



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1104311-3 B1



(22) Data do Depósito: 07/10/2011

(45) Data de Concessão: 15/09/2020

(54) Título: SISTEMA DE PSEUDO REFERÊNCIA PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS

(51) Int.Cl.: G01N 27/30.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP; FUNDAÇÃO DE AMPARO A PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO.

(72) Inventor(es): MARCOS ROBERTO DE VASCONCELOS LANZA; ROBSON DA SILVA ROCHA; ANDRÉ AUGUSTO GUTIERREZ FERNANDES BEAT.

(57) Resumo: SISTEMA DE PSEUDO-REFERÊNCIA PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS. A presente invenção refere-se a um sistema de pseudo-referência que compreende um material condutor (MC), metálico ou não, em contato com solução interna (independente do tipo de solução ou tipo de eletrodo) e de um eletrodo de referência (ER), o qual estabelece um equilíbrio dinâmico, formando o sistema de pseudo-referência do tipo MC//Referência. O sistema de pseudo-referência da presente invenção destina-se a aplicações em processos eletroquímicos que demandam a aplicação de potencial elétrico específico em relação a eletrodos de referência, sendo estes realizados em células ou reatores eletroquímicos de fluxo ou outros sistemas eletroquímicos.

SISTEMA DE PSEUDO-REFERÊNCIA PARA APLICAÇÕES ELETROQUÍMICAS**CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção refere-se a um sistema de pseudo-referência destinado à aplicações em processos eletroquímicos que demandam a aplicação de potencial elétrico específico em relação a eletrodos de referência, sendo estes realizados em células ou reatores eletroquímicos de fluxo ou outros sistemas eletroquímicos.

[002] O sistema de pseudo-referência da presente invenção compreende um material condutor (MC), metálico ou não, em contato com solução interna (independente do tipo de solução ou tipo de eletrodo) e de um eletrodo de referência (ER), o qual estabelece um equilíbrio dinâmico, formando o sistema de pseudo-referência do tipo MC//Referência.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[003] A seletividade dos processos eletroquímicos, tanto nas reações anódicas quanto nas catódicas, é dependente da aplicação de potenciais elétricos específicos da reação de interesse, em relação a um valor de referência. Os potenciais usados como referência são valores característicos de pares redox específicos, neste caso os eletrodos de referência. Entre os eletrodos de referência (ER) mais utilizados estão o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH; 0,000 V), Ag/AgCl (0,222 V) e Hg/Hg₂Cl₂ em KCl (ECS; 0,242 V) saturado entre outros.

[004] Um ER consiste em uma meia célula contendo um potencial constante com uma resposta rápida. A função destes eletrodos consiste em serem utilizados em estudos eletroquímicos ou de

titulações potenciométricas. Nas aplicações eletroanalíticas, além do potencial do eletrodo ser conhecido e constante, ele também tem que ser completamente insensível à composição da solução em estudo, por isso este é chamado de eletrodo de referência. Para o funcionamento adequado de um sistema de referência, estes precisam encontrar-se em condições ideais para que sobre eles não haja qualquer suspeita quando estiverem operando.

[005] A utilização de eletrodos de referência em sistemas eletroquímicos (células ou reatores eletroquímicos) pode ser feita acoplando-se o eletrodo diretamente no compartimento do eletrodo de trabalho ou indicador. Este procedimento minimiza a queda ôhmica do sistema, mas como desvantagem, possibilita que haja a troca de eletrólitos entre a solução interna do eletrodo de referência e o eletrólito usado para o estudo, que não necessariamente são os mesmos, através do diafragma permeável do eletrodo de referência.

[006] Outra possibilidade é utilizar o eletrodo de referência em um compartimento diferente do compartimento do eletrodo de trabalho, separado por uma barreira física permeável não-seletiva (vidro sinterizado) ou membrana polimérica microporosa, uma membrana íon-seletiva ou através de um capilar de Luggin. Em alguns estudos utilizando reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa, o sistema de referência do reator era feito utilizando-se um prolongamento da própria membrana íon-seletiva do reator, mergulhada em uma solução de KCl saturada e nesta, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e Hg/Hg₂Cl₂.

[007] As dificuldades na utilização destes eletrodos de referência surgem quando os sistemas eletroquímicos

necessitam ser miniaturizados, como em microcélulas eletroquímicas para FIA, ou em sistemas eletroquímicos operando com pressão hidráulica positiva, como no caso dos reatores eletroquímicos do tipo filtro-prensa. Em situações como estas, é comum a contaminação do eletrólito do sistema em estudo com a solução interna do eletrodo de referência, além da dificuldade de projetar e construir reatores eletroquímicos que utilizam eletrodo de referência seja pela geometria do sistema ou pelo refluxo do eletrólito do reator através do capilar de Luggin/eletrodo de referência, constituindo-se em uma fonte constante de vazamentos do sistema.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[008] Os eletrodos de referência são extensamente utilizados em estudos eletroquímicos, seja para monitoramento ou auxílio nas técnicas potenciométricas, voltamétricas, eletroanalíticas, no qual se precisa obter o valor real de um potencial em um processo redox. A necessidade de eletrodos com sistemas de referência é extremamente importante, pois, para que se entenda a real situação operacional de um sistema eletroquímico, necessita-se monitorar e muitas vezes conhecer o potencial de uma célula o mesmo reator eletroquímico, já que este parâmetro norteia todo desenrolar de pesquisa.

[009] O documento US 6.599.409 se refere à utilização de um eletrodo de referência de junção líquida, sendo que esta junção é formada por nanocanaís poliméricos. A junção situa-se entre uma solução amostra e um eletrólito referência, mesmo este se conectando fisicamente a solução amostra e o

eletrólito referência não promove contaminação entre as duas soluções eletrolíticas. Os nanocanais da junção são revestidos por uma matriz, que permite de maneira preferencial a troca de substâncias de modo paralelo entre os canais de ambas as soluções.

[0010] Já o documento US 7.344.627 utiliza um sistema de referência que flui do eletrodo de junção compreendido por um membro de junção líquida combinada com um filtro. O membro de junção e o filtro situam-se entre uma solução de eletrólito de referência e uma solução de amostra. Uma matriz de nanocanais abrange o membro de junção e proporciona uma comunicação fluida entre a solução de eletrólitos e solução da amostra. O filtro é configurado para permitir um maior fluxo de eletrólitos do que aquela associada com o membro de junção.

[0011] Para o documento PI9403106-1 na qual a invenção refere-se a eletrodos de referência em eletrólito sólido, este defende a utilização de uma semi-célula permanente para uso como eletrodo de referência para a medição de potencial e indicação da corrosão em tubulações enterradas. Esta semi-célula compreende um vaso de argila de forma cilíndrica e dimensões compatíveis com o local a ser instalado, que será utilizado para armazenar o eletrólito no seu interstício. No interior deste vaso encontram-se o eletrólito consistindo em uma mistura sólida de solução saturada de sulfato de cobre, cimento e um cabo de cobre, desencapado e com verniz removido, no formato espiral, ficando uma parte do mesmo cabo de cobre com capa para o exterior da semi-célula. A região superior do vaso é formada por uma camada de massa epóxi. Na lateral do vaso aparece instalada uma placa de aço carbono da qual saem dois fios de cobre para serem utilizados

para leitura do potencial e para ligação ao pólo negativo do retificador.

[0012] No caso do documento PI9608068-0, este retrata o uso de um eletrodo de referência para a medição de potencial eletroquímico de metal em um líquido. Refere-se a um eletrodo de referência, mas não exclusivamente para uso na medição do potencial eletroquímico do metal em um líquido cáustico quente. Preferivelmente, o eletrodo de referência é utilizado na medição do potencial eletroquímico em soluções cáusticas utilizada para extrair alumínio da bauxita em instalações industriais utilizando o processo bayer. O eletrodo de referência compreende uma célula de eletrodo de referência, uma primeira membrana porosa, uma ponte salina, uma segunda membrana porosa e um suporte para a segunda membrana porosa, onde a ponte salina está em contato elétrico com o líquido da célula de eletrodo de referência através da primeira membrana porosa, e esta em contato elétrico líquido com o líquido a ser sentido através da segunda membrana porosa, onde a segunda membrana porosa é resistente ao ataque químico do líquido e tem uma estrutura porosa, e onde o tamanho médio dos poros da estrutura porosa é suficientemente grande para permitir a condução iônica através da membrana, mas não tão grande de forma a permitir um transporte de massa significativo de íons através do mesmo.

[0013] O documento PI0203017-9 defende o desenvolvimento de reatores eletroquímicos para eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Este desenvolvimento refere-se a um equipamento (reator eletroquímico e/ou eletrolítico) destinado a produção de peróxido de hidrogênio a partir da redução do oxigênio dissolvido em solução. Este equipamento utiliza

processos eletroquímicos e/ou eletrolíticos, através de células eletroquímicas e/ou eletrolíticas empregando catodos tridimensionais, metálicos ou carbonos do tipo esponja. A configuração dos reatores (fluxo paralelo e fluxo transversal) descrita neste processo foi utilizada para monitorar a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a fim de, verificar a formação da espécie química de acordo com a velocidade do fluxo e relação distância catodo/anodo.

[0014] Outra maneira de produzir espécies químicas como o H_2O_2 , é descrita no documento PI0600460-1. Este se refere a um processo para a síntese de peróxido de hidrogênio em meios com diferentes valores de pH, utilizando eletrodos de difusão gasosa (EDG) modificados com catalisadores redox e a um equipamento para a reação eletrolítica. Mais especificamente, o processo compreende as etapas de passagem de energia elétrica (corrente elétrica e/ou potencial elétrico) em uma solução aquosa eletrolítica, entre catodo e anodo, para promover a reação de redução de moléculas de oxigênio gasoso (O_2) a peróxido de hidrogênio.

[0015] O presente pedido de patente visa desenvolver eletrodos de pseudo-referência, a fim de serem utilizados em sistemas eletroquímicos complexos, com micro-células e reatores de fluxo com pressão positiva. No caso das micro-células, o espaço para posicionamento de um eletrodo de referência torna-se um entrave, uma vez que este tem que ser posicionado faceando o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Já para os reatores eletroquímicos do tipo flow-by, é praticamente impossível realizar o monitoramento de leituras de potencial, uma vez que a configuração destes reatores não permite acoplar um eletrodo de referência face às placas do

catodo e anodo. Quando possível se emprega um capilar de Luggin, porém, este arranjo se torna fonte de contaminação ou de vazamento, devido a diferença de pressão entre o reator e o sistema de referência, que apresenta uma placa porosa em sua extremidade. Todos os sistemas eletroquímicos em sua grande parte necessitam de acompanhamento potenciométrico, principalmente para interpretar processos redox.

[0016] A presente invenção apresenta um sistema de pseudo-referência MC//Referência, que visa diminuir manobras e arranjos físicos e se difere de outros documentos, pois não necessita trabalhar com matriz de placas poliméricas de junção líquida, uma vez que não ocorre o contato do eletrólito do eletrodo de referência com a solução amostra.

[0017] Sistema de pseudo-referência MC//Referência da presente invenção pode ser acoplado em qualquer tipo de sistema eletroquímico, sem se importar com o tipo da amostra, seja ela líquida ou sólida, pois no sistema de pseudo-referência utiliza-se de um material condutor, podendo ser platina, ouro, carbono vítreo e outros, em equilíbrio dinâmico com a solução interna do eletrodo de referência convencional (semi-célula). Por isso o sistema de pseudo-referência da presente invenção se difere dos demais documentos por não precisar trabalhar em um único meio eletródico, em temperaturas controladas, ser de fácil conexão e não ser instável quanto à sua resposta elétrica e química, ou seja, apresenta reprodutibilidade.

[0018] O emprego do sistema de pseudo-referência da presente invenção poderá auxiliar na interpretação dos sistemas eletroquímicos fechados (reatores), onde não se tem acesso ao monitoramento das reações redox, pois este sistema de

pseudo-referência poderá auxiliar a controlar o sistema eletroquímico de maneira direta, ou seja, estabelecer condições para que as reações eletroquímicas ocorram, podendo assim descrever as reações de uma maneira menos empírica, uma vez que se pode utilizar da maioria das técnicas eletroquímicas (Potenciometria; Voltametria, Coulometria e Amperimetria), onde todas estão em referência ao sistema de pseudo-referência MC//Referência.

[0019] Desta forma, as vantagens do sistema de pseudo-referência da presente invenção, em relação há um eletrodo referência convencional ou comercial, está em poder realizar medidas potenciométricas em sistemas eletroquímicos simples até aos mais complexos, como células miniaturizadas ou reatores eletroquímicos que apresentam difícil disposição frente ao eletrodo de trabalho. A minimização da queda ôhmica do sistema e a flexibilidade em utilizar o eletrodo de referência em um compartimento diferente do compartimento do eletrodo de trabalho impedem possíveis vazamentos e contaminação do sistema, e ainda, o sistema de pseudo-referência não altera a funcionalidade de um eletrodo de referência convencional.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0020] A presente invenção tem como principal objetivo um sistema de pseudo-referência que compreende um material condutor (MC), metálico ou não, em contato com solução interna (independente do tipo de solução ou tipo de eletrodo) e de um eletrodo de referência (ER), o qual estabelece um equilíbrio dinâmico, formando o sistema de pseudo-referência do tipo MC//Referência.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0021] A Figura 1 mostra um esquema do sistema de pseudo-referência Pt//Ag/AgCl com conexão BNC do semi-referência de platina (A) acoplado no eletrodo de referência Ag/AgCl (B).

[0022] A Figura 2 mostra um esquema de uma célula eletroquímica do tipo copo com capacidade de 250 mL de eletrólito sem o sistema de pseudo-referência.

[0023] A Figura 3 mostra um esquema de uma célula eletroquímica do tipo copo com capacidade de 250 mL de eletrólito com o sistema de pseudo-referência.

[0024] A Figura 4a mostra uma representação esquemática do reator eletroquímico de um compartimento com a indicação do fluxo (entrada e saída) do eletrólito.

[0025] A Figura 4b mostra uma representação esquemática do sistema de recirculação do reator eletroquímico.

[0026] A Figura 5a mostra uma representação esquemática do reator eletroquímico de um compartimento com o sistema de pseudo-referência.

[0027] A Figura 5b mostra uma esquemática do reator eletroquímico de um compartimento aberto mostrando o lado interno da placa do EDG facetado pelo fio de platina do sistema de pseudo-referência.

[0028] A Figura 6 mostra voltamogramas cíclicos realizados na célula eletroquímica do tipo copo em meio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L⁻¹ em tampão fosfato, com velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e 50 ciclos.

[0029] A Figura 7 mostra voltamogramas cíclicos realizados na célula eletroquímica do tipo copo em meio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L⁻¹ em tampão fosfato e velocidade de varredura em: 5 mV s⁻¹ ≤

$v \leq 150 \text{ mV s}^{-1}$.

[0030] A Figura 8 mostra voltamogramas cíclicos realizados na célula eletroquímica do tipo copo em solução de etilantraquinona $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e NaClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em meio DMF, com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e 100 ciclos.

[0031] A Figura 9 mostra voltamogramas cíclicos realizados em eletrodo de Pt utilizando uma célula eletroquímica do tipo copo em solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} durante 50 ciclos.

[0032] A Figura 10 mostra uma voltametria linear realizada em reator eletroquímico de um único compartimento com catodo de EDG e anodo de DSA® e sistema de pseudo-referência Pt//Ag/AgCl em solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com velocidade de Varredura de 20 mV s^{-1} durante 30 ciclos.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[0033] A presente invenção descreve um sistema de pseudo-referência (10) que compreende um material condutor (MC) (20), metálico ou não, em contato com solução interna (independente do tipo de solução ou tipo de eletrodo) e de um eletrodo de referência (ER) (21), o qual estabelece um equilíbrio dinâmico, formando o sistema de pseudo-referência do tipo MC//Referência.

[0034] O material condutor (MC) (20) pode ser selecionado do grupo consistindo de platina (Pt), ouro (Au) ou qualquer tipo de metal que promova condução elétrica entre o sistema de referência e a célula eletroquímica. O MC também pode ser constituído por uma liga metálica, semi-metal catalisado ou algum material polimétrico condutor.

[0035] O melhor MC para o sistema de pseudo-referência, deve

ser aquele que apresentar melhor estabilidade física e química com a solução interna do eletrodo de referência como do eletrólito da célula eletroquímica, como por exemplo: metais nobres, Pt e Au.

[0036] O eletrodo de referência (ER) (21) pode ser selecionado do grupo consistindo de eletrodo padrão de hidrogênio (EPH; 0,000 V), Ag/AgCl (0,222 V) e Hg/Hg₂Cl₂ em KCl (ECS; 0,242 V) de solução interna saturada e/ou supersaturada.

[0037] O sistema de pseudo-referência pode ser confeccionado e/ou acoplado em qualquer sistema de referência, seja ele convencional ou não. A conexão eletrônica (eletrólito) do sistema de pseudo-referência pode ser feito em meio aquoso, sólido ou gasoso.

[0038] O material condutor (MC) (20) utilizado no sistema de pseudo-referência da presente invenção deve ter no mínimo 0,05 mm de diâmetro; 1,0 mm de comprimento e utilizar qualquer geometria. A sua utilização deve ser de forma paralela, perpendicular e/ou espiral, circundando o fio interno do eletrodo de referência com o mínimo de 1 mm linear e/ou de circunferência.

[0039] O sistema de pseudo-referência da presente invenção realiza a condução do potencial elétrico de qualquer sistema eletroquímico, através de uma interface do eletrodo de trabalho/eletrodo de referência. Por isso o MC pode ser composto por um material sólido, poroso ou semi-sólido, com pureza de 0,01%/99,99% e/ou 99,99%/0,01%, ou misto em qualquer proporção e porosidade de no mínimo 0,1 µm.

[0040] O sistema de pseudo-referência da presente invenção é apropriado para ser utilizado em células ou reatores eletroquímicos unitários de qualquer espécie ou tipo,

podendo ser operado em série ou paralelo, para monitorar e/ou estudar qualquer tipo de reação que envolva a transição eletrônica das espécies, sendo elas como: de degradação parcial ou total, síntese de compostos orgânicos ou inorgânicos e/ou deposição dissolução de matérias metálicos ou não metálicos, em diferentes meios eletrolíticos (líquido ou sólido), de maneira *in situ* e/ou *in loco*, decorrente da aplicação de corrente elétrica e/ou diferença de potencial através de fonte externa.

[0041] Os sistemas eletroquímicos que comportam o sistema de pseudo-referência da presente invenção podem compreender um ou mais compartimentos, sem separação dos compartimentos catódicos e anódicos ou utilizando membranas poliméricas de troca iônica para a separação dos mesmos.

[0042] Adicionalmente, o sistema de pseudo-referência da presente invenção defende o seu uso exclusivo em sistemas eletroquímicos mais complexos como os reatores de diferentes espécies, que apresentam grandes áreas superficiais eletricamente condutoras, e são os mais diversificados na questão de variáveis como: pressão interna, vazão ou agitação, temperatura, tempo de residência formação de camadas estagnantes e/ou dupla camada elétrica.

Exemplo de concretização

[0043] Uma modalidade da presente invenção provê um sistema de pseudo-referência MC//Referência utilizando um sistema de pseudo-referência Pt//Ag/AgCl, conforme mostrado na Figura 1. O sistema Pt//Ag/AgCl foi confeccionado utilizando dois fios de platina (A) interligados por um cabo coaxial, sendo que o fio de uma das extremidades é acoplado na célula

eletroquímica faceando o eletrodo de trabalho, enquanto que o fio de platina da outra extremidade do cabo coaxial é acoplado no interior de um compartimento do eletrodo de referência Ag/AgCl (B), onde mergulhado na solução interna de referência, este circunda o fio de Ag/AgCl.

[0044] Os ensaios eletroquímicos realizados para avaliar o sistema de pseudo-referência da presente invenção foram realizados utilizando voltametria cíclica em um potenciostato AUTOLAB PGSTAT-302 em célula eletroquímica do tipo copo de 250 mL e um reator eletroquímico do tipo flow-by de volume 1,5 L. Para os ensaios na célula eletroquímica foram utilizados eletrodos de carbono vítreo (CV) e de platina (Pt) com 3 mm de diâmetro. Como contra-eletrodo foi usado uma tela platina. Os ensaios foram realizados alternadamente com o eletrodo de referência Ag/AgCl (17), conforme mostrado na Figura 2, e com o sistema de pseudo-referência (10) da presente invenção Pt//Ag/AgCl, conforme mostrado na Figura 3. As soluções ensaiadas foram: $K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mmol L^{-1} e $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mmol L^{-1} em tampão fosfato (pH=5), K_2SO_4 0,1 mol L^{-1} e etilantraquinona 0,05 mol L^{-1} e $NaClO_4$ 0,1 mol L^{-1} em meio DMF.

[0045] Ainda na Figura 2, uma célula com formato de copo e capacidade de 250 mL constitui um sistema eletroquímico de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho (15) de CV ou Pt, um contra-eletrodo (16) de Platina tipo teia e um eletrodo de referência (17) Ag/AgCl (Figura 2). Na Figura 3 o eletrodo de referência (17) Ag/AgCl foi substituído pelo sistema de pseudo-referência (10) Pt//Ag/AgCl.

[0046] Nas Figuras 4a-4b são mostrados de maneira esquemática o reator eletroquímico de um compartimento, no qual foi

utilizado nos ensaios eletroquímicos, onde posteriormente foi acoplado o sistema de pseudo-referência (10), a fim de testar sua funcionalidade. Na Figura 4a é mostrado a configuração do reator, onde os eletrodos de EDG (Eletrodo de Trabalho ou Catodo) (15) e DSA® Contra-Eletrodo ou Anodo (16) são dispostos de forma paralela espaçados por um espaçador (18) de borracha nitrílica com corte na seção transversal permitindo o fluxo ascendente de eletrólito em lâmina d'água de 0,3 mm entre os eletrodos. Na Figura 4b é mostrado o esquema do sistema de recirculação do reator eletroquímico, sendo: (1) reator eletroquímico, (2) medidor de vazão, (3) reservatório, (4) amostrador e (5) bomba hidráulica. A Figura 4a, o catodo de EDG (15) é alimentado por fluxo de O_2 , o espaçador (18) espaça as placas catódica (15) e anódicas (16) por aproximadamente 3 mm.

[0047] A Figura 5(a) mostra a representação esquemática do reator eletroquímico com o sistema de pseudo-referência (10). Já a Figura 5(b) mostra o esquema do reator aberto, destacando-se principalmente o lado interno da placa do EDG, onde esta é faceada pelo fio de Platina do Sistema de Pseudo-Referência (10). Esta disposição é a menor distância que existe entre o catodo e o fio de platina, e esta diminui o efeito de resistência ôhmica, melhorando a transferência de carga.

Ensaio da Atividade de Funcionalidade do Sistema de Pseudo-Referência da Presente Invenção

[0048] Os ensaios eletroquímicos realizados para testar a funcionalidade do sistema de pseudo-referência da presente invenção foram iniciados utilizando a célula copo de três

eletrodos, o eletrodo de trabalho sendo o eletrodo de CV acoplado no sistema de EDR (Eletrodo de Disco Rotatório). Para comparação entre os dois sistemas de referências se utilizou da voltametria cíclica em meio ao par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ meio tamponado.

[0049] Nas Figuras 6 e 7 são mostrados os voltamogramas cíclicos obtidos na célula eletroquímica em meio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 5 mmol L^{-1} em tampão fosfato. A funcionalidade do pseudo-referência Pt//Ag/AgCl foi testado versus um eletrodo de referência Ag/AgCl comercial.

[0050] Conforme Figura 6, primeiramente foi realizado o ensaio de estabilidade e reprodutibilidade do sistema eletroquímico frente às reações redox do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. No gráfico são mostrados os voltamogramas cíclicos na janela do eletrodo para o sistema com referência Ag/AgCl e para o sistema de pseudo-referência da presente invenção Pt//Ag/AgCl respectivamente, durante 50 ciclos de varredura com velocidade de 20 mV s^{-1} . O estudo utilizando o eletrodo de referência iniciou a varredura em -0,05 V vs Ag/AgCl indo até 0,5 V vs Ag/AgCl, onde foi revertido ao potencial inicial. Já no sistema de pseudo-referência da presente invenção a varredura foi iniciada em 0,35 V vs Pt//Ag/AgCl indo até 0,91 V vs Pt//Ag/AgCl e revertido ao potencial inicial.

[0051] O estudo de funcionalidade do sistema de pseudo-referência da presente invenção Pt//Ag/AgCl como eletrodo de referência, também foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica, em meio ferro/ferri e eletrodo de trabalho de CV. Foram realizados ensaios variando a velocidade (v) de varredura; sendo $5 \text{ mV s}^{-1} \leq v \leq 150 \text{ mV s}^{-1}$

1.

[0052] A Figura 6 mostra: (1) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de CV, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e eletrodo de referência Ag/AgCl, a curva representa o 1° ciclo e a curva --- representa o 50° ciclo; e (2) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de CV, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e sistema de pseudo-referência Pt//Ag/AgCl, a curva representa o 1° ciclo e a curva --- representa o 50° ciclo.

[0053] A Figura 7 mostra o comportamento do sistema de pseudo-referência em perturbação hidrodinâmica, ou seja, as voltametrias cíclicas foram realizadas na mesma configuração eletroquímica referenciada na Figura 6, porém variou-se a velocidade de varredura em 5; 25; 50; 75 e 150 mv s^{-1} . Observando a Figura 7 nota-se mais uma vez que o sistema de pseudo-referência obteve respostas voltamétricas igual ao sistema de referência convencional, e mais uma vez o sistema respondeu deslocando 350 mV para valores mais positivos em relação ao eletrodo de Ag/AgCl.

[0054] A Figura 7 mostra: (1) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de CV, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e eletrodo de referência Ag/AgCl, a curva — representa a velocidade de varredura em 5 mv s^{-1} , a curva - - representa a velocidade de varredura em 25 mv s^{-1} , a curva ' ' ' representa a velocidade de varredura em 50 mv s^{-1} , a curva - ' - representa a velocidade de varredura em 75 mv s^{-1} e a curva - ' ' ' representa a velocidade de varredura em 150 mv s^{-1} ; e (2) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de CV, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e sistema de pseudo-referência Pt//Ag/AgCl, a curva — representa a velocidade

de varredura em 5 mV s^{-1} , a curva $- -$ representa a velocidade de varredura em 25 mV s^{-1} , a curva $· · ·$ representa a velocidade de varredura em 50 mV s^{-1} , a curva $- · -$ representa a velocidade de varredura em 75 mV s^{-1} e a curva $- · · ·$ representa a velocidade de varredura em 150 mV s^{-1} .

[0055] Para as Figuras 8 e 9 foram propostas mudanças no sistema eletroquímico, com o intuito de avaliar sua funcionalidade quanto ao meio (mudança do eletrólito em meio aquoso para um eletrólito orgânico) e ao eletrodo de trabalho (mudança do eletrodo de CV para de Pt). Na Figura 8 são mostrados os voltamogramas cíclicos do eletrodo de CV em eletrólito de etilantraquinona em DMF com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 , onde se realizou 100 ciclos com velocidade de 20 mV s^{-1} . Nota-se mais uma vez que o sistema de pseudo-referência, neste caso Pt//Ag/AgCl , apresentou-se reprodutível, quanto à formação dos pares redox existentes na etilantraquinona e estável quanto as correntes de pico, estando sempre constantes. O mesmo foi visualizado quando o sistema de pseudo-referência foi aplicado na célula eletroquímica substituindo o eletrodo de Pt (Figura 9) e eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com realização de 100 ciclos de varredura e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

[0056] A Figura 8 mostra: (1) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de CV, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e eletrodo de referência Ag/AgCl , a curva $—$ representa o 1º ciclo, a curva $- - -$ representa o 50º ciclo e a curva $- · · ·$ representa o 100º ciclo; e (2) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de CV, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e sistema de pseudo-referência Pt//Ag/AgCl , a curva $—$ representa o 1º ciclo, a curva $- - -$ representa o 50º

ciclo e a curva --- representa o 100° ciclo.

[0057] Já na Figura 9 são mostrados os voltamogramas cíclicos na janela do eletrodo para o sistema com referência Ag/AgCl e para o sistema de pseudo-referência da presente invenção Pt//Ag/AgCl respectivamente, do 1° e ao 50° ciclo de varredura com velocidade de 20 mV s⁻¹ em eletrodo de trabalho de Pt e eletrólito K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹.

[0058] A Figura 9 mostra: (1) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de Pt, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e eletrodo de referência Ag/AgCl, a curva ---- representa o 1° ciclo, a curva --- representa o 25° ciclo e a curva --- representa o 50° ciclo; e (2) Voltamograma utilizando eletrodo de trabalho de Pt, contra-eletrodo de tela de Pt tipo teia e sistema de pseudo-referência Pt//Ag/AgCl, a curva ---- representa o 1° ciclo, a curva --- representa o 25° ciclo, a curva --- representa o 50° ciclo.

[0059] Para finalizar os testes de funcionalidade do sistema MC//Referência, neste caso Pt//Ag/AgCl, realizou-se um ensaio eletroquímico por meio da técnica de voltametria linear (VL) em um sistema eletroquímico mais complexo, como foi o caso do um reator eletroquímico de um único compartimento com pressão positiva e vazão de 150 L h⁻¹ em eletrólito K₂SO₄. Na Figura 10 observa-se o perfil voltamétrico das reações de síntese do peróxido de hidrogênio, utilizando catodo de EDG. Os comportamentos são distintos, pois representam as reações de redução do O₂ para a formação de H₂O₂ com insuflamento de 0,2 kgf cm⁻² (19,6 kPa) de O₂ ou a redução da H₂O para H₂ com insuflamento de 0,2 kgf cm⁻² (19,6 kPa) de N₂. Estas reações podem ser observadas pelo aumento de corrente catódica das voltametrias. A

varredura com fluxo de N_2 apresentou uma corrente próxima de zero até aproximadamente $-0,78$ V vs Pt//Ag/AgCl, ocorrendo um aumento de corrente a partir desse potencial a medida que este se deslocou para valores mais negativos. Ao se substituir o N_2 pelo O_2 durante a voltametria linear, observou-se uma variação de 600 mA no potencial de $-2,0$ V vs Pt//Ag/AgCl. Pode-se observar ainda nesta figura, que em potenciais menos negativo, verificou-se uma corrente de oxidação, que além de ser inviável para a síntese de peróxido de hidrogênio, pode ainda danificar o eletrodo.

[0060] A Figura 10 mostra os ensaios de voltametria linear (VL) realizados no reator eletroquímico de um único compartimento, utilizando o sistema de pseudo-referência da presente invenção Pt//Ag/AgCl. Para realizar este procedimento foi utilizado um eletrodo de EDG como trabalho, e como contra-eletrodo um eletrodo de DSA®. As varreduras foram realizadas em velocidades de 20 mV s^{-1} com vazão de 150 L h^{-1} em eletrólito de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pressão constante de N_2 e O_2 . A curva — representa voltametria linear com N_2 e a curva - - - - representa voltametria linear com O_2 .

Referências Bibliográficas

1. Skoog D. A. Análise instrumental, 5ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2002
2. Pletcher, D; A First Course in Electrode Processes, 1ª ed.; The Electrochemical Consultancy; UK; 1991
3. Greef, R.; Peat, R.; Peter, L. M.; Pletcher, D.; Robison, J; Instrumental Methods in Electrochemistry, 2ª ed.; Ellis Horwood Limited: UK; 1990
4. Pletcher, D.; Walsh, F.C.; Industrial

Electrochemistry; Blackie A&P, UK, 1993

5. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*. 5. ed. - Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2001

6. Hine, F.; *Electrode Processes and Electrochemical Engineering*, Plenum Press Inc., USA, 1983

7. S. Trassati, *Electrocatalysis: understanding the success of DSA®*. *Electrochim. Acta*, 45, 2000, 2377.

8. Silva, J. G.; Lehmkuhl, A.; Alcanfor, S. K. B.; *Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2005

9. Viomar, A.; Tussolini, M.; Rodrigues, P. R. P.; Banczek, E. P.; *XVII Encontro de Química da Região Sul*, Rio Grande, Brasil, 2009

10. Silva, A. I.; Filho, H. C. A.; *Química nova*. 2000, 23, 512

11. FORTI, J. C.; ROCHA, R. S.; LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. *Electrochemical synthesis of hydrogen peroxide on oxygen-fed graphite/PTFE electrodes modified by 2-ethylanthraquinone*. *J. Electroanal. Chem*, v.601, p.63-67, 2007.

12. Beati, A. A. G. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, Brasil, 2007

13. ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. *Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/Fenton em reator eletroquímico*. *Quim Nova*, v.32, n.2, p.254-258, 2008.

14. BEATI, A. A. G. F.; ROCHA, R. S.; OLIVEIRA, J. G.; LANZA, M. R. V. *Estudo da degradação de ranitidina via H₂O₂*

Eletrogerado/Fenton em um reator eletroquímico com eletrodos de difusão gasosa. *Quim. Nova*, v.32, n.1, p.125-130, 2008.

REIVINDICAÇÕES

1. SISTEMA DE PSEUDO-REFERÊNCIA (10) caracterizado por consistir de:

um material condutor (MC) (20) composto por um material sólido, poroso ou semi-sólido, com pureza de 0,01%/99,99% e/ou 99,99%/0,01%, ou misto, com porosidade de no mínimo 0,1 μm ; ser de no mínimo 0,05 mm de diâmetro, 1,0 mm de comprimento; e

um eletrodo de referência (ER) (21),

onde o material condutor (20) é utilizado de forma paralela, perpendicular e/ou espiral, circundando o fio interno do eletrodo de referência (21) com o mínimo de 1 mm linear e/ou de circunferência,

onde realiza a condução do potencial elétrico de qualquer sistema eletroquímico, através de uma interface do eletrodo de trabalho/eletrodo de referência.

2. Sistema de pseudo-referência (10), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o material condutor (20) ser selecionado do grupo consistindo de platina (Pt), ouro (Au) ou metal que promova condução elétrica entre o sistema de referência e a célula eletroquímica, ou liga metálica, semimetal catalisado ou material polimétrico condutor.

3. Sistema de pseudo-referência (10), de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o eletrodo de referência (21) ser selecionado do grupo consistindo de eletrodo padrão de hidrogênio (EPH; 0,000 V), Ag/AgCl (0,222 V) e Hg/Hg₂Cl₂ em KCl (ECS; 0,242 V) de solução interna saturada e/ou supersaturada.

4. Sistema de pseudo-referência (10), de acordo com

qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de utilizar sistemas eletroquímicos com um ou mais compartimentos, sem separação dos compartimentos catódicos e anódicos ou utilizando membranas poliméricas de troca iônica para a separação dos mesmos.

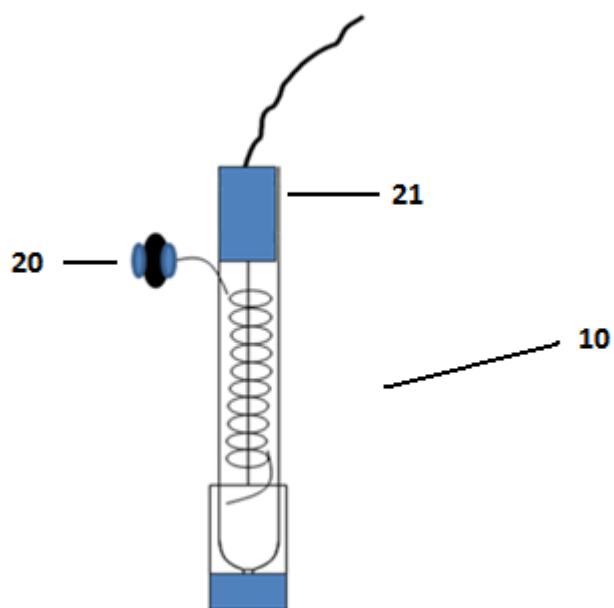


FIGURA 1

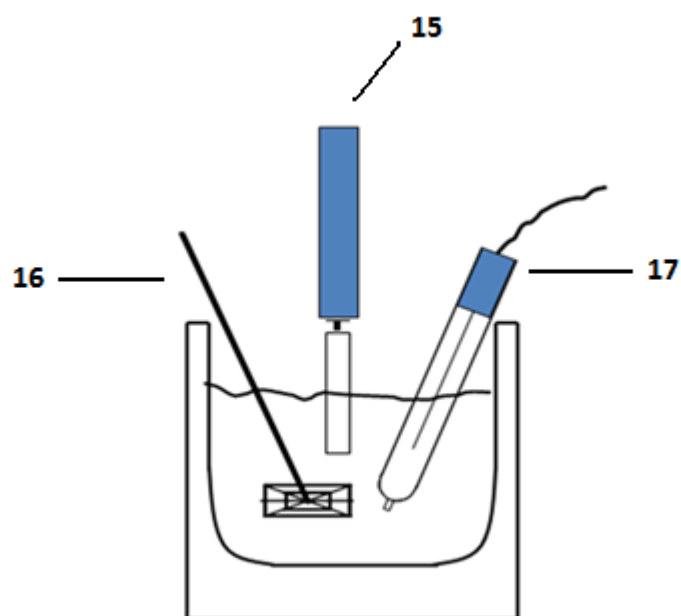


FIGURA 2

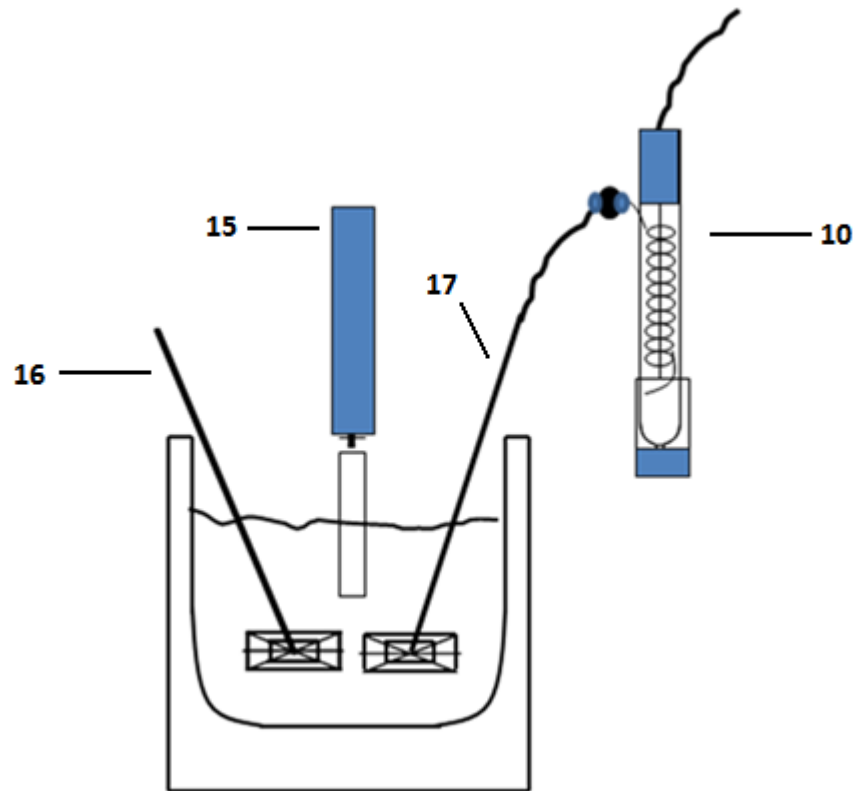


FIGURA 3

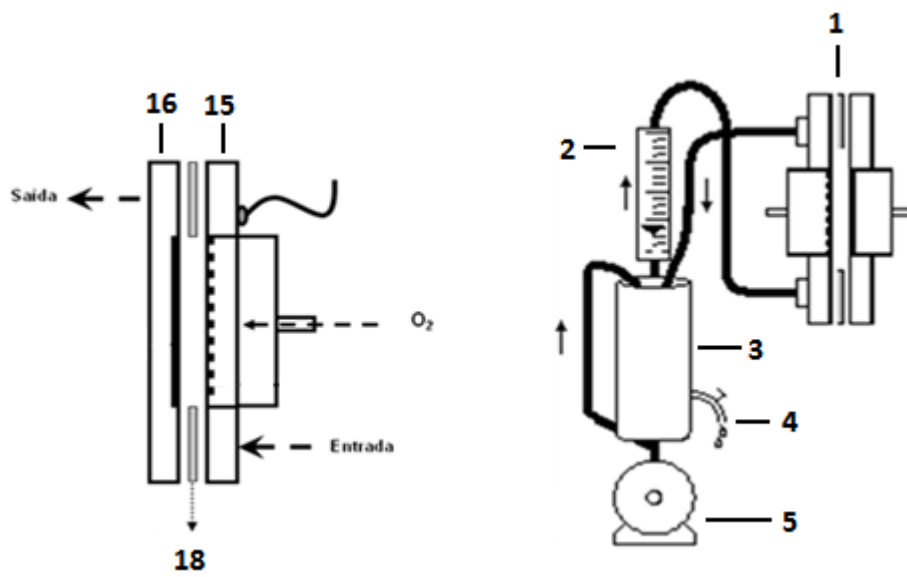


FIGURA 4a

FIGURA 4b

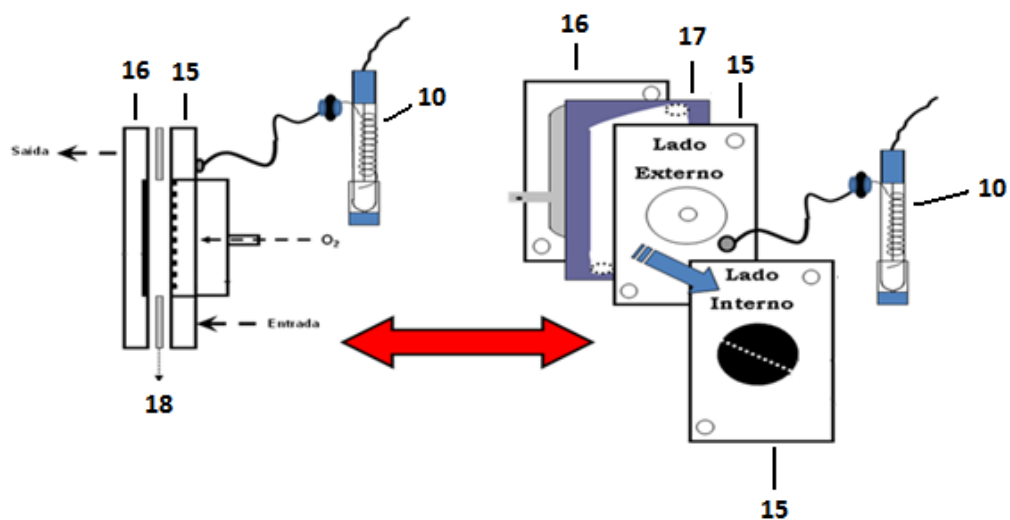


FIGURA 5a

FIGURA 5b

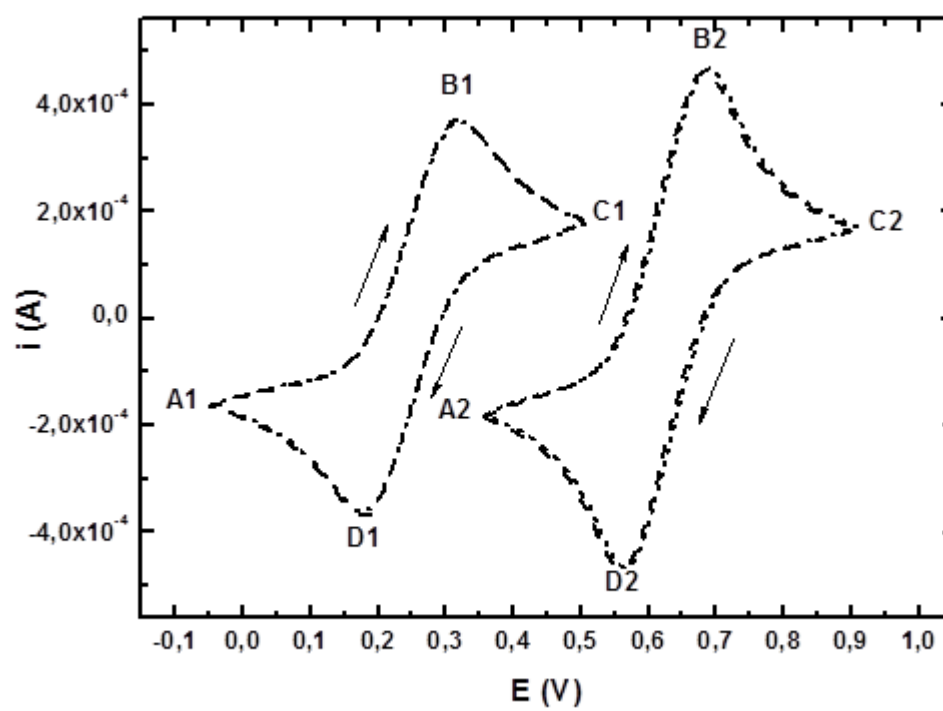


FIGURA 6

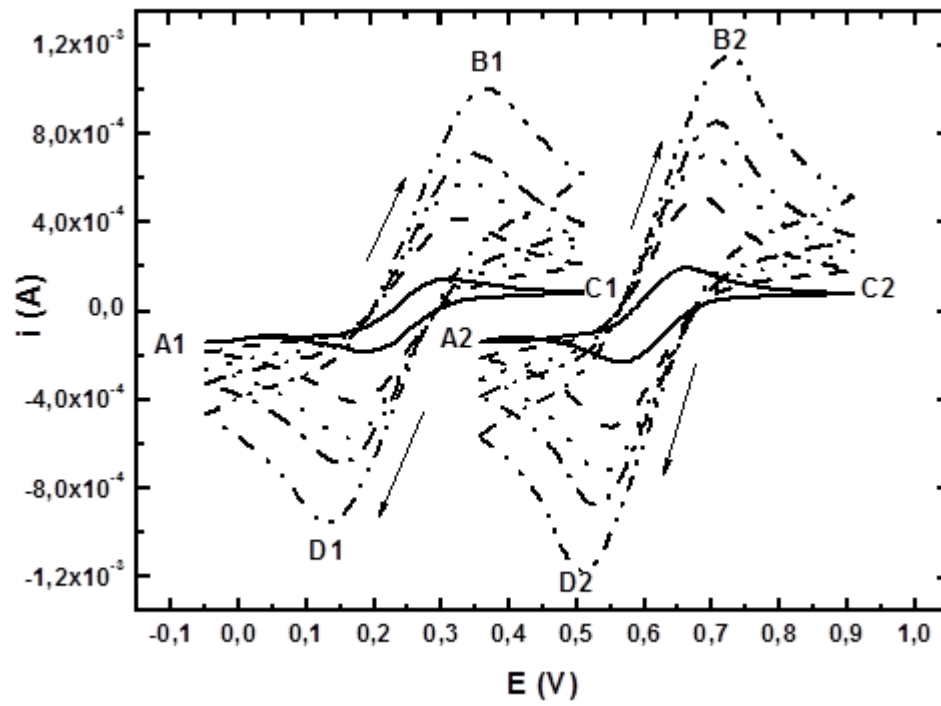


FIGURA 7

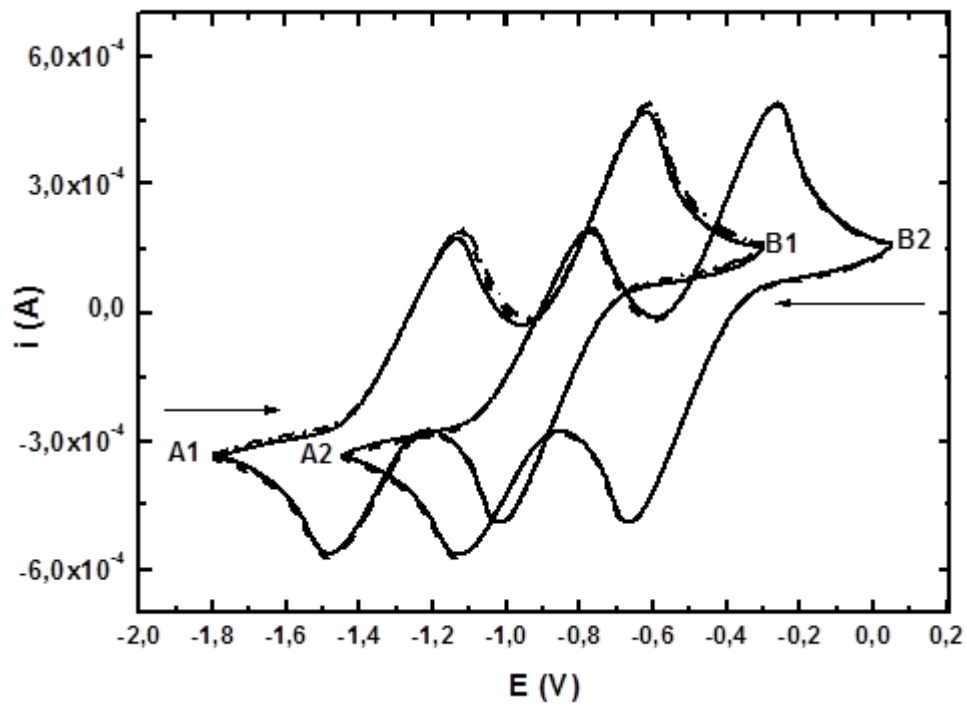


FIGURA 8

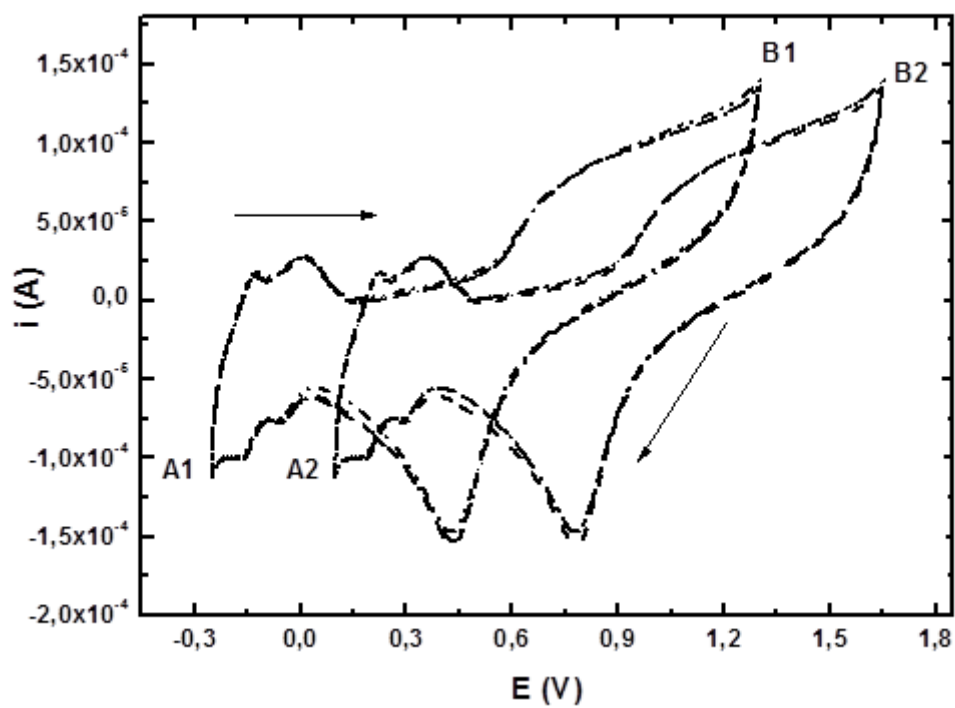


FIGURA 9

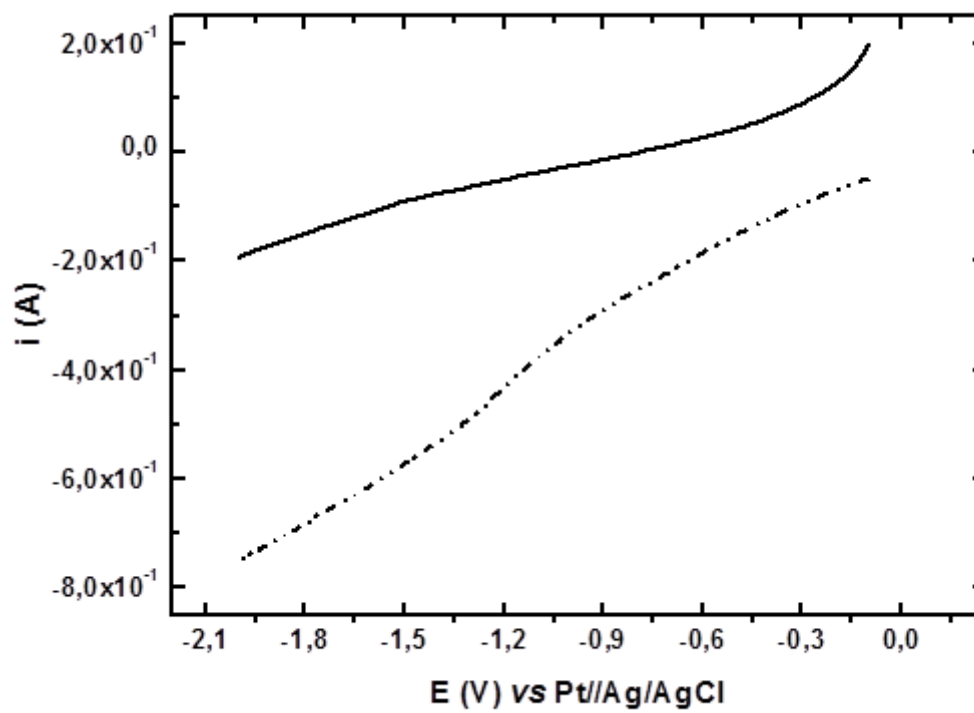


FIGURA 10