

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO DE ALTA ÁREA
COM ÓXIDOS METÁLICOS EMPREGANDO IRRADIAÇÃO
MICRO-ONDAS**

Autor: Isabelle Maria Duarte Gonzaga

Orientadores: Prof^ª. Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D.Sc.

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

ARACAJU, SE - BRASIL

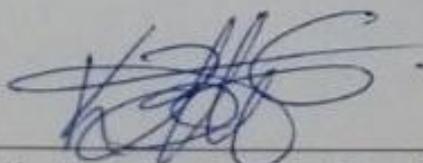
FEVEREIRO DE 2017

MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO DE ALTA ÁREA COM
ÓXIDOS METÁLICOS EMPREGANDO IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

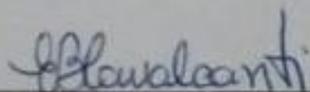
Isabelle Maria Duarte Gonzaga

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

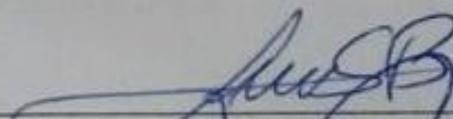
Aprovada por:



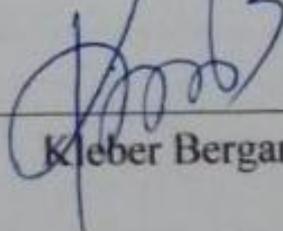
Katlin Ivon Barrios Eguiluz, D. Sc.



Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.



Giancarlo Richard Salazar Banda, D. Sc.



Kleber Bergamaski, D.Sc

G642m

Gonzaga, Isabelle Maria Duarte

Modificação de eletrodos de carbono de alta área com óxidos metálicos empregando irradiação micro-ondas. / Isabelle Maria Duarte Gonzaga; orientação [de] Prof^a. D.Sc. Ketlin Ivon Barrios Eguiluz, Prof^a. D.Sc. Eliane Bezerra Cavalcanti. – Aracaju: UNIT, 2017.

71 p: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, 2017.

Inclui bibliografia.

1. Feltro de carbono. 2. Micro-ondas. 3. Pechini. I. Eguiluz, Katlin Ivon Barrios. (orient.). II. Cavalcanti, Eliane Bezerra. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.98

“Tudo posso naquele que me fortalece”

(Filipenses 4:13)

AGRADECIMENTOS

À Deus, todo-poderoso, pelo seu imenso amor, sempre me guiando a cada momento da minha vida.

À minha pequena grande família. Ao meu filho Davi, minha maior riqueza, que completa meus dias e que, mesmo inconscientemente foi o meu maior incentivador, e ao meu esposo Marcos, por todo amor, força e por ser meu companheiro por muito mais tempo do que os dois anos de mestrado.

À minha mãe Juracy, pelo amor incondicional e compreensão nos inúmeros momentos de ausência. Aos meus pais Jaíra e Washington, pela vida e pelo incentivo. À minha irmã Isadora, por todo o amor, carinho, amizade e por me incentivar sempre. À minha sogra Martha e minhas cunhadas Ana e Morgana pelo apoio.

À Wilane (*in memoriam*) e Milson, por serem muito mais que amigos, verdadeiros irmãos! Aos amigos que a UNIT me deu: Rosa, Cliff, Talita, Débora e Elayne pelos anos de amizade, apoio. Aos meus amigos da vida: Laís, Mari, Cau, Tamiel, Camila, Kizzy e Thayro por cada palavra de incentivo e compreensão.

Aos meus amigos do LEN: Tainã, Iasmin, Tio Dan, Edmundo, Lays, Gláucia, Géssica, Aline e Maria pelos momentos de descontração e ajuda. Em especial, a Carol, minha aluna de iniciação científica, por todo esforço e empenho!

As minhas orientadoras, Katlin Ivon Barrios Eguiluz e Eliane Bezerra Cavalcanti pela confiança, apoio, compreensão e por garantir os meios necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Aos professores do PEP-UNIT que auxiliaram durante a minha formação, em especial ao professor Giancarlo Richard Salazar Banda, pela amizade e pelos valiosos ensinamentos tanto profissionais como pessoais.

Ao ITP pela estrutura dos laboratórios e a UNIT pela bolsa de estudo concedida.

Enfim, a todos que de direta ou indiretamente contribuíram para a realização de mais uma etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

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.

MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO DE ALTA ÁREA COM ÓXIDOS METÁLICOS EMPREGANDO IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Isabelle Maria Duarte Gonzaga

A utilização de eletrodos quimicamente modificados (EQM) é uma opção inovadora para o tratamento de águas residuais. Estes eletrodos apresentam excelentes características, tais como, resistência química, boa estabilidade e condutividade. Nesse contexto, foram desenvolvidos EQM usando o feltro de carbono como substrato. Os óxidos de rutênio, antimônio, tântalo e bismuto foram depositados em duas combinações ternárias $(\text{RuO}_2)_{0,9} - (\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05} - (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,05}/\text{C}$ e $(\text{RuO}_2)_{0,9} - (\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05} - (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ utilizando o método Pechini. Os eletrodos foram sintetizados por dois métodos de aquecimento, convencional e micro-ondas. Após a síntese destes EQM a caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica e a caracterização física por microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X. Adicionalmente, foram realizadas cronopotenciometrias para estimar o tempo de vida dos eletrodos. Os resultados mostraram que os feltros de carbono modificados apresentaram melhores características quando comparados ao feltro não modificado, tais como aumento da área voltamétrica (cerca de 150 vezes) e excelente estabilidade. Adicionalmente, os eletrodos sintetizados por aquecimento micro-ondas se mostraram com características superiores (filme mais homogêneo e material mais estável) quando comparados aos eletrodos produzidos pelo aquecimento convencional e um aumento no tempo de vida útil de 50%. Além disso, a produção do EQM realizada por aquecimento por micro-ondas diminuiu o tempo de produção em 60% ao longo do tempo gasto para sintetizar o material por aquecimento convencional.

Palavras-chave: Feltro de carbono, micro-ondas, Pechini.

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

MODIFICATION OF HIGH AREA CARBON ELECTRODES WITH METAL OXIDES EMPLOYING MICROWAVE IRRADIATION

Isabelle Maria Duarte Gonzaga

Conventional methods for treating wastewater are not completely efficient. In this way, chemically modified electrodes (CMEs) are an innovative option for wastewater treatment. These electrodes have excellent characteristics, such as high sensitivity, selectivity and stability. In this context, CMEs were developed using carbon felt as substrate. $(\text{RuO}_2)_{0,9} - (\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05} - (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,05}/\text{C}$ and $(\text{RuO}_2)_{0,9} - (\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,05} - (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0,05}/\text{C}$ using the Pechini method. Two methods, conventional and microwave heating synthesized the electrodes. After the synthesis of these CMEs, the electrochemical characterization was performed by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry, yet the physical characterization by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction techniques. The results showed that the modified carbon models presented better quality when compared to the unmodified felt, such as increase in the electroactive area (about 150 times) and excellent stability. In addition, the electrodes synthesized by microwaves showed superior characteristics (when compared to the electrodes produced by conventional heating). Also, the production of carbon by microwave heating decreased the production time by 60% over the time spent to synthesize the material by conventional heating

Keywords: Carbon felt, microwave, Pechini.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUÇÃO	2
1.2. OBJETIVOS.....	4
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	4
1.2.2. <i>Objetivos específicos</i>	4
CAPÍTULO 2- REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. ELETRODOS DE CARBONO	6
2.2. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQM)	7
2.2.1. <i>Agentes modificantes</i>	9
2.2.2. <i>Métodos de modificação química</i>	11
2.3. MICRO-ONDAS	14
2.3.1. <i>Fundamentos das micro-ondas</i>	14
2.3.2. <i>Aquecimento micro-ondas versus aquecimento convencional</i>	17
2.3.3. <i>Aquecimento híbrido por micro-ondas</i>	19
CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA	22
3.2. MODIFICAÇÃO DO FELTRO em FORNO CONVENCIONAL	23
3.3. MODIFICAÇÃO DO FELTRO em FORNO MICRO-ONDAS.....	24
3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	25
3.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	25
3.6. TESTE DE ESTABILIDADE ACELERADO.....	26
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1. ESTUDO DO TEMPO NA MODIFICAÇÃO DOS EQM.....	28
4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA.....	29
4.2.1. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	29
4.2.2. <i>Difratometria de raios X</i>	32
4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA	34
4.3.1. <i>Voltametria Cíclica</i>	34
4.4. TESTES DE ESTABILIDADE ACELERADO	37
CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	40
5.1. CONCLUSÕES	41
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	42
CAPÍTULO 6- DIVULGAÇÃO DE RESULTADOS	43
6.1. RESUMOS APRESENTADOS.....	44
6.2. TRABALHO COMPLETO APRESENTADO.....	44

6.3. ARTIGO SUBMETIDO	44
CAPÍTULO 8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS MECANISMOS DE OXIDAÇÃO.	6
FIGURA 2: ESQUEMA DO MÉTODO PECHINI.	13
FIGURA 3: ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.	15
FIGURA 4: COMPORTAMENTO DAS MOLÉCULAS DE ÁGUA NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE CAMPO ELETROMAGNÉTICO.	16
FIGURA 5: COMPORTAMENTO DAS MICRO-ONDAS COM OS MATERIAIS.	17
FIGURA 6: MODOS DE AQUECIMENTO POR: (A) CONDUÇÃO (B) MICRO-ONDAS.	18
FIGURA 7: PERFIL DE TEMPERATURA INTERNA DA AMOSTRA COM: (A) AQUECIMENTO CONVENCIONAL, (B) AQUECIMENTO MICRO-ONDAS E (C) AQUECIMENTO HÍBRIDO MICRO-ONDAS.	20
FIGURA 8: ESQUEMA DE PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA PELO MÉTODO PECHINI.	23
FIGURA 9: FORNO EDG 3000-VÁCUO.	23
FIGURA 10: (A) FORNO MICRO-ONDAS (B) ENTRADA PARA GASES (C) SISTEMA TIJOLOS ISOLANTES (COR CLARA) E SIC (COR ESCURA) (D) FORNO COM SISTEMA TIJOLOS/CARBETO.	24
FIGURA 11: ESQUEMA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA NO POTENCIOSTATO.	26
FIGURA 12: EFEITO DO MODO DE AQUECIMENTO NO TEMPO DE PROCESSAMENTO DO FELTRO DE CARBONO.	28
FIGURA 13: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (A) FELTRO DE CARBONO, (B) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO CONVENCIONAL, (C) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO MICRO-ONDAS (D) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO CONVENCIONAL, (E) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO MICRO-ONDAS.	31
FIGURA 14: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X PARA $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO CONVENCIONAL (LINHA VERMELHA), $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO MICRO-ONDAS (LINHA PRETA) E FELTRO DE CARBONO (LINHA AZUL)...	32
FIGURA 15: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X PARA $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO CONVENCIONAL (LINHA VERMELHA), $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTO MICRO-ONDAS (LINHA PRETA) E FELTRO DE CARBONO (LINHA AZUL)...	34
FIGURA 16: COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS DOS FELTROS DE CARBONO PURO E MODIFICADOS COM 3 CICLOS NOS FELTROS PURO E MODIFICADOS COM $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ E $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTOS CONVENCIONAL E MICRO-ONDAS EM ELETRÓLITO SUPORTE DE 0.10 M NaCl E $V = 100 \text{ MV S}^{-1}$	35
FIGURA 17: COMPARAÇÃO DOS VOLTAMOGRAMAS DOS FELTROS DE CARBONO PURO E MODIFICADOS COM 2000 CICLOS NOS FELTROS PURO E MODIFICADOS COM $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ E $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(SB}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ POR AQUECIMENTOS	

CONVENCIONAL E MICRO-ONDAS EM ELETRÓLITO SUPORTE DE 0.10 M NaCl E $V = 100$
MV S⁻¹ 36

FIGURA 18: TESTES DE ESTABILIDADE ACELERADO DOS ELETRODOS PURO, (RuO₂)_{0.9}-
(Sb₂O₃)_{0.05}- (Bi₂O₃)_{0.05} /C E (RuO₂)_{0.9}- (Sb₂O₃)_{0.05}- (Ta₂O₅)_{0.05}/C OBTIDOS NO MICRO-ONDAS
COM 1 MOL L⁻¹ DE H₂SO₄ COMO ELETRÓLITO E APLICANDO-SE UMA DENSIDADE DE
CORRENTE DE 1,5 A 38

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Principais reagentes utilizados.....	22
TABELA 2: Cargas voltamétricas dos feltros puros e modificados no 3 ciclo e 2000 ciclo.	37
TABELA 3: Tempo de vida dos eletrodos modificados e puro.	39

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A: Ampere

AC: Ácido cítrico

C: Coulumb

CV: Carbono vítreo

DPP: Decomposição térmica dos precursores poliméricos

DRX: Difractometria de raios-X

EG: Etilenoglicol

EHMS: Eletrodo de hidrogênio na mesma solução

EQM: Eletrodo quimicamente modificado

GHz: Giga Hertz

JCPDS: Comitê sobre padrões de difração de pó (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

KW: Quilowatt

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MHz: Mega Hertz

V: Volts

Capítulo 1- Introdução e Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial junto com o desenvolvimento da indústria tem colaborado para o aumento da poluição ambiental. Sabe-se que os métodos convencionais de tratamento de efluentes não conseguem tratar todos os tipos de poluentes existentes. Desse modo, pesquisadores e órgãos ambientais têm mostrado uma grande preocupação com a contaminação do meio ambiente, principalmente em relação às águas residuais, levando assim a maiores fiscalizações, por parte dos órgãos competentes e a aplicação de normas mais rigorosas para o tratamento destas águas antes do seu descarte em cursos d'água naturais. Para isso, tratamentos biológico/enzimático, químico, físico-químico, processos de oxidação avançados, e métodos eletroquímicos são comumente empregados nestes efluentes (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; GUINEA *et al.*, 2009).

Dentre os métodos eletroquímicos sabe-se que a pesquisa sobre novos materiais eletroquímicos tem sido dirigida à procura de revestimentos relativamente finos com materiais que apresentem um alto poder catalítico, oxidação seletiva de orgânicos e alta resistência mecânica (RAO e VENKATARANGAIAH, 2014). Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) contêm espécies quimicamente ativas, estrategicamente imobilizadas em suas superfícies com o objetivo de pré-estabelecer e controlar as propriedades físico-químicas da interface eletrodo/solução. A modificação do eletrodo, normalmente, confere a este as características físico-químicas do agente modificante, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos com respostas adequadas para vários propósitos e aplicações (PEREIRA *et al.*, 2002). Vários materiais servem como substrato para os EQM, dentre os materiais convencionais destacam-se o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono, sendo o carbono vítreo (CV), um material com destaque, pois apresenta boa condutividade elétrica e estabilidade térmica (KALCHER, 1990).

EQM vem sendo estudados para diversas aplicações, tais como, tratamento de água (MA *et al.*, 2011), degradação de nitrofenol (ZHOU *et al.*, 2014), eletrogeração de peróxido de hidrogênio (ZHOU *et al.*, 2013), entre outras finalidades. Estes eletrodos apresentam algumas vantagens como resistência química, boa estabilidade, condutividade e não toxicidade (WEI *et al.*, 2017).

O agente modificador pode ser escolhido de acordo com o tratamento a ser realizado. O material pode ser eletroativo, quimicamente ativo, ou inerte. Dentre as técnicas conhecidas para modificação química de eletrodos, o mais comumente utilizado é o método Pechini (PECHINI, 1967). Independentemente do método de síntese, estes eletrodos normalmente são calcinados em fornos convencionais, onde, primeiramente, ocorre o aquecimento da superfície do material e, só depois, por processos de convecção e condução. Sendo assim, um método alternativo seria o forno micro-ondas, uma vez que durante o aquecimento de materiais via micro-ondas, as radiações penetram no material de forma que a transferência de calor acontece desde o núcleo do material até a superfície do mesmo. Por esta razão, a utilização do forno de micro-ondas para a modificação de materiais tem crescido de forma bastante acentuada nos últimos anos buscando uma técnica alternativa de tratamento térmico no desenvolvimento dos EQM. Assim, o aquecimento via micro-ondas surge como uma inovadora alternativa ao processo de calcinação em forno convencional (CAO *et al.*, 2008; ZHOU *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2016).

O aquecimento com irradiação micro-ondas é baseado na reorganização das cargas das moléculas polares (polarização) e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações (KU *et al.*, 2002). Este tipo de transferência causa o aquecimento em massa do material e um rápido aumento da sua temperatura (MENEZES *et al.*, 2012). O estudo de Hoyos *et al.* (2013), exemplifica bem a redução do tempo quando comparados os dois tipos de aquecimentos citados para a síntese de ferrita de níquel (NiFe_2O_4). No aquecimento convencional são necessárias 9 horas de sinterização, já para o micro-ondas apenas 2 horas. Além do rápido aquecimento, outras vantagens são atribuídas ao aquecimento micro-ondas comparado ao convencional, tais como: aquecimento seletivo, redução no tamanho dos equipamentos, baixos custos no consumo de energia elétrica, redução da poluição ambiental (JONES *et al.*, 2002).

A superfície do feltro de carbono pode favorecer a produção de peróxido de hidrogênio. O H_2O_2 é um reagente químico “verde”, pois não libera subprodutos, é um oxidante químico bastante versátil, uma vez que age como redutor e oxidante, sendo eficaz em toda faixa de pH e tem alto potencial de oxidação (PLETCHER, 1999). A eletrogeração *in situ* de H_2O_2 depende de alguns fatores tais como, o cátodo utilizado e

os parâmetros operacionais, o que pode limitar a eletrogeração deste (GALLEGOS *et al.*, 2005).

Diante do exposto pode-se observar que a produção de EQM utilizando aquecimento micro-ondas é inovadora e existem apenas dois relatos na literatura (MA *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2013) para modificação de feltro de carbono por forno convencional. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é confeccionar EQM a base de carbono via micro-ondas, visando o aumento da produção de peróxido de hidrogênio *in situ*.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Modificar e caracterizar os eletrodos de feltro de carbono com óxidos metálicos de rutênio, antimônio, estanho e tântalo pelo método Pechini usando aquecimento micro-ondas, a fim de aumentar a área do eletrodo e sua estabilidade eletroquímica para futuras aplicações como cátodo na geração de H₂O₂.

1.2.2. Objetivos específicos

- ✓ Modificar um forno micro-ondas comercial para realização do aquecimento híbrido de micro-ondas;
- ✓ Modificar quimicamente o eletrodo de feltro de carbono pelo método Pechini com óxidos de rutênio, antimônio, tântalo e bismuto em diferentes composições;
- ✓ Caracterizar física e eletroquimicamente os eletrodos quimicamente modificados através das técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, e voltametria cíclica;
- ✓ Observar a influência dos agentes modificantes, na morfologia, na estabilidade e no comportamento eletroquímico;
- ✓ Determinar o tempo de vida útil dos EQM utilizando o teste de estabilidade acelerado.

Capítulo 2- Revisão da literatura

Neste capítulo serão apresentados de forma sucinta os conceitos básicos envolvendo eletrodos quimicamente modificados, destacando-se nesse contexto, os eletrodos de carbono e os métodos de síntese para sua modificação. Por fim, serão descritos os princípios básicos envolvidos na irradiação micro-ondas.

2.1. ELETRODOS DE CARBONO

O carbono é um dos elementos mais abundantes do universo, podendo ser encontrado tanto em materiais orgânicos, como na forma inorgânica. São conhecidas três formas alotrópicas do carbono que ocorrem espontaneamente: o carbono amorfo, grafite e diamante. É possível também sintetizar estruturas de carbono em diversas dimensões tais como, nanofios e nanotubos (PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013).

As reações eletroquímicas são normalmente mais lentas em superfícies de carbono que em eletrodos metálicos e a cinética de transferência de elétrons depende da estrutura e preparação da superfície. Os materiais derivados de carbono apresentam menor condutividade elétrica, quando são comparados aos metais nobres comumente utilizados na preparação de eletrodos. Devido a isso, a transferência de elétrons encontra maior dificuldade quando ocorre na sua superfície, tornando mais lentas as reações de óxido-redução sobre eletrodos de carbono nas suas diferentes formas (BAIO *et al.*, 2014).

Esse elemento tem uma atividade superficial elevada, explicando assim sua susceptibilidade para a contaminação pelos compostos orgânicos. Na superfície do eletrodo (Figura 1) podem ser formadas ligações com hidrogênio e diversas funções oxigenadas, como os grupos carboxila, hidroxila, entre outros, mostrando que o pH pode influenciar no comportamento do eletrodo (CAO *et al.*, 2008).

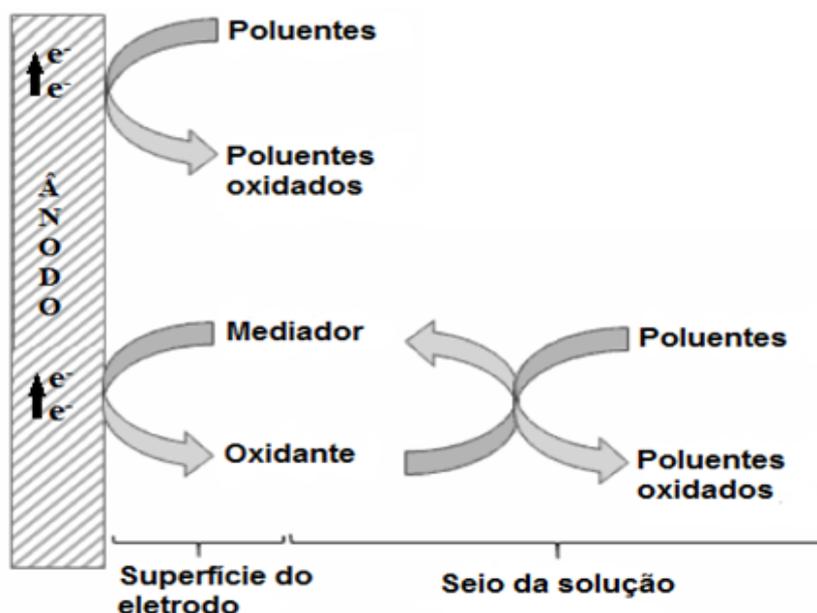


Figura 1: Representação esquemática dos mecanismos de oxidação.

As características mais importantes presentes nos eletrodos de carbono são poros presentes na superfície catalítica. Esta particularidade faz com que estes eletrodos apresentem determinadas vantagens, tais como, elevada rugosidade, deposição e boa fixação de camadas depositadas, a depender de como o processo será conduzido, etc. (SEMAAN *et al.*, 2015). Segundo FONSECA *et al.*, (2013) os eletrodos formados por carbono grafite podem sofrer percolação, ou seja, o fenômeno de transporte de um fluido em meio poroso.

A utilização de eletrodos porosos, tais como grafite, carbono vítreo, pasta de carbono, fibra, filmes ou compósitos de carbono, em eletroanálise estão cada vez mais acentuados e em expansão, isto porque estes eletrodos apresentam uma ampla janela de potencial (0,2 a 1,2V), baixo custo, inércia química, adequados para diferentes tipos de absorção, mesmo a sua transferência de elétrons não sendo tão rápida quanto a dos eletrodos metálicos (CARVALHO *et al.*, 2010).

Feltros de carbono são utilizados para produção de H₂O₂, devido as suas características diferenciadas, tais como, sua superfície tridimensional, integridade mecânica, facilidade para aquisição e eficiência na regeneração catódica. Entretanto, a utilização do feltro de carbono para produção de H₂O₂ ainda não apresenta resultados satisfatórios, fazendo necessário o desenvolvimento de estudos para melhoria da atividade eletroquímica (YU *et al.*, 2015).

2.2. ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS (EQM)

MURRAY *et al.* (1980), criaram o termo eletrodos quimicamente modificados (EQM) para nomear eletrodos com espécies quimicamente ativas, devidamente imobilizadas em sua superfície. A utilização de EQM surgiu com a intenção de facilitar os processos de transferência eletrônica e restringir o acesso de determinadas espécies químicas à superfície eletródica, a fim de se evitar o envenenamento do eletrodo e melhorar suas propriedades químicas. (DO CARMO *et al.*, 2004).

Inicialmente eram utilizados eletrodos de materiais inertes e em 1975 surgiu a modificação da superfície de eletrodos de SnO₂ via organossilanos a fim de favorecer a quimissorção de Ru (WIER e MURRAY, 1979). A partir deste trabalho pioneiro, a

preparação e utilização de EQMs têm se expandido de forma bastante acentuada. MA *et al.* (2011), realizaram uma modificação de feltro de carbono deixando-o submerso 3 dias em solução de hidrazina (N₂H₄) 1 M, a fim de melhorar a eletrogeração de espécies reativas de oxigênio. Já ZHOU *et al.* (2013), modificaram feltros de carbono com uma mistura de etanol e hidrato de hidrazina (variando as concentrações), para eletrogerar H₂O₂ através da redução de oxigênio no cátodo, como pode ser observado nas reações abaixo.



MA *et al.* (2011) e ZHOU *et al.* (2013) conseguiram, com a modificação, aumentar a produção de H₂O₂ in situ em cerca de 50%, quando comparados ao carbono sem modificação.

O material escolhido nesta dissertação, como substrato, deve apresentar características eletroquímicas apropriadas, tais como, ampla faixa de potencial de operação, estabilidade mecânica, elevada área superficial e ser adequado para o método de modificação escolhido. Os materiais frequentemente utilizados como substrato são aqueles também utilizados como eletrodos na forma não modificada. Esses materiais incluem ouro, platina e carbono, a exemplo de carbono vítreo e fibra de carbono. Diversos materiais menos usuais tais como, materiais semicondutores, materiais poliméricos e vidros condutores também podem ser utilizados como eletrodo base (PARSAEI *et al.*, 2015).

Em geral, estima-se que o uso de feltro de carbono possibilita reações eletroquímicas efetivas, devido à particularidade de serem materiais tridimensionais porosos. Estes materiais possuem áreas eletronicamente ativas superiores aos eletrodos planos, sendo esta uma característica muito importante nas reações que envolvem gases dissolvidos em água. O gás move-se pela estrutura porosa, dissolvendo-se e difundindo-se a partir do eletrólito, reagindo finalmente na interface trifásica (PIMENTEL *et al.*, 2008).

2.2.1. Agentes modificantes

A modificação de eletrodos é comumente realizada utilizando sais de metais precursores. Tais sais são geralmente cloretos e nitratos, que após o aquecimento nas condições necessárias, resultarão na formação de óxidos, buscando o aumento da condutividade, aumento do tempo de vida útil e estabilidade do eletrodo (DOYLE *et al.*, 2013).

Óxidos de metais nobres são geralmente ativos como eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (TRASATTI, 2000). Especificamente para este caso, o óxido de rutênio (RuO_2) é o óxido mais empregado devido às suas excelentes propriedades eletrocatalíticas. O RuO_2 é bastante conhecido por ser altamente condutor em larga escala de temperatura, possui condutividade eletrônica na ordem de 10^4 s cm^{-1} em 25°C decrescendo à medida que a temperatura aumenta (MIN *et al.*, 2006). Este óxido é um catalisador bastante ativo na oxidação de moléculas orgânicas, embora seja um reagente caro quando comparado a outros óxidos metálicos, aumenta a estabilidade e o tempo de vida útil dos eletrodos, possibilitando assim a redução dos custos com o preparo de novos eletrodos e são os metais mais utilizados para ânodos do tipo dimensionalmente estáveis (TRASSATI, 2000).

O RuO_2 é particularmente interessante por causa de suas excelentes propriedades eletrocatalíticas (YOUSEFPOUR e SHOKUHY, 2012; PATAKE, *et al.*, 2009). Foi observado nos estudos de YOUSEFPOUR e SHOKUHY, 2012 e PATAKE, *et al.*, 2009 que a variação na composição tem um efeito sobre a morfologia do revestimento da superfície. A partir do número de revestimentos a homogeneidade e porosidade sobre a superfície aumenta. Quando o óxido de rutênio se encontra combinado com outros óxidos (IrO_2 , CeO_2 , SnO_2 e Sb_2O_3) observa-se uma otimização na estabilidade mecânica visando a obtenção de filmes com características específicas para a reação de interesse (TRASATTI E PETRII, 1991). Esta mistura entre óxidos serve também para aprimorar as propriedades elétricas e químicas de um dado óxido.

Óxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor amplamente utilizado que adquire alta condutividade quando dopado com antimônio, devido à redução entre a banda de valência e a banda de condução (JARA *et al.*, 2011). Eletrodos a base de SnO_2 com

espécies ativas de rutênio (Ru), estanho (Sn), antimônio (Sb), platina (Pt) e irídio (Ir) apresentam grande área superficial, estabilidade eletroquímica, melhoria na atividade catalítica, bom desempenho em meios com diferentes pH quando submetidos a grande densidade de corrente (BERENGUER *et al.*, 2014).

Segundo DEL RÍO *et al.* (2010), eletrodos de Sn dopados com Sb apresentam alto sobrepotencial para geração eletroquímica de oxigênio, alta condutividade elétrica, estabilidade química e eletroquímica e, estabilidade em meios eletrolíticos com diferentes valores de pH.

O tântalo é um sólido metálico de cor prateada, macio, dúctil, com ponto de fusão de 2980 °C, estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, resistente à corrosão, eletronegatividade de 1,5 (Pauling), resistividade elétrica a 20 °C de 12,4 $\mu\Omega\text{m}$ e por ser um metal refratário, muitas vezes é utilizado como camada de passivação para a confecção de eletrodos mais baratos (SHESTAKOVA *et al.*, 2014). O pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) apresenta boa atividade fotocatalítica, alta constante dielétrica, banda de energia de 4,25 eV, elevada capacidade de armazenamento, baixa corrente de fuga, além de serem utilizados como filmes transistores e sensores iônicos (WU *et al.*, 1994; SINGH *et al.*, 2007; ZAFFORA *et al.*, 2015).

YONGLEI *et al.* (2010), sintetizaram o eletrodo $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ pelo método Pechini para estudar o efeito da temperatura de sinterização na microestrutura. Este eletrodo apresenta uma boa atividade catalítica para o processo de oxidação de compostos orgânicos, é bastante utilizado para desprendimento de oxigênio em processos industriais de galvanoplastia e apresenta maior estabilidade do que os eletrodos preparados utilizando a decomposição térmica (YONGLEI *et al.*, 2010).

O óxido de bismuto (Bi_2O_3), apresenta diversas características, tais como, alto índice de refração, permissividade dielétrica, fotocondutividade, fotoluminescência, banda de energia de 2-3.96 eV, baixa toxicidade, amplo intervalo de potencial negativo, insensibilidade a presença de oxigênio dissolvido e fácil utilização para o preparo de eletrodos (HUTTON *et al.*, 2004 e XIAOHONG *et al.*, 2007). Para Xiaohong *et al.* (2007) e Liberatti *et al.* (2014), o óxido de bismuto é um semicondutor do tipo-*n* utilizado na indústria de cerâmica, vidro e eletrônica, e com energia apropriada para tratar poluentes.

Os materiais citados podem ser uma ótima alternativa para a modificação do feltro de carbono, a fim de melhorar suas características. SOUZA *et al.* (2015) realizaram a modificação do feltro de carbono pelo método Pechini, com RuO₂ (90%) e SnO₂ (10%) para a eletrogeração de H₂O₂ com resultados acima de 70 % de produção de peróxido de hidrogênio.

2.2.2. Métodos de modificação química

A escolha do método adequado para a modificação química é um fator que deve ser levado em consideração, pois as características e propriedades do eletrodo obtido dependerão do método de modificação utilizado. As técnicas de modificação mais utilizadas têm como objetivo a preparação de filmes de óxidos que apresentem uma ótima atividade catalítica, além de uma boa resistência mecânica. As técnicas mais comuns de modificação química são o método sol-gel (REISFELD *et al.*, 1992) e a decomposição térmica de precursores poliméricos (PECHINI, 1967), também conhecido como método Pechini.

2.2.2.1. Método sol-gel

O método sol-gel, conhecido pelos químicos há mais de um século, foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939, para a deposição de camadas finas de óxidos sobre vidros. O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em fluido, enquanto que o gel pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que mobiliza a fase líquida nos seus interstícios. O método consiste em preparar uma solução contendo precursores que será transformada em um gel polimérico com distribuição homogênea dos cátions. Tal método também possibilita a obtenção de filmes homogêneos (KAKIHANA, 1996).

Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Existe uma excelente estabilidade térmica dos substratos protegidos por camadas de filmes aplicados pelo método sol-gel. Estes filmes têm demonstrado ser uma barreira efetiva contra a

difusão de íons do substrato e a inibição dos processos de oxidação a altas temperaturas, até mesmo durante os tratamentos térmicos de densificação (MONTEIRO *et al.*, 2006).

Para o recobrimento dos filmes obtidos há dois processos conhecidos como *spin-coating* (HAYAKAWA *et al.*, 2014) e *dip-coating* (LAMANNA *et al.*, 2014). No *spin-coating* há o gotejamento da solução precursora sobre o substrato e aplicação de rotação para o espalhamento da solução por sobre toda a superfície do substrato e no método *dip-coating* se baseia na imersão do substrato na solução precursora, por um período de tempo determinado e usando uma velocidade de imersão controlada.

2.2.2.2. Método Pechini

A decomposição térmica de precursores poliméricos (DPP), também conhecida como método Pechini, tem recebido grande atenção por permitir a síntese de materiais em temperaturas relativamente baixas e com características controladas (estequiometria, homogeneidade e tamanho das partículas) que foi patenteado por Pechini e Adams em 1967.

O método baseia-se na formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre um complexo metálico quelatado usando ácidos hidroxicarboxílicos (como ácido acético ou ácido maléico) e um álcool polihidróxi como o etilenoglicol (Figura 1). Durante o aquecimento em temperaturas moderadas ocorrem as reações de esterificação e poliesterificação, havendo assim a formação da resina polimérica, após a remoção do excesso de água. O aquecimento da resina polimérica acima de 300 °C causa a quebra do polímero e a expansão da resina (COMNINELLIS e VERCESI, 1991).

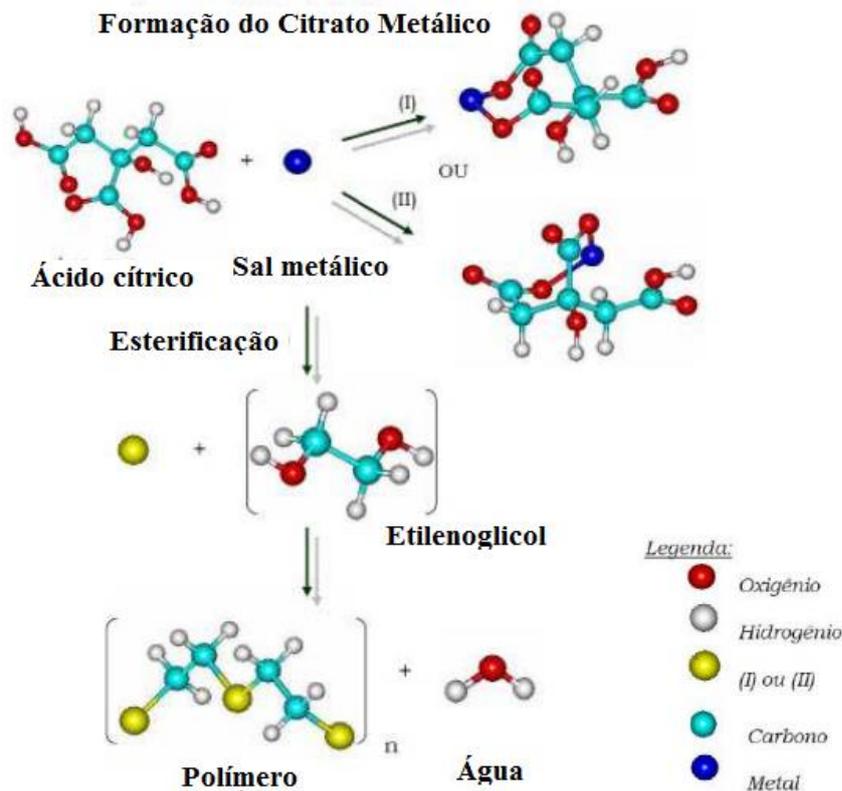


Figura 2: Esquema do método Pechini.

Fonte: CHAVES, 2009.

O polímero formado apresenta grande homogeneidade na dispersão dos íons metálicos e um tratamento térmico adequado é realizado para a eliminação da parte orgânica e obtenção da fase cristalina desejada. Entre as vantagens deste método está a possibilidade de preparação de complexos de boa homogeneidade ao nível molecular e controle estequiométrico (COSTA *et al.*, 2008). Os materiais obtidos através do método Pechini, ainda na sua forma de resina polimérica, podem ser usados na fabricação de filmes. Nesse caso, a resina é depositada sobre substratos adequados, os quais são, posteriormente, submetidos a tratamentos térmicos (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999).

Dentre as vantagens do método Pechini destacam-se (i) preservação da estequiometria inicial dos íons metálicos (KAKIHANA e YOSHIMURA, 1999), (ii) baixo custo dos precursores e formação de óxidos com alta homogeneidade (HUÍZAR-FÉLIX *et al.*, 2012), (iii) alta cristalinidade, (iv) pequeno tamanho de partícula e pureza (SZCZESZAK *et al.*, 2013), (v) baixas temperaturas de processamento, e (vi) método de síntese rápido e de fácil execução.

2.3. MICRO-ONDAS

A radiação micro-ondas tem sido utilizada com sucesso em inúmeras aplicações industriais (secagem, aquecimento, sinterização, etc.). Atualmente, muitos trabalhos são realizados com a aplicação de micro-ondas e os bons resultados obtidos demonstram as potencialidades e vantagens do seu uso quando comparado aos métodos tradicionais (DALL'OGGIO *et al.*, 2007).

A utilização das micro-ondas para o preparo de resinas poliméricas tem se destacado pelo rápido tempo de processamento e baixo consumo de energia, uma vez que apresentam aquecimento volumétrico, permitindo uma uniformidade de aquecimento e apresentado melhorias nos materiais preparados (LI *et al.*, 2016). A química vem utilizando a tecnologia de micro-ondas desde a década de 70 (ZLOTORZYNSKI, 1995) para diversas aplicações, por exemplo, síntese orgânica (SANSEVERINO, 2002), sinterização de cerâmicas (MENEZES, 2007), cristalização de nanotubos (AQUINO, 2014), modificação de placas de carbono (ZHOU *et al.*, 2015).

2.3.1. Fundamentos das micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas (um componente de campo elétrico e um de campo magnético, alinhados de forma perpendicular entre si) que ficam na região entre as ondas de rádio e a luz visível no espectro eletromagnético, definidas com comprimentos de onda entre 0,001 e 1 m, correspondentes a frequências entre 300 e 0,3 GHz (CAO *et al.*, 2008). Grande parte dessa radiação é utilizada para fins de comunicação, e para fins de aquecimento é permitida apenas a utilização das micro-ondas na frequência entre 900 MHz e 2,45 GHz (Figura 2). No aquecimento por micro-ondas, a frequência de 2,45 GHz é a mais utilizada (KRUG, 2008). Estas não são capazes de provocar rupturas em ligações químicas moleculares. Portanto, é evidente que fenômenos de ativação molecular provavelmente não ocorrerão via irradiação micro-ondas, como em processos fotoquímicos, mas são capazes de interagir com moléculas polares ou íons que oscilam sob o efeito do campo elétrico ou magnético (KAPPE *et al.*, 2009).

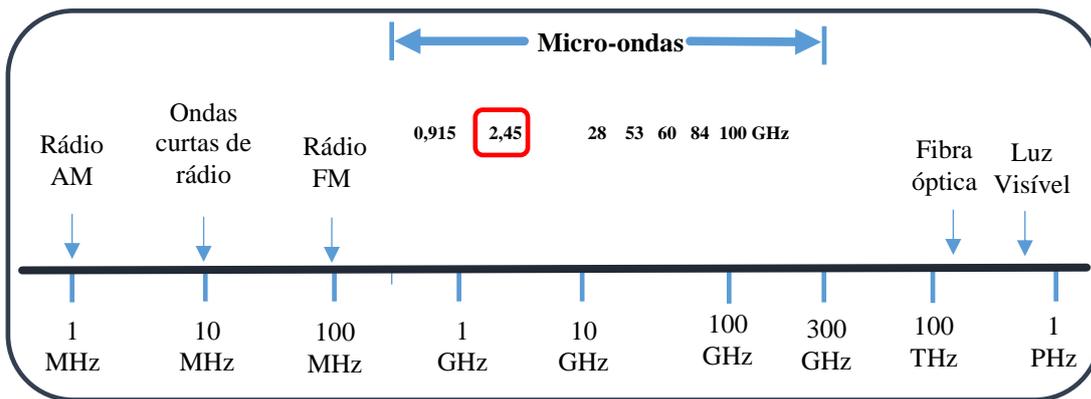


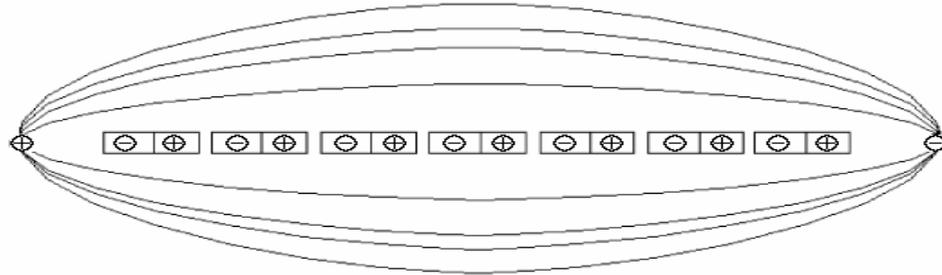
Figura 3: Espectro eletromagnético.

Fonte: Adaptado de MORTEZA e MIRZAEI, 2010.

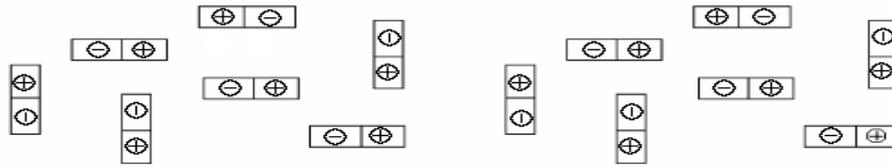
O aquecimento por micro-ondas, também conhecido como aquecimento dielétrico, ocorre basicamente através de dois mecanismos, onde a energia eletromagnética é transformada em energia térmica: rotação de dipolo e condução iônica (HIPPEL, 1954).

A rotação de dipolo refere-se ao alinhamento de moléculas com momentos de dipolos, permanentes ou induzidos, devido ao campo elétrico aplicado. Ao ser removido o campo, as moléculas voltam a um estado desordenado e a energia absorvida é dissipada na forma de calor. O aquecimento por este mecanismo é extremamente dependente da frequência do campo elétrico e do tempo necessário para que os dipolos retornem ao seu estado de desordem inicial (tempo de relaxação), além disto depende da temperatura e viscosidade da amostra (PERREUX, 2004). O campo elétrico na frequência de 2,45 GHz oscila $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo, sendo assim, acontece um rápido aquecimento destas moléculas (SANSEVERINO, 2002). A Figura 3 representa melhor o que ocorre na aplicação e retirada do campo.

Já na condução iônica, o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético. A condução iônica depende da mobilidade, carga e concentração do íon (MUTYALA *et al.*, 2010).



1- Dipolos alinhados com o campo eletromagnético.



2- Dipolos após a retirada do campo eletromagnético.



Figura 4: Comportamento das moléculas de água na presença e ausência de campo eletromagnético.

Fonte: SANSEVERINO, 2002.

O efeito que as micro-ondas ocasionam é baseado na polarização das moléculas e dos íons livres de materiais dielétricos, induzida pelo campo elétrico das radiações. Este tipo de efeito é chamado de aquecimento por relaxação dielétrica (FORTUNY *et al.*, 2008). Por isso, a vantagem do uso de micro-ondas é baseada no aquecimento eficiente de matérias por esse efeito, que depende da habilidade de um material específico absorver energia de micro-ondas e convertê-lo em calor. Porém, BOGDAL *et al.* (2006), explicam que o aquecimento por micro-ondas é muito rápido, e isso pode dificultar as medidas de temperatura no meio reacional.

A absorção de micro-ondas depende da constante dielétrica, ϵ' , que é a capacidade de uma molécula ser polarizada por radiação eletromagnética ou habilidade da amostra em obstruir a passagem da radiação e da perda dielétrica, ϵ'' , definido como a eficiência de conversão da energia de micro-ondas em calor. Já a razão ϵ''/ϵ' , é numericamente igual a tangente, sendo chamada de fator de dissipação. Este fator indica a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor, sendo assim, quanto maior este valor, mais a substância absorve micro-ondas e mais rapidamente é aquecida (HAYES, 2002). A reflexão das micro-ondas depende da natureza química das substâncias, podendo ocorrer desde a absorção até a reflexão total da onda, ou seja, o material pode-

se apresentar transparente, absorvente ou opaco conforme o tipo de material (THUÉRY, 1992).

Os materiais transparentes às micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. Um exemplo dessa categoria de materiais é a alumina em temperatura ambiente. Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais exemplos dessa categoria. Já os materiais absorventes são divididos em duas categoriais. A primeira engloba os materiais com elevadas perdas dielétricas, por exemplo, dióxido de carbono (CO₂) e carvão de silício (SiC). Esses materiais interagem rapidamente com as micro-ondas e, com isso, obtém seu rápido aquecimento. A segunda categoria abrange materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é um material com elevadas perdas dielétricas (MENEZES, 2007). A Figura 5 mostra o comportamento das ondas em cada tipo de material.

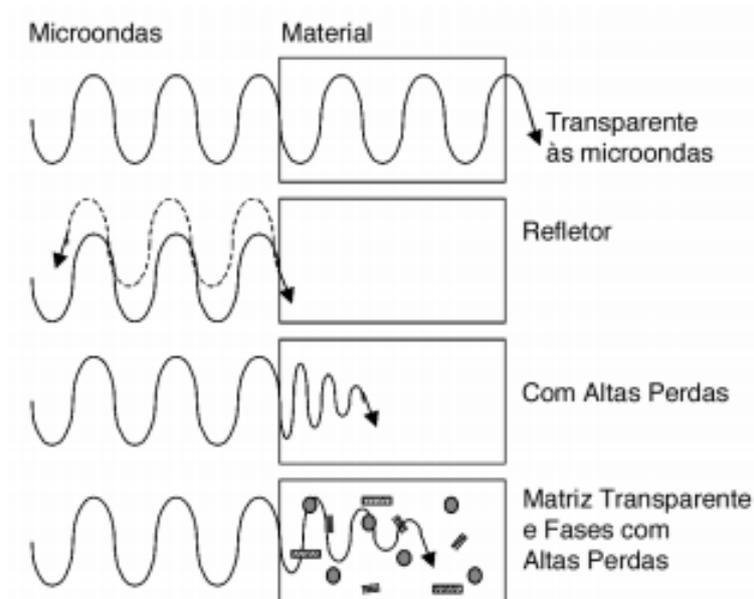


Figura 5: Comportamento das micro-ondas com os materiais.

Fonte: SUTTON, 1989.

2.3.2. Aquecimento micro-ondas versus aquecimento convencional

Existem duas formas diferentes de aquecimento: o método convencional e o método não-convencional. Manta elétrica, forno convencional, chapa de aquecimento e

banhos de óleo são exemplos convencionais, transmitindo energia térmica através de condução, irradiação e convecção. Técnicas que utilizam ultrassom, impactos mecânicos ou a irradiação por micro-ondas são chamados de métodos não-convencionais (SABADINI, 2003).

Estudos mostram a utilização de micro-ondas como fonte de aquecimento de reações químicas, evidenciando a obtenção de menores tempos de reação e rendimentos superiores àqueles obtidos com fonte de aquecimento convencional (GRAEBIN e EIFLER, 2007). Em um forno de micro-ondas convencional, as ondas eletromagnéticas geradas pelo magnétron são guiadas para a cavidade do forno e refletidas para as paredes deste. Diferente do aquecimento convencional, no qual uma substância é aquecida de fora para dentro, no interior do forno micro-ondas o que ocorre é uma transferência de calor dos diversos pontos que absorveram energia da parte interna para a externa (SADICOFF *et al.*, 2000). Estes fenômenos podem ser observados na Figura 6.

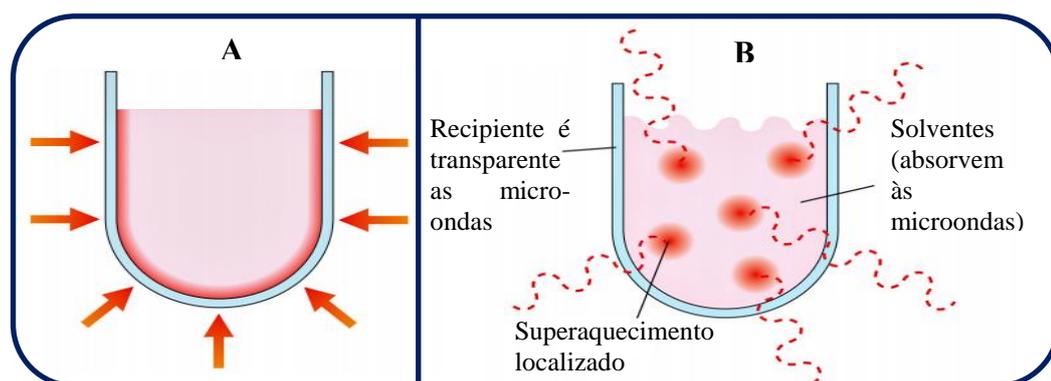


Figura 6: Modos de aquecimento por: (A) condução (B) micro-ondas.

Fonte: Adaptado de HAYES, 2002.

Quando a energia térmica é transferida para uma solução através do aquecimento convencional, ocorre uma diferença considerável de temperatura, chamada de gradiente de temperatura. A temperatura decresce com a distância entre a solução e a superfície da placa de aquecimento. Já nos fornos de micro-ondas, a transferência de energia térmica ocorre através da penetração das ondas na substância (solução). Porém, há um limite para a penetração das ondas, pois à medida que entram em contato com o material, elas dissipam sua energia em forma de calor, reduzindo sua intensidade. A temperatura, neste caso, cresce do centro do material para as laterais (ZHANG *et al.* 2003).

As grandes vantagens do uso de energia de aquecimento por micro-ondas sobre o aquecimento convencional, segundo os pesquisadores MINGOS e BAGHURST (1991), LINDSTROM (2001) e ZHANG *et al.* (2003), de forma geral, são:

- ✓ Compostos que absorvem micro-ondas proporcionam um aumento na taxa de aquecimento, comparado ao aquecimento convencional;
- ✓ A utilização de materiais transparentes às micro-ondas nos reatores proporciona uma absorção seletiva da energia para determinado constituinte;
- ✓ A energia é deslocada de modo direto para a amostra, sendo assim não ocorre interação física da amostra com a fonte de aquecimento.

2.3.3. Aquecimento híbrido por micro-ondas

Durante o aquecimento direto por micro-ondas, alguns problemas fundamentais são encontrados. Primeiramente, a maior parte das investigações sobre o processamento de materiais por micro-ondas é baseado em fornos de micro-ondas convencionais de baixa frequência 2,45 GHz (SPOTZ, 1995). Outro problema é que pode ocorrer instabilidade térmica, o que pode superaquecer rapidamente a amostra. Estes problemas levaram pesquisadores ao desenvolvimento de técnicas de aquecimento híbrido, que combinam o aquecimento por micro-ondas e o aquecimento convencional (JANNEY, 1992).

O aquecimento híbrido por micro-ondas é o principal exemplo de aquecimento de materiais absorventes mistos que é usado para calcinação de um material com baixa perda dielétrica em baixas temperaturas e alta perda dielétrica em altas temperaturas (JANNEY, 1992). As micro-ondas são absorvidas pelos componentes que têm altas perdas dielétricas, mas passam através dos materiais de baixas perdas com pequena perda de energia (CLARK, 2000).

Isso pode ser realizado usando-se um material chamado susceptor, que possui perda dielétrica elevada à temperatura ambiente. No início do aquecimento, o material susceptor (matéria que tem uma elevada perda dielétrica a baixas temperaturas) absorve as micro-ondas e aquece. Em seguida, transfere calor para a amostra por meio de mecanismos de aquecimento convencional até que a amostra atinja uma temperatura crítica, na qual ela é capaz de absorver as micro-ondas. O aquecimento volumétrico por

meio das micro-ondas e o calor fornecido (convecção, ou condução) pelo susceptor geram uma distribuição mais uniforme de temperatura no volume da peça, a qual reduz as tensões térmicas do processo de aquecimento (Figura 7).

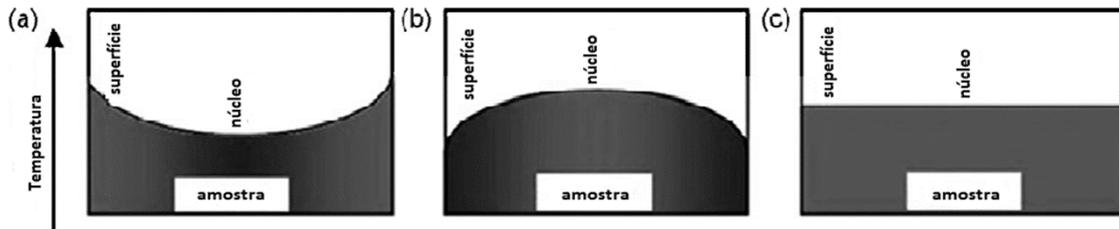


Figura 7: Perfil de temperatura interna da amostra com: (a) aquecimento convencional, (b) aquecimento micro-ondas e (c) aquecimento híbrido micro-ondas.

Fonte: Adaptado de MORTEZA e MIRZAEI, 2010.

Capítulo 3- Materiais e Métodos

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no processo de obtenção de EQM usando aquecimento convencional e micro-ondas. Serão descritos os equipamentos e os procedimentos empregados na caracterização física, eletroquímica e os testes de estabilidade acelerado realizados nos eletrodos produzidos.

3.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

A solução precursora foi preparada pelo método Pechini, utilizando os reagentes descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Principais reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Molecular	Origem	Pureza (%)
Ácido Cítrico Anidro	C ₆ H ₈ O ₇	Vetec	99,5
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	95-99
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Sigma-Aldrich	99,8
Cloreto de antimônio	SbCl ₃	Sigma-Aldrich	99,0
Cloreto de bismuto	BiCl ₃	Sigma-Aldrich	98,0
Cloreto de estanho	SnCl ₂	Synth	99,99
Cloreto de rutênio III	RuCl ₃	Sigma-Aldrich	99,99
Cloreto de sódio	NaCl	Neon	99,0
Cloreto de tântalo V	TaCl ₅	Sigma-Aldrich	99,99

Inicialmente o etilenoglicol (EG) foi aquecido em uma chapa aquecedora até 60 °C com duração média de 10 min, para aumentar sua solubilidade, em seguida foi adicionado o ácido cítrico (AC) e a temperatura da chapa aquecedora foi aumentada até 90 °C, até total dissolução do ácido cítrico. Finalmente foram inseridos os cloretos metálicos, nas razões molares de EG:AC:Cloretos (2:1:0,3), até sua total dissolução, como pode-se observar no esquema da Figura 8. Foram preparadas soluções com proporções molares fixas do etilenoglicol, ácido cítrico e cloretos metálicos. Foram variadas as concentrações dos cloretos metálicos e suas espécies. Os cloretos utilizados foram de rutênio, antimônio, tântalo e bismuto. A fim de obterem-se as seguintes proporções molares: (RuO₂)₉₀-(Sb₂O₃)₅-(Ta₂O₅)₅/C e (RuO₂)₉₀-(Sb₂O₃)₅-(Bi₂O₃)₅/C.

As soluções preparadas foram utilizadas para modificação do feltro de carbono por duas vias: forno convencional e forno micro-ondas, para fins de comparação.

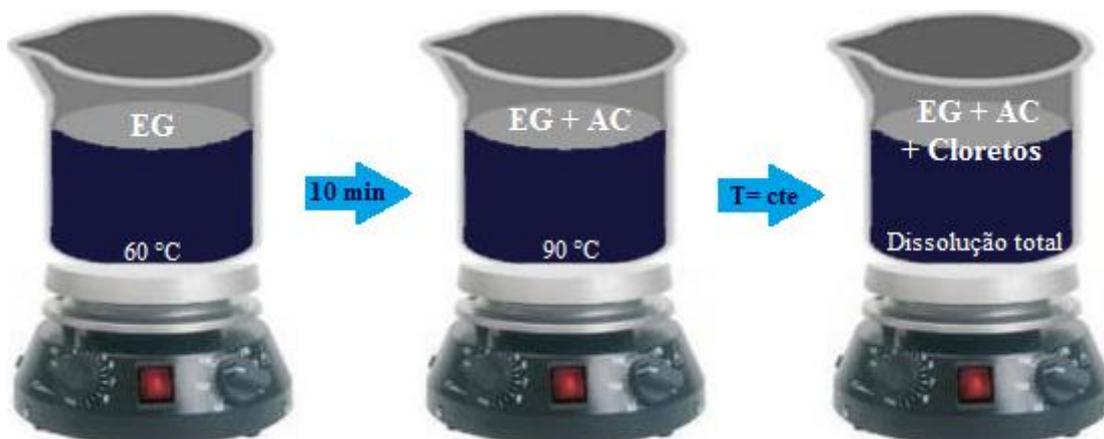


Figura 8: Esquema de preparação da solução precursora pelo método Pechini.

3.2. MODIFICAÇÃO DO FELTRO EM FORNO CONVENCIONAL

Inicialmente, o feltro de grafite (RVG 4000) foi imerso na solução precursora. Em seguida, o feltro foi levado ao forno 3000 – Vácuo (Figura 9), da empresa EDG Equipamentos, utilizando atmosfera inerte de nitrogênio e uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. Obedecendo as seguintes etapas de calcinação: 130 °C por 30 min para eliminação da água, 250 °C por 10 min para a aderência da camada e 350 °C por 5 min para a eliminação de todos os materiais orgânicos e formação de óxidos. Durante todo o processo o forno estava conectado ao banho ultratermostático. Este processo foi repetido duas vezes.



Figura 9: Forno EDG 3000-vácuo.

3.3. MODIFICAÇÃO DO FELTRO EM FORNO MICRO-ONDAS

Após o preparo da solução precursora foi realizada a imersão do feltro de grafite na mesma. Posteriormente, o feltro foi levado ao forno micro-ondas adaptado para entrada de gases, para que o experimento seja realizado com atmosfera inerte de nitrogênio. Dentro do forno foi colocada uma caixa de tijolos isolantes e dentro desta, placas de SiC que possuem elevada constante dielétrica (9,7) (FRAGA *et al.*, 2014) para que fosse realizado um aquecimento híbrido (Figura 10). Dentro desta caixa foi colocada a amostra em um cadinho de cerâmica para aquecimento.

O micro-ondas utilizado para todos os experimentos foi da marca Consul, com capacidade para 20 L, operando com potência máxima de 700 W e frequência de 2,45 GHz. Pode-se observar na Figura 10 o micro-ondas adaptado para o aquecimento híbrido. A irradiação foi aplicada durante 29 min, tempo necessário para alcançar uma temperatura (controlada através de um pirômetro) de 350 °C, em seguida, ocorreu uma pausa de 5 min para manter uma temperatura constante e foi aplicada a irradiação por mais 3 min, para eliminação dos orgânicos e formação dos óxidos.

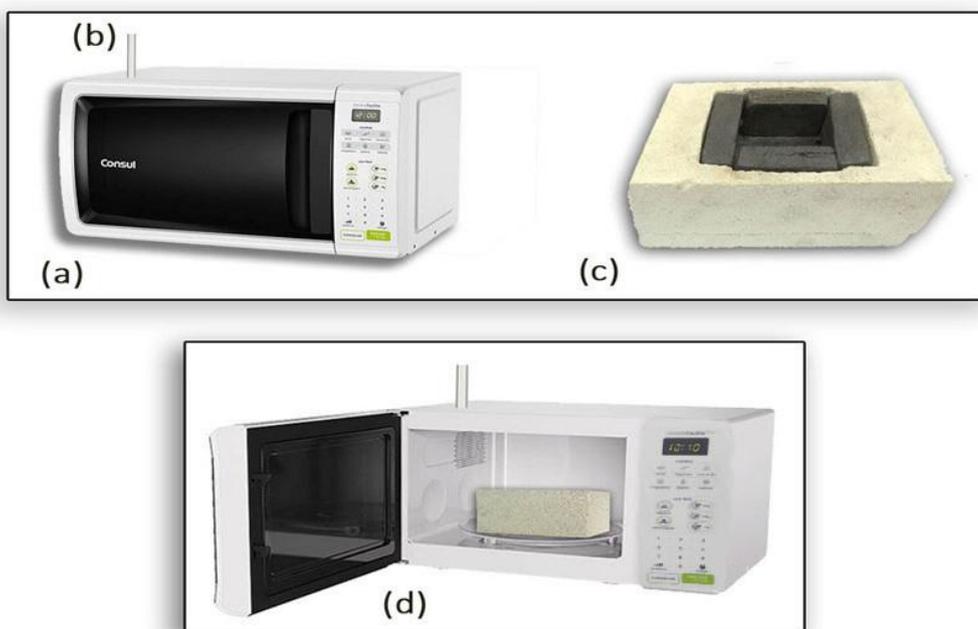


Figura 10: (A) forno micro-ondas (B) entrada para gases (C) sistema tijolos isolantes (cor clara) e SiC (cor escura) (D) forno com sistema tijolos/carbeto.

3.4. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura (MEV) para caracterização física dos eletrodos. Essa técnica consiste basicamente em um feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra levando à emissão de elétrons secundários. Essas emissões, ao serem captadas, fornecem informações sobre as características da amostra, tais como: estrutura da superfície, composição, tamanho de partículas, entre outras (BRUNDLE *et al.*, 1992). Estas medidas foram realizadas no microscópio JSM-6510LV numa tensão de 1 kV com magnificação de 100x.

As análises de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas usando um difratômetro Brucker D8 Advance no intervalo de $20^\circ < 2\Theta < 80^\circ$. A análise teve como objetivo a identificação dos óxidos formados na superfície bem como da estrutura cristalina dos mesmos nos eletrodos quimicamente modificados.

3.5. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

Para caracterizar eletroquimicamente os eletrodos modificados, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica para observar o perfil voltamétrico do eletrodo, quando imerso em solução eletrolítica. Os testes eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Metrohm – Pensalab) acoplado a um *Booster* (amplificador) de corrente BOOSTER10A. A Figura 11 mostra a célula eletroquímica com um compartimento, confeccionada em vidro Pirex, com tampa de Teflon, a qual possui três orifícios para os eletrodos de trabalho, referência (eletrodo de hidrogênio na mesma solução) e o contra eletrodo (eletrodo de aço inoxidável, com área de 3 cm^2). Para os testes de voltametria cíclica foi utilizado como eletrólito de suporte NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, uma varredura de 3 ciclos, com velocidade de 100 mV s^{-1} em uma janela de potencial de 0,4 até 1,4 volts.

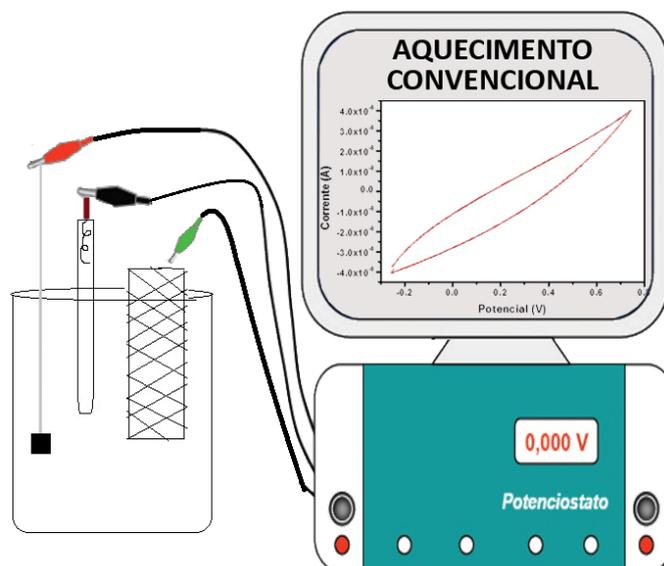


Figura 11: Esquema da célula eletroquímica no potenciostato.

Fonte: Próprio Autor.

3.6. TESTE DE ESTABILIDADE ACELERADO

Os testes de tempo de vida útil acelerados foram realizados no potenciostato/galvanostato citado anteriormente. A estabilidade dos EQM foi avaliada empregando-se uma solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} como eletrólito e aplicando-se uma densidade de corrente de $1,5 \text{ A}$ (SHAO *et al.*, 2014). Segundo Shao *et al.*, (2014), o eletrodo de trabalho deve ser considerado inativo quando a resposta do eletrodo atingiu a marca dos 10 V .

Capítulo 4- Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados, separados em 4 seções. No item 4.1 será apresentado o estudo do tempo na modificação dos EQM, no 4.2 serão apresentadas as caracterizações físicas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX) dos eletrodos modificados. Similarmente, na seção 4.3 e 4.4 serão apresentados os estudos eletroquímicos dos eletrodos obtidos por aquecimento convencional e usando aquecimento micro-ondas.

4.1. ESTUDO DO TEMPO NA MODIFICAÇÃO DOS EQM

O comportamento do perfil de temperatura do aquecimento convencional é bastante diferente do perfil do aquecimento híbrido de micro-ondas (Figura 11). Devido a isso, foi necessário realizar o estudo da influência dos tipos de aquecimento na síntese dos eletrodos quimicamente modificados.

A síntese dos eletrodos produzidos por aquecimento convencional realizou-se no forno com atmosfera inerte de nitrogênio utilizando as seguintes etapas de aquecimento: 130 °C por 30 minutos, 250 °C por 10 minutos e 350 °C por 5 minutos. Para cada eletrodo, estas etapas foram realizadas duas vezes, desta forma o tempo de processamento utilizando o aquecimento convencional foi de 600 minutos. Os eletrodos foram realizados em duplicata.

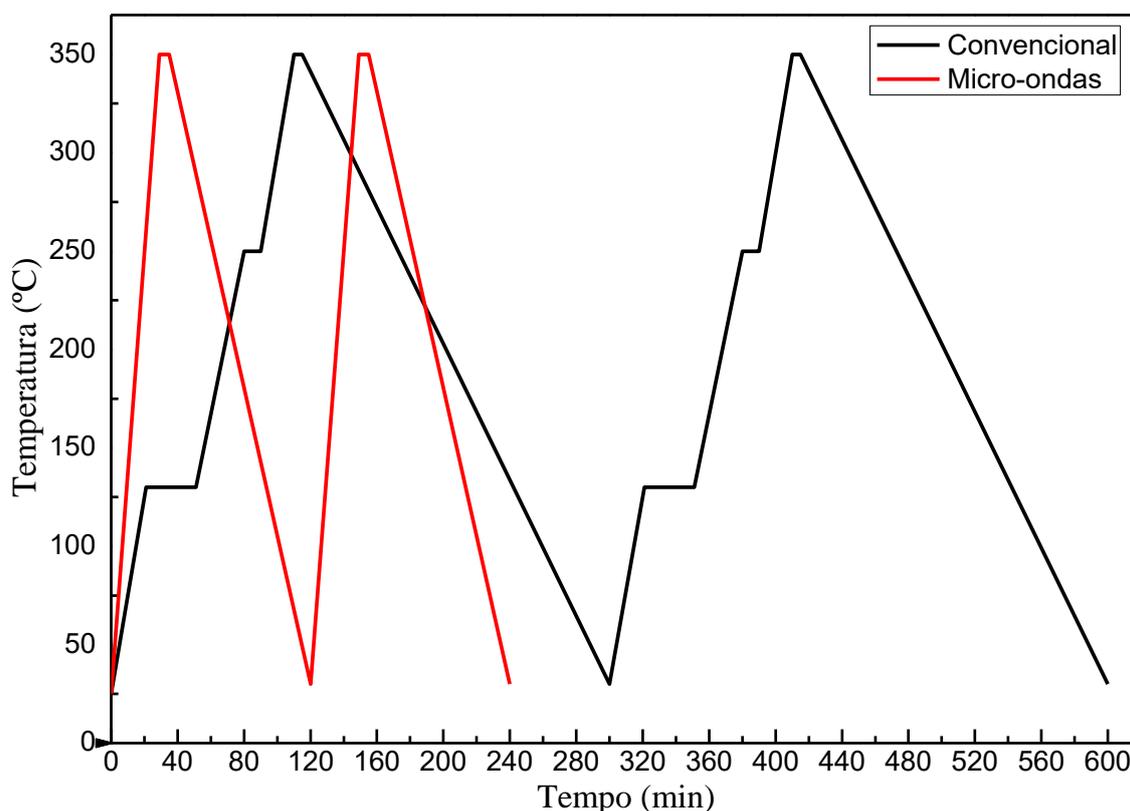


Figura 12: Efeito do modo de aquecimento no tempo de processamento do feltro de carbono.

O aquecimento híbrido de micro-ondas levou apenas 240 minutos. O processo realizou-se colocando o material sob irradiação durante 29 minutos, neste tempo atingiu a temperatura de 350 °C (verificada através de um pirômetro) permanecendo nesta

temperatura durante 5 minutos. Similarmente ao aquecimento convencional, o processo térmico foi realizado duas vezes.

Uma possível explicação para a redução do tempo de processamento está relacionada ao fato de que a irradiação por micro-ondas proporciona um aquecimento volumétrico do meio de reação, com possível formação de pontos quentes que induzem a formação de óxidos e sua fixação nas fibras de carbono. Por outro lado, o aquecimento convencional produz um aquecimento lento e superficial com menor impacto na modificação do material (MORTEZA E MIRZAEI, 2010). Possivelmente, a irradiação por micro-ondas favorece a obtenção do material com melhores propriedades. Além disso, o perfil de aquecimento por micro-ondas proporciona o aumento da temperatura em tempo significativamente mais curto (diminuição de 60%), reduzindo o tempo de síntese do eletrodo, o que também reduz os custos de produção durante a síntese do material. Não existem relatos na literatura de modificação de feltro de carbono utilizando irradiação micro-ondas para que se possa realizar a comparação dos dados.

O forno convencional utilizado (EGD3000) tem um gasto de 1,7KW/h, desta forma para o tratamento completo dos EQM no forno (10 h), são utilizados 17KW. Já micro-ondas tem um gasto energético de apenas 0,7KW/h e para síntese total dos eletrodos (4 h) são gastos 2,8 KW. Desta forma, ocorreu uma redução de 84% do gasto energético quando o EQM é sintetizado no micro-ondas.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

4.2.1. Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 13 mostra as imagens de MEV dos eletrodos modificados ((RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Bi₂O₃)_{0,05}/C e (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Ta₂O₅)_{0,05}/C)) e do eletrodo sem modificação. Pode-se observar uma rede tridimensional de fibras na micrografia do feltro de carbono puro (Figura 12a), característica também observada por Souza *et al.* (2015). O (RuO₂)_{0,9}-(Sb₂O₃)_{0,05}-(Bi₂O₃)_{0,05}/C sintetizado por aquecimento convencional (Figura 12b) apresenta diversos aglomerados, dando uma configuração bidimensional à amostra (como uma placa). Desta forma, minimizando a principal característica do feltro de carbono, a percolação (fluxo através do meio poroso). O feltro de carbono modificado

com $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}/\text{C}$ utilizando aquecimento híbrido de micro-ondas, na Figura 12c, mostra um completo revestimento das fibras de carbono. Contudo, observam-se pequenos aglomerados, o que promove uma área maior para o eletrodo modificado por micro-ondas quando comparado com o aquecimento convencional.

O $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$, produzido por aquecimento convencional (Figura 12d), mostra de forma semelhante ao eletrodo de $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}/\text{C}$ convencional (Figura 12b), a presença de muitos aglomerados (provavelmente dos óxidos depositados) e poros completamente preenchidos. Finalmente, na Figura 12e, tem-se o eletrodo $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$ produzido por aquecimento híbrido de micro-ondas, que apresenta um revestimento ideal, pois a solução aplicada está completamente aderida a fibra, de forma homogênea, sem preencher completamente os poros.

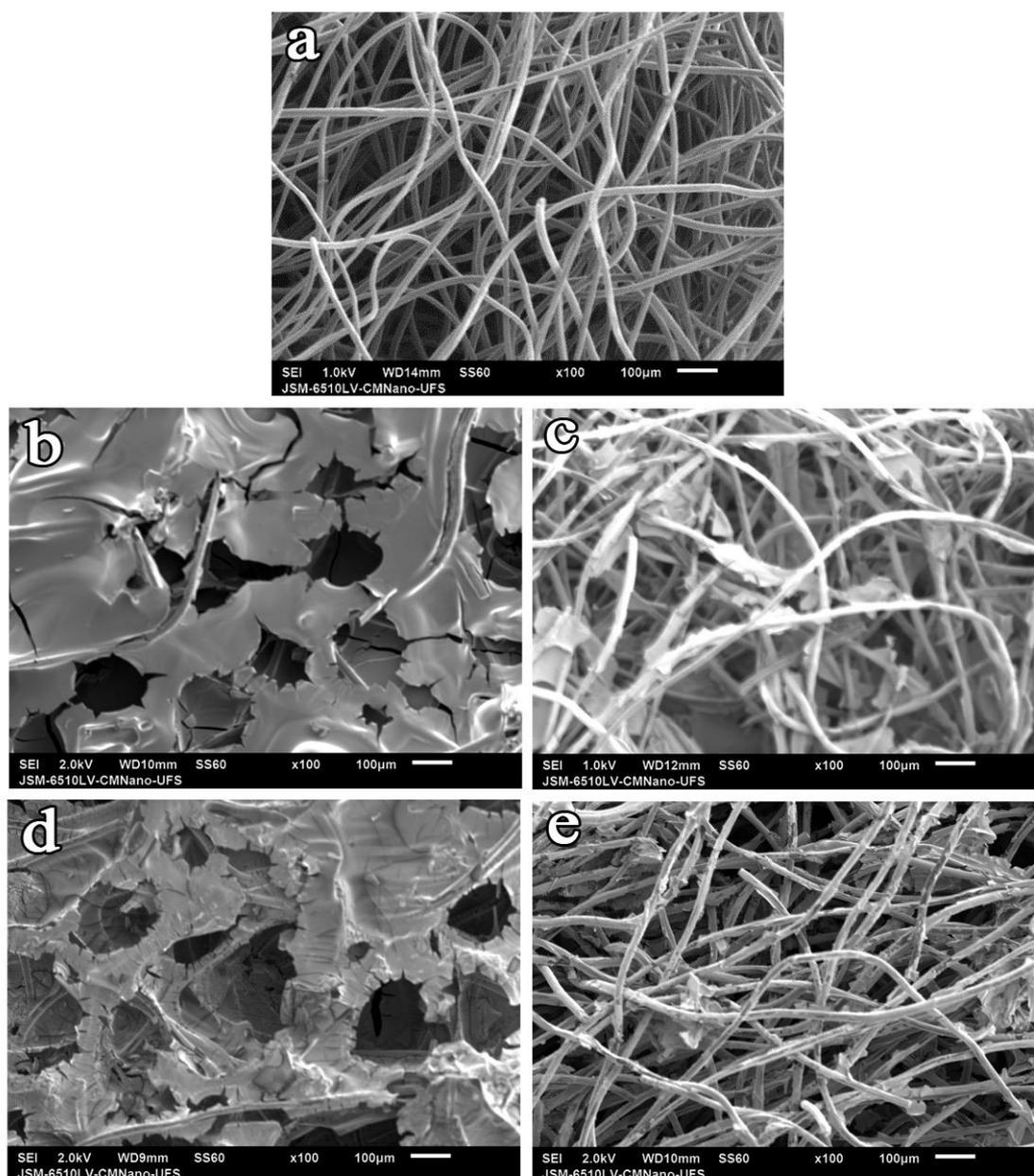


Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura (a) feltro de carbono, (b) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento convencional, (c) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento micro-ondas (d) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento convencional, (e) $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento micro-ondas.

Ao analisar a Figura 12, observa-se que o eletrodo revestido com óxido de tântalo sintetizado no micro-ondas apresenta um depósito mais homogêneo (depósito totalmente aderido às fibras) do que o eletrodo revestido com bismuto porque o depósito adere às fibras de carbono uniformemente sem formar uma grande quantidade de aglomerados. Esse comportamento pode ser justificado devido à alta perda dielétrica do tântalo. Esta

propriedade faz com que o calor seja conduzido através do material de forma mais rápida, sendo assim o depósito fica mais aderido (SHESTAKOVA *et al.*, 2014).

4.2.2. Difractometria de raios X

A Figura 13 mostra os difratogramas dos eletrodos de $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento convencional (linha vermelha), $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento por micro-ondas (linha preta) e feltro de carbono puro (linha azul). Comparando os picos obtidos para os padrões de difratogramas com a base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, foram encontrados picos de óxido de rutênio (JCPDS 01-087-0726), óxido de antimônio (JCPDS 00-050-1376), óxido de bismuto (JCPDS 01-071-0467) e cloreto de rutênio (JCPDS 01-073-0319).

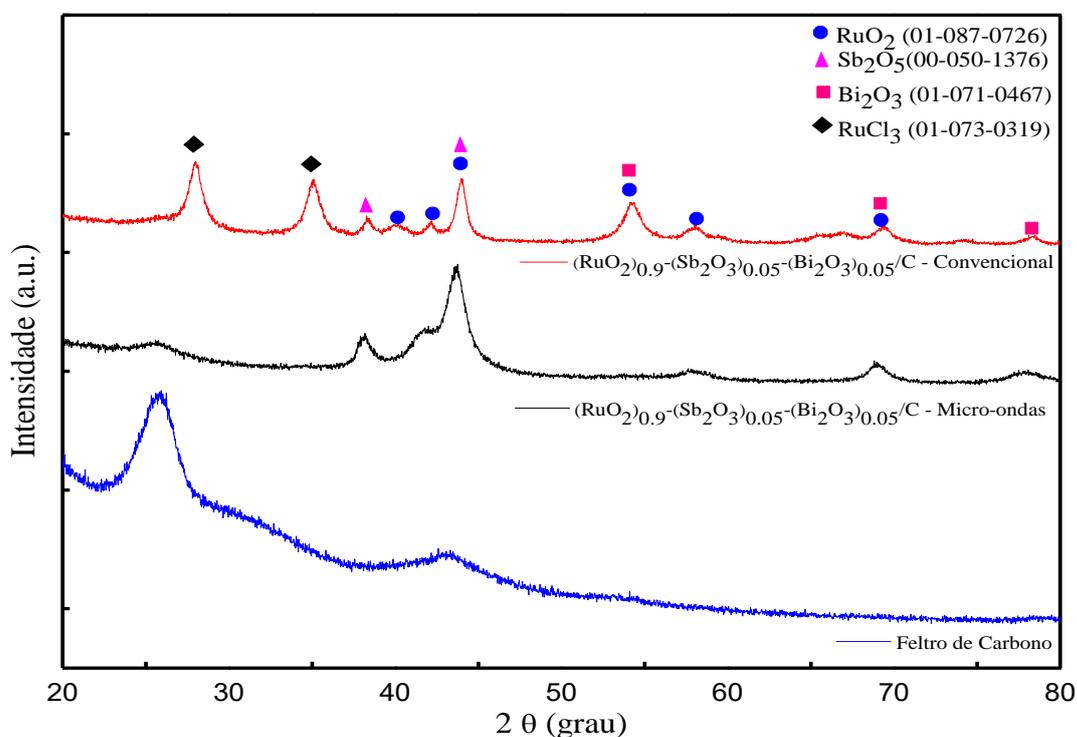


Figura 14: Difratomogramas de raios X para $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento convencional (linha vermelha), $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento micro-ondas (linha preta) e feltro de carbono (linha azul).

Pode-se observar que no difratograma do eletrodo preparado por aquecimento convencional os picos são mais intensos quando comparados com o eletrodo sintetizado por aquecimento por micro-ondas. Sabendo que quanto maior a intensidade dos picos, mais cristalino é o material (FERNANDES e KAWACHI, 2010). Desta forma, pode-se

concluir que o eletrodo sintetizado para o micro-ondas é mais amorfo que o convencional, o que pode ser atribuído à forma de aquecimento

Adicionalmente, é possível observar no material sintetizado no forno convencional a presença de picos relacionados ao cloreto de rutênio, este comportamento pode ser justificado, mais uma vez, pela forma de aquecimento. No aquecimento convencional o calor é conduzido do exterior para o interior do material, e assim não atinge o centro do material com uma temperatura ideal para a formação total dos óxidos. Por outro lado, no aquecimento por micro-ondas ocorre uma transferência de calor dos diversos pontos que absorveram energia da parte interna para a externa rapidamente (SADICOFF *et al.*, 2000) desta forma, permitindo a formação de todos os óxidos eliminando qualquer cloreto residual.

A Figura 14 mostra os difratogramas obtidos para os eletrodos $(\text{RuO}_2)_{0.9}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$ por aquecimento convencional (linha vermelha), por aquecimento de micro-ondas (linha preta) e feltro de carbono sem modificação (linha azul). Foram identificados picos de óxido de rutênio, óxido de antimônio e óxido de tântalo (JCPDS 00-001-0455) e cloreto de rutênio. Observa-se um comportamento semelhante ao da Figura 13 ($(\text{RuO}_2)_{0.9}$ - $(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}$ - $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}/\text{C}$) em que o material sintetizado no micro-ondas é mais amorfo quando comparado ao material preparado no forno convencional. Além disso, o cloreto de rutênio também permanece na amostra produzida no forno convencional. Ao analisar as Figuras 13 e 14, pode-se afirmar que independente da composição do material o aquecimento convencional não consegue realizar a total formação dos óxidos. Entretanto o método inovador consegue formar completamente os óxidos desejados sem deixar cloreto na composição do eletrodo produzido.

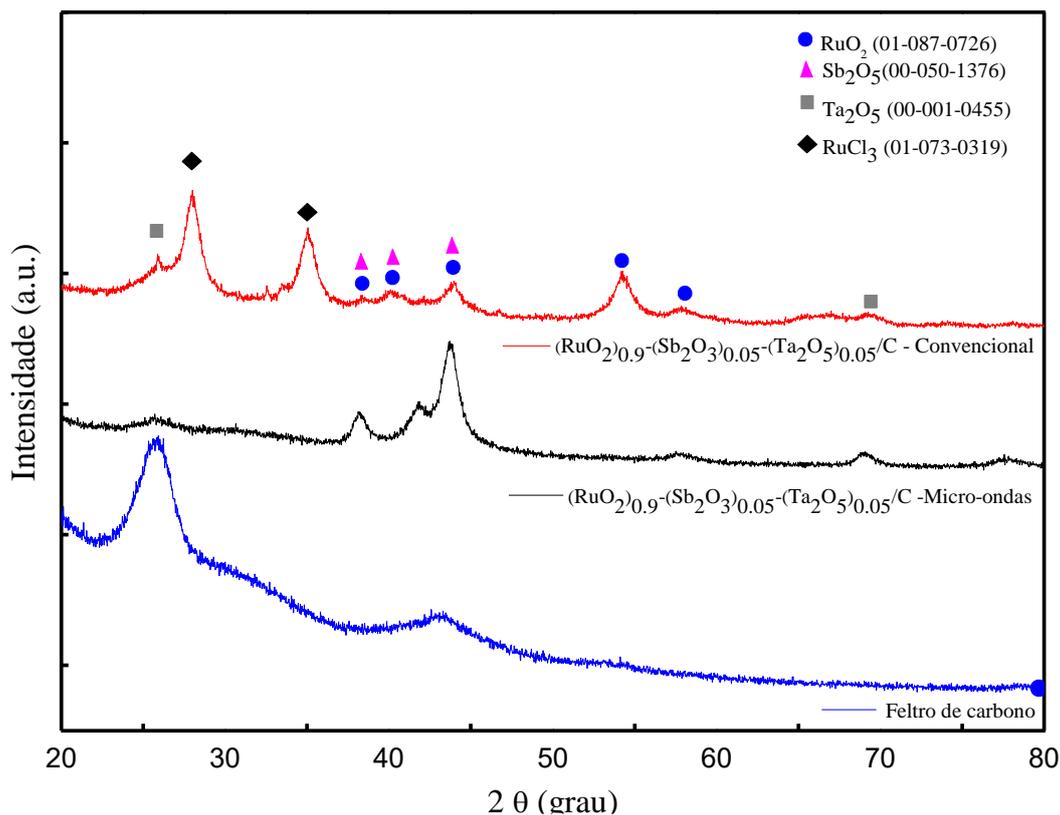


Figura 15: Difratoformas de raios-X para $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento convencional (linha vermelha), $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimento micro-ondas (linha preta) e feltro de carbono (linha azul).

4.3. CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

4.3.1. Voltametria Cíclica

Os perfis voltamétricos do feltro de carbono puro e modificado por aquecimento convencional e micro-ondas são mostrados nas Figuras 15 e 16 e os valores das cargas voltamétricas obtidos a partir do voltamograma na Tabela 2.

Na Figura 15 têm-se as voltametrias cíclicas dos eletrodos puro e modificado pelos dois tipos de aquecimento. Pode-se observar um aumento na área voltamétrica dos eletrodos modificados, quando comparado com o material sem modificação. O $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ sintetizado por aquecimento via forno convencional teve uma carga voltamétrica de $0,56 \times 10^{-2}$ C, já o feltro puro teve uma carga de apenas $0,05 \times 10^{-2}$ C, ou seja, ocorreu um aumento de 11 vezes em relação ao forno convencional. Entretanto, o eletrodo $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ sintetizado por micro-ondas, apresentou uma carga voltamétrica de $7,56 \times 10^{-2}$ C. Desta forma ocorreu um aumento na carga de 13,5 vezes quando comparado com o aquecimento convencional e 153 vezes

quando comparado com o feltro de carbono sem modificação. Este aumento pode ser atribuído à forma de aquecimento utilizada para a modificação do material, uma vez que a irradiação por micro-ondas promove a difusão direta de íons, o que promove a aceleração do processo de calcinação e resulta em uma melhor aderência da camada de óxido (HAYES, 2002). O eletrodo de $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$ sintetizado através de aquecimento convencional obteve uma carga de $4,51 \times 10^{-2}$ C, ou seja, um aumento de área voltamétrica de 90 vezes quando comparado ao eletrodo não modificado.

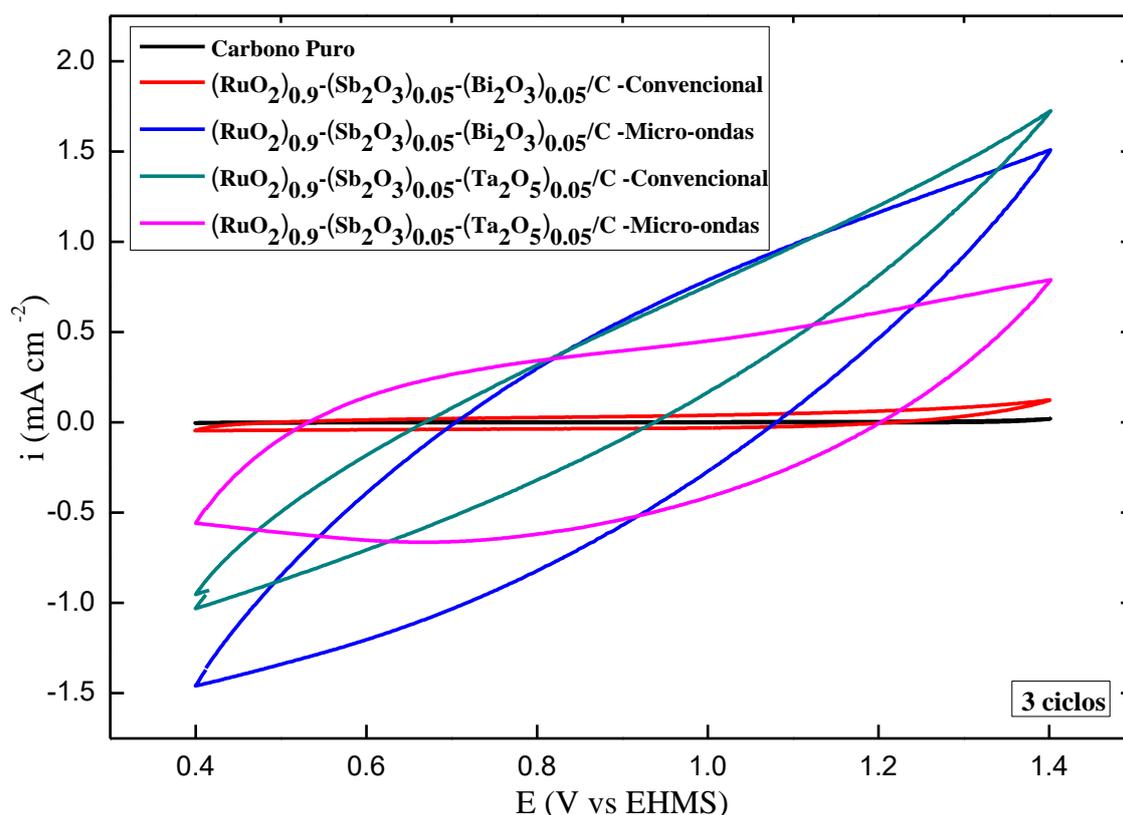


Figura 16: Comparação dos voltamogramas dos feltros de carbono puro e modificados com 3 ciclos nos feltros puro e modificados com $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}/\text{C}$ e $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$ por aquecimentos convencional e micro-ondas em eletrólito suporte de 0.10 M NaCl e $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

No entanto, o material com mesma composição sintetizado por aquecimento híbrido de micro-ondas mostrou uma carga voltamétrica de $6,82 \times 10^{-2}$ C. Desta forma, pode-se afirmar que ocorreu um aumento de área voltamétrica de 1,5 vezes quando comparado com o convencional e 136,4 vezes quando comparado ao feltro de carbono puro. Adicionalmente foi relatado por Wang *et al.* (2012), que existe uma maior carga voltamétrica para os eletrodos contendo óxido de antimônio (Sb_2O_3) em sua composição quando comparados aos eletrodos sem antimônio o que está relacionado a uma maior área

voltamétrica. Além disso, pode-se observar o início da reação de desprendimento de oxigênio se dá aproximadamente no potencial de 1,2 V nos eletrodos modificados. Estes perfis exibidos nos voltamogramas são característicos dos eletrodos que contêm os óxidos de rutênio (MAMACA *et al.*, 2012).

Na Figura 16 têm-se os voltamogramas cíclicos dos feltros de carbono puro e modificados após 2000 ciclos, pode-se observar que os voltamogramas dos eletrodos modificados são praticamente iguais aos obtidos no terceiro ciclo, exceto por um aumento na área do $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ sintetizado por aquecimento convencional. Este comportamento pode ser atribuído ao desgaste do eletrodo (observado durante o teste) que faz com que ele perca parte do seu revestimento e desta forma abrindo os poros e consequentemente aumentando a área.

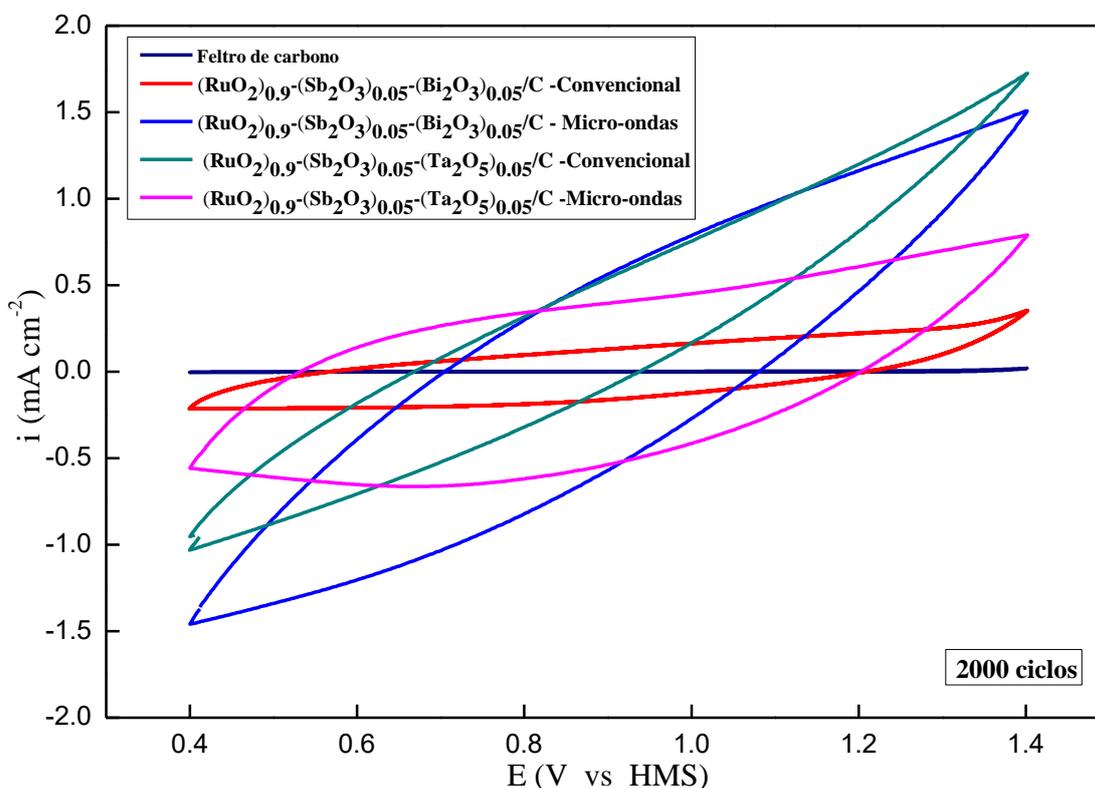


Figura 17: Comparação dos voltamogramas dos feltros de carbono puro e modificados com 2000 ciclos nos feltros puro e modificados com $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{/C}$ e $(\text{RuO}_2)_{0.9}\text{-(Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}\text{-(Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}\text{/C}$ por aquecimentos convencional e micro-ondas em eletrólito suporte de 0.10 M NaCl e $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Após a análise das Figuras 15 e 16, observou-se que o aumento na área do eletrodo foi equivalente do que na presença de bismuto e do tântalo. Além disso os eletrodos modificados por ambos tipos de aquecimento se mostraram bastante estáveis. Para melhor

observação da estabilidade de cada eletrodo, as cargas voltamétricas dos ciclos 3 e 2000 estão expostas na Tabela 2.

Tabela 2: Cargas voltamétricas dos feltros puros e modificados no 3 ciclo e 2000 ciclo.

Feltro	Carga voltametrica 3 ciclos (x 10⁻²C)	Carga voltametrica 2000 ciclos (x 10⁻²C)
Feltro de carbono puro	0,05	0,16
(RuO ₂) _{0.9} -(Sb ₂ O ₃) _{0.05} -(Bi ₂ O ₃) _{0.05} /C – Convencional	0,56	2,2
(RuO ₂) _{0.9} -(Sb ₂ O ₃) _{0.05} -(Bi ₂ O ₃) _{0.05} /C -Micro-ondas	7,65	7,65
(RuO ₂) _{0.9} -(Sb ₂ O ₃) _{0.05} -(Ta ₂ O ₅) _{0.05} /C -Convencional	4,51	4,51
(RuO ₂) _{0.9} -(Sb ₂ O ₃) _{0.05} -(Ta ₂ O ₅) _{0.05} /C –Micro-ondas	6,82	6,82

Pode-se observar que o eletrodo (RuO₂)_{0.9}-(Sb₂O₃)_{0.05}-(Bi₂O₃)_{0.05}/C sintetizado no forno convencional tem um aumento de carga. Como citado anteriormente, esta mudança pode ter ocorrido pelo desgaste do eletrodo e isso fez com que os poros que inicialmente estavam fechados fossem abertos. Já os eletrodos de (RuO₂)_{0.9}-(Sb₂O₃)_{0.05}-(Bi₂O₃)_{0.05}/C no forno convencional e (RuO₂)_{0.9}-(Sb₂O₃)_{0.05}-(Ta₂O₅)_{0.05}/C preparados pelos dois tipos de aquecimento se mostraram bastante estáveis, pois a área dos ciclos iniciais é praticamente a mesma do último ciclo.

4.4. TESTES DE ESTABILIDADE ACELERADO

A estabilidade dos eletrodos modificados foi avaliada empregando-se uma solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ como eletrólito e aplicando-se uma densidade de corrente de 1,5 A. Os testes de tempo de vida útil acelerados foram realizados em um potenciostato/galvanostato PGSTAT302N (Metrohm – Pensalab) acoplado a um *Booster* (amplificador) de corrente BOOSTER10A. O eletrodo de trabalho foi considerado inativo quando a resposta do eletrodo atingiu a marca dos 10 V.

SHAO *et al.* (2014), descreveram que o processo de desativação do eletrodo de Ti/Sb–SnO₂ pode ocorrer por dois processos. Em um processo, o eletrólito pode penetrar no recobrimento através das rachaduras e desta forma o Ti é oxidado quando o eletrólito

alcança o substrato formando TiO_2 isolante. No segundo, as bolhas de oxigênio geradas nas microrachaduras do recobrimento não conseguem sair completamente, o que pode levar ao desprendimento contínuo do recobrimento e resultando no descascamento do eletrodo. Analogamente ao segundo caso, pode-se dizer que a desativação dos eletrodos modificados de feltro de carbono ocorre devido a perda do recobrimento dos eletrodos.

Os resultados dos teste de estabilidade acelerado (Figura 17) mostram que os eletrodos com maior estabilidade foram os sintetizados no micro-ondas. Estes eletrodos tiveram um tempo de vida de aproximadamente 4h. Este resultado pode ser explicado devido a que o recobrimento dos eletrodos obtidos no micro-ondas serem mais homogêneos quando comparados aos obtidos no forno convencional. Estes resultados estão em concordância com as imagens de MEV (Figura 12) que mostraram que para os eletrodos calcinados no micro-ondas os óxidos depositados se encontram aderidos à fibra de carbono de forma homogênea.

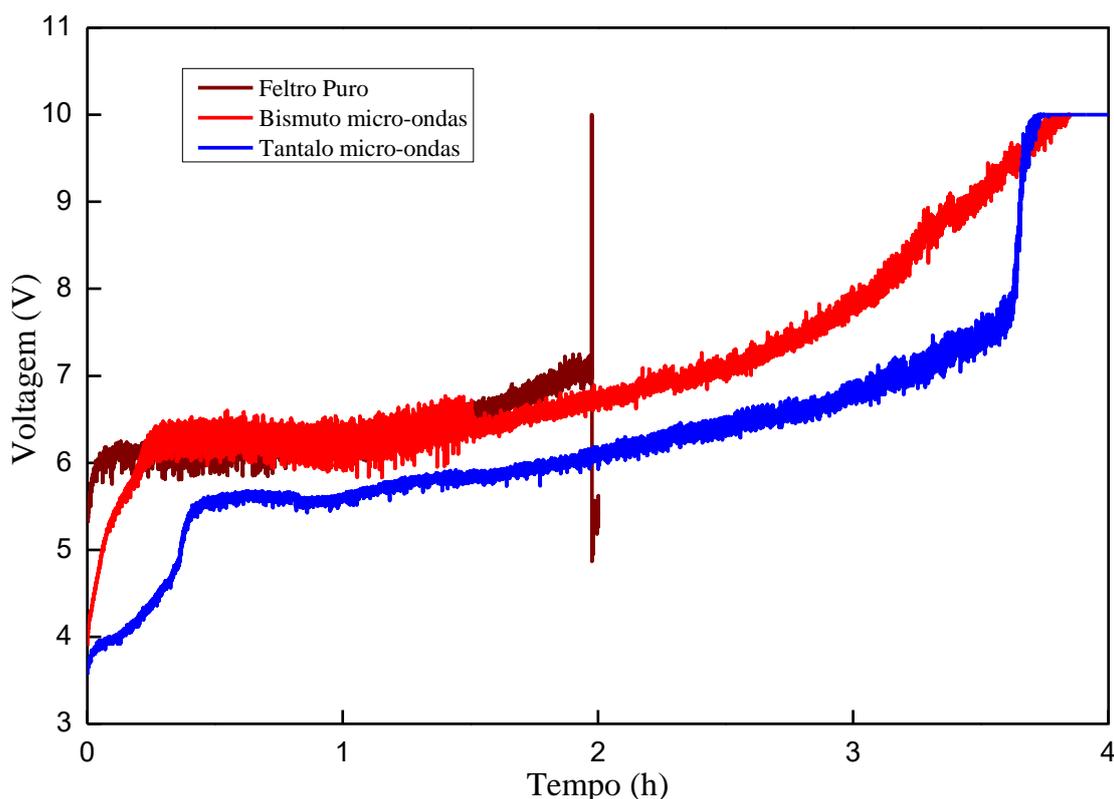


Figura 18: Testes de estabilidade acelerado dos eletrodos puro, $(\text{RuO}_2)_{0.9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}-(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}/\text{C}$ e $(\text{RuO}_2)_{0.9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$ obtidos no micro-ondas com 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 como eletrólito e aplicando-se uma densidade de corrente de $1,5 \text{ A}$.

A Tabela 3 mostra a duração dos eletrodos modificados e puro. Pode-se observar que os eletrodos sintetizados no forno tem um baixo tempo de duração quando comparados ao eletrodo puro, isso pode ser justificado pelo fechamentos dos poros pelos oxidos depositados (observados no MEV) fazendo com que o eletrodo seja bidimensional e dessa forma evitando a percolação.

Tabela 3: Tempo de vida dos eletrodos modificados e puro.

Feltro	Duração (h)
Carbono puro	1,97
$(\text{RuO}_2)_{0.9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}-(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}/\text{C}$ - Forno	0,11
$(\text{RuO}_2)_{0.9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$ - Forno	1,07
$(\text{RuO}_2)_{0.9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}-(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.05}/\text{C}$ - Micro-ondas	3,73
$(\text{RuO}_2)_{0.9}-(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0.05}-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.05}/\text{C}$ - Micro-ondas	3,68

Capítulo 5- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Este capítulo apresenta as conclusões dos resultados obtidos para o estudo realizado em relação ao método convencional e ao micro-ondas como fonte de calor e algumas sugestões para para trabalhos futuros.

5.1. CONCLUSÕES

A modificação do feltro de carbono pelo método Pechini foi bastante eficiente e resultou em materiais eletroquimicamente estáveis. O uso do aquecimento micro-ondas permite sintetizar EQMs com áreas voltamétricas maiores do que o feltro puro (~136-153 vezes maior) e do que os eletrodos com a mesma composição calcinados no forno convencional (valores). Os EQMs sintetizados por micro-ondas são mais homogêneos e sua tridimensionalidade é conservada, além disso o aquecimento por micro-ondas consegue formar completamente os óxidos desejados, devido a seu rápido aquecimento e pelo fato da energia térmica ir de dentro para fora, conseguindo alcançar todo o material.

A partir do teste de vida acelerado pode-se chegar à conclusão que os EQMs sintetizados utilizando irradiação micro-ondas tiveram um tempo de vida útil de aproximadamente 4h, o dobro do tempo de duração do eletrodo sem modificação. Diante do exposto, é possível afirmar que a síntese de EQM por micro-ondas é bastante eficiente. Pois, os eletrodos preparados com irradiação por micro-ondas foram produzidos em menos tempo (60% de redução), com um menor gasto de energia (84% de redução), apresentam maior área voltamétrica e maior estabilidade quando comparados com os eletrodos sintetizados por aquecimento convencional.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade e complementar os estudos da produção de EQM utilizando irradiação micro-ondas, sugere-se:

- Verificar a influência do método de modificação nas propriedades químicas dos EQM produzidos;
- Analisar a capacidade dos EQM para degradar compostos orgânicos;
- Produzir H_2O_2 utilizando EQM sintetizado por micro-ondas e forno convencional;
- Quantificar a produção de H_2O_2 utilizando EQM sintetizado por micro-ondas e forno convencional;
- Estudar a viabilidade econômica de todo o processo.

Capítulo 6- Divulgação de Resultados

Os resultados encontrados durante a elaboração desta dissertação de mestrado já foram enviados e/ou expostos em dois diferentes congressos e um artigo submetido.

6.1. RESUMOS APRESENTADOS

- 1) GONZAGA, I. M. D.; SOUZA, E. E. S.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; BANDA, G. R. S. Recobrimento e Caracterização do feltro de grafite recoberto pelo método Pechini com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}/\text{C}$. In: III Encontro de Eletroquímica de Sergipe, 2015, Aracaju. Recobrimento e Caracterização do feltro de grafite recoberto pelo método Pechini com $(\text{RuO}_2)_{0,9}-(\text{SnO}_2)_{0,1}/\text{C}$, 2015.
- 2) ANDRADE, A. C. A.; GONZAGA, I. M. D.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; BANDA, G. R. S. Modificação de eletrodos de carbono de alta área com óxidos de Ru, Sn e Sb utilizando o método Pechini. In: III Encontro de eletroquímica de Sergipe, 2015, Aracaju. Modificação de eletrodos de carbono de alta área com óxidos de Ru, Sn e Sb utilizando o método Pechini, 2015.

6.2. TRABALHO COMPLETO APRESENTADO

- 1) ANDRADE, A. C. A.; GONZAGA, I. M. D.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; BANDA, G. R. S. Desenvolvimento e Caracterização de eletrodos de carbono de alta área recobertos com óxidos de Ru Sn e Sb pelo método Pechini. In: Congresso Brasileiro de Engenharia química, 2016, Fortaleza. Desenvolvimento e Caracterização de eletrodos de carbono de alta área recobertos com óxidos de Ru Sn e Sb pelo método Pechini, 2016.

6.3. ARTIGO SUBMETIDO

- 1) GONZAGA, I. M. D.; ANDRADE, A. C. A.; SALAZAR-BANDA, G. R. CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B. Microwave-assisted synthesis of high area chemically modified electrodes by Pechini method. *Ceramics International*. 2017.

Capítulo 8- Referências Bibliográficas

- AQUINO, J.M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI N.; BIAGGIO, S.R. x - Microwave - assisted crystallization into anatase of amorphous TiO₂ nanotubes electrochemically grown on a Ti substrate. *Materials Letters*, 126, p. 52–54, 2014.
- ARDIZZONE, S., BIANCHI, C.L., CAPPELLETTI, G., IONITA, M., MINGUZZI, A., RONDININI, S., VERTOVA, A., Composite ternary SnO₂–IrO₂–Ta₂O₅ oxide electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589, p. 160-166, 2006.
- BAIO, J. A. F.; RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. *Química Nova*, 37, p. 1078–1084, 2014.
- BERENGUER, R.; SIEBEN, J.M.; QUIJADA, C.; MORALLÓN, E.; Pt- and Ru-Doped SnO₂–Sb Anodes with High Stability in Alkaline Medium. *American Chemical Society*, 6, p. 22778–22789, 2014.
- BOGDAL, D.; BEDNARZB, S.; LUKASIEWICZ, M. Microwave induced thermal gradients in solvent less reaction systems. *Tetrahedron*, 62, p. 9440-9445, 2006.
- BRUNDLE, C.R., JR. EVANS, C.A., WILSON, S., Encyclopedia of Materials Characterization – Surfaces, Interfaces and Thin Films, Butterworth-Heinemann, USA, 1992.
- CAO, L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, 53, n. 5, p. 2177–2182, 2008.
- CARVALHO, L. M.; HILGEMANN M.; SPENGLER, C.; NASCIMENTO P. C.; BOHRER, D. Voltametria de micropartículas imobilizadas: fundamentos e aplicações analíticas. *Química Nova*, 33, p. 1765–1772, 2010.
- CHAVES, A.C. Síntese e estudo cinético e análise microestrutural do sistema cério-níquel obtido pelo método Pechini. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências Exatas e da Terra. Universidade Federal de Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering A*, 287, p. 153–158, 2000.

- COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: choice of a coating. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, p. 335–345, 1991.
- COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G.; OLIVI, P.; Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 616–627, 2008.
- DALL’OGLIO, E.L., RIBEIRO, F. VASCONCELOS, L.G., SOUZA JR, P.T. Uso da radiação de microondas para a produção de biodiesel. *Revista Biodiesel*, 21, p. 113–118, 2007.
- DEL RÍO, A.I.; FERNÁNDEZ, J.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F., On the behaviour of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes, *Electrochimica Acta*, 55, p. 7282–7289, 2010.
- DO CARMO, R.D.; SILVA, R.M.; STRADIOTTO, N. R. Electrocatalysis and Determination of Ascorbic Acid Through Graphite Paste Electrode Modified With Iron Nitroprusside. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22, p.71-79, 2004.
- DOYLE, R.L.; GODWIN, I.J.; BRANDON, M.P.; LYONS, M.E.G. Redox and electrochemical water splitting catalytic properties of hydrated metal oxide modified electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, p. 13737-13783, 2013.
- FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. The influence of ammonium quantity on the synthesis of iron oxide nanoparticles in microemulsion. *Química Nova*, 33, p. 1242-1246, 2010.
- FONSECA, C. A.; DOS SANTOS, T. A. D.; RESENDE, A. C.; SEMMAN, F. S. Paraffin-graphite based composite electrodes as substrate for the electrodeposition of conductive films with analytical purposes. *Revista Virtual de Química*, 5, p. 538–547, 2013.
- FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. DA S.; SANTOS, A. F. Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, 31, p. 1553-1561, 2008.

- FRAGA, M. A., PESSOA, R. S., MASSI, M., MACIEL, H. S. Carbetto de Silício como Material Base para Sensores MEMS de Uso Aeroespacial: Uma Visão Geral. Matéria (Rio de Janeiro), 2014.
- GABRIEL, C., GABRIEL, S., GRANT, E., HALSTEAD, B., MICHAEL, D., MINGOS, P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, 27, p. 213–224, 1998
- GALLEGOS, A. A.; GARCÍA, Y. V.; ZAMUDIO, A. Solar hydrogen peroxide. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88, n. 2, p. 157-167, 2005
- GRAEBIN, C. S.; EIFLER-L., V. L.; O uso do forno de micro-ondas na síntese orgânica em fase sólida. *Quimica Nova*, 28, p. 73, 2007.
- GUINEA, E.; BRILLAS, E.; CENTELLAS, F.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A., SÁEZ, C. Oxidation of enrofloxacin with conductive-diamond electrochemical oxidation, ozonation and Fenton oxidation: a comparison. *Water Research*, 43, p. 2131-2138, 2009.
- HAYAKAWA, Y.; VIJAYAPRASATH, G.; MURUGAN, R.; RAVI, G.; MAHALINGAMB, T. Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metal doped ZnO thin films by sol–gel spin coating method. *Applied Surface Science*, 313, p. 870–876, 2014.
- HAYES, B. Microwave synthesis – Chemistry at the speed of light. CEM Publishing, Matthews, 2002.
- HIPPEL, V. A. R., Dielectric materials and applications. MIT press and John Wiley & Sons, 1954.
- HUÍZAR-FÉLIX, A. M.; HERNÁNDEZ T.; DE LA PARRA, S.; IBARRA, J.; KHARISOV, B. Sol–gel based Pechini method synthesis and characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite $0.1 \leq x \leq 0.5$. *Powder Technology*, 229, p. 290-293, 2012.
- HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 76, p. 301–308, 2008.

- JANNEY, M. A.; CALHOUN, C. L.; KIMREY, H. D. Microwave Sintering of Solid Oxide Fuel Cell Materials: I, Zirconia-8 mol% Ytria. *Journal of the American Ceramic Society*, 75, p. 341–346, 1992.
- JARA, C.C.; SALAZAR-BANDA, G.R.; ARRATIA, R.S.; CAMPINO, J.S.; AGUILERA, M.I. Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent. *Chemical Engineering Journal*, 171, p. 1253–1262, 2011.
- JONES, D. A., LELYVELD, T. P., MAVROFIDIS, S. D., KINGMAN, S. W., & MILES, N. J. Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, conservation and recycling*, 34, p. 75-90, 2002.
- KAKIHANA, M. Invited Review “Sol-Gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6, p. 7-55, 1996.
- KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method *Bull. Chemical Society Japan*, 72. p. 1427-1443, 1999.
- KALCHER, K. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. *Electroanalysis*, 2. p. 419-433, 1990.
- KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- KRUG, F. J. Digestão de Amostras Assistidas por Micro-ondas. Métodos de Preparo de Amostras: Fundamentos sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar. 1. Piracicaba, SP, Brasil, p. 340, 2008.
- KU, H. S., SIORES, E., TAUBE, A., BALL, J. A. Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies. *Computers & Industrial Engineering*, 42, p. 281-290, 2002.
- LAMANNA, G.; CATAURO, M.; BOLLINO, F.; VERONESI, P. Influence of PCL on mechanical properties and bioactivity of ZrO₂-based hybrid coatings synthesized

by sol-gel dip coating technique. *Materials Science and Engineering C*, 39, p. 344–351, 2014.

LI, Y., HANG, X., LI, N., HAO, X., A temperature distribution prediction model of carbon fiber reinforced composites during microwave cure. *Journal of Materials Processing Technology*, 230, p. 280-287, 2016

LINDSTROM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron*, 57, p. 9225-9823, 2001.

MA, Q., LIU, T., TANG, T., YIN, H., AI, S. Drinking water disinfection by hemin-modified graphite felt and electrogenerated reactive oxygen species. *Electrochimica Acta*, 56, p. 8278-8284, 2011.

MAMACAA, N.; MAYOUSSEB, E.; ARRIL-CLACENSA, S.; NAPPORNA, T.W.; SERVATA, K.; GUILLET, N.; KOKOHA, K.B. Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction, *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, p. 376–380, 2012.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87, p. 105–145, 2009.

MENEZES R. R.; SOUTO P. M.; KIMINAMI R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. Parte I: Aspectos fundamentais. *Cerâmica*, 53, p. 1-10, 2007.

MENEZES, R. R., SOUTO, P. M., & KIMINAMI, R. H. Microwave fast sintering of ceramic materials. INTECH Open Access Publisher, 2012.

MIN, M.; MACHIDA, K.; JANG, J.H.; NAOI, K. Hydrous RuO₂/carbon black nanocomposites with 3D porous structure by novel incipient wetness method for supercapacitors. *Journal Electrochemical Society*, 153, p. 334-338, 2006.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Review*, 20, p. 1-47, 1991.

MONTEIRO, O.C.; MENDONÇA, M.H.M.; PEREIRA, M. I. S.; NOGUEIRA, J. M. F. Preparation of lead and tin oxide thin films by spin coating and their application on

the electrodegradation of organic pollutants. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, p. 41-47, 2006.

MORTEZA M.; MIRZAEI, O.; Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 494, p. 175–189, 2010.

MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes. *Accounts of Chemical Research*, 13, p. 135-141, 1980

MUTYALA, S.; FAIRBRIDGE, C.; PARÉ, J. R. J.; BÉLANGER, J. M. R.; N, S.; HAWKINS, R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Fuel Processing Technology*, 91, p. 127-135, 2010.

NOWAK-WOZNY, D., JANICZEK, T., MIELCAREK, W. AND GAJEWSKI. J.B., Fractional electrical model for modified bismuth oxide. *Journal Electrostatics*, 67, p. 18-21, 2009.

PARSAEI, M.; ASADI, Z.; KHODADOUST, S. A sensitive electrochemical sensor for rapid and selective determination of nitrite ion in water samples using modified carbon paste electrode with a newly synthesized cobalt(II)-Schiff base complex and magnetite nanospheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 220, p. 1131–1138, 2015.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; MORALES-TORRES S.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M.T. Nanotubos e Grafeno: Os primos mais jovens na família do carbono. *Química Nova*, 128, p. 21–27, 2013.

PECHINI, M. P.; ADAMS, N. Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coated method using the same to form a capacitor, U. S. Patent, 3, 330, 697, p. 1-6, 1967.

PEREIRA, A.; SANTOS, A.S.; KUBOTA, L., T. Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações analíticas. *Química Nova*, 25, p. 6, 2002.

PERREUX, L., LOUPY, A. Nonthermal effects of microwaves in organic synthesis. *Microwaves in organic synthesis*, p. 61-114, 2004.

- PIMENTEL, M., OTURAN, N., DEZOTTI, M., OTURAN, M. A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, p. 140–149, 2008.
- PLETCHER, D. Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide. *Acta Chemica Scandinavica*, 53, p. 745-750, 1999.
- RAO, K. J., VAIDHYANATHAN, B., GANGULI, M., RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. *Chemistry of Materials*, 11, p. 882-895, 1999.
- RAO, S. N. A; VENKATARANGAIAH, T. V. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, p. 3197-3217, 2014.
- REISFELD, R., JORGENSEN, C. K., EMMERLING, A. Chemistry, spectroscopy, and applications of sol-gel glasses. *Springer-Verlag*.1992.
- RIBEIRO, P. C.; DA COSTA, A.C.F. DE M.; KIMINAMI, R.H.G.A.; SASAKI, J.M.; LIRA, H.L.; Synthesis of TiO₂ by Pechini Method and Photocatalytic Degradation of Methyl Red. *Materials Research*, 16, p. 468-472, 2013.
- SABADINI, E.; BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, M. B. G.; LORENZETTI, M. C. F.; Aquecimento em forno de micro-ondas e desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. *Química Nova*, 24, p. 901-904, 2003.
- SADICOFF, B. L.; AMORIM, M. C. V.; DE MATTOS, M. C.S. Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com micro-ondas em reações de poliadicação. *Química Nova*, 23, p. 557-559, 2000.
- SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em Síntese Orgânica. *Química Nova*, 25, p. 660–667, 2002.
- SEMAAN, F. S., FIGUEIREDO, E. D., PONZIO, E. A., PINTO, A. L. S. E.; Bioinspired chemically modified electrodes. In: Granger, B., editor. *New Developments in Analytical Chemistry Research*. Nova Publishers, New York, 2015.
- SHAO, D.; LI, X.; XU, H.; YAN, W. An improved stable Ti/Sb-SnO₂ electrode with high performance in electrochemical oxidation processes. *RSC Advances*, 4, p. 21230-21237, 2014.

- SHESTAKOVA, M., BONETE, P., GÓMEZ, R., SILLANPÄÄ, M., TANG, W.Z., Novel Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes for water electrolysis and electrocatalytic oxidation of organics. *Electrochimica Acta*, 120, p. 302-307, 2014.
- SINGH, S.; GREINER, M.T.; KRUSE, P.; Robust Inorganic Membranes from Detachable Ultrathin Tantalum Oxide Films. *Nano Letters*, 7, p. 2676-2683, 2007.
- SOUZA, E.E.S.; SANTOS, A.F.T.O.; GONZAGA, I.M.D.; ALVES, N.R.; COSTA, L.P.; SILVA, L.S.R.; EGUILUZ, K.I.B.; SALAZAR-BANDA, G.R.; CAVALCANTI E.B. Ruthenium-tin oxides-coated graphite felt: Enhanced active area and improved efficiency for the electrochemical generation of hydrogen peroxide. *Ceramics International*, 41, p. 10293-10297, 2015.
- SPOTZ, M.S.; SKAMSER, D.J.; JOHNSON, D. L. Thermal Stability of Ceramic Materials in Microwave Heating. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, p. 1041–1048, 1995.
- SUTTON, W. H.; Microwave processing of ceramic materials. *American Ceramic Society Bulletin*, 68, p. 376-386, 1989.
- SVANCARA, I.; PRIOR, C.; HOCEVAR, S. B.; WANG, J.; A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis. *Electroanalysis*, 22, p. 1405-1420, 2010.
- SZCZESZAK, A.; KUBASIEWICZ, K.; LIS, S. Photophysical characterization of La_{1-x}Eu_xBO₃ and La_{1-x}Tb_xBO₃ nanopowders synthesized by sol-gel Pechini method. *Optical Materials*, 35, p. 1297-1303, 2013.
- THUERY, J. Microwaves: Industrial, scientific, and medical applications. Artech House on Demand, 1992.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. *Electrochimica Acta*, 45, p. 2377-2385, 2000.
- TRASATTI, S.; PETRII, O. A. Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and applied chemistry*, 63, p. 711-734, 1991.
- USHICUDO, T. Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides. *Catalysis Today*, 57, p. 331-338, 2000.

- WANG, S., XU, H., YAO, P., CHEN, X. Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ anodes for Cl₂ evolution from seawater. *Electrochemistry, The Electrochemical Society of Japan*, vol. 80, p. 507–511, 2012.
- WEI, L.; ZHAO, T.S.; ZENG, L.; ZENG, Y.K.; JIANG, H.R.; Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 341, p. 318-326, 2017.
- WIER, L. M., MURRAY, R. W. Chemically Modified Electrodes VIII. The Interaction of Aqueous with Native and Silanized Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 126, p. 617-623, 1979.
- WU, X.M.; SOSS, S.R.; RYMASZEWSKI, E.J.; LU, T.M.; Dielectric constant dependence of Poole-Frenkel potential in tantalum oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 38, p. 297-300, 1994.
- YONGLEI, X., LIKUN, X., JUNTAO, W., XIANGBO, L., Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Electrocatalytic Properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ Anodes by Pechini Method. *Rare Metal Materials and Engineering*, 39, p. 1903–1907, 2010.
- YU, F.; ZHOU, M.; YU, X. Cost-effective electro-Fenton using modified graphite felt that dramatically enhanced on H₂O₂ electro-generation without external aeration. *Electrochimica Acta*, 163, p. 182–189, 2015.
- ZAFFORA, A.; DI FRANCOA, F.; SANTAMARIA, M.; HABAZAKI, H.; DI QUARTO, F.; The influence of composition on band gap and dielectric constant of anodic Al-Ta mixed oxides. *Electrochimica Acta*, 180, p. 666–678, 2015.
- ZHANG, X.; HAYWARD, D. O.; MINGOS, P. Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 88, p. 33-38, 2003
- ZHOU, F.; LIU, Q.; GU, J., ZHANG, W.; ZHANG, D. Microwave-assisted anchoring of flowerlike Co(OH)₂ nanosheets on activated carbon to prepare hybrid electrodes for high-rate electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 170, p. 328–336, 2015.

ZHOU, L., HU, Z., ZHANG, C., BI, Z., JIN, T., ZHOU, M. Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode. *Separation and Purification Technology*, 111, p. 131-136, 2013.

ZHOU, L., ZHOU, M., HU, Z., BI, Z., SERRANO, K. G. Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation. *Electrochimica Acta*, 140, p. 376-383, 2014.

ZLOTORZYNSKI A. The application of microwave radiation to analytical and environmental chemistry. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 25, p. 43-76, 1995.