.7 – Metodologia do planejamento fatorial para definir a maior área da Ti/Pt

Utilizando o planejamento fatorial foi possível diminuir o número de experimentos (BOX *et al.*, 1978 e NETO *et al.*, 2001) em relação à metodologia tradicional. O cálculo dos experimentos, que devem ser realizados em um esquema fatorial, é a combinação de todas as variáveis em seus diferentes valores (BOX *et al.*, 2001). Em um planejamento fatorial completo, n^k experimentos devem ser realizados, onde n é o número de níveis e k é o número das variáveis investigadas.

Neste trabalho foi proposto estudar o efeito da temperatura de calcinação e do número de camadas de recobrimento na área superficial da platina depositada. O planejamento fatorial 2^2 (feitos em duplicata) foi realizado através da permutação das variáveis e seus níveis, a Tabela 4.1 mostra os respectivos níveis de cada variável estudada.

Tabela 4.1: Variáveis e níveis utilizadas na preparação do planejamento fatorial 2^2 que tem como resposta a intensidade de corrente de pico em mA.

| Variáveis | Níveis | |
|-----------------------------------|--------|-----|
| | (-) | (+) |
| Temperatura de calcinação (°C) | 250 | 350 |
| Número de camadas de recobrimento | 2 | 4 |

Em um planejamento fatorial 2^2 um total de 4 experimentos foram realizados através da permutação das variáveis e seus níveis foram realizados em duplicata. A tabela 4.1 mostra os experimentos e seus respectivos níveis frente a cada variável.

Tabela 4.2: Experimentos do planejamento fatorial 2^2 com os níveis oriundos das respectivas variáveis em dois níveis distintos relativos ao estudo da intensidade de corrente.

| Eletrodos | Temperatura de Calcinação (°C) | Nº de Camadas de Recobrimento |
|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Pt₂₅₀ °C, 2 c | – | – |
| Pt₃₅₀ °C, 2 c | + | – |
| Pt₂₅₀ °C, 4 c | – | + |
| Pt₃₅₀ °C, 4 c | + | + |

4.8 – Eletrólises

Esta etapa consistiu do preparo da mistura reacional através da pesagem de 0,08 g de NaCl em uma balança com precisão de 0,0001g da marca Sartorius e modelo TE214s, sal que foi dissolvido em 0,75 ml de H₂O deionizada. Seguidamente adicionou-se 16 ml de metanol (Aldrich), 16 ml de óleo de soja e 8 ml de tetra-hidrofurano.

A mistura reacional foi transferida para uma célula eletroquímica mantida sob agitação, através de um agitador magnético (o objetivo era promover o máximo possível de homogeneidade na mistura, uma vez que a mistura metanol e óleo são praticamente imiscíveis à temperatura ambiente). Posteriormente foram mergulhados os eletrodos de Ti/Pt como ânodo e cátodo e aplicada uma voltagem de 20 V, para isto foi utilizada uma fonte de marca Minipa Modelo DC POWER SUPPLY MPL - 1303. Foi usado também um termômetro para acompanhar a temperatura durante as 2 horas da eletrólise. Após eletrólise a solução foi transferida para um frasco âmbar. A Figura 4.5 mostra a célula eletroquímica utilizada nas eletrólises.

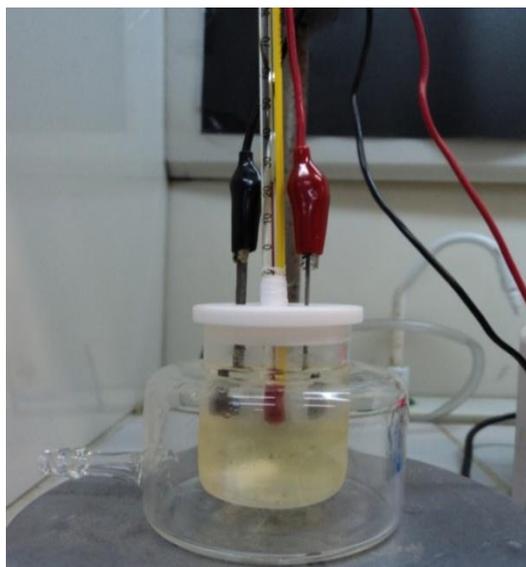


Figura 4.5: Célula eletroquímica com 2 eletrodos Pt versus Pt usada na síntese de biodiesel.

4.9 - Lavagem dos Reagentes

O processo de purificação dos ésteres metílicos compreende na separação de fases entre os ésteres, mono, di e triglicerídeos (fase superior apolar), o glicerol e o álcool não reagido (fase inferior polar), através da adição de uma solução concentrada de NaCl e 1 ml de hexano (VETEC) com 65% de pureza. Havendo uma separação das fases, haverá uma simples drenagem da fase superior (decantação). A Figura 4.6 mostra as fases que são separadas durante o processo de lavagem.



Figura 4.6: Tubocontendo as fases separadas durante o processo de lavagem, ésteres e glicerol (fase amarela) e subprodutos (fase rosa).

Após esse processo ser repetido por três vezes, a solução retirada foi levada à estufa a 60 °C, com a finalidade de evaporar o hidrocarboneto alifático e somente restar ésteres, triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, com a solução ficando na estufa até chegar à massa constante (aproximadamente 20 horas).

4.10 - Preparo da Amostra para Quantificação em Éster

Neste trabalho, a conversão da reação foi considerada como sendo a conversão em ésteres. A quantificação dos ésteres foi baseada no método do padrão interno utilizando heptadecanoato de metila (Aldrich) como padrão interno com uma pureza de 99,99%.

Para a etapa de preparo da amostra, pesou-se cerca de 100 mg, oriunda da separação de biodiesel, glicerol e excesso de álcool, e foi transferida para um balão volumétrico de 10 ml e completada com hexano. Em seguida 100 µl desta solução foram transferidas para um balão volumétrico de 1 ml. Adicionou-se 100 µl da solução de metil heptadecanoato (padrão interno com concentração de 5000 mg L⁻¹) e completou-se com hexano. Em seguida 1 µl da amostra foi injetada no cromatógrafo gasoso modelo CP-3800 da VARIAN, equipado com detector de ionização de chama (FID), para a separação dos compostos foi usado uma coluna DB-waxetr (Ca, EUA) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme com fluxo de hidrogênio constante de 1,5 mL min⁻¹.

Através dos picos cromatográficos dos ésteres e suas respectivas áreas, foi calculado o percentual de conversão em ésteres através da equação abaixo:

$$PE = \frac{\sum (AT-API) \times 250 \times 100}{(API) \times m \text{ (mg/ml)}}$$

Onde:

PE = percentual de ésteres na amostra;

AT = área total dos picos cromatográficos dos ésteres;

API = área do padrão interno;

m = massa da amostra.

4.11 - Caracterização Final dos Eletrodos e Cálculos de Eficiência

Finalmente, determinou-se o material eletródico que apresente elevadas conversões de biodiesel, baixo consumo energético e não apresente sinais de degradação. Para isto foram inicialmente comparadas as micrografias dos eletrodos obtidas no início da dissertação com aquelas obtidas após os experimentos eletroquímicos de síntese de biodiesel, procurando-se mudanças superficiais ou sinais de erosão ou degradação na superfície dos eletrodos. Seguidamente foram feitas medidas comparativas por voltametria cíclica, procurando-se avaliar possíveis mudanças na área eletroativa exposta dos eletrodos depois de realizadas as eletrólises. Assim, foram fornecidos dados para a escolha do material eletródico mais adequado para a produção de biodiesel, tanto do ponto de vista da estabilidade intrínseca do material, quanto da eficiência do mesmo no processo de produção do combustível.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos na caracterização física e eletroquímica dos materiais eletródicos utilizados na produção eletroquímica de biodiesel a partir de óleo de soja, afim de validar os objetivos que foram propostos nesta dissertação.

5.1 –Microscopia de Força Atômica para o Substrato de Ti sem recobrimento

Com o intuito de conhecer a rugosidade superficial e a topografia dos eletrodos preparados, medidas de AFM foram realizadas para o substrato de Ti sem recobrimento.

No caso das medidas de AFM obtidas sobre a superfície do substrato de Ti após pré-tratamento e mostradas na Figura 5.1, observa-se claramente uma superfície contendo riscos feitos durante o processo de lixamento dos eletrodos. A rugosidade média determinada usando a imagem de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ (Figura 5.1, direita) foi de $140,4\ \text{nm}$, mostrando que a superfície do Ti após tratamento químico é rugosa, fato bastante importante para a aderência da camada depositada posteriormente.

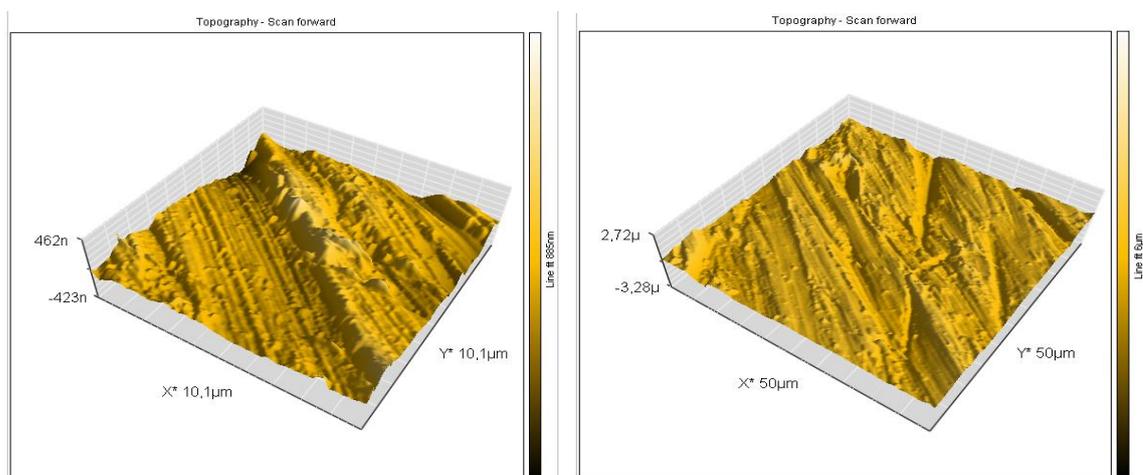


Figura 5.1:Imagens tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica sobre o substrato de Ti. $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (esquerda) e $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ (direita).

5.2 – Comparação dos Eletrodos Pt e Ti/Pt

A Figura 5.2 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos usando um eletrodo de placa de Pt policristalina comercial (curva preta) e usando um eletrodo de Ti/Pt preparado pelo método de Pechini (curva vermelha), ambos com a mesma área geométrica. Na figura observa-se que a área eletroativa da Pt policristalina é bem menor do que a área eletroativa da Ti/Pt preparada neste estudo. Este fato pode ser devido à maior rugosidade e porosidade do eletrodo preparado pelo método Pechini com 4 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 300 °C, o que expõe muito mais sítios ativos de Pt na interface eletrodo-solução. Este aumento significativo dos sítios ativos é de grande importância do ponto de vista catalítico, pois as reações catalíticas acontecem na superfície do eletrodo (interface eletrodo-solução) e, quanto maior a área do mesmo, maior a catálise do eletrodo.

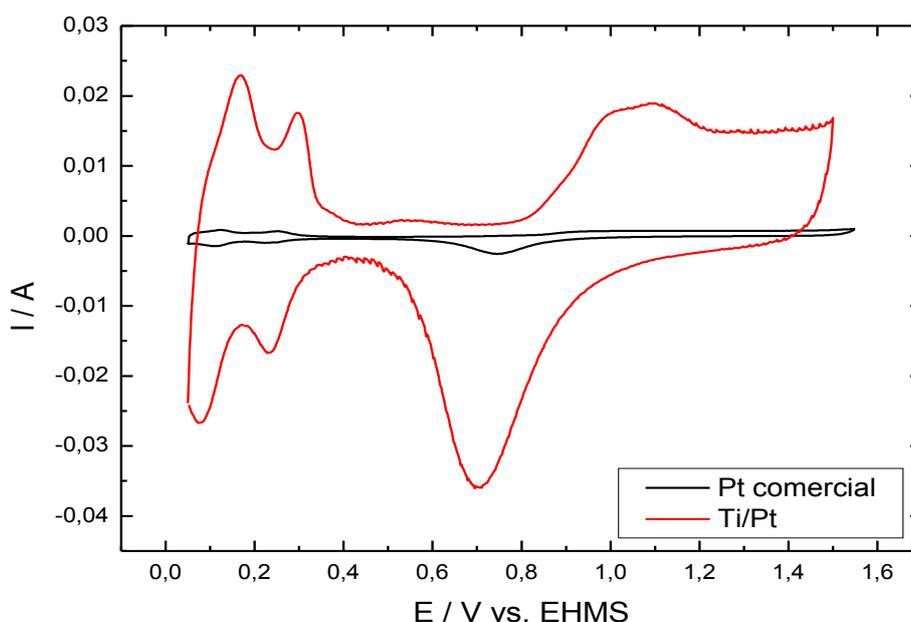


Figura 5.2: Voltamogramas cíclicos obtidos sobre um eletrodo de placa de Pt policristalina comercial (curva preta) e sobre um eletrodo de Ti/Pt preparado pelo método de Pechini (curva vermelha) a 300°C, com 4 camadas de recobrimento e $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrólito usado: solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

5.3 – Voltametrias Cíclicas dos Eletrodos de Ti/Pt

A fim de caracterizar todos os eletrodos preparados e para ter uma idéia das propriedades da platina como superfície eletródica, realizaram-se os voltamogramas

cíclicos dos eletrodos policristalinos de platina depositada sobre titânio em solução eletrolítica de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de qualquer outra espécie eletroativa. Os voltamogramas obtidos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} entre o intervalo de potenciais que define a região de estabilidade da molécula de água (obtidos sobre os eletrodos preparados a 250°C com diferentes camadas de recobrimento) podem ser observados na Figura 5.3.

Nesta figura se observam os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 250°C com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha) e 4 camadas (curva verde). Pode ser verificado que não há praticamente nenhuma alteração nas áreas eletroativas com o aumento de número de camadas e que os voltamogramas possuem perfis voltamétricos bastante similares. Porém, observa-se na curva verde que os picos de adsorção/desorção de hidrogênio e de redução de oxigênio são ligeiramente maiores do que os obtidos nos outros dois eletrodos e que a região de formação de óxidos de Pt (entre 0,9 e 1,3 V) está bem mais definida neste eletrodo. Isto indica que o recobrimento da superfície do Ti foi mais eficiente quando se tem 04 camadas de recobrimento.

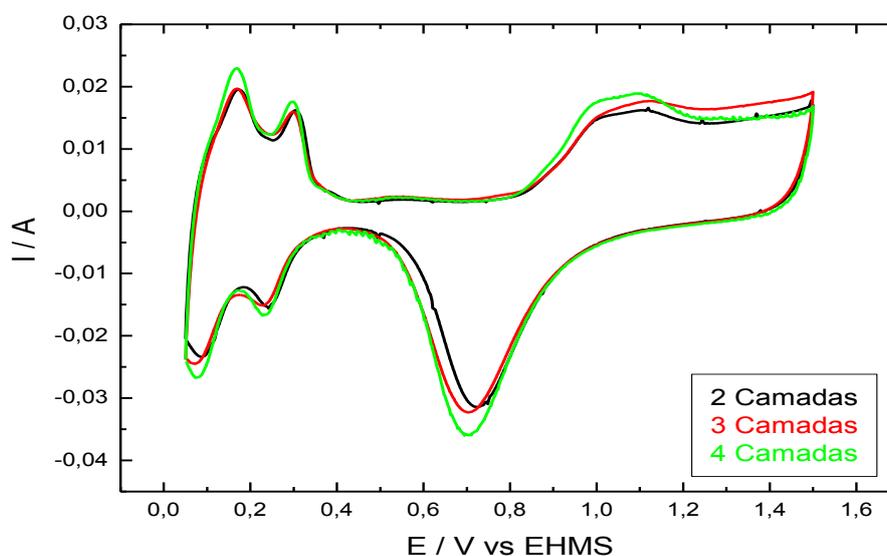


Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos realizados em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ entre 0,05 a 1,5 V vs. EHMS, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos sobre os eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 250°C e preparados com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha) e 4 camadas (curva verde).

Na Figura 5.4 estão representados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300°C com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha)

e 4 camadas (curvaverde). Nesta figura podemos observar que a área voltamétrica aumenta significativamente com o aumento do número de camadas de deposição de Pt, e que, como observado com os eletrodos preparados a 250°C (Figura 5.3) o eletrodo com 4 camadas apresenta a maior área eletroativa.

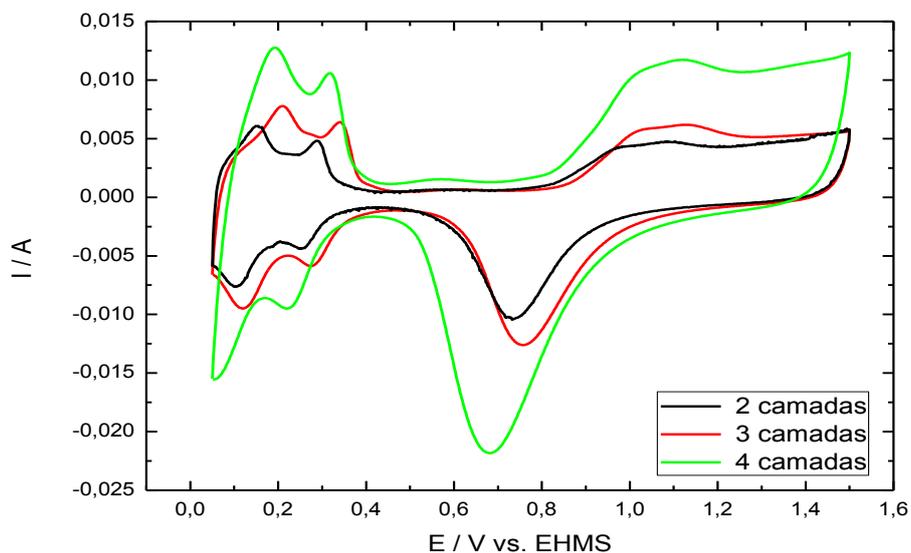


Figura 5.4: Voltamogramas cíclicos realizados em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ entre 0,05 a 1,5 V vs. EHMS, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos sobre os eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 300°C e preparados com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha) e 4 camadas (curva verde).

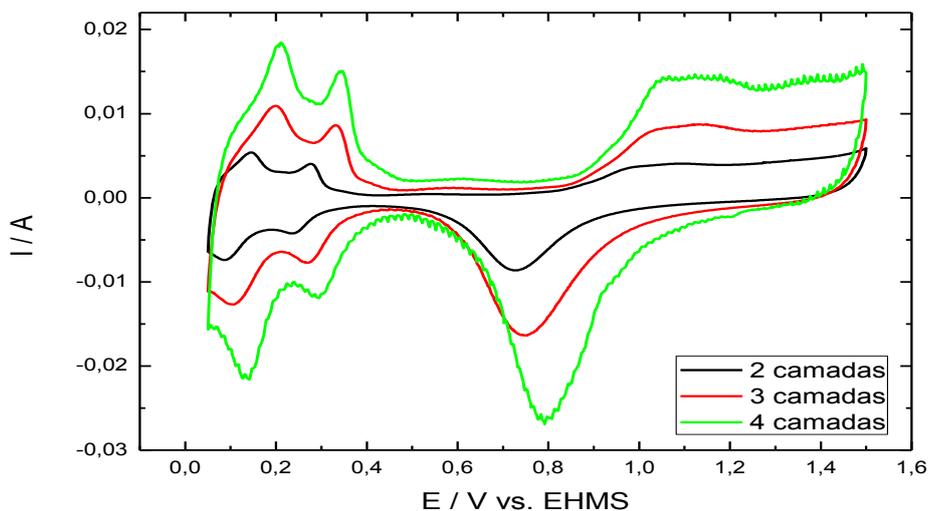
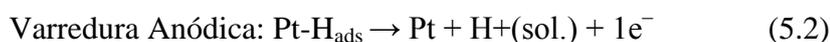
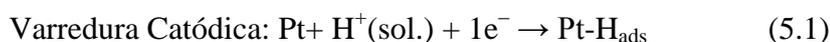


Figura 5.5: Voltamogramas cíclicos realizados em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ entre 0,05 a 1,5 V vs. EHMS, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, obtidos sobre os eletrodos de Ti/Pt tratados termicamente a 350°C e preparados com 2 camadas (curva preta), 3 camadas (curva vermelha) e 4 camadas (curva verde).

Similarmente ao observado nas duas figuras anteriores, o comportamento voltamétrico dos eletrodos tratados termicamente a 350°C e observado na Figura 5.5 é dependente do número de camadas de Pt depositadas no mesmo, onde há um crescimento proporcional nas áreas dos eletrodos com o aumento do número de camadas de deposição. Assim, o eletrodo preparado com 04 camadas (curva verde na Figura 5.5) possui a maior área eletroativa, que pode estar relacionada a um melhor recobrimento do substrato e/ou a uma maior rugosidade na superfície do mesmo, o que aumentaria consideravelmente o número de sítios ativos do eletrodo.

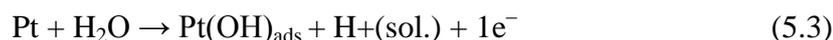
Deve ser mencionado que os voltamogramas representados nas Figuras 5.3, 5.4 e 5.5 são característicos da resposta eletroativa típica da platina policristalina em solução ácida de H₂SO₄ (SANTOS *et al.* 2000). Este fato demonstra a pureza do depósito de Pt sobre Ti. Assim, observa-se que na região do voltamograma entre os potenciais de 0,05 e 0,4 V vs. EHMS ocorrem os processos de adsorção/desorção de hidrogênio atômico (H_{ads}) formado pela redução dos íons H⁺ presentes na solução (varredura catódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura anódica), segundo as reações abaixo.



Este processo é reversível, uma vez que as cargas envolvidas em ambos os processos são idênticas e não se observam deslocamentos entre os máximos dos picos de adsorção e oxidação do hidrogênio nas varreduras catódicas e anódicas respectivamente, com o aumento da velocidade de varredura.

Na região entre 0,4 e 0,8 V vs. EHMS (varredura anódica), o eletrodo comporta-se como idealmente polarizável, apresentando apenas correntes capacitivas correspondentes à acomodação de íons e/ou dipolos na dupla camada elétrica.

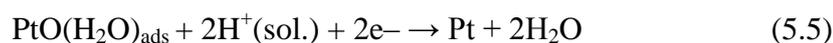
Uma terceira região de interesse no voltamograma da platina ocorre entre os potenciais de 0,8 e 1,55 V vs. EHMS, correspondente ao processo de oxidação da platina seguido da dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo. Assim, o primeiro pico que inicia em torno de 0,8 V vs. EHMS corresponde ao primeiro estágio de oxidação da platina, ou seja, a adsorção da espécie OH (KOZLOWSKA *et al.*, 1973):



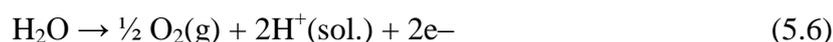
Os outros picos que ocorrem nesta região entre 0,8 e 1,55 V *vs*EHMS, correspondem à formação da espécie PtO(H₂O) na superfície do eletrodo, a partir da perda de mais um elétron pela platina (KOZLOWSKA *et al.*, 1973):



Diferentemente do processo de adsorção de hidrogênio, este processo não é reversível, enquadrando-se no que se denomina como processo quase-reversível, uma vez que são observados deslocamentos nos picos de máximo de corrente anódica e catódica com o aumento da velocidade de varredura, porém as cargas de oxidação e redução da platina são idênticas (KOZLOWSKA *et al.*, 1973):



Em potenciais acima de 1,55 V *vs*. EHMS ocorre um grande acréscimo na corrente anódica, proveniente da formação de O₂ sobre o eletrodo, a partir da oxidação de H₂O:



Nos potenciais menores do que 0,05 V *vs*. EHMS, também ocorreu grande acréscimo na corrente catódica, devido ao processo de formação de H₂ sobre o eletrodo, a partir da redução dos íons H⁺ em solução:



5.4 – Estabilidade Eletroquímica dos Eletrodos de Ti/Pt

Nas figuras a seguir serão apresentados os voltamogramas cíclicos realizados a 50 mV s⁻¹ em solução de 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ nos quais são analisados o segundo e o ciclo de n° 3000

com o intuito de avaliar a estabilidade eletroquímica dos eletrodos de Ti/Pt preparados pelo método Pechini.

Na Figura 5.6 podemos notar uma diminuição na carga voltamétrica do eletrodo calcinado a 300 °C com 2 camadas, após os 3000 ciclos. Comparando as curvas dos testes de estabilidade realizadas sobre os diferentes eletrodos estudados pode ser notado que os eletrodos preparados a baixas temperaturas (250 e 300°C) apresentam uma redução da carga voltamétrica após 3000 ciclos. Isto pode ser considerado como uma falta de estabilidade do depósito sintetizado nestas temperaturas (Figuras 5.6, 5.7 e 5.8), provavelmente por perda de material, regiões não totalmente recobertas ou até pelo rearranjo dos átomos na superfície do eletrodo.

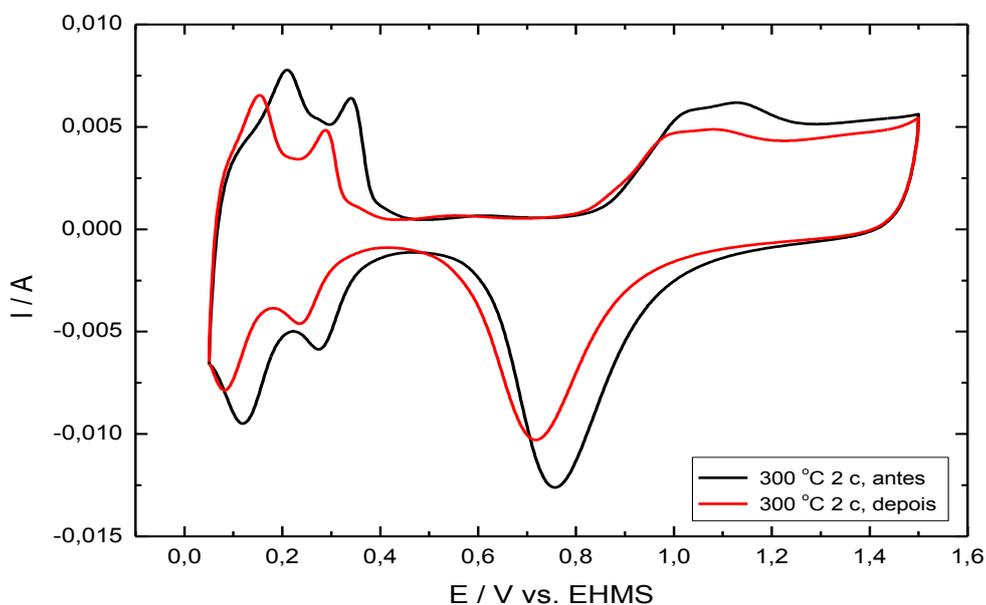


Figura 5.6: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 300°C com 2 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Porém, e contrariamente ao observado em baixas temperaturas, os eletrodos de Ti/Pt preparados usando 350°C apresentaram um aumento na área eletroquimicamente ativa após os 3000 ciclos de teste de estabilidade (Figuras 5.6 e 5.10). Este resultado indica que esta maior temperatura produz depósitos bem mais estáveis na superfície do Ti e que os testes de estabilidade produziram uma limpeza superficial do eletrodo, deixando mais sítios ativos livres para reagir.

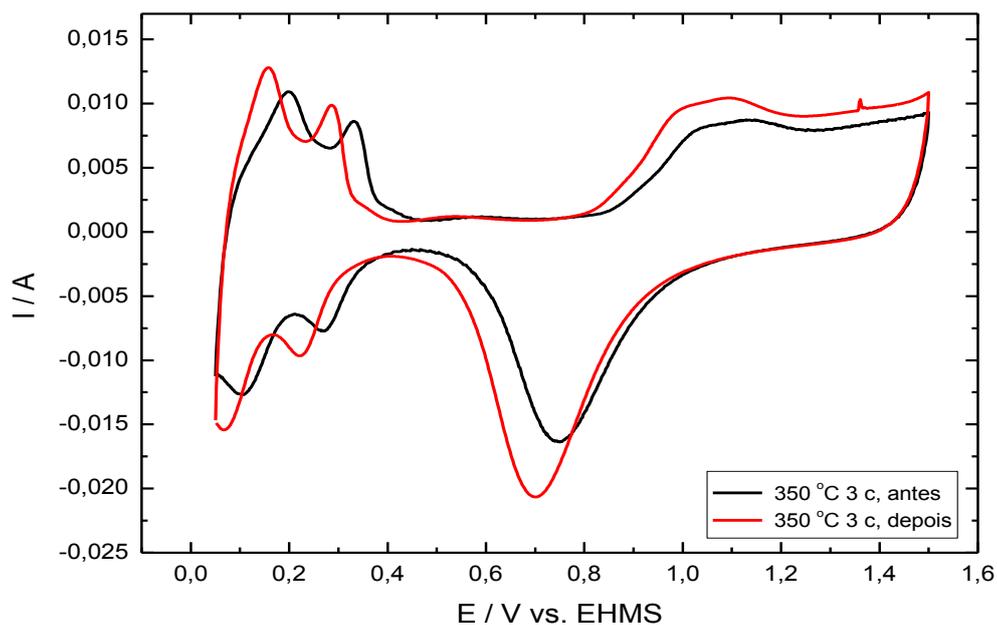


Figura 5.7: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 350°C com 3 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

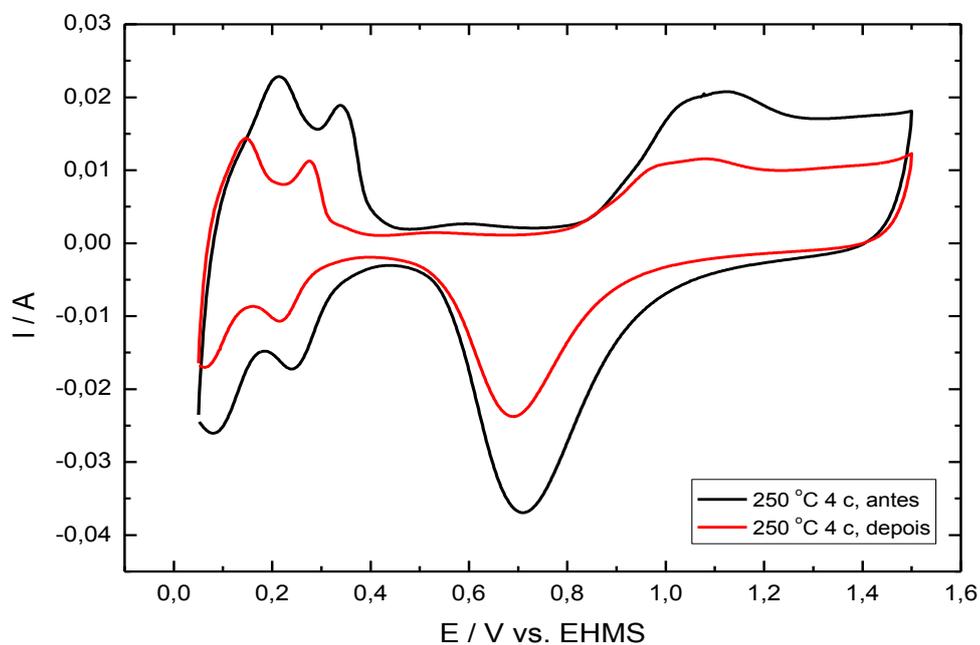


Figura 5.8: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 250°C com 4 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

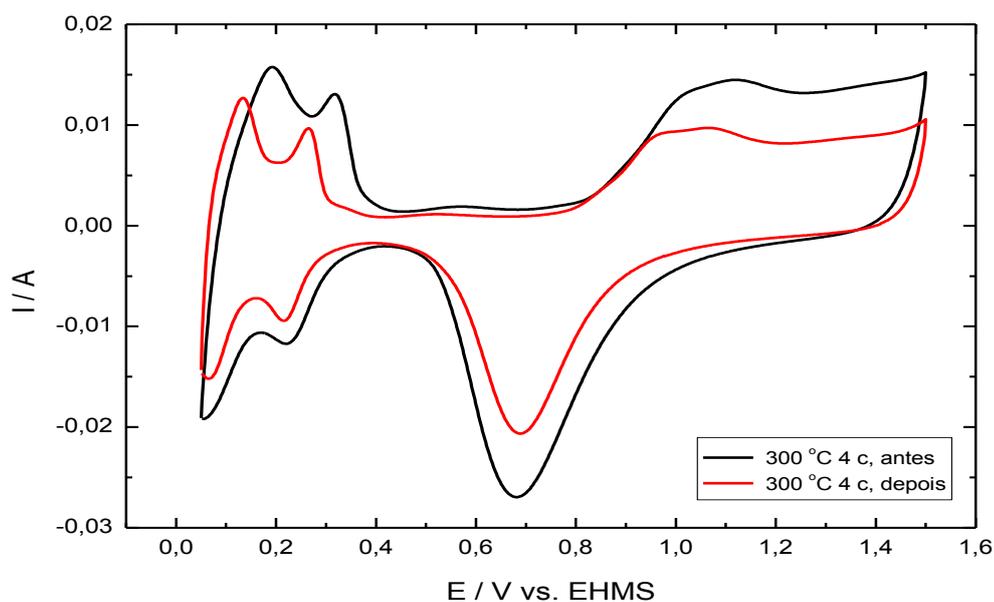


Figura 5.9: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 300°C com 4 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

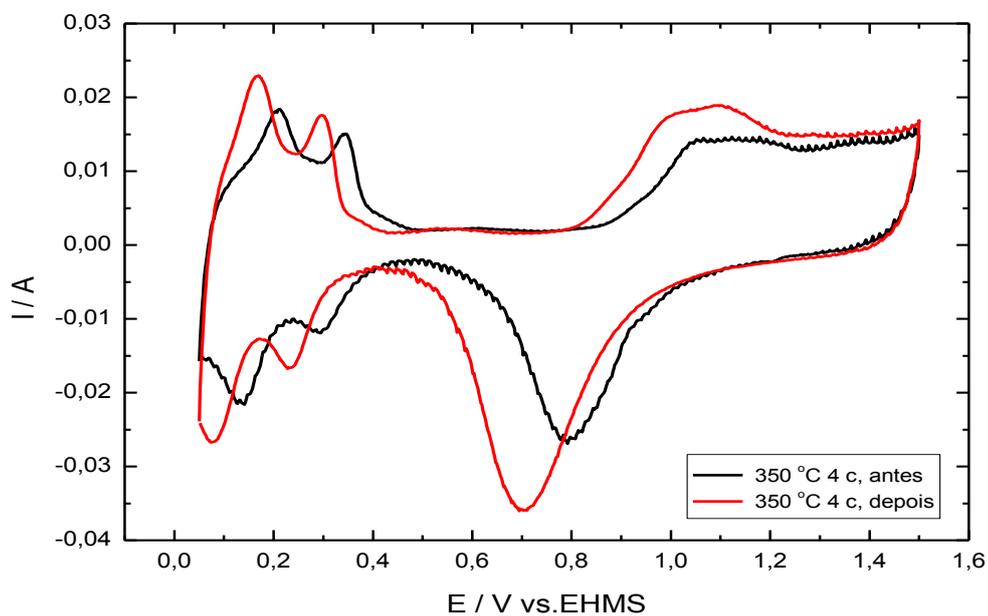


Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos comparativos obtidos sobre o eletrodo calcinado a 350°C com 4 camadas de recobrimento. Após 2 ciclos (curva preta) e após 3000 ciclos (curva vermelha), $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

5.5 – Planejamento Experimental para definir a maior Área da Ti/Pt

Foi adotada a metodologia do planejamento de experimentos para verificar os efeitos causados pela temperatura e pelo n° de camadas de revestimentos sobre a corrente de pico de adsorção de hidrogênio, para isso foi empregada uma matriz 2^2 . A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o programa STATISTICA (versão 6.0). Em todo o planejamento foram utilizadas as mesmas condições de trabalho: velocidade de varredura e composição da solução de trabalho. Os experimentos foram realizados em duplicata. A Tabela 5.1 apresenta os resultados experimentais brutos.

Tabela 5.1: Resultados do planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito da temperatura e do n° de camadas de recobrimento sobre a corrente de pico de adsorção de hidrogênio obtido das Figuras 5.3–5.5.

| Ensaio | Temperatura (°C) | N° de camadas | Corrente (mA) | | Média |
|--------|---------------------|------------------|---------------|------|------------|
| 1 | 250 | 2 | 5,4 | 8,8 | 7,1± 2,4 |
| 2 | 350 | 2 | 19,5 | 27,7 | 23,6± 5,8 |
| 3 | 250 | 4 | 22,8 | 30,8 | 26,8± 5,6 |
| 4 | 350 | 4 | 18,4 | 34,1 | 26,2± 11,1 |

De acordo com a Tabela 5.1, quando usamos 2 camadas de recobrimento e elevamos a temperatura de 250 °C para 350 °C, o pico da corrente passa de 7,1 mA para 23,6 mA. Ocorre, portanto um aumento da corrente de pico no valor de 16,5 mA. Este efeito já não é observado quando temos 4 camadas de recobrimento, pois basicamente não há variação na corrente de pico, ou seja, houve apenas uma redução no valor de 0,6 mA. Isto mostra que o efeito da temperatura depende do n° de camadas de recobrimento. O efeito do n° de camadas também depende do nível da temperatura. A 250 °C a mudança do n° de camadas aumentou a corrente de pico em 19,7 mA. Já a 350 °C o aumento foi menos representativo, 2,6 mA. Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra podemos dizer que as duas variáveis interagem.

A Tabela 5.2 contém os resultados da análise dos dados da Tabela 5.1, e inclui a corrente de pico média global, que também é uma combinação linear de todas as observações.

Tabela 5.2: Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela 5.1

| | | |
|-----------------------------------|---------------|--------------------|
| | Média Global: | $20,937 \pm 2,466$ |
| Efeitos principais: | | |
| (1) | Temperatura | $7,975 \pm 4,932$ |
| (2) | Nº de Camadas | $11,175 \pm 4,932$ |
| Efeito de interação: (1) e (2) | | $-8,525 \pm 4,932$ |

Consideramos estatisticamente significativo, com 80% de confiança, a média global, os efeitos principais e o efeito de interação, cujo valor absoluto do efeito é superior a 2%.

Esta observação pode ser melhor visualizada com o diagrama de Pareto, a Figura 5.11 apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0,2$) devem ser considerados no modelo. Observa-se que o número de camadas é a variável que confere a representatividade dos dados obtidos experimentalmente.

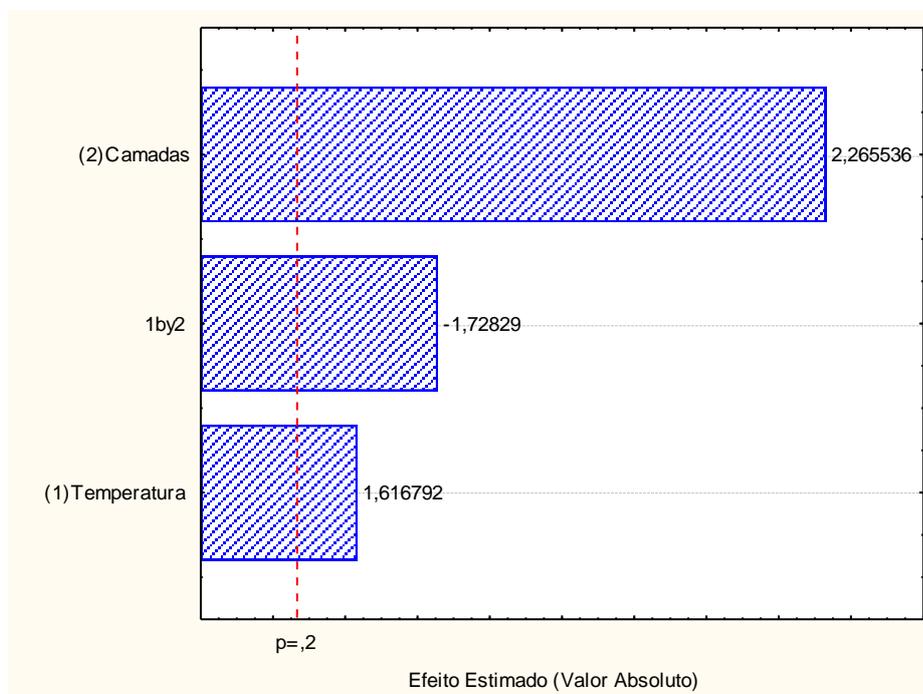


Figura 5.11: Diagrama de Pareto.

A validade do planejamento também foi verificada pelos resultados apresentados na Tabela 5.3 da análise de variância (ANOVA), por meio da qual se observou que a temperatura, o n° de camadas e a interação dos dois parâmetros apresentaram influência significativa ao nível de 80% de confiança, já que os valores de p são menores que 0,20.

Tabela 5.3 Análise de variância para o estudo de avaliação da temperatura e n° de camadas para a corrente de pico.

| Fonte de variação | Soma Quadrática | Graus de Liberdade | Média Quadrática | p** |
|-------------------|--------------------|-----------------------|---------------------|--------|
| Temperatura (1) | 127,20 | 1 | 127,20 | 0,1812 |
| N° de camadas (2) | 249,76 | 1 | 249,76 | 0,0861 |
| (1)x(2) | 145,35 | 1 | 145,35 | 0,1589 |
| Regressão | 522,31 | 3 | 174,10 | |
| Resíduos | 194,64 | 4 | 48,66 | |
| Erro total | 716,95 | 7 | | |

$R^2 = 0,80$

**p: Teste estatístico para estimativa do intervalo de confiança.

Usa-se a superfície de resposta quando a variável de resposta é influenciada pelas variáveis independentes, temperatura e n° de camadas, o que foi comprovado pelos resultados dos cálculos de efeito. A superfície de resposta e a curva de nível são apresentadas na Figura 5.12, elas apresentam a relação entre os efeitos estudados. De acordo com a superfície de resposta, pode-se afirmar que a região otimizada para a melhor corrente de pico nas condições de trabalho estudada encontra-se numa faixa de n° de camadas de 2 a 4 para uma temperatura na ordem de 350°C, porém para 4 camadas a temperatura pode variar na faixa entre 250°C e 350°C, obtendo-se uma corrente de pico máxima de 23,403 mA, com percentual de variação explicada no valor de 72,85%.

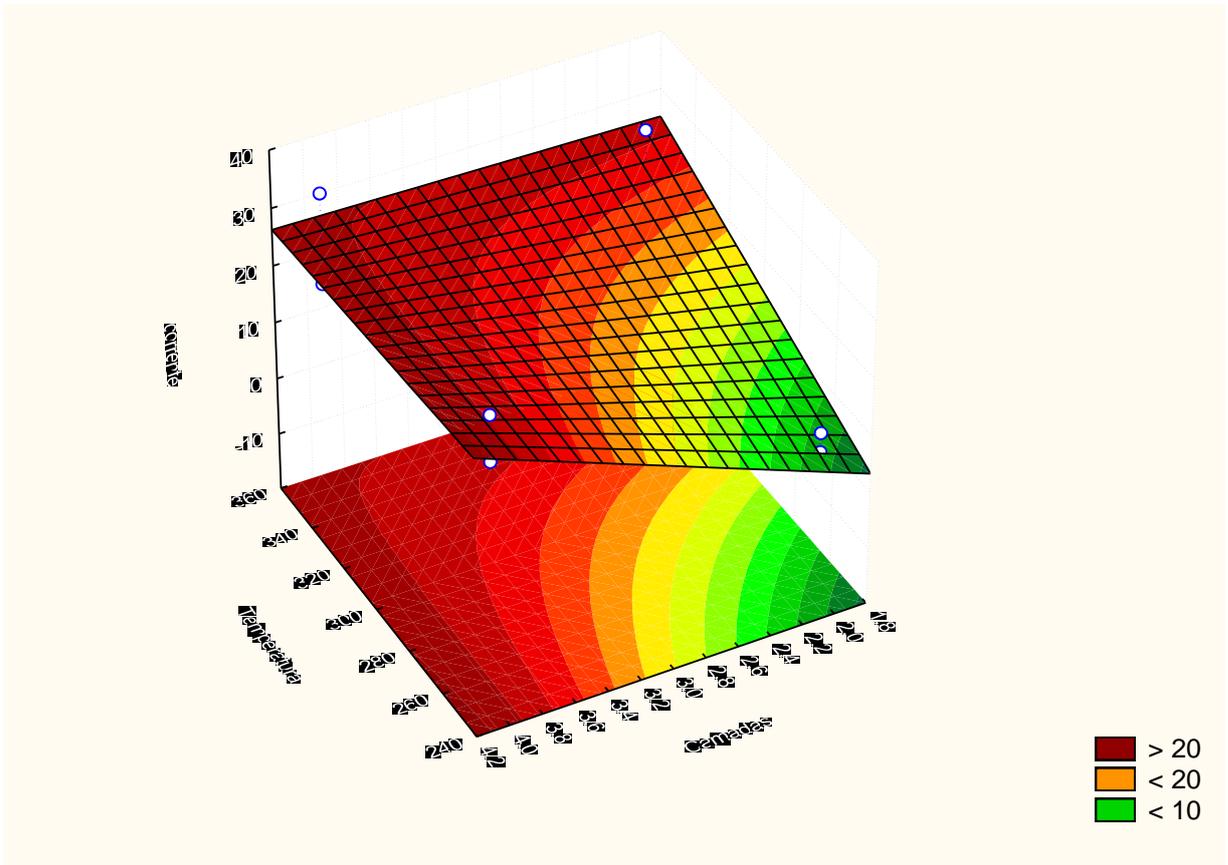


Figura 5.12: Superfície de resposta e curvas de nível para o estudo da corrente de pico variando a temperatura de calcinação e nº de camadas de revestimento.

O modelo estatístico determinado para a resposta estudada foi obtido considerando os coeficientes significativos a $p < 0,20$ para o modelo com as variáveis não codificadas, sendo expresso pela Equação (5.8):

$$I \text{ (mA)} = -96,47 + 0,335 [\text{Temperatura}] + 31,162 [\text{n}^\circ \text{ de camadas}] - 0,0853[\text{Temperatura}].[\text{n}^\circ \text{ de camada}] \quad (5.8)$$

A partir da análise dos resultados obtidos, observou-se que dentre os parâmetros testados, o nº de camadas foi o fator que demonstrou maior efeito na variável resposta (corrente de pico). No entanto o efeito de interação apresentou uma influência negativa (-8,52), próximo ao efeito positivo da temperatura (+7,97).

5.6 – Caracterização Física dos Eletrodos

5.6.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 5.13 estão apresentadas as micrografias de MEV antes da eletrólise e após eletrólise de 2 horas com o eletrodo de Ti/Pt calcinado a 250°C com 4 camadas de recobrimento, com aumento de 200× para A1 e A2 e com aumento de 1000× para B1 e B2.

Foi observado na figura abaixo que os filmes de platina apresentam uma morfologia aparentemente compacta, com micro-rachaduras discretas e inúmeros grãos que é uma característica de regiões de maior densidade de metais. Por outro lado, se observa também que não houve degradação superficial dos filmes após as eletrólises, fato bastante importante para aplicações em grande escala.

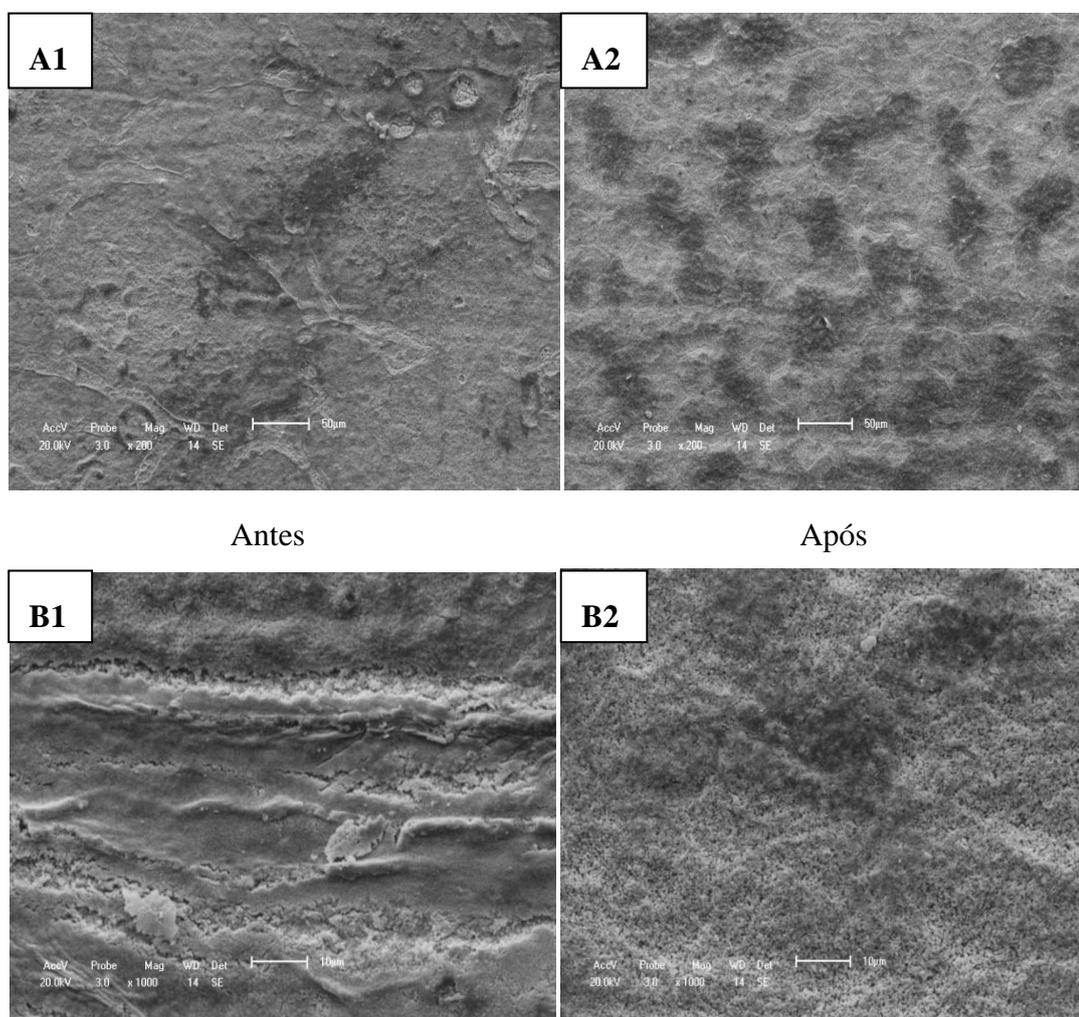


Figura 5.13: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura antes da eletrólise (A1 e B1) e após eletrólise (A2 e B2) do eletrodo de Ti/Pt calcinado a 250 °C com 4 camadas de recobrimento, com aumento de 200× para A1 e A2 e com aumento de 1000× para B1 e B2.

Na Figura 5.14 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV antes da eletrólise e após eletrólise de 2 horas com o eletrodo calcinado a 300°C com 2 camadas de recobrimento, com aumento de 200× para C1 e C2 e com aumento de 1000× para D1 e D2.

Neste caso, observa-se na Figura 5.14 (D1) que a superfície possui uma superfície rugosa com poros muito pequenos que expõem uma grande área superficial. Similarmente ao observado na Figura 5.13, não houve danos aparentes na superfície do depósito depois de realizadas as eletrólises.

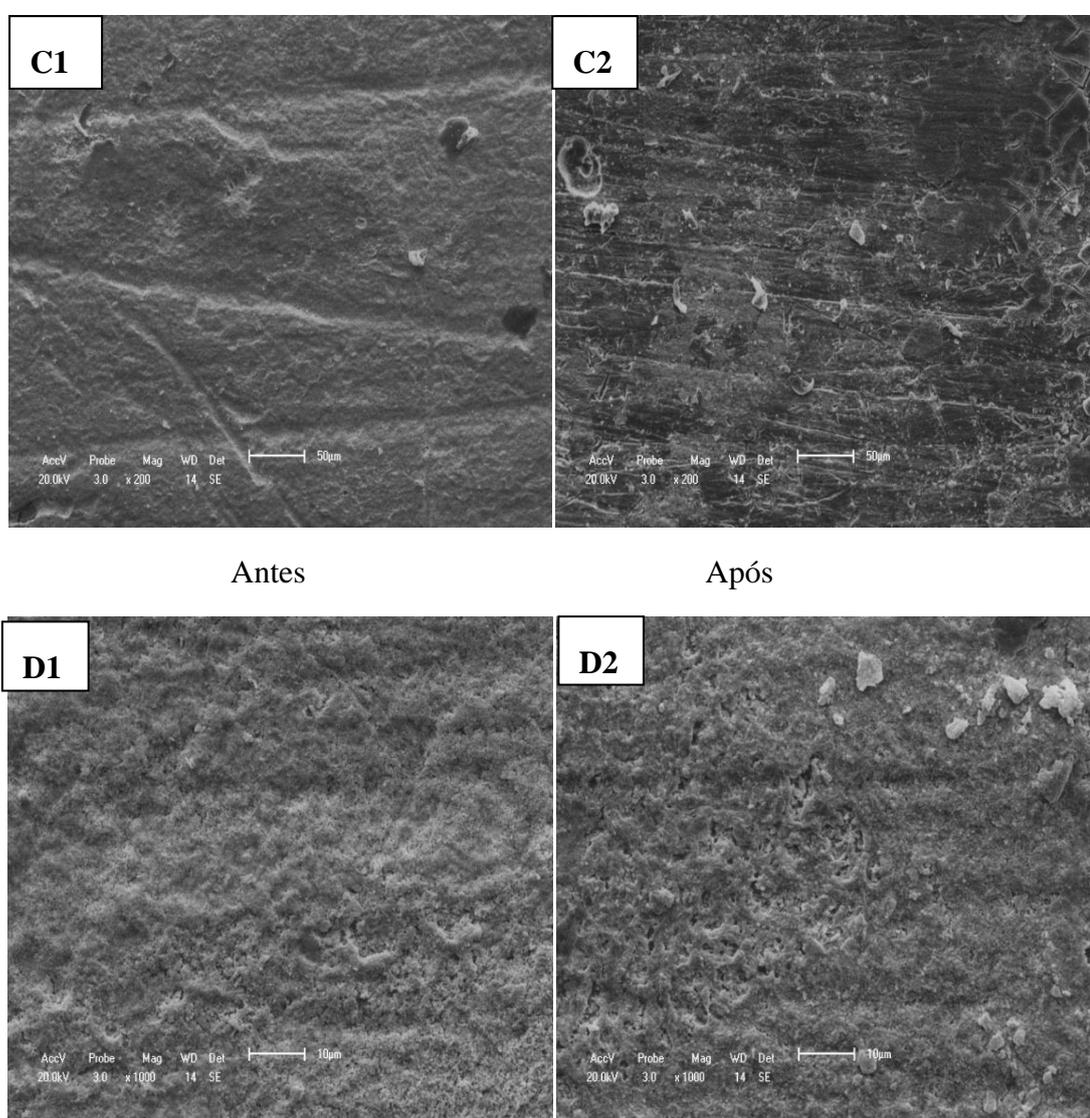


Figura 5.14: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura antes da eletrólise (C1 e D1) e após eletrólise (C2 e D2) do eletrodo de Ti/Pt calcinado a 300 °C com 2 camadas de recobrimento, com aumento de 200× para C1 e C2 e com aumento de 1000× para D1 e D2.

5.6.2 – Microscopia de Força Atômica

Com o intuito de conhecer a rugosidade superficial e a topografia dos eletrodos preparados, medidas de MFA foram realizadas para os eletrodos de Ti/Pt.

As imagens apresentadas na Figura 5.15 mostram que a superfície do substrato de Ti foi totalmente recoberta com Pt após 4 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 350 °C e que o depósito foi bastante homogêneo formando regiões com diferentes relevos. Neste caso a rugosidade média determinada usando a imagem de 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (Figura 5.15, direita) foi de 407,7 nm demonstrando que o método Pechini produz depósitos bastante rugosos e homogêneos.

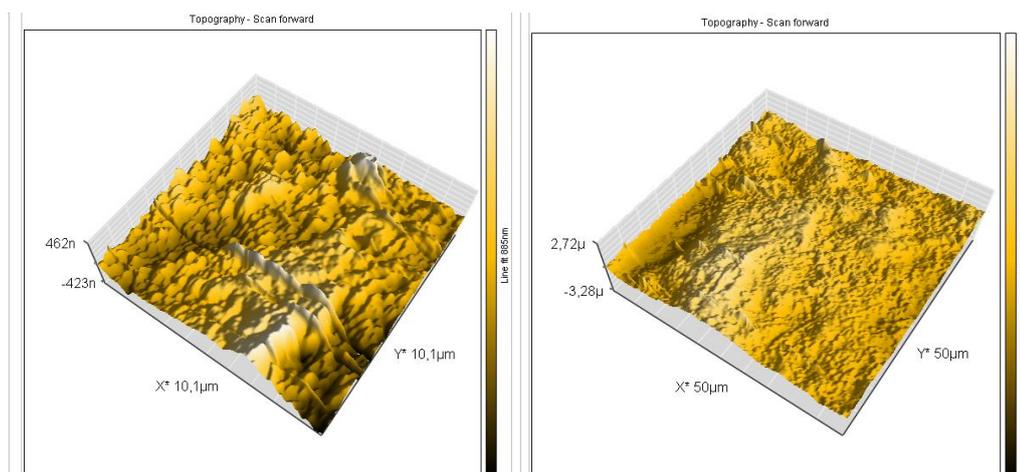


Figura 5.15:Imagens tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica sobre o eletrodo de Ti/Pt calcinado a 350°C com 4 camadas de recobrimento. 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (esquerda) e 50 $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (direita).

5.6.3 - Difractometria de Raios X

A estrutura cristalina dos filmes depositados no substrato de Ti foi analisada por difração de raios X. O equipamento utilizado foi o XRD-6000 da marca Shimadzu. A Figura 5.16 apresenta os difratogramas de raios X das amostras dos eletrodos de Ti/Pt preparado pelo método Pechini antes e após as eletrólises com temperatura de calcinação de 250 °C e com 4 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 300 °C com 2 camadas de recobrimento respectivamente.

Na Figura 5.16 pode-se comprovar através dos picos em 2θ igual a 40, 47 e 67 81 e 85° a presença de fases cristalinas referente à Pt metálica. Comparando os picos obtidos no difratograma com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), determinou-se que a platina formada durante a decomposição térmica a 250 e 300 °C foi utilizando o padrão (JCPDS– 87-0646). Neste difratograma se observa também a presença de Ti metálico com padrão (JCPDS - 44-1294) referente ao substrato.

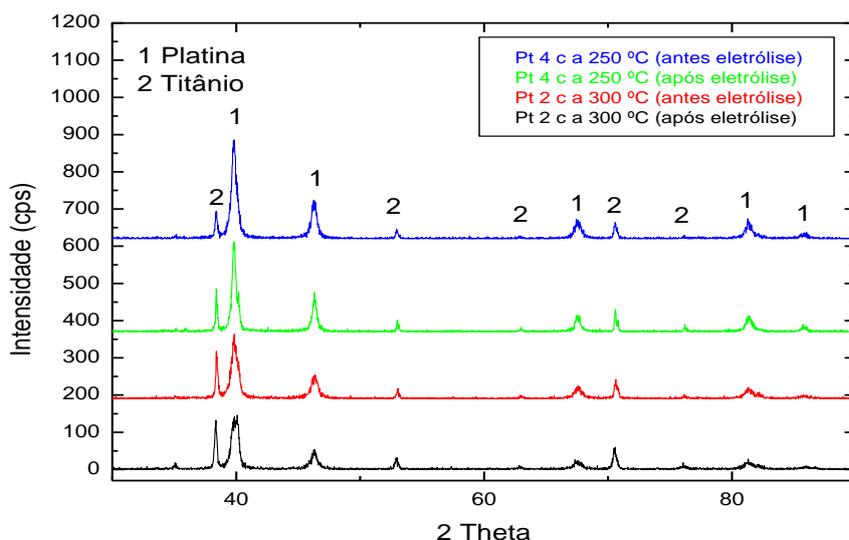


Figura 5.16: Análise por difração de raios X dos eletrodos de Ti/Pt, preparados pelo método Pechini antes das eletrólises realizadas e após as eletrólises realizadas. O eletrodo com 2 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 300°C e o eletrodo com 4 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 250°C.

Podemos observar na Figura 5.16 que os picos referentes à platina dos eletrodos antes das eletrólises realizadas têm uma intensidade ligeiramente maior que os submetidos às eletrólises. Isso pode ser associado a uma pequena perda de depósito de platina no processo de eletrólise ou a problemas de ruído durante a medida. A Figura 5.17 apresenta características semelhantes à Figura 5.18, no que diz respeito à perda de depósito após as eletrólises realizadas, no entanto devido a uma quantidade maior de camadas de recobrimento os picos referentes à platina se revelam bem mais intensos, o que comprova uma maior quantidade de depósitos de platina na superfície do eletrodo, com uma maior quantidade de camadas de recobrimento.

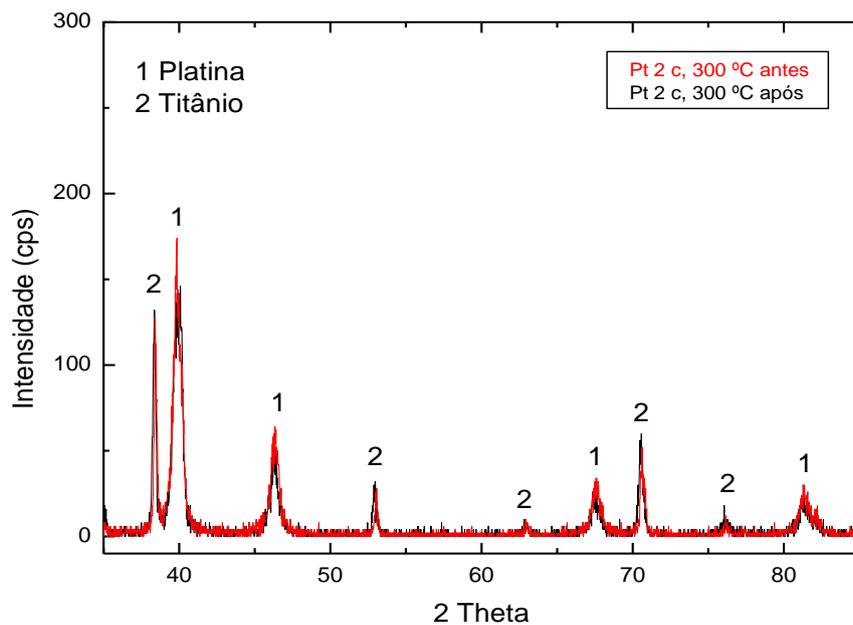


Figura 5.17: Difratomogramas de eletrodos de Ti/Pt, preparados pelo método Pechini com 2 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 300°C antes das eletrólise realizadas (linha preta) e após as eletrólises realizadas (linha vermelha).

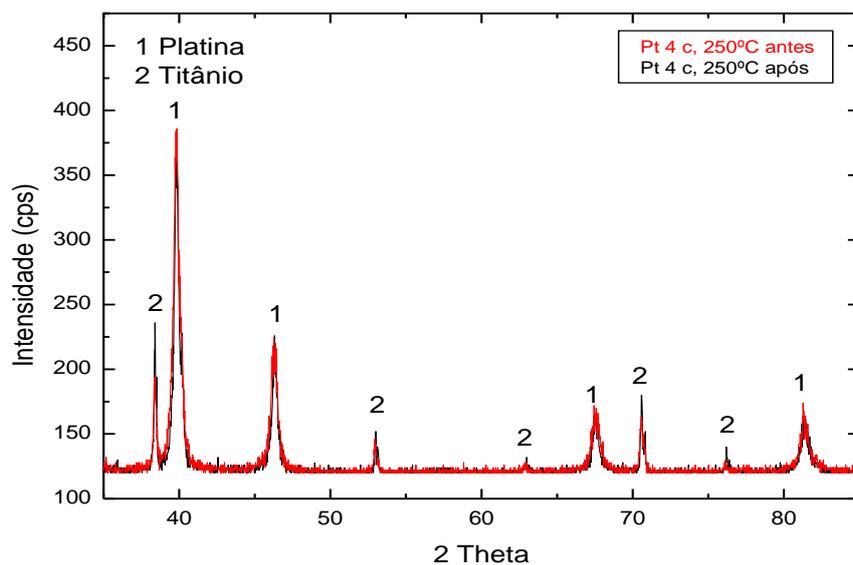


Figura 5.18: Difratomogramas de eletrodos de Ti/Pt, preparados pelo método Pechini com 4 camadas de recobrimento e temperatura de calcinação de 250°C antes das eletrólise realizadas (linha preta) e após as eletrólises realizadas (linha vermelha).

5.7 – Voltametrias Cíclicas dos Eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂

Nas Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 estão representados os voltamogramas típicos para Ti/RuO₂-IrO₂ preparados em diferentes temperaturas de calcinação (250, 350 e 450 °C) e diferentes razões molares de Ru:Ir/AC:EG. (9:1/3:9,9:1/3:18 e 7:3/3:18). Na Figura 5.19 onde se observam voltamogramas de eletrodos preparados em temperatura de calcinação de 250 °C aparecem traços característicos de um óxido, enquanto que na Figura 5.20 e 5.21 onde foram utilizadas temperaturas de calcinação maiores (350 e 450 °C) as curvas são bem caracterizadas.

A Figura 5.19 contém os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ preparados pelo método Pechini e calcinados a uma temperatura de 250 °C com 10 camadas de recobrimento e diferentes razões molares na composição da solução precursora de: Ru:Ir/AC:EG: 9:1/3:9, 9:1/3:18 e 7:3/3:18. O eletrólito de suporte usado foi uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaCl. Verifica-se que o eletrodo preparado usando uma menor quantidade de EG, e conseqüentemente com maior concentração de sais metálicos na solução precursora, apresenta uma melhor definição dos óxidos. Observa-se também que quando é usada a mesma quantidade de EG e AC na solução precursora, a composição do eletrodo do ponto de vista do teor de cada metal (Ru e Ir) não é de elevada relevância na resposta voltamétrica (curva vermelha e verde na Figura 5.19).

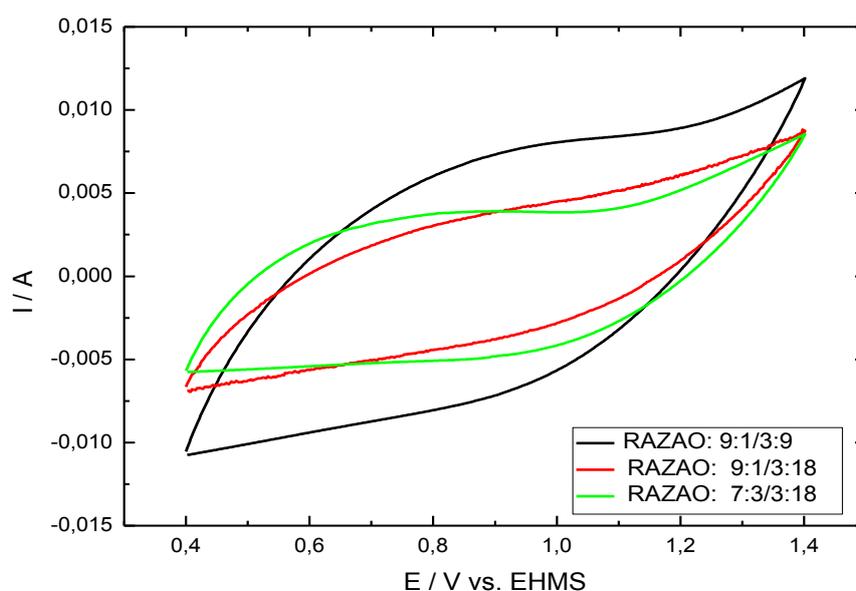


Figura 5.19: Voltamogramas cíclicos doseletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ calcinados a 250°C com razões molares de 9:1/3:9(curva preta), 9:1/3:18 (curva vermelha) e 7:3/3:18 (curva verde).

A Figura 5.20 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ preparado pelo método Pechini calcinados a uma temperatura de 350°C com 10 camadas de recobrimento e diferentes razões molares na composição da solução precursora de: 9:1/3:9 e 9:1/3:18, no meio eletrolítico de 0,1 mol L⁻¹ de NaCl. Observa-se que o eletrodo contendo a maior quantidade de EG na solução precursora, apresenta uma maior área voltamétrica.

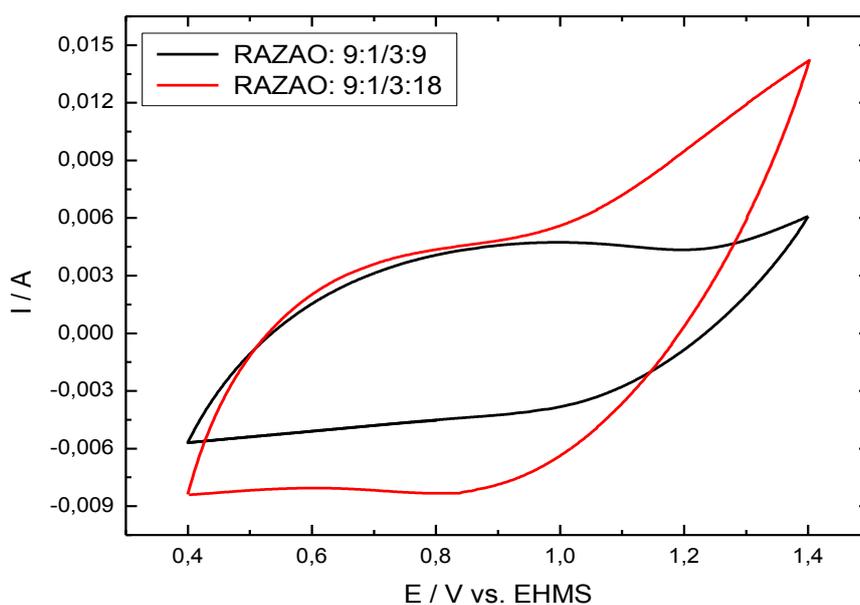


Figura 5.20: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ calcinado a 350°C com razões molares 9:1/3:9 (curva preta) e 9:1/3:18 (curva vermelha).

A Figura 5.21 mostra o voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ preparados pelo método Pechini calcinados a uma temperatura de 450°C com 10 camadas de recobrimento e razão molar de 9:1/3:9 e 7:3/3:18, no meio eletrolítico de 0,1 mol L⁻¹ NaCl. Observa-se que o eletrodo contendo a maior concentração de Ru (9% molar) e preparado usando menos solvente (EG) na solução precursora apresenta uma curva com maior área, o que pode ser devido a um maior grau de recobrimento do substrato, pelo fato da solução precursora estar mais concentrada (como verificado na Figura 5.6) e/ou ao fato dos óxidos de Ru apresentarem maiores correntes capacitivas do que os óxidos de Ir.

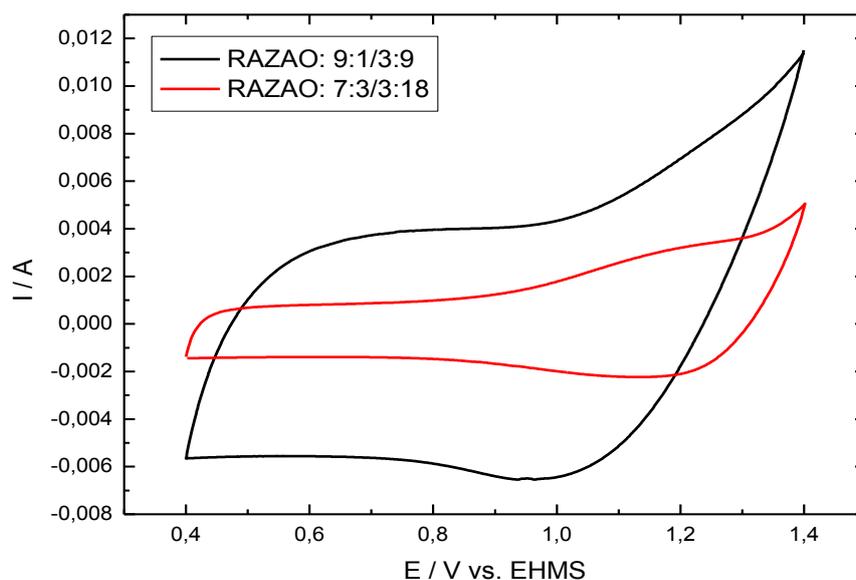


Figura 5.21: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ calcinado a 450°C com razão molar 9:1/3:9 (curva preta) e de 7:3/3:18 (curva vermelha).

5.8 - Estabilidade Eletroquímica dos Eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂

Nas figuras a seguir serão apresentados os voltamogramas cíclicos realizados a 100 mV s⁻¹ em solução de 0,1 mol L⁻¹NaCl nos quais são analisados o segundo e o ciclo de n° 1000 com o intuito de avaliar a estabilidade eletroquímica dos eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂ preparados pelo método Pechini.

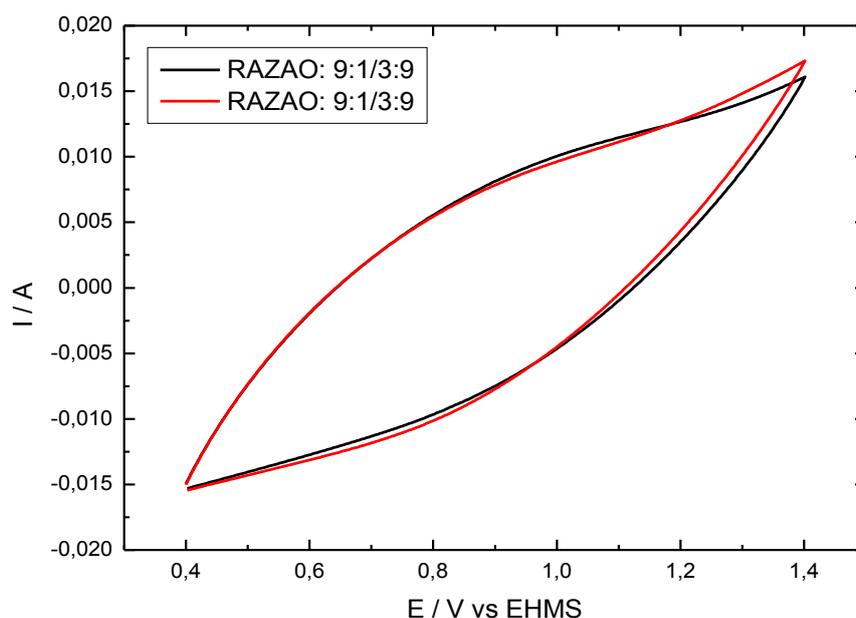


Figura 5.22: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 250°C e razão molar de 9:1/3:9 (Ru:Ir/AC:EG). Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha).

Na Figura 5.22 estão apresentados os voltamogramas cíclicos realizados a 100 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl nos quais são analisados o 2º ciclo (curva preta) e o de nº 1000 (curva vermelha) no eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ preparado pelo método Pechini, usando uma razão molar de 9:1/3:9 (Ru:Ir/AC:EG) e calcinado a uma temperatura de 250°C .

Observa-se nesta figura que este eletrodo apresenta uma boa estabilidade eletroquímica, mantendo a sua área praticamente intacta após um grande número de ciclos voltamétricos.

Similarmente, na Figura 5.23 está apresentado o estudo da estabilidade eletroquímica do eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ preparado pelo método Pechini, usando uma razão molar de 9:1/3:18 (Ru:Ir/AC:EG) e calcinado a uma temperatura de 250°C . Como no caso anterior, este eletrodo também apresenta uma boa estabilidade eletroquímica, mantendo a sua área eletroativa constante após um grande número de ciclos.

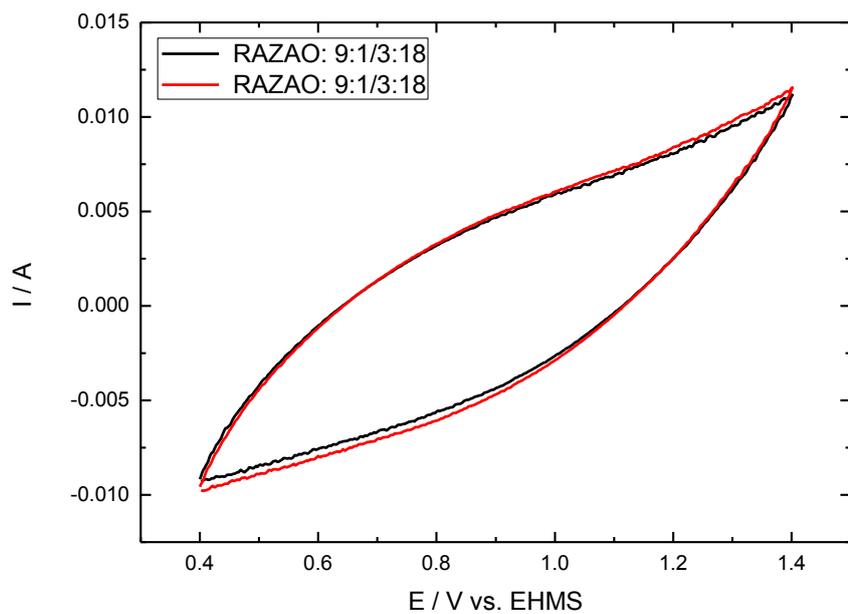


Figura 5.23: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 250°C e razão molar de 9:1/3:18 (Ru:Ir/AC:EG). Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha).

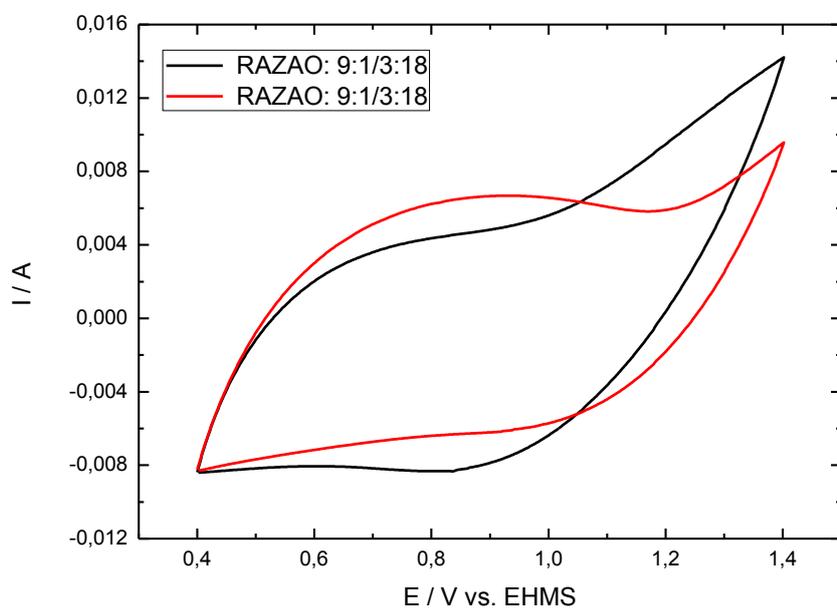


Figura 5.24: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 350°C e razão molar de 9:1/3:18 (Ru:Ir/AC:EG). Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha).

Na Figura 5.24 estão apresentados os voltamogramas cíclicos realizados a 100 mV s^{-1} em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ nos quais são analisados o 2º ciclo e o de nº 1000 no eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ preparado pelo método Pechini usando uma razão molar de 9:1/3:18 (Ru:Ir/AC:EG) e calcinado a uma temperatura de 350°C .

No caso deste eletrodo houve uma mudança no perfil voltamétrico do eletrodo após mil ciclos. O perfil mostra-se mais condutor, provavelmente devido a uma limpeza superficial realizada durante a ciclagem, ou, à formação de óxidos de Ru e/ou Ir com estados de oxidação diferente. Deve ser mencionado ainda que, não houve degradação superficial nem perda de área voltamétrica após o ensaio de estabilidade, mostrando que o ânodo dimensionalmente estável preparados neste trabalho possui uma elevada estabilidade eletroquímica.

No caso do eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ preparado pelo método Pechini usando uma razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG) e calcinado a uma temperatura de 250°C , a área eletroquímica do eletrodo teve um incremento considerável após o ensaio de estabilidade eletroquímica (Figura 5.25). Novamente, este fato pode estar relacionado a uma limpeza da superfície realizada durante a ciclagem ou a mudanças no estado dos óxidos presentes na superfície do eletrodo, óxidos estes que podem apresentar correntes capacitivas diferentes e sinais de oxido-redução diferentes.

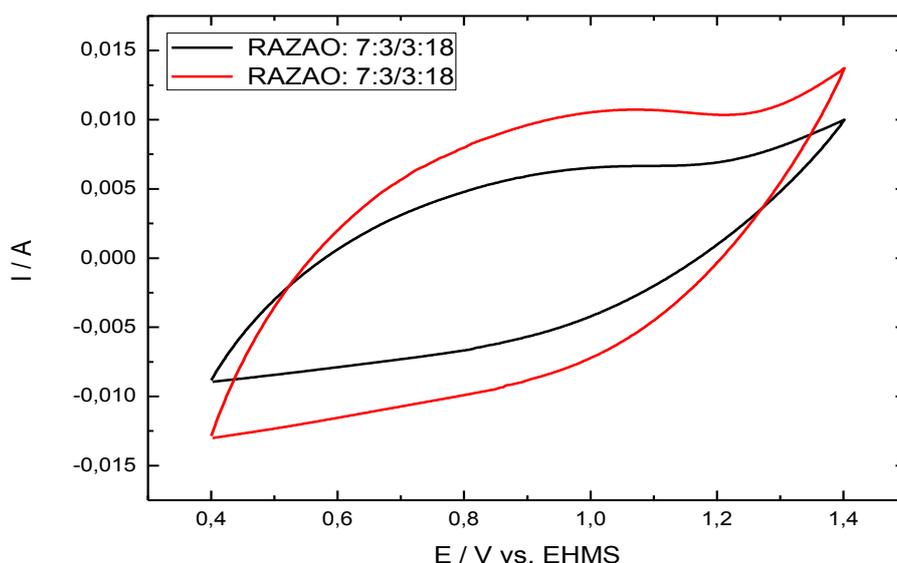


Figura 5.25: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 250°C e razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG). Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha).

Na Figura 5.26 podemos observar um comportamento similar dos voltamogramas depois de realizado o ensaio de estabilidade eletroquímica, com uma mudança no comportamento voltamétrico observado sobre o eletrodo calcinado a 450°C e preparado usando uma razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG). Porém, uma ligeira diminuição na carga voltamétrica é também observada.

Por outro lado, quando se comparam os voltamogramas obtidos nas diversas temperaturas de calcinação, encontrados nas Figuras 5.23-5.25, com os voltamogramas da Figura 5.26, observa-se que estes últimos voltamogramas apresentam áreas voltamétricas menores. Esta diminuição da carga pode estar associada a efeitos de sinterização e cristalização da camada de óxido que ocorrem em temperaturas de calcinação mais elevadas. O aumento da temperatura de calcinação resulta em um crescimento de grãos reduzindo a área superficial e consequentemente o número de sites ativos na superfície do eletrodo.

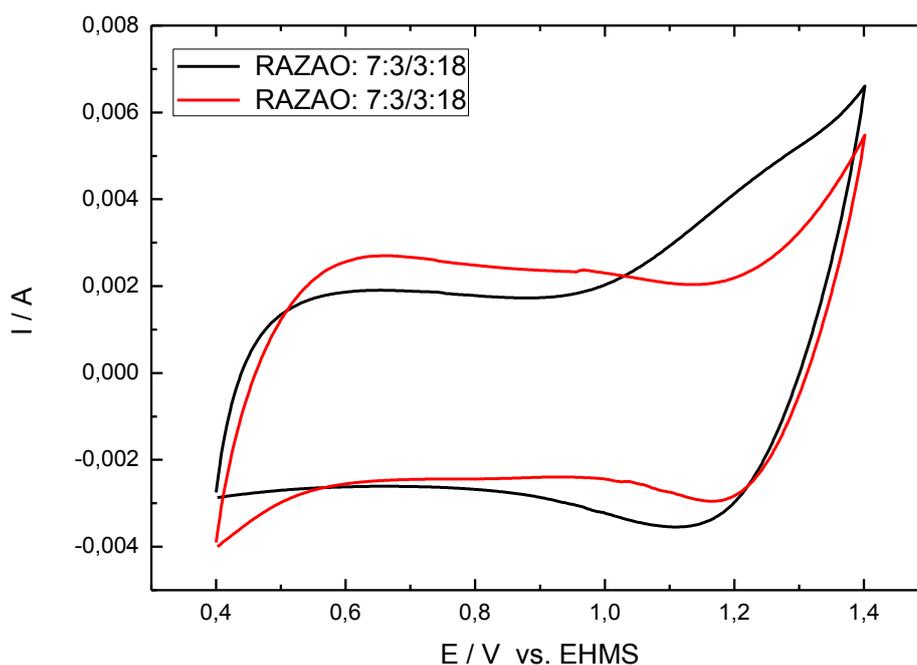


Figura 5.26: Voltamogramas cíclicos obtidos a 100 mV s^{-1} em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl dos eletrodos calcinados a 450°C e razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG). Ciclo de número 2 (curva preta) e ciclo de número 1000 (curva vermelha).

5.9 – Microscopia de Força Atômica para os Eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂

Com o intuito de conhecer a rugosidade superficial e a topografia dos eletrodos preparados, medidas de MFA foram realizadas para os eletrodos de Ti/RuO₂-IrO₂.

Observa-se nas imagens de MFA apresentadas na Figura 5.27 que o depósito de Ti/RuO₂-IrO₂ com razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG) calcinado a 450°C possui uma superfície bastante rugosa e com maior diferença no relevo com picos mais acentuados. Assim, a rugosidade média deste eletrodo foi de 546,25 nm, valor que é um pouco maior do que o obtido para o depósito de Pt e quase quatro vezes maior do que o obtido no substrato de Ti.

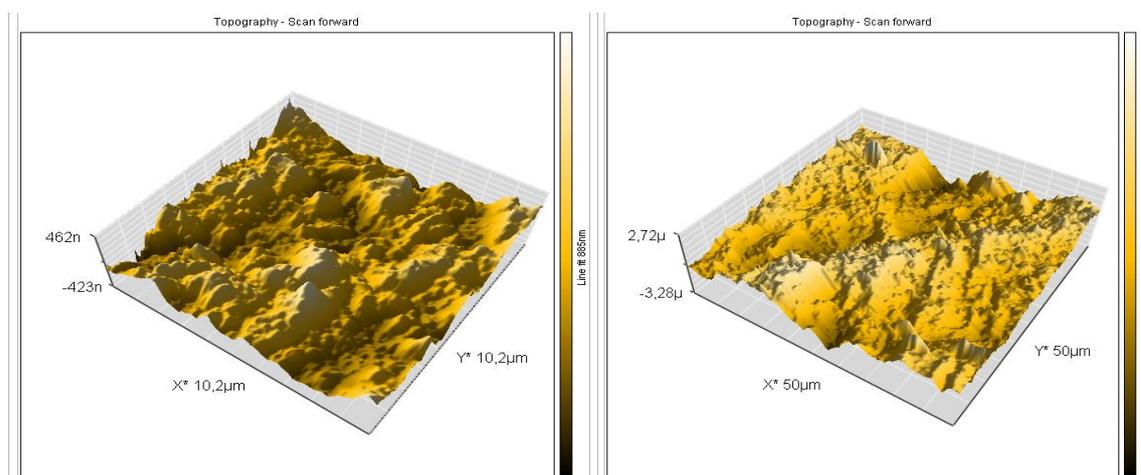


Figura 5.27: Imagens tridimensionais obtidas por microscopia de força atômica sobre o eletrodo de Ti/RuO₂-IrO₂ calcinado a 450°C com razão molar de 7:3/3:18 (Ru:Ir/AC:EG). 10 μm × 10 μm (esquerda) e 50 μm × 50 μm (direita).

5.10 – Eletrólises para Produção de Biodiesel

A Tabela 5.4 apresenta as condições experimentais juntamente com os resultados obtidos em relação à conversão da reação em ésteres. Nesta tabela são apresentados também os eletrodos utilizados nas eletrólises, como cátodo e como ânodo. Pode ser observado também que conversões de até 70% em ésteres foram obtidas no trabalho.

Tabela 5.4: Resultados das eletrólises entre os vários tipos de eletrodos.

| ELETRODOS | | % ÉSTERES |
|----------------------------|---|-----------|
| CÁTODO | ANÔDO | |
| DDB ₄₅₀₀ | vs. DDB ₂₀₀₀ | 5.0 |
| DDB | vs. Pt _{lisa} | 48.8 |
| Pt _(350 °C, 4c) | vs. RuO ₂ -IrO ₂ (450 °C, 7:3/3/18) | 43.5 |
| Pt _(350 °C, 4c) | vs. Pt _(300 °C, 2c) | 39.9 |
| Pt _(350 °C, 4c) | vs. Pt _(250 °C, 4c) | 69.6 |
| Pt _(350 °C, 4c) | vs. Pt _(300 °C, 4c) | 62.3 |
| Pt _(350 °C, 4c) | vs. Pt _(350 °C, 4c) | 70 |

5.11 - Cromatogramas de Biodiesel de soja com os vários eletrodos utilizados

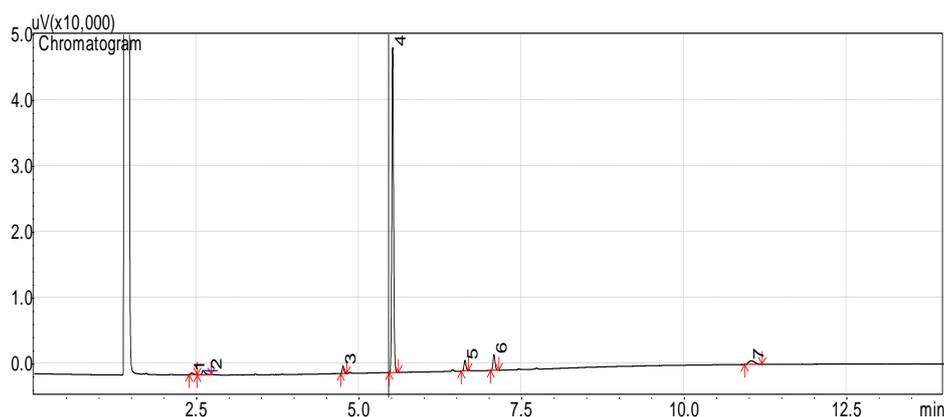


Figura 5.28: Cromatograma de Biodiesel de soja com o eletrodo DDB₂₀₀₀ e eletrodo DDB₄₅₀₀.

O que pode-se observar no cromatograma da Figura 5.28 é que a eletrólise entre os eletrodos de DDB₂₀₀₀ versus o eletrodo DDB₄₅₀₀, possuem poucos picos com maior intensidade, conseqüentemente uma menor conversão como podemos constatar pelo resultado da Tabela 5.4.

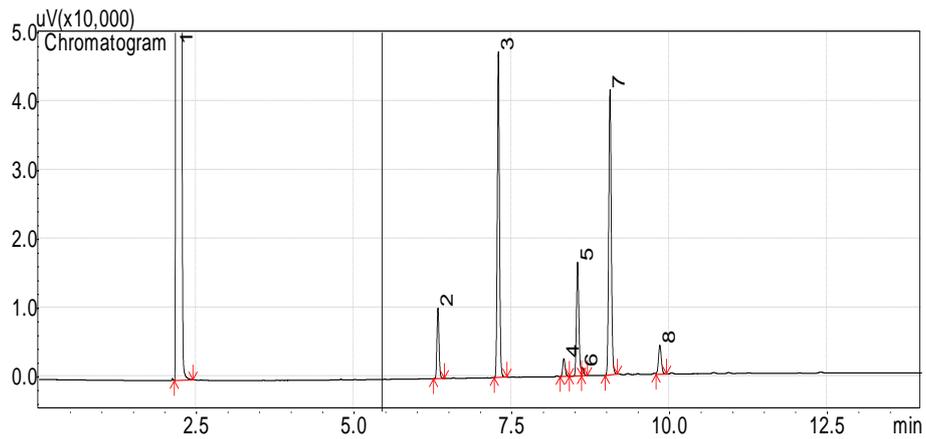


Figura 5.29: Cromatograma de Biodiesel de soja com o eletrodo $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ e o eletrodo $RuO_2-IrO_2(450\text{ }^{\circ}\text{C}, 7:3/3:18)$.

No cromatograma da Figura 5.29 entre os eletrodo $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ e o eletrodo $RuO_2-IrO_2(450\text{ }^{\circ}\text{C}, 7:3/3:18)$, podemos observar uma maior intensidade dos picos, conseqüentemente uma maior conversão como mostra a Tabela 5.4.

As Figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33 mostram os cromatogramas de Biodiesel de soja dos resultados das análises das eletrólises entre os eletrodos $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ versus $Pt_{(300\text{ }^{\circ}\text{C}, 2e)}$, $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ versus $Pt_{(250\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$, $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ versus $Pt_{(300\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ e $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ versus $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$.

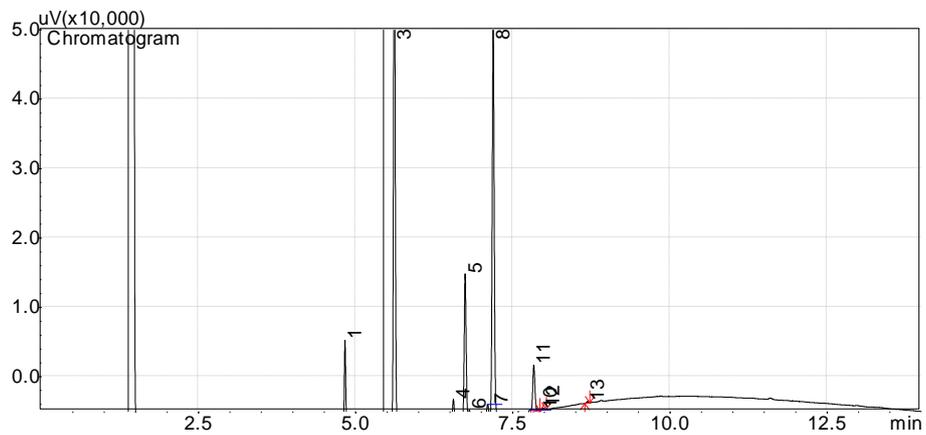


Figura 5.30: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4e)}$ e o eletrodo $Pt_{(300\text{ }^{\circ}\text{C}, 2e)}$.

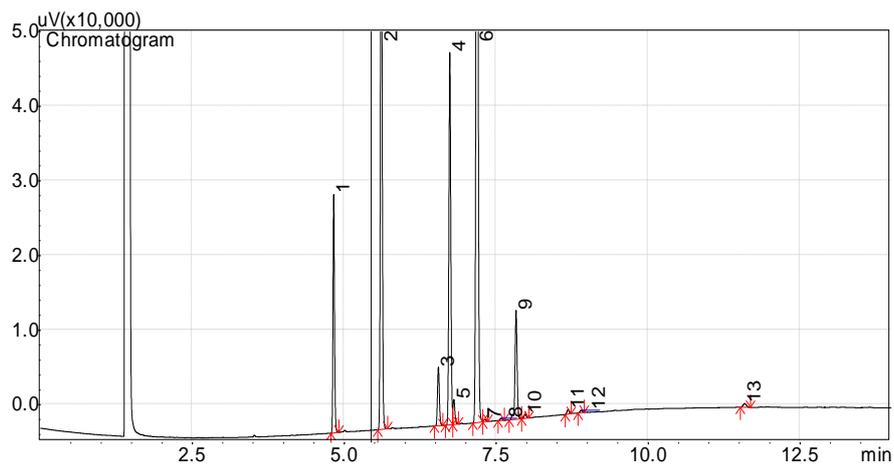


Figura 5.31: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{e})}$ e o eletrodo $Pt_{(250\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{e})}$.

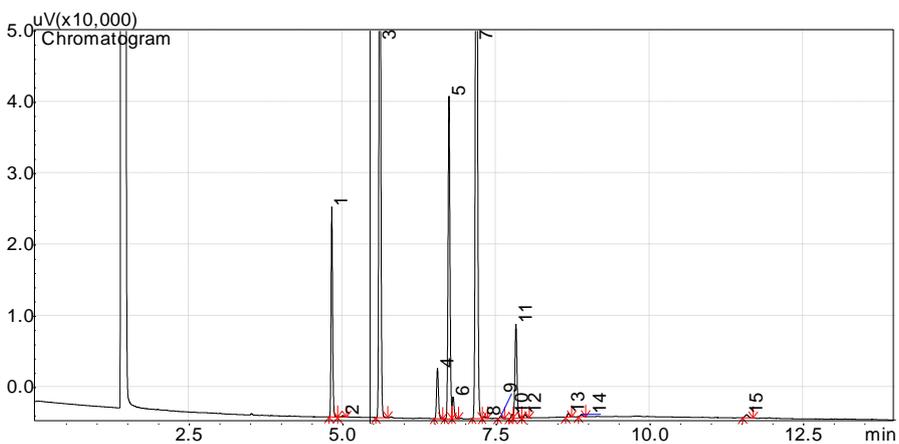


Figura 5.32: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodos $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{e})}$ e o eletrodo $Pt_{(300\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{e})}$.

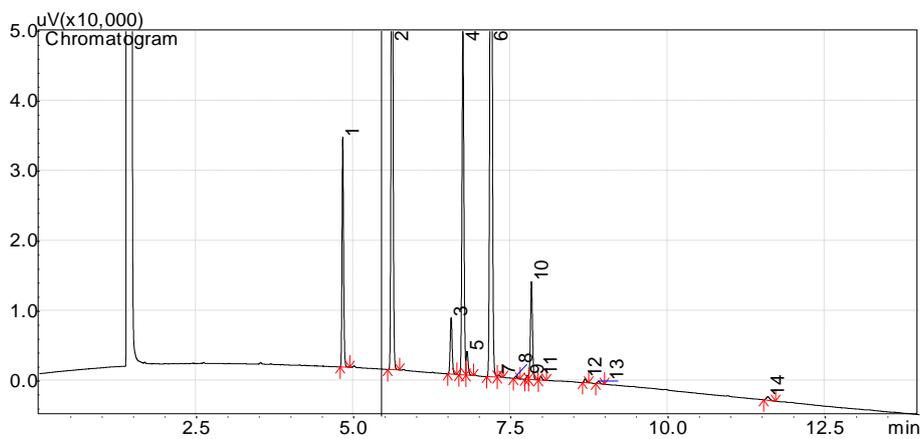


Figura 5.33: Cromatograma do Biodiesel de Soja com o eletrodo $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{e})}$ e o eletrodo $Pt_{(350\text{ }^{\circ}\text{C}, 4\text{e})}$.

Já nos cromatogramas das Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 todos Pt versus Pt com 4 camadas de recobrimento, podemos observar uma quantidade bem maior de picos com maior intensidade, caracterizando que nestas eletrólises o percentual de conversão foi mais elevado do que o da Figura 5.30 (ambos Pt versus Pt, com respectivamente 4 camadas e 2 camadas de recobrimento) como podemos constatar na Tabela 5.4, deixando bem claro que os eletrodos com 4 camadas de recobrimento são mais estáveis do que os eletrodos com 2 camadas de recobrimento.

6 - CONCLUSÕES

No estudo realizado sobre o desenvolvimento de materiais eletródicos para produção de biodiesel a partir de óleo de soja foi observado que usando os eletrodos preparados pelo método Pechini, houve valores de conversão em ésteres maiores do que os obtidos com os eletrodos de diamante dopado com boro. Nas análises de MEV constatamos que os filmes de óxido de platina apresentam uma morfologia aparentemente compacta, com micro-rachaduras discretas e inúmeros grãos, que é uma característica de regiões de maior densidade de metais. Nas imagens tridimensionais de AFM de Ti/Pt podemos observar que as superfícies são ásperas e rugosas. Testes voltamétricos demonstraram também que o método Pechini é capaz de produzir filmes com elevadas áreas superficiais.

Nos experimentos de estabilidade eletroquímica dos materiais depositados conclui-se que os eletrodos que apresentaram maior estabilidade foram aqueles de Ti/Pt preparados pelo método dos precursores poliméricos na maior temperatura de calcinação (350°C) e preferencialmente contendo 4 camadas de recobrimento. Este comportamento era esperado, considerando as pequenas mudanças observadas por MEV e AFM depois de realizadas eletrólises.

Nos difratogramas notou-se que os filmes de platina são finos, uma vez que se observam os picos de Ti. Além disso, foi possível comprovar que a platina se depositou na forma metálica, por ser um metal bastante nobre, como constatado através dos picos de Pt em 2θ igual a 40, 47 e 67, 81 e 85° que representam a presença de fases cristalinas referentes à Pt metálica.

Podemos concluir que é possível desenvolver materiais eletródicos e produzir biodiesel com elevada eficiência usando eletrodos preparados pelo método dos precursores poliméricos com somente 04 camadas de recobrimento.

Finalmente podemos complementar as conclusões acima citadas destacando que o método proposto pode auxiliar na solução de diversos problemas dispensando o uso de catalisadores tanto homogêneos quanto heterogêneos, o uso de temperaturas elevadas para catalisar a reação, pois, este método é realizado a temperatura ambiente, permite que o óleo

usado contenha teores mais elevados de água, eliminando etapas de separação e os eletrodos preparados por este método apresentam elevada estabilidade.

Capítulo 7

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional de Petróleo: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>, acessado em 26 de fevereiro de 2012.

ALCANTARA, R; J. AMORES; L. CANOIRA; E. FIDALGO; M. J. FRANCO; A. NAVARRO. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow, *Biomass Bioenergy*, 18, p. 515–527, 2000.

ALMEIDA, R. M; NODA, L. K; GONÇALVES, N. S; MENEGHETTI, M. R; MENEGHETTI, S. M. P. Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂-base catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 347, 100-105, 2008.

ARANDA, D. G; SANTOS, R. T. P; TAPAÑES, N. C. O; RAMOS, A. L. D; ANTUNES, O. A. C. Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, *Catalysis Letters*, 122, p. 20-25, 2008.

BEER HB. 1972. US Patent 3.

BENEDETTI, O; PADULA, A. D; PLÁ, J. A; RATHMANN, R. Biodiesel: Uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira? 2005. [online] Disponível na Internet via [www.url:http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOBUFRGS](http://www.biodiesel.gov.br/docs/ArtigoBiodieselGINCOBUFRGS). pdf. Arquivo acessado em 16 de março de 2012.

BHATIA, S; C. T. LENG; P. TAMUNAIDU. Modeling and Simulation of Transport Riser Reactor for Catalytic Cracking of Palm Oil for the Production of Biofuels, *Energy & Fuels*, 21, p.3076–3083, 2007.

BLANDY, C; J. L. PELLEGGATTA; B. GILOT. Catalytic Properties of Supported Titanates in Transesterification, *Journal of Catalysis*, 150, p. 150–154, 1994.

BOX, G. E. P; HUNTER, W. G; HUNTER, J. S. *Statistic for Experiments*, Wiley, New York, NY, 1978.

BRADY, J. E; HUMISTON, G. E. Química geral. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, v. 2, 1986.

BRANDÃO, R. F; R. L. QUIRINO; V. M. MELLO; A. P. TAVARES; A. C. PERES; F. GUINHOS; J. C. RUBIM AND P. A. Z. SUAREZ. Synthesis, Characterization and use of Nb₂O₅based catalysts in producing biofuels by transesterification, esterification and pyrolysis, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20, p. 954–966, 2009.

BRAUN, S. L. G; APPEL, M; SCHMAL. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas a diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras, *Química Nova*, 27, p. 472–482, 2003.

BRETT, A. M. O. e BRETT, C.M. A., Electroquímica princípios, métodos e aplicações, Oxford University press, Edição COIMBRA-1993, Editora ALMEIDINA-1996.

BUSTO, M; D' IPPOLITO, S. A; YORI, J. C; ITURRIA, M. E; PIECK, C. L; GRAU, J. M; VERA, C. R. Influence of the axial dispersion on the performance of tubular reactors during the noncatalytic supercritical transesterification of triglycerides, *Energy & Fuels*, 20, p. 2642-2647, 2006.

CHIANDRA, M. A Produção de Biodiesel no Brasil e Aspectos do PNPB. Grupo de estudos e extensão em desenvolvimento econômico e social, USP. Piracicaba: 2005.

COMNINELLIS, C., “Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment”, *Electrochimica Acta*, v. 39, p. 1857, 1994.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, *Energy Conversion and Management*, 44, p. 2093-2109, 2003.

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oil via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, p. 466-487, 2005.

D'IPPOLITO, S.A; J. C. YORI; M. E. ITURRIA; C. L. PIECK AND C. R. VERA. Analysis of a Two-Step, Non-catalytic, Supercritical Biodiesel Production Process with Heat Recovery, *Energy & Fuels*, 21, p. 339–346, 2007.

DI SERIO, M; COZZOLINO, M; GIORDANO, M; TESSER, R; PATRONO, P.; SANTACESARIA, E. From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, p. 6379-6384, 2007.

DI SERIO, M; TESSER, R; PENGMEI, L; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production, *Energy & Fuels*, 22, p. 207-217, 2008.

DOSSIN, T. F; REYNIERS, M. F; MARIN, G. B. Kinetics of heterogeneously MgO catalyzed transesterification, *Applied Catalysis B-Environmental*, 61, p. 35-45, 2006.

FOGLIA, T. A; K. C. JONES; J. G PHILIPS. Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by LC, *Chromatographia*, 62, p. 115–119, 2005.

FREITAS, R. G; SANTOS, M. C; OLIVEIRA, R. T. S; BULHÕES, L. O. S; PEREIRA, E. C. Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method, *Journal of Power Sources*, 158, p. 164–168, 2005.

FREITAS, R. G; SANTOS, M. C; OLIVEIRA, R. T. S; BULHÕES, L. O. S; PEREIRA, E. C. Preparation of Pt thin film electrodes using the Pechini method, *Materials Letters*, 60, p. 1906–1910, 2006.

FUKUDA, H; A. KONDO; H. NODA. Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, p. 405–416, 2001.

GARAVAGLIA, R; MARI, C. M; TRASATI, S. Physicochemical Characterization of Co_3O_4 Prepared by Thermal – Decomposition.2. Response to Solution pH, *Surface Technology*. 23 (1), p. 41–47, 1984.

GONÇALVES, J. DE A.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A. K.; JORDÃO, R.G.; ABREU, F.R.; ARANDA, D. A. G. Análise de Reatividade e Modelagem Empírica da esterificação de compostos Modelos sobre Ácido Nióbico para a Produção de Biodiesel. *Journal of Physical Organic Chemistry*, vol.22, no.7, p.709–716, 2009.

GOULART, M. O. F; SCHÄFER, H; *Journal of the Brazilian Chemical Society*.10, 153, 1999.

GUAN, G; K.KUSABEKE, K.MORIYAMA. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether, *Fuel*, 88, p. 81–86, 2009.

- GUOQING, G; K. KATSUKI.Synthesis of biodiesel fuel using an electrolysis method, *Chemical & Engineering Journal*, 153, p. 159–163, 2009.
- HASS, M. J; K. M. SCOTT; T. L. ALLEMAN; R. L. MCCORMICK.Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared from Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced from a Waste Feedstock, *Energy & Fuels*, 15, p. 1207–1212, 2001.
- HAAS, M. J. The interplay between feedstock quality and esterification technology in biodiesel production, *Lipid Technology*, 16, p. 7–11, 2004.
- HELWANI, Z; M. R. OTHMAN; N. AZIZ; J. KIM. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review, *Applied. Catalysis. A: General*, 363, p. 1-10, 2009.
- HENRI. B. B., “Electrolysis with precious metal coated titanium anode”, US patent 3236756, February, 1966.
- HOYDONCKX, H. E. Esterification and transesterification of renewable chemicals.*Topics in Catalysis*, 27, p. 83-96, 2004.
- INNOCENTINI, M.D.M., Biodiesel: energia Renovável, 2007. [on line] Disponível na internet via WWW url: <http://www.labcat.org/ladebio/semanal/palestra/SemanaBiodiesel-1-Murilo.pdf>. Arquivo capturado em 22 de setembro de 2009.
- ISO, M ; CHEN, B; EGUCHI, M; KUDO, T; SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, p. 53-58, 2001.
- IWAKURA, C., HIRAO, K., TAMURA, H., “Anodic evolution of oxygen on ruthenium in acidic solutions”, *Electrochimica Acta*, v. 22, n. 4, p. 329, 1977.
- JOTHIRAMALINGAM, R; M. K. WANG.Review of Recent Developments in Solid Acid, Base, and Enzyme Catalysts (Heterogeneous) for Biodiesel Production via Transesterification, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 48, p. 6162–6172, 2009.
- KARMEE, S. K; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, *Bioresource Technology*, 96, p. 1425–1429, 2005.
- KISS, A. A; A. C. DIMIAN; G. ROTHENBERG.Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides, *Energy & Fuels*, 22, p. 598–604, 2008.

- KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, R. W.; Electrodeposition from ionic liquids, *Journal of Chemical Education*, 60, p.702, 1983.
- KLUG, H. P. E ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials, 2.ed. New York, N.Y.: *Wiley-Interscience*, 1974.
- KNOTHE, G, DUNN, R. O, BAGBY, M. O. Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels; *National Center for Agricultural Utilization Research*, U.S. Department of Agriculture, 2002.
- KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J; RAMOS, L. P. Manual de Biodisel. 1ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.
- KOTZ, R., SCHERSON, S.S., KOLB. D. M., “In-situ identification of RuO₄ as the corrosion product during oxygen evolution on ruthenium in acid media”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.172, n.1-2, p. 211, 1984.
- KOZLOWSKA, A., H.; CONWAY, B. E.; SHARP, B. A.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*.43, p. 9, 1973.
- KURIHARA, H; FUCHIGAMI, T; TAJIMA, T; *Journal of Organic Chemistry*,73, p. 6888,2008.
- KUSDIANA, D; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresource Technology*, 91, p. 289–295, 2004.
- LI, L. F; D. TOTIR; B. MILLER; G. CHOTTINER; A. ARGOITIA; J. C. ANGUS; D. A. SCHERSON. The electrochemistry of boron-doped diamond films on single crystal diamond in Li⁺-based solid polymer electrolyte in ultrahigh vacuum, *Journal the American Chemical Society*, 119, p. 7875–7876, 1997.
- LÓPEZ, D. E; GOODWIN JR, J. G; BRUCE, D. A; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 295(2), p. 97-105, 2005.
- LÓPEZ, D. E; GOODWIN JR, J. G; BRUCE, D. A; FUTURA, S. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 339, p. 76-83, 2008.

- LOTERO, E; LIU, Y; LOPEZ, D. E; SUWANNAKARN, K; BRUCE, D. A; GOODWIN JR, J. G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44, p. 5353-5363, 2005.
- MA, F; HANNA, M. Biodiesel production: a review, *Bioresource Technology*, 70, p. 1-15, 1999.
- MACEDO, C. C. S; ABREU, F. R; TAVARES, A. P; MELQUIZEDEQUE, B.A; ZARA, L. F; RUBIM, J. C; SUAREZ, P. A. Z. New Heterogeneous Metal-Oxide Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(7), p. 1291-1296, 2006.
- MADRAS, G; KOLLURU, C; KUMAR, R. Synthesis of Biodiesel in supercritical fluids, *Fuel*, 83, p. 2029-2033, 2004.
- MARCINIUK, L. L; GARCIA, C. M; MUTERLE, R. B; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório, *Química Nova*, 30(5), p. 1374-1380, 2007.
- MARTINS, R. L; SCHMAL, M. Methane Activation on Superacidic Catalysts Based on Oxoanion Modified Zirconium Oxide, *Applied Catalysis*, 308, p. 143-152, 2006.
- MAZZOCCHIA, C; G. MODICA; A. KADDOURI; R. NANNICINI. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves, *Comptes Rendus.Chimie.*,7, p. 601–605, 2004.
- MEHER, L. C; DHARMAGADDA, V. S. S; NAIK, S. N. Optimization of alkali-catalyzed transesterification of *Pongamia pinnata* oil for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 97, p. 1392-1397, 2006a.
- MEHER, L. C; SAGAR, D. V; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable & Sustainable energy reviews*, 10, p. 248-268, 2006b.
- MELO JR, C. A. R; ALBUQUERQUE, C. E. R; CARNEIRO, J. S. A; DARIVA, C; FORTUNY, M; SANTOS, A. F; EGUES, S. M. S; RAMOS, A. L. D. Solid-Acid-Catalyzed Esterification of Oleic Acid Assisted by Microwave Heating. *Industrial. Engineering Chemical Research*, 49, p. 12135-12139, 2010.

MENEGHETTI, S. M; MENEGHETTI, M. R; WOLF, C. R; SILVA C. S; LIMA, G. E. S; SILVA, L. L; SERRA, T. M; CAUDURO, F; OLIVEIRA, L. G. Biodiesel from Castor Oil: A Comparison of Ethanolysis versus Methanolysis, *Energy & Fuels*, 20, p. 2262-2265, 2006.

MILES, M. *Science* 277, p. 1845, 1997.

NETO, B. B; SCARMINIO, I. S; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos, Editora Unicamp, 2001.

Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, *Biocombustíveis*, 2, Brasília, 2005.

OLIVEIRA, D, DI LUCCIO, M, FACCIO, C, ROSA, C. , BENDER, J. P, LIPKE, N, AMROGINSKI, C, DARIVA, C, OLIVEIRA, J. V. Optimization of alkaline transesterificação of soybean oil and castor oil for biodiesel production, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121-124, p. 553–560, 2005.

OLIVEIRA, J. V, OLIVEIRA, D. Kinetics of the Enzymatic Alcoholysis of Palm Kernel Oil in Supercritical CO₂, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 39, p. 4450-4454, 2000.

OLIVI, P; PEREIRA, E. C; LONGO, E; VARELA, J. A; BULHÕES, L. O. S. Preparation and Characterization of a Dip-Coated SnO₂ Film for Transparent Electrodes for Transmissive Electrochromic Devices, *Journal of The Electrochemical Society*, 140(5), p. L.81-L82, 1993.

OOI, Y. S; ZAKARIA, R; MOHAMED, A. R; BHATIA, S. Catalytic conversion of palm oil-based fatty acids mixture to liquid fuel, *Biomass and Bioenergy*, 27, p. 477-484, 2004.

PARENTE, E. J. DE S. Processo de produção de um combustível sucedâneo de óleo tipo diesel. PI8004358-5, 1980.

PARENTE, E. J. DE S. Síntese de Biodiesel utilizando membranas cerâmicas condutoras de íon alcali. US0158205 AL, 2007.

PARENTE, E. J. DE S; SANTOS JR, J. N; PEREIRA, J. A. B; PARENTE JR, E. J. de S. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, 2003. Disponível em <http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf> acessado em 22 de junho de 2007.

PEÑA, R; ROMERO, R; MARTÍNEZ, S. L; RAMOS, M. J; MARTÍNEZ, A; NATIVIDADE, R. Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(3), p. 1186-1189, 2009.

- PERRET, A; W. HAENNI; P. NIEDERMANN; N. SKINNER; C. COMNINELLIS; D. GANDINI, *Electrochemical Society Proceedings*, 97, p. 275, 1997.
- PETERSON, C. L; J. L. COOK; J. C. THOMPSON; J. S. TABERSKI. Continuous flow Biodiesel Production, *Applied Engineering in Agriculture*, 18, p. 5–11, 2002.
- PECHINI, M. P. United States Patent Office, 3, p. 330-697, 1967.
- PILLA, L., *Físico Química, volume 2, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.*, Rio de Janeiro, RJ, V. 2. 1980.
- PIMENTEL, M. F; M. G. S. RIBEIRO; R. S. CRUZ; L. STRAGEVITCH; J.G. PACHECO; L. S. G. TEIXEIRA. Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration, *Microchemical Journal*, 82, p. 201, 2006.
- PLÁ, J. A. Histórico do biodiesel e suas perspectivas. 2003. [online]. Disponível na Internet via: www.ufrgs.br/decon/publionline/textosprofessores/pla/hist_rico.doc. Arquivo acessado em 25 de março de 2012.
- RAMOS, L. P. Biodiesel, um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil, *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 31, p. 28–37, 2003.
- REED, S. J. B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, New York, *Cambridge University Press*. p. 201, 1996.
- RODRIGUES, B. W; CONSTANTINO, A. M; CARVALHO, L. G; BRITTO, P. P; ZOTIN, F. M. Z; ARANDA, D. G. Esterificação de Ácido Graxo de Palma Utilizando Catalisadores Heterogêneos. In: *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise/ 3º Mercocat*, Foz do Iguaçu-PR, 2005.
- SANTOS, M. C., MIWA, D. W., MACHADO, S. A. S., *Electrochemical Communications*, 2, p. 692-696, 2000.
- SCHAFFER, H; Em Topics in current chemistry, *Springer-Verlag: Stuttgart*, vol. 152, 1990.
- SCHUCHARDT, U; R. SERCHELI; R. M. VARGAS. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9, p. 199–200, 1998.
- SHEKAR H. BALAGOPAL; JUSTIN K. PENDLETON; ASHOK V. JOSHI. Synthesis of Biodiesel using Alkali cation conductive Ceramic Membranes. US0158205 A1, 2007.

SILVA, C, WESCHENFELDER, T. A; ROVANI, S; CORAZZA, F. C; CORAZZA, M. L; DARIVA, C; OLIVEIRA, J. V. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 5304-5309, 2007.

SOJA <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/soja.htm>.

SUAREZ, P. A. Z; SANTOS, A. L. F; RODRIGUES, J. P; ALVES M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los, *Química Nova*, 32, p. 768-775, 2009.

SWAIN, G. M. The susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media - a comparison of diamond, HOPG, and glossy carbon electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 141, p. 3382–3393, 1994.

TEREZO, A. J; PEREIRA, E. C. Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol–gel and conventional routes, *Materials Letters*, 53, P. 339– 345, 2001.

TRASATTI, S., LODI, G., “Properties of conductive transition metal oxides with rutile type structure”, In: Trasatti. S., chapter 7, p. 310-358, 1980.

TRASATTI, S., “Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine”, *Electrochimica Acta*, vol. 29, n. 11, p. 1503-1512, 1984.

TRASATTI, S., “Investigation of the surface properties of an oxide of interest in the field of a conductive oxide system: influence of precursor and purification” *CroaticaChemica Acta*, v. 63, p. 313, 1990.

TRASATTI, S., “Physical electrochemistry of ceramic oxides”, *Electrochimica Acta*, v. 36, n. 2, p. 225, 1991.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. *Electrochimica Acta*, 45, p. 2377-2385, 2000.

VARMA, M. N; G. MADRAS. Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids, *Industrial Engineering Chemical Research*, 46, p. 1–6, 2007.

WANG, Y; OU, S; LIU, P; ZHANG, Z. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management*, 48(1), p. 184–188, 2007.

WIESENDANGER, R. In Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications, R. Wiesendanger (ed.), Cambridge University Press, Cambridge, 1994.

WU, Z. Y; T. YANO; D. A. TRYK; K. HASHIMOTO; A. FUJISHIMA. Observation of electrochemical C-60 reduction of a diamond thin film electrode at room temperature, *Chemical Letters*, 6, p. 503–504, 1998.

ZAGONEL, G. F; L. P RAMOS. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras, *Química Nova*, 23, p. 531–537, 2000.

ZANTA, C. P. S., ANDRADE, A. R., BOODTS, J. F., “Characterization of DSA[®]-type coatings with nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{(0,7-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ prepared via a polymeric precursor”, *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 30, p. 467, 2000.