



Universidade de Brasília – UnB
Instituto de Química - IQ
Química Tecnológica

**TRATAMENTO DE RODAMINA B MEDIANTE OXIDAÇÃO
ELETROQUÍMICA COM ÂNODOS DE ÓXIDOS MISTOS $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$**

Carolina Gonzaga Borges

Brasília – DF
2023

Carolina Gonzaga Borges

**TRATAMENTO DE RODAMINA B MEDIANTE OXIDAÇÃO
ELETROQUÍMICA COM ÂNODOS DE ÓXIDOS MISTOS $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$**

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica, apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte das exigências para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. José Joaquin Linares Leon

Brasília, 2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que me deu oportunidade, força de vontade e coragem para superar todos os meus desafios.

A minha mãe que sempre esteve por perto, sendo meu alicerce, mesmo com toda dificuldade após a ausência do meu pai. Agradeço, em especial, a ele também por ter sido inspiração e deixado um legado e uma família unida como a minha.

Aos meus irmãos, Cássia, Carlos, Tiago e Lorena que sempre estiveram comigo nessa caminhada, ajudando e orientando. O meu sobrinho Miguel, que em dias difíceis, chegava para alegrar a casa e tornar o estudo mais leve.

Ao meu namorado Tauam, que acompanhou toda a minha luta ao longo desses anos de faculdade.

Não poderia deixar de mencionar minha tia, Maria da Glória, que sempre esteve por perto motivando e me colocando em suas orações.

Aos meus amigos fora da faculdade, em especial, ao Fernando, que me ajudou e apoiou nesses últimos meses de conclusão de curso e aos amigos da Universidade.

Ao pessoal do laboratório de eletroquímica, em especial, ao professor José Linares, por gentilmente ter me guiado no decorrer deste trabalho, me dando todo o suporte necessário, com presteza e dedicação. Fernando e Cléo que acompanharam minha pesquisa de perto e me transmitiram experiências acadêmicas.

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar ao contrário”

Albert Einsten

RESUMO

No intuito de encontrar vias adequadas de tratamento de efluentes refratários ao tratamento biológico (lodos ativados), neste trabalho propõe-se a rota de oxidação eletroquímica como via de tratamento oxidativo avançado. Dentre os tipos de materiais anódicos existentes, destacam-se os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), por sua resistência térmica, mecânica e química. Este trabalho apresenta os resultados correspondentes à degradação do corante Rodamina B (RoB), aplicado na indústria têxtil, produção de papel, couro, vidro e cosméticos, dentre outras, mediante a aplicação de ADE de $(\text{RuO}_2)_{0,3}(\text{TiO}_2)_{0,7}$ suportados em Ti. Os eletrodos, preparados por três processos diferentes, método térmico (Pechini), método micro-ondas e método por laser de CO_2 , por um colaborador da Universidade Tiradentes (Aracajú, SE), foram inicialmente caracterizados mediante voltametria cíclica e de varredura linear. Posteriormente, foi realizada a degradação eletroquímica da RoB com os três materiais. Os resultados mostram velocidades de degradação da RoB semelhantes, mostrando que o processo de preparação dos ânodos não influencia sobre sua capacidade oxidativa. Após 30 minutos de tratamento, a RoB foi completamente eliminada.

Palavras-chave: Ânodos dimensionalmente estáveis; Rodamina B; Degradação Eletroquímica; Preparação de Eletrodos; Óxido de Rutênio; Óxido de Titânio.

ABSTRACT

To find suitable treatments for refractory effluents to biological degradation (activated sludge), this work proposes the route of electrochemical oxidation as an advanced oxidation process. The dimensionally stable anodes (DSA) outstand among the existing anodic materials because of their thermal, mechanical, and chemical resistance. This work presents the results corresponding to the degradation of the Rhodamine B (RhB) dye, applied in the textile, paper production, leather, glass, and cosmetic industries, among others, using $(\text{RuO}_2)_{0.3}(\text{TiO}_2)_{0.7}$ supported on Ti DSA. The electrodes, prepared by three different processes, thermal (Pechini), microwave, and CO_2 laser methods by a colleague from the University of Tiradentes (Aracajú, SE), were initially characterized by cyclic and linear sweep voltammetry. Next, the RhB electrochemical degradation was performed with the three different anodes. The results show similar degradation dyes, evidencing that the preparation method of the electrodes does not influence their oxidative capacity. After 30 minutes of treatment, the dye is completely removed.

Keywords: Dimensionally Stable Anodes; Rhodamine B; Electrochemical Degradation; Electrodes Preparation; Ruthenium Oxide; Titanium Oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do corante rodamina B	4
Figura 2. Esquema dos principais processos oxidativos avançados mostrando os reagentes utilizados.	6
Figura 3. Esquema do processo de oxidação direta na superfície do eletrodo.	9
Figura 4. Esquema do processo de oxidação indireta.....	10
Figura 5. Representação esquemática dos processos de: a) micro-ondas (reimpressa parcialmente do manuscrito de (GONZAGA et al., 2020) com permissão da Elsevier); b) laser de CO ₂ ((reimpressa parcialmente do manuscrito de (SANTOS et al., 2019) com permissão da Elsevier).	15
Figura 6. Sistema experimental usado para a caracterização eletroquímica.	17
Figura 7. Instalação experimental para os ensaios de degradação	18
Figura 8. Espectro de UV-Vis da RoB	19
Figura 9. Curva de calibração para RoB por espectrofotometria de UV-Vis a 554 nm.	19
Figura 10. Brancos voltamperométricos dos diferentes catalisadores em 0,01 mol L ⁻¹ de NaCl, velocidade de varredura 0,05 V. s ⁻¹	20
Figura 11. Perfis voltamperométricos na presença de NaCl 0,01 mol L ⁻¹ e 50 mg L ⁻¹ de RoB	22
Figura 12. Curvas de voltametria de varredura linear na presença de 0,01 mol L ⁻¹ NaCl para os três eletrodos.	23
Figura 13. Curvas de voltametria de varredura linear na presença de 0,01 mol L ⁻¹ NaCl e 50 mg L ⁻¹ de RoB para os três eletrodos.	24
Figura 14. Decréscimo da concentração de Rodamina B durante a degradação eletroquímica, na presença de NaCl (■), Pechini (●) Micro-ondas e (▲) Laser CO ₂ . ([RhB]= 50 mg L ⁻¹ , [NaCl]= 0,01 mol L ⁻¹).	25

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Principais ePOA e mecanismo de ação (recopilado de MOREIRA et al.,(2017)).....	6
Tabela 2. Principais tipos de anodos usados na oxidação anódica e suas características.	11
Tabela 3. Cargas voltamétricas dos diferentes eletrodos obtidas a partir das voltametrias cíclicas em NaCl com e sem RoB.	22

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO.....	5
ABSTRACT.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELA.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVO.....	2
2.1 Geral.....	2
2.2 Específicos.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Generalidades sobre a rodamina B.....	4
2.2 Desafio da remoção da rodamina B.....	4
2.3 A oxidação anódica.....	8
2.4 Ânodos dimensionalmente estáveis.....	11
2.5 Preparação dos Ânodos dimensionalmente estáveis.....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1 Reagentes Utilizados.....	16
3.2 Procedimento experimental.....	16
3.2.1 Ensaios de voltametria cíclica e de varredura linear.....	16
3.2.2 Ensaios de degradação da Rodamina B.....	17
3.3 Caracterização por espectroscopia uv-vis.....	18
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1 Brancos voltamperométricos.....	20
4.2 Perfil voltamperométrico na presença da rodamina b.....	21
4.3 Perfis de voltametria de varredura linear com cloreto de sódio.....	22
4.4 Perfis de voltametria de varredura linear com cloreto de sódio e rodamina b.....	23
4.5 Degradação da rodamina b.....	24
5 CONCLUSÃO.....	26
6 RECOMENDAÇÕES.....	27
7 REFERÊNCIAS.....	28

1 INTRODUÇÃO

Podemos definir poluição dos recursos hídricos como a introdução pelo ser humano de substâncias por consequência da atividade doméstica e industrial que levam, sob qualquer forma, a danos às espécies de vida aquática, deixando a saúde humana e outras formas de vida comprometidas. Neste sentido, consideram-se poluentes efetivos para o meio hídrico o esgoto doméstico e industrial, lixo, metais pesados e demais substâncias sob o mesmo prisma (JIANG et al., 2021). Estes compostos tóxicos apresentam um efeito direto na flora e na fauna aquática, através das quais podem adentrar-se em toda a cadeia alimentar (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Dentre os grandes setores poluentes, o têxtil contribui significativamente à poluição dos ambientes hídricos, devido ao uso de corantes sintéticos em quantidades de dezenas de toneladas anualmente. Estes corantes associados afetam negativamente à flora e à fauna (LELLIS et al., 2019). Motivados pela pressão governamental e social, as empresas cada vez mais buscam soluções mais sustentáveis em seus processos, gerando menos resíduos e tratando de forma adequada aqueles gerados, minimizando-se desta forma os impactos derivados de um mau gerenciamento dos resíduos (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Especial atenção, neste sentido, deve ser dada aos poluentes considerados refratários, devido à baixa biodegradabilidade através dos processos de lodos ativados usados nas estações de tratamento de esgoto doméstico.

Um exemplo de corante poluente é a Rodamina B (RoB), corante sintético e detendo alto poder poluente, da classe dos xantenos, altamente solúvel em água, merecendo, por esses motivos, atenção especial de todos os segmentos, haja vista que seu uso e aplicabilidade têm sido amplamente difundido. Por isso, concentram-se esforços nas técnicas de descontaminação da cadeia hídrica, trazendo um maior controle nas descargas desse material, desenvolvendo tecnologias, com menores custos, tratando-o eficazmente, eliminando-o totalmente (YUSUF et al., 2022).

Na esteira de extensas pesquisas é necessário propor métodos eficientes de degradação que consigam a completa mineralização deste tipo de composto (ANISUZZAMAN et al., 2022). Importantes papéis desempenham os processos oxidativos avançados (POA), com ação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como oxidante forte não seletivo (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018), onde se destacam os tratamentos

Fenton, fotocatalíticos, sonólise, fotólise, ozonização, oxidação úmida, dentre outros. Dentre esses, destacam-se os POA eletroquímicos, onde a oxidação é alcançada em um reator eletroquímico onde é gerado a espécie $\text{OH}\cdot$ na superfície do anodo. Além da ação próxima a superfície, é possível gerar oxidantes no meio, como por exemplo cloro ativo ou espécies como persulfatos, perfosfatos, entre outros, em função do eletrólito utilizado na degradação eletroquímica (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015). Os eletro-POA já têm demonstrado amplamente sua eficiência para a remoção de um amplo espectro de poluentes de natureza orgânica.

Dentro do grupo de materiais anódicos usados, destacam-se os anodos dimensionalmente estáveis (ADE), constituídos por um suporte metálico geralmente de titânio, sobre o que se depositam óxidos metálicos semicondutores (TiO_2 , RuO_2 , Sb_2O_3 , SnO_2 , IrO_2), com capacidade para degradar os poluentes e/ou gerar espécies oxidantes (TRASATTI, 2000). Estes eletrodos podem ser preparados de formas diferentes, sendo a mais clássica, o tratamento térmico dos precursores depositados no suporte metálico a altas temperaturas para garantir a formação da camada de óxido (método Pechini). Recentemente tem sido propostos outros métodos para a mais efetiva deposição da camada de óxidos, destacando-se, dentre eles, o método de preparação por micro-ondas (GONZAGA et al., 2020), e por laser de CO_2 (SANTOS et al., 2019).

2 OBJETIVO

2.1 GERAL

Estudar o processo de degradação da RoB mediante o tratamento por oxidação anódica com ânodos de $(\text{RuO}_2)_{0,3}(\text{TiO}_2)_{0,7}@\text{Ti}$ preparados por três métodos diferentes, método Pechini (PE), método de micro-ondas (MO) e o método de laser de CO_2 (LA).

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar eletroquimicamente os materiais mediante voltametria cíclica e voltametria de varredura linear.
- Caracterizar eletroquimicamente os materiais mediante voltametria cíclica e voltametria de varredura linear na presença do poluente.

- Avaliar o processo de degradação da RoB com os três eletrodos PE, MO e LA em um reator em batelada.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GENERALIDADES SOBRE A RODAMINA B

A RoB, conhecida quimicamente como [9-(2-carboxifenil)-6-(dietilamino)xanteno-3-ilidieno]dietilamonio cloreto (JAIN et al., 2007), pertence à família dos compostos orgânicos xantenos, cuja fórmula molecular é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, sua estrutura química está indicada na Figura 1.

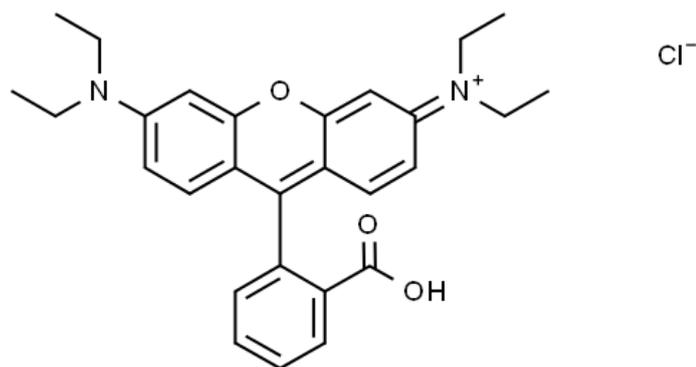


Figura 1. Estrutura química do corante rodamina B

A RoB é preparada através da reação de 3-dietilaminofenol com anidrido ftálico na presença de ácido sulfúrico como catalisador e calor (ABURADA; AKAGI, 1991). Como corante a RoB é amplamente usada na indústria têxtil, farmacêutica, cosméticos, tinturaria, plásticos, alimentos etc. Além das aplicações genéricas, este corante também é utilizado como biomarcador na microscopia de fluorescência, citometria de fluxo, correlação de fluorescência, para tingimento de micro-organismos etc., aplicações de cunho biotecnológico (BESHIR et al., 2014; KUBIN; FLETCHER, 1982; SLATE et al., 2009). A RoB é especialmente por apresentar uma alta estabilidade (MEHRDAD; MASSOUMI; HASHEMZADEH, 2011), o que a posteriori se tornará um problema para os subsequentes processos de tratamento.

2.2 DESAFIO DA REMOÇÃO DA RODAMINA B

Pelo fato de a RoB possuir uma alta estabilidade, torna-se um problema quando vista como um efluente a tratar. A RoB é mutagênica e carcinogênica para a fauna. Atua também alterando o sistema nervoso central e contaminando órgãos vitais como os rins, fígado, tireoide e o cérebro. Além disso, possui efeitos sobre a pele, olhos e o trato respiratório (GAO et al., 2016; HAMDAOUI, 2011). Desta forma, sua remoção nos efluentes em que a RoB estiver presente se torna mandatória. Neste sentido, cabe destacar a baixa biodegradabilidade da RoB, de forma que o tratamento por lodos ativados, tipicamente usados em ETE, torna-se inviável (AL-BURIAHI et al., 2022). Como alternativa para o adequado tratamento e remoção surgem os processos oxidativos avançados (POA).

Dentre os diferentes tipos de POA usados para degradar corantes em geral (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018), destacam-se a fotólise (BENVENUTI et al., 2018), ozonização (CUIPING et al., 2011), oxidação eletroquímica (DAI, 2017), sonólise (CHEN et al., 2016) e processos Fenton (GOLIN et al., 2022). Estes processos se baseiam na ação do radical hidroxila, de elevado poder oxidante, gerado de forma diferente em função do processo considerado. Todos os POA têm demonstrado sua eficácia na eliminação da cor e, em alguns casos, na completa mineralização. A figura 2 apresenta um esquema dos principais POA usados para o tratamento dos corantes industriais.

Uma das desvantagens dos POA são as altas demandas de energia, a necessidade de condições de operação, em ocasiões rigorosas, além do uso de reagentes químicos externos, o que se traduz em altos investimentos iniciais e elevados custos operativos (KUMAR; SHAH, 2021). Neste sentido, surge a alternativa dos POA eletroquímicos (ePOA), os quais, não requer condições extremas (pressão e temperatura ambiente) e apenas requer a adição ou presença de um eletrólito (na maioria das ocasiões as próprias águas industriais já possuem suficiente condutividade) que permita o transporte da corrente elétrica através da solução e as correspondentes reações de transferência de carga (par redox).

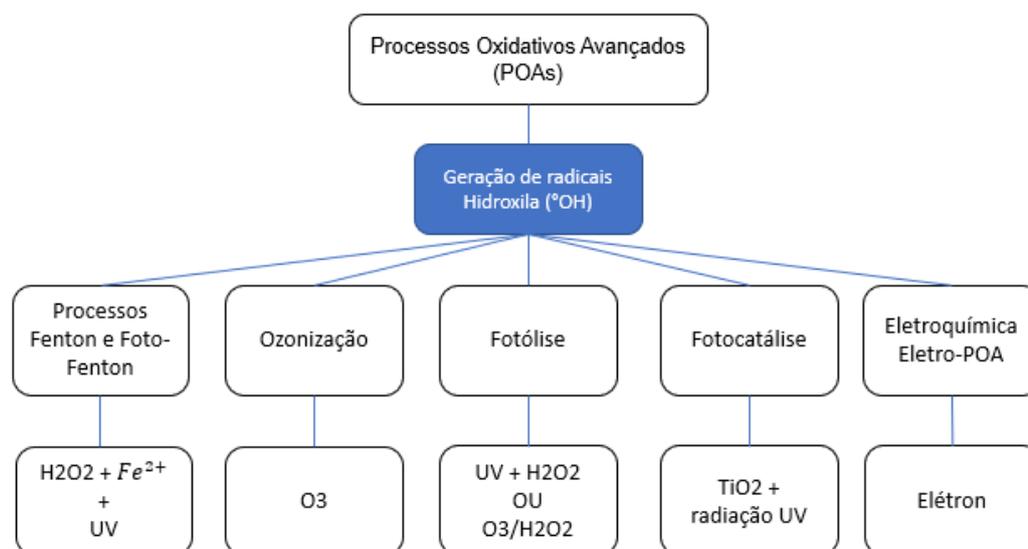


Figura 2. Esquema dos principais processos oxidativos avançados mostrando os reagentes utilizados.

Do conjunto de processos de ePOA, focaremos no histórico dos processos que se baseiam na OA para a remoção da RoB. A Tabela 1 coleta as principais características destes estudos. (BENSALAH; ABDEL-WAHAB, 2010) estudaram a degradação de azul de metileno e RoB mediante a aplicação de um ânodo de diamante dopado com boro (DDB), sendo observada a total remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT) após 6 horas de tratamento. Neste sentido, cabe destacar um notável efeito do eletrólito suporte utilizado, com destaque para o uso de NaCl frente ao Na₂SO₄, devido à geração de cloro ativo quando os cloretos estão presentes no meio reacional.

Tabela 1. Principais ePOA e mecanismo de ação (recopilado de MOREIRA et al.,(2017))

PROCESSO	Mecanismos de degradação
Oxidação anódica (OA)	Oxidação da água na superfície do ânodo: $M + H_2O \rightarrow M(OH\bullet) + H^+ + e^-$
Oxidação anódica com água oxigenada eletrogerada (OA + H ₂ O ₂)	Processo de OA + H ₂ O ₂ eletrogerada no cátodo: $O_2 (g) + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2O_2$
Eletro-Fenton (EF)	Processo de OA + H ₂ O ₂ + reações de Fenton $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\bullet + OH^-$ Fe ³⁺ regeneração no cátodo: $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
Foto-EF e Foto-EF solar	Processos de OA + H ₂ O ₂ + EF + fotólise do $FeOH^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH\bullet$ + fotólise dos complexos ferricarboxilatos $Fe^{3+}(L)_n + hv \rightarrow Fe^{2+}(L)_{n-1} + L_{ox}^\bullet$

CHOI et al., 2012 propuseram a montagem de um sistema de eletrólise com vistas a produzir hidrogênio e oxidar diferentes poluentes, dentre estes, encontrou-se a RoB. Para isto, usaram um ânodo de $\text{BiO}_x\text{-TiO}_2$ suportado sobre a mesma e recoberto com nanopartículas de SnO_2 , IrO_2 , Ta_2O_5 e Bi_2O_3 . Os resultados evidenciaram a possibilidade de, simultaneamente, mineralizar a RoB acompanhado da produção de H_2 .

DING; AI; ZHANG, 2014 propuseram o uso da fotoeletrocatalise para degradar a RoB em um reator de dois compartimentos unidos através de uma ponte salina. Os pesquisadores utilizaram também um catodo de difusão de gases de $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ sobre fibras de carbono ativadas e um ânodo de Bi_2WO_6 sobre óxido de estanho fluorado. Com esta disposição foi possível alcançar níveis de remoção de RoB e de mineralização próximos a 80% após 2 horas de tratamento.

RATHINAM et al., 2015 estudaram a degradação da RoB sobre eletrodos de grafite sob diferentes condições de operação: densidade de corrente, concentração inicial de corante, pH, velocidade de agitação da célula em batelada usada para a degradação e concentração do eletrólito. Os pesquisadores chegaram a condições ótimas de degradação com uma concentração de NaCl de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, densidade de corrente de 15 mA cm^{-2} , pH 7, velocidade de agitação de 200 rpm após 40 min de degradação, destacando a eficiência do método para degradar ao poluente.

(SUN et al., 2015) também usaram ânodos de grafite para degradar a RoB. Eles observaram que a degradação é mais eficiente a pH ácido, onde os grupos funcionais presentes na estrutura do grafite teriam um papel fundamental catalítico para degradar o poluente alvo. O oxigênio gerado no ânodo desempenha o rol de oxidante.

(MAHARANA et al., 2015) degradaram a RoB sobre um ânodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ em uma célula retangular. A degradação seguiu uma cinética de primeira ordem, alcançando quase completa remoção da RoB e 90% de mineralização depois de 30 minutos de eletrólise.

(DAI, 2017) propôs a degradação da RoB mediante eletrodos de $\beta\text{-PbO}_2$ sobre outra camada de $\alpha\text{-PbO}_2$ depositada sobre Sn-SbO_x . O pesquisador investigou a influência das variáveis de operação, chegando a condições ótimas de concentração de eletrólito suporte sulfato de sódio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, concentração inicial de poluente de 200 mg L^{-1} , pH de 4 e densidade de corrente ótima de 20 mA cm^{-2} . Nestas condições, após 120 min de eletrólise, é possível remover 95,6% de RoB e 33,7% de

DQO.

(BADDOUH et al., 2018) estudaram a degradação por oxidação anódica da RoB sobre um anodo DSA[®] e de SnO₂. Foram analisados os efeitos da densidade de corrente, pH inicial, concentração do eletrólito e temperatura. A maior eficiência de degradação se alcançou para um pH de 6,5, a uma temperatura de 25 °C, uma densidade de corrente de 40 mA cm⁻² e uma combinação de 0,05 mol L⁻¹ de NaCl e 0,1 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, conseguindo eliminar 100% da cor e 61,7% de DQO. Em geral, a melhor performance foi atingida quando usado o DSA como eletrodo. A efetividade deste material se baseia na geração de espécies oxidantes de cloro ativo.

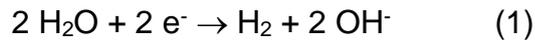
(BADDOUH et al., 2019) estudaram a degradação da RoB sobre um eletrodo de Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂ em uma célula de fluxo. Os pesquisadores estudaram a influência de diferentes variáveis de operação como o eletrólito suporte, o tempo de eletrólise, a temperatura e a concentração inicial de RoB. O melhor nível de remoção da cor foi alcançado (98,3%) após 10 min de eletrólise a 3,9 mA cm⁻² com uma concentração de NaCl de 0,07 mol L⁻¹. Entretanto, para atingir uma remoção de 93% de DQO são necessários 180 minutos de degradação à mesma densidade de corrente com um consumo de energia de 2,98 kWh m⁻³.

Finalmente, (NI et al., 2020) estudaram a diferença entre o uso de um eletrodo bi- e tridimensional. O incremento da área de eletrodo exposta junto com a melhora na transferência de massa permitiu aumentar a quantidade de radicais hidroxila gerados, incrementando assim o poder oxidante do eletrodo. Isto permitiu, nas mesmas condições de operação, incrementar a eficiência do processo de degradação e reduzir o consumo de energia.

2.3 A OXIDAÇÃO ANÓDICA

Vista a relevância dos ePOA e, em particular, da OA para a remoção da RoB, descreveremos neste apartado alguns aspectos. Em termos de processo, a oxidação anódica é um processo de eletrólise, onde a solução contendo o poluente alvo, junto de um eletrólito suporte que, em algumas ocasiões vem do próprio meio (alta força iônica do efluente) ou, em outras situações, precisa ser adicionado (geralmente sulfato ou cloreto de sódio), é submetida a uma diferença de potencial. Isto gera uma corrente elétrica associada a processos de transferência de carga (reações redox) nos eletrodos. No caso do catodo, a reação que mais habitualmente acontece é a redução

da água para formar H₂ (Equação 1).



Já no anodo, ocorre o processo de oxidação de diferentes espécies, dentre elas, o poluente. Antes de discutir este último aspecto sobre a eventual competição da oxidação do poluente com outros processos é importante destacar que o processo de oxidação pode ocorrer por duas vias (MCBEATH; WILKINSON; GRAHAM, 2019).

- Via direta: o poluente é oxidado diretamente sobre a superfície do eletrodo. Neste caso, o poluente deve se difundir pela camada difusiva sobre a superfície do eletrodo para, a seguir, adsorver-se na superfície deste e ser submetido ao processo de oxidação. Não costuma ser o processo mais eficiente de degradação já que em algumas ocasiões se formam espécies que se adsorvem muito intensivamente e não são mais degradadas (MCBEATH; WILKINSON; GRAHAM, 2019).

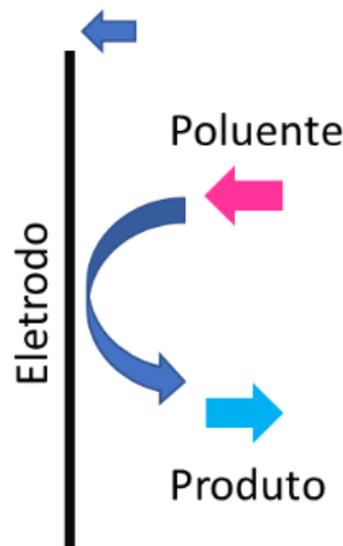


Figura 3. Esquema do processo de oxidação direta na superfície do eletrodo.

- Via indireta: neste caso, a ação oxidativa ocorre através da formação de espécies oxidantes geradas na superfície do eletrodo. Dependendo da estabilidade destas espécies, sua ação oxidativa pode ocorrer nas proximidades dos eletrodos, como são as espécies oxigenadas reativas (radical hidroxila), ou a ação pode estender-se até o seio da solução, como são os persulfatos ou as espécies de cloro ativo (HE et al., 2022).

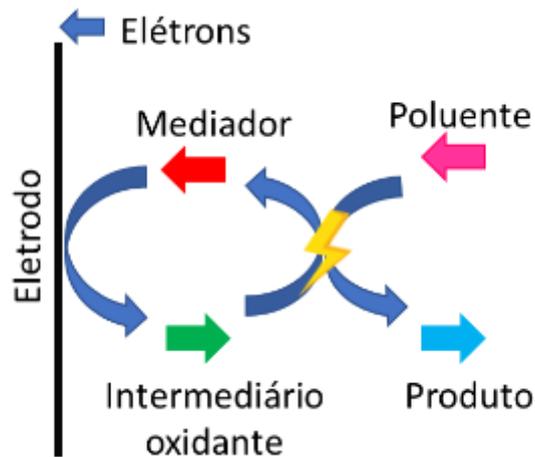
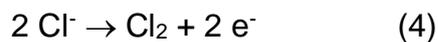
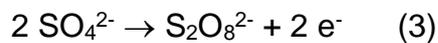
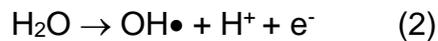


Figura 4. Esquema do processo de oxidação indireta.

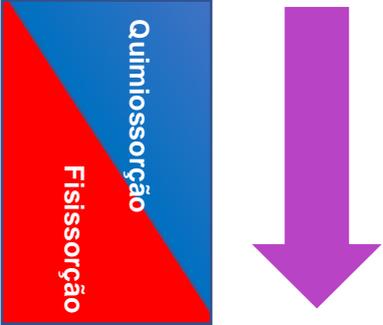
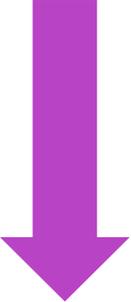
A formação dos radicais hidroxila ocorre através da equação 2, enquanto as espécies de persulfato se forma pela equação 3, e o cloro ativo pelas equações 4 a 6. Em geral, esta via de oxidação costuma ser mais eficiente que a oxidação direta, principalmente, em potenciais acima de 2,0 V vs. Eletrodo Normal de Hidrogênio (ENH) em que se quebra a estabilidade da molécula de água.



Uma das variáveis que influenciam na definição do mecanismo controlante é o tipo de material que é usado como eletrodo. Os eletrodos para OA são classificados em função da força com que adsorvem ao radical hidroxila formado na quebra da molécula de água em ânodos ativos e não-ativos. Os ânodos ativos, com baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio (EO), são bons eletrocatalisadores para esta reação e apresentam uma energia de adsorção elevada dos radicais hidroxila. Estes materiais apresentam um poder oxidante mais reduzido. Exemplo destes tipos de materiais são o carvão, grafite, platina, óxidos baseados em irídio e óxidos baseados em rutênio. Já os eletrodos não-ativos, com alto sobrepotencial para a EO, adsorvem com muito menos intensidade os radicais hidroxila gerados durante a oxidação da água, de forma que estes ficam disponíveis em uma fina camada nanométrica próxima à superfície

do eletrodo para executar sua atividade oxidativa. A ação oxidativa deste material se baseia na ação destes radicais sobre o composto orgânico. Alguns exemplos deste tipo de eletrodos são o óxido de estanho dopado com antimônio, óxido de chumbo e o DDB. Na Tabela 2 se apresentam os diferentes tipos de anodos tipicamente usados para os processos de oxidação anódica (MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011).

Tabela 2. Principais tipos de anodos usados na oxidação anódica e suas características.

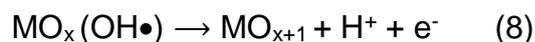
Eletrodo	Potencial de oxidação (V)	Sobrepotencial de REO (V)	Entalpia de adsorção de M-OH	Poder de oxidação do ânodo
RuO ₂ – TiO ₂ (DSAr – Cl ₂)	1,4 - 1,7	0,18		
IrO ₂ – Ta ₂ O ₅ (DSAr – O ₂)	1,5 - 1,8	0,25		
Ti/ Pt	1,7 – 1,9	0,3		
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,7		
p-Si/ BDD	2,2 – 2,6	1,3		

2.4 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

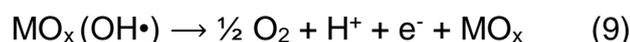
Focando-nos nos ânodos de óxidos metálicos (DSA[®] em inglês de *Dimensionally Stable Anodes*, ADE em português), o processo oxidativo inicia-se com a descarga de água ou hidroxila em meio ácido ou alcalino no ânodo, originada de radicais hidroxilas adsorvidas, conforme a equação 7 abaixo.

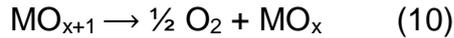


As hidroxilas adsorvidas na superfície do eletrodo podem interagir com o ânodo oxidado para formar óxidos superiores. Isso pode ocorrer devido à transição do oxigênio da estrutura hidroxila para formar parte da estrutura do óxido superior (equação 8).

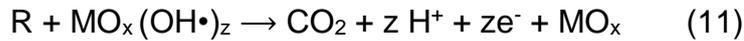


Na ausência de moléculas susceptíveis de oxidação, o radical hidroxila adsorvido ou o óxido no estado de oxidação superior podem evoluir para a geração de oxigênio molecular, tal como mostram as equações 9 e 10.





Na presença de matéria susceptível de oxidação, o radical hidroxila adsorvido na superfície do eletrodo pode reagir e levar à combustão completa, formando-se CO_2 além de prótons e elétrons, junto com a regeneração da superfície do eletrodo (Equação 11).



Igualmente, o óxido superoxidado pode resultar reduzido na presença da matéria susceptível de oxidação, tal como apresentado na equação 12.



A composição clássica dos ânodos dimensionalmente estáveis parte de um suporte de Ti, onde deposita-se uma mistura de dois óxidos dentre a combinação de titânio, rutênio, irídio, tântalo, antimônio, bismuto, estanho, dentre outros. A depender da composição, os processos anódicos favorecidos são diferentes. Por exemplo, os anodos de $(\text{RuO}_2)_{0,3}(\text{TiO}_2)_{0,7}@\text{Ti}$ se caracterizam pela alta eficiência na geração de cloro ativo a partir de soluções de cloreto. No caso de usarmos IrO_2 , o eletrodo é especialmente eficiente para a evolução de oxigênio.

O histórico destes eletrodos parte de seu inventor, Henri Beer, que em 1960 desenvolveu estes tipos de materiais, em particular titânio recobertos com os óxidos metálicos de RuO_2 e TiO_2 , substituindo-os, até então, por eletrodos de grafite. Estes experimentavam uma corrosão muito intensa durante o processo clorossoda, alterando seu formato, resistência e liberando impurezas (PANIZZA; CERISOLA, 2009), devido a sua resistência e performance, transportando altas densidades de corrente, por tempos mais longos, sem que sofressem alterações em suas composições, trouxe revolução na produção de cloro, à época (TRASATTI, 2000).

O uso dos eletrodos ADE trouxe uma significativa economia no consumo de energia na indústria clorossoda. Neste sentido, o eletrodo mais usados atualmente é o ADE- Cl_2 com uma mistura de dióxido de rutênio (30%) e dióxido de titânio (70%) suportado sobre titânio. Esta combinação possui alta resistência à corrosão, excelente atividade catalítica, resistência mecânica, e uma maior vida útil (DE BASTOS VIDAL DIAS, 2013).

2.5 PREPARAÇÃO DOS ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS

Uma das variáveis que mais impacta na performance dos ADE é o método de

síntese. Existem diferentes métodos de preparação destes eletrodos, com foco principal nos processos térmicos. Dentre estes, destacam-se o processo sol-gel, que parte do uso dos precursores na forma de alcóxidos ou acetilacetonatos, um álcool como solvente e ácido acético como o catalisador que promove a hidrólise através da água que é gerada pela hidrólise, dando lugar à formação da solução coloidal (sol). Esta solução coloidal contém oligômeros procedente da condensação dos precursores e começa a formação de ligações M-O-M. Em seguida, procede-se ao tratamento térmico que completa a formação da camada de óxido e remove os compostos orgânicos. É importante que este tratamento térmico ocorra em atmosfera inerte para evitar a passivação do suporte de titânio (MATTOS-COSTA et al., 1998). Outro método de preparo destes materiais é a decomposição térmica dos precursores na forma de cloretos. Este método também é amplamente utilizado, porém apresenta o problema de resíduos de cloro na estrutura, além da composição em alguns casos não se ajustar ao valor nominal (COMNINELLIS; VERCESI, 1991; KÖTZ; STUCKI, 1986). Finalmente, o método do precursor polimérico (método Pechini) também é usado para a preparação de eletrodos de óxidos mistos. Neste método, os precursores metálicos são dissolvidos em uma mistura de um ácido carboxílico, comumente ácido cítrico e um álcool (geralmente polihidroxílico, por ex., etileno glicol). Quando a solução é aquecida, ocorre o processo de poliesterificação, sendo incorporados os cátions metálicos ao polímero formado, permitindo uma distribuição homogênea do polímero e evitando sua lixiviação durante o processo de calcinação (SANTOS et al., 2011).

Nos últimos anos tem surgido métodos alternativos para a preparação dos ADE para tentar reduzir os longos tempos de preparação e os consumos energéticos derivados dos tratamentos térmicos em temperaturas de 400 a 600 °C. Cabe destacar os intensos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Giancarlo Salazar-Banda pela Universidade Tiradentes (Aracajú, SE), os quais têm proposto dois métodos alternativos para preparar os ADE que serão descritos a seguir:

- Método de laser de CO₂ (SANTOS et al., 2019): este método foi originalmente desenvolvido por (PELEGRINO et al., 2002), onde inicialmente foram preparadas soluções de HCl e evaporadas a 80-90 °C em ar, e em seguida, submetidos a um tratamento com laser de 15 W, com uma distância focal de 210 mm e uma velocidade de varredura do laser de 35 mm s⁻¹. A operação foi repetida por 10 vezes até garantir uma camada de óxidos de 2-3 µm. O eletrodo preparado

apresentou uma estrutura com rachaduras e estabilidade de 8 horas em um teste acelerado de degradação a 400 mA cm^{-2} em uma solução 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 . (SANTOS et al., 2019) propuseram algumas modificações para melhorar a performance do material. Neste sentido, os autores usaram uma laser com um diâmetro de aplicação de $10 \pm 0.5 \text{ mm}$. Durante o aquecimento, a potência do laser foi incrementada a uma taxa de $0.01 \text{ W mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ até alcançar um máximo de $0,22 \text{ W mm}^{-2}$ e mantida constante por 13 min. Nesta condição, alcançou-se uma temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo repetido o processo até garantir uma carga de óxidos de $1,2 \text{ mg cm}^{-2}$ aproximadamente. Os precursores foram os correspondentes cloretos dissolvidos em uma mistura de etilenoglicol e ácido cítrico como no método Pechini.

- Método micro-ondas (GONZAGA et al., 2020): neste caso, a fonte de calor para aplicação do tratamento térmico é um forno micro-ondas. A utilização da radiação micro-ondas frente ao aquecimento em forno resulta vantajoso em função de um aquecimento mais uniforme, aceleração dos mecanismos difusivos, melhora das propriedades mecânicas do sólido, aumento da velocidade de aquecimento, redução do consumo de energia elétrica e maior celeridade na síntese. Os restantes fatores de síntese são equivalentes ao método Pechini.

A Figura 5 representa de forma esquemática os métodos de laser de CO_2 e micro-ondas. Os eletrodos preparados por estes métodos apresentam maior estabilidade, são mais eficientes nos processos de degradação, especialmente através de uma maior geração de cloro ativo e o consumo de energia é reduzido comparado aos anodos comerciais de geração de cloro. A aplicação deste tipo de materiais tem sido amplamente explorada pelo grupo de pesquisa do prof. Salazar-Banda em recentes publicações, tanto para os eletrodos preparados por micro-ondas (GONZAGA et al., 2020, 2021, 2022), quanto os preparados com tratamento por laser de CO_2 (BOMFIM et al., 2022; DE SANTANA MOTA et al., 2021; DÓRIA et al., 2021; SANTOS et al., 2020) para diversos poluentes emergentes.

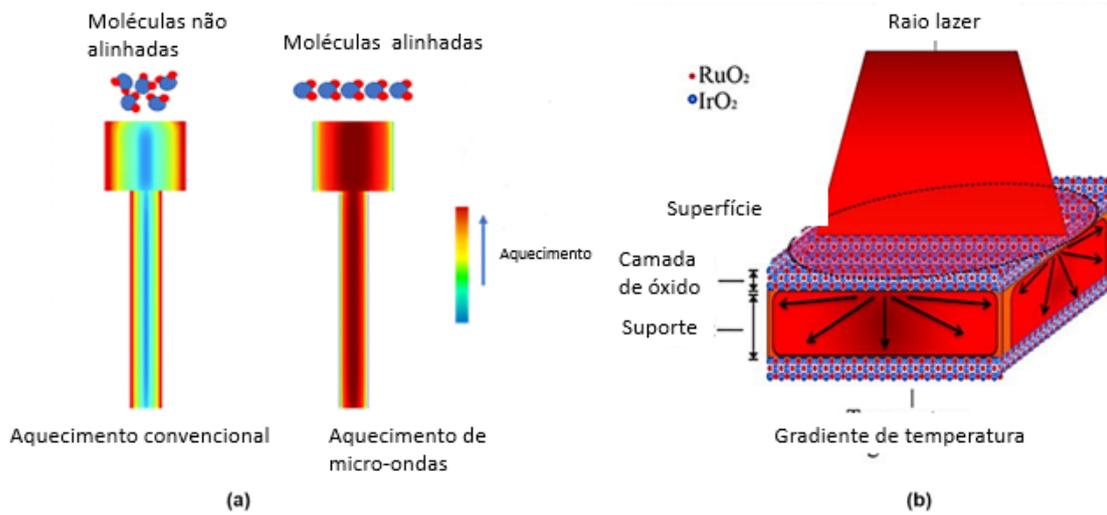


Figura 5. Representação esquemática dos processos de: a) micro-ondas (reimpressa parcialmente do manuscrito de (GONZAGA et al., 2020) com permissão da Elsevier); b) laser de CO₂ ((reimpressa parcialmente do manuscrito de (SANTOS et al., 2019) com permissão da Elsevier).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção descreverá os materiais usados, as técnicas analíticas, procedimentos e instalações experimentais usadas durante a realização do trabalho.

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

A seguir, listam-se os reagentes e materiais usados no presente trabalho:

- Rodamina B, P.A., $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (Vetec Química Fina Ltda.);
- Cloreto de sódio, P.A., NaCl (Dinâmica);
- Eletrodos ADE de $(RuO_2)_{0,3}(TiO_2)_{0,7}$ suportados em titânio preparados pelo método Pechini, método micro-ondas e métodos de laser. Estes eletrodos foram preparados pelo grupo do prof. Giancarlo Salazar-Banda da Universidade Tiradentes (Aracajú, SE);
- Eletrodo auxiliar de platina suportado em malha de titânio;
- Eletrodo de referência de Ag/AgCl;

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com base no foco fundamental do trabalho, a sequência experimental para todos os eletrodos consistiu na seguinte sequência de análises, cujos detalhes serão descritos nos parágrafos subsequentes:

- Ensaio de voltametria cíclica em solução de NaCl;
- Ensaio de voltametria de varredura linear em solução de NaCl;
- Ensaio de voltametria cíclica em solução de RoB e NaCl;
- Ensaio de voltametria de varredura linear em solução de RoB e NaCl;
- Ensaio de degradação da RoB na presença dos diferentes eletrodos.

É importante destacar que a concentração de eletrólito usado em todos os estudos foi de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e 50 mg L^{-1} de RoB.

3.2.1 ENSAIOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA E DE VARREDURA LINEAR

Para a realização dos ensaios de voltametria cíclica (varredura cíclica linear de potencial entre dois limites de potencial com monitoramento da corrente produzida) foi usada uma célula de três eletrodos representada esquematicamente na Figura 6. As medições foram realizadas com ajuda de um potenciostato/galvanostato

VOLTALAB PGZ 402 gentilmente emprestado pela profa. Elki Cristina da Souza (UFT). O sistema consta de três eletrodos, eletrodo de trabalho (os diferentes ADE), eletrodo auxiliar de Pt e eletrodo de referência de Ag/AgCl. De acordo com o procedimento experimental de (BOMFIM et al., 2022), os limites voltamperométricos foram de 0,1 a 1,3 V vs. Ag/AgCl e uma velocidade de varredura de $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Igualmente foram realizados os ensaios de voltametria de varredura linear, neste caso, em varredura única entre 0,1 e 1,6 V vs. Ag/AgCl na mesma velocidade de varredura. Estes ensaios foram realizados na presença exclusiva do eletrólito suporte e com a RoB.

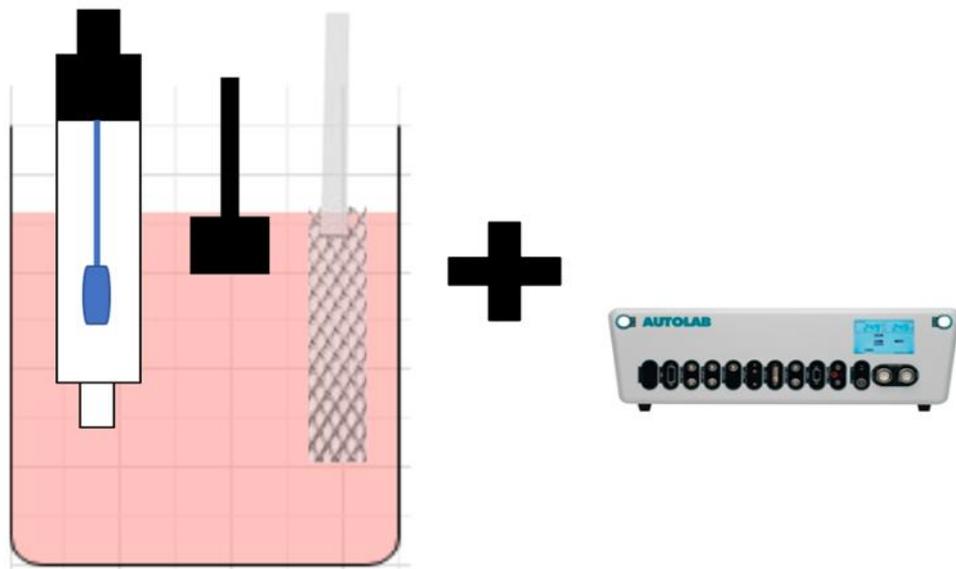


Figura 6. Sistema experimental usado para a caracterização eletroquímica.

3.2.2 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B

A real aplicação dos eletrodos se realizou em um reator em batelada, sendo aplicada uma corrente de 20 mA. Os eletrodos de trabalho utilizados foram os ADE preparados por diferentes metodologias, sendo usado a malha de platina como contra-eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência. Durante a degradação foi monitorada a evolução da concentração de RoB com ajuda de um espectrofotômetro de UV-Vis. Amostras foram retiradas a diferentes tempos durante o processo de degradação para monitorar a evolução da concentração do poluente. A homogeneização do meio de degradação foi realizada com ajuda de um agitador magnético.

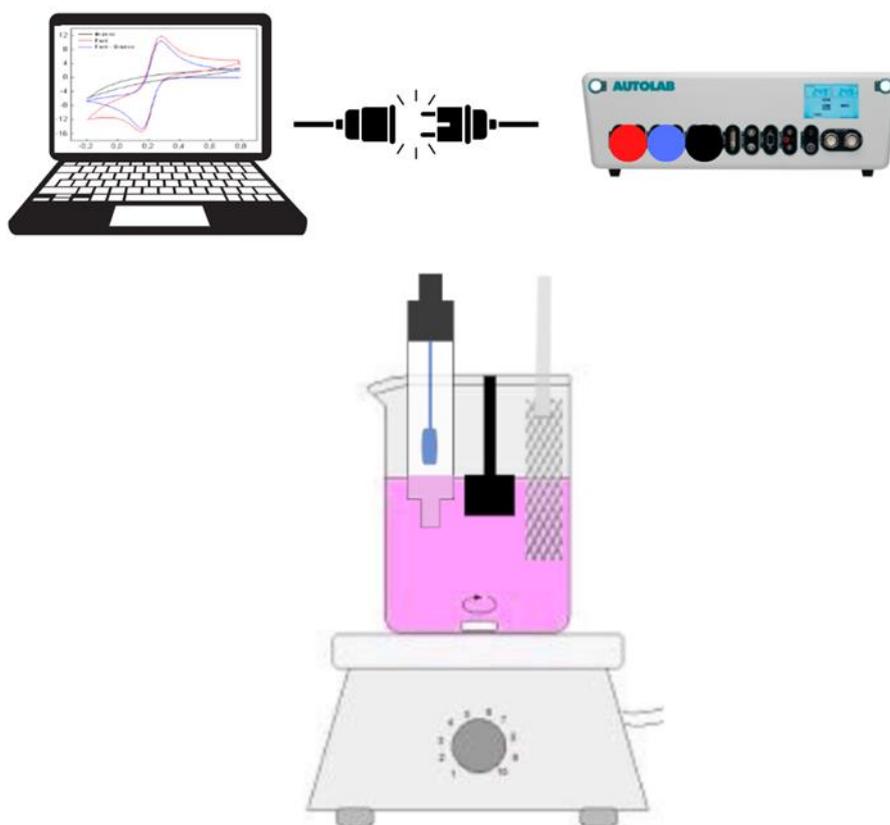


Figura 7. Instalação experimental para os ensaios de degradação

3.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A RoB se caracteriza por apresentar uma intensa cor rosa o que permite monitorar sua concentração com ajuda de uma curva de calibração e de um espectrofotômetro de UV-VIS. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro LAMBDA™ XLS+ (Perkin Elmer). Como pode ser observado na Figura 8, a RoB apresenta os máximos níveis de absorbância na faixa de 550-555 nm, com um máximo observado a 554 nm, comprimento de onda a ser usado nas análises de quantificação.

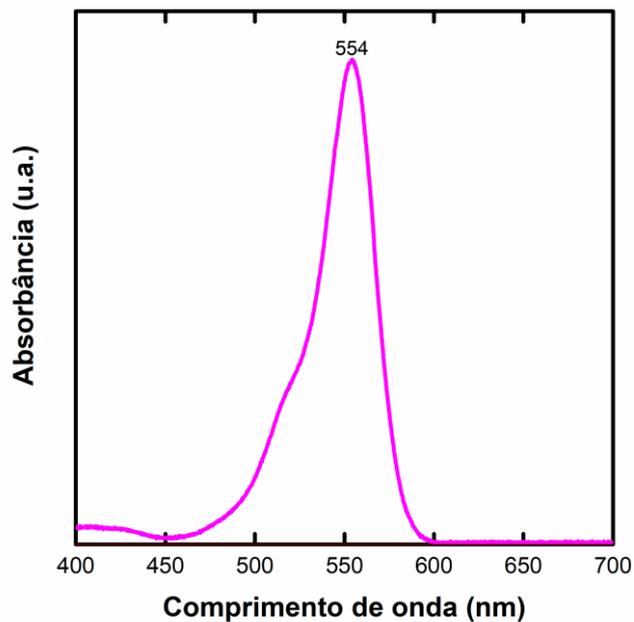


Figura 8. Espectro de UV-Vis da RoB

A curva de calibração da RoB é apresentada na Figura 9. Esta curva é fundamental na quantificação da evolução da concentração de RoB durante os experimentos de oxidação anódica.

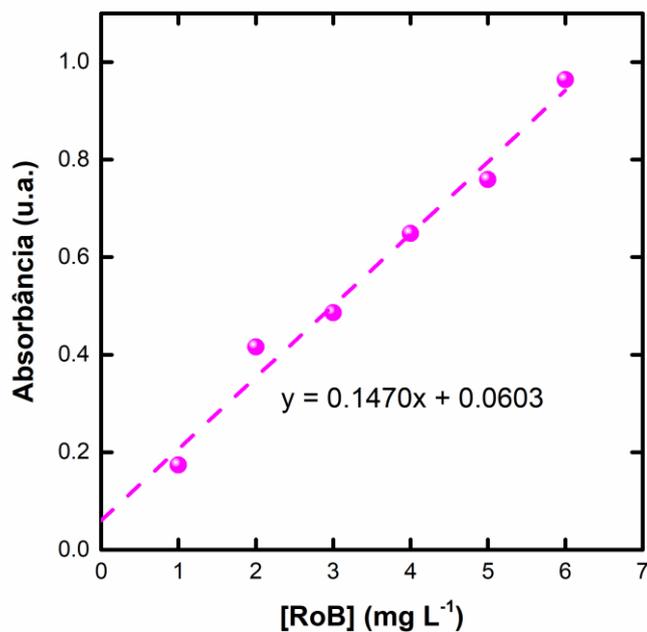


Figura 9. Curva de calibração para RoB por espectrofotometria de UV-Vis a 554 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados correspondentes à análise de degradação da RoB usando os ADE preparados pelos diferentes métodos de síntese.

4.1 BRANCOS VOLTAMPEROMÉTRICOS

A Figura 10 apresenta os resultados correspondentes aos brancos voltamperométricos realizados aos eletrodos no eletrólito suporte de NaCl.

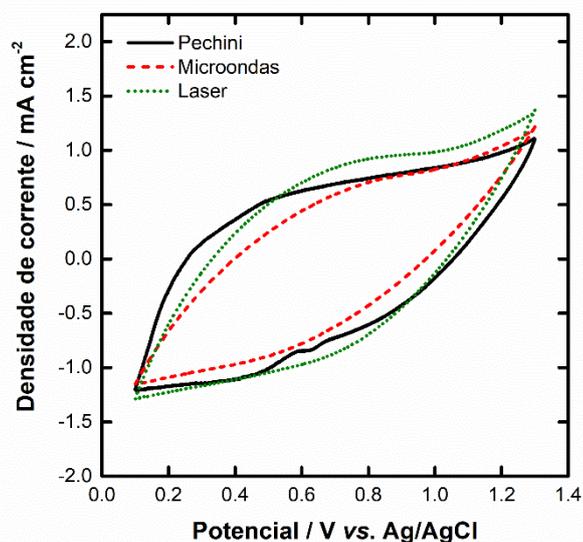


Figura 10. Brancos voltamperométricos dos diferentes catalisadores em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, velocidade de varredura $0,05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Como pode ser observado, todos os materiais apresentam uma forma cumprida e larga na parte central correspondente ao comportamento de um capacitor. Este comportamento é típico de materiais semicondutores como são os óxidos usados na preparação dos eletrodos. Contudo, na varredura catódica (para potenciais negativos) do ADE Pechini, é possível intuir a presença de ombros na faixa de 0,5 a 0,7 V, atribuídos aos pares redox Ru(III)/Ru(IV) e Ru(IV)/Ru(VI) do óxido de rutênio (BOMFIM et al., 2022). Um parâmetro importante que pode ser extraído é a carga voltamétrica, extraída da carga total do processo voltamperométricos, sendo diretamente relacionada com a área exposta do eletrodo e, por consequência, com a atividade catalítica. A forma de cálculo desta carga é apresentada na Equação 13, onde A_{VC} é a área da curva voltamperométrica e v é a velocidade de varredura. Os valores correspondentes são coletados na

Tabela 3. Cargas voltamétricas dos diferentes eletrodos obtidas a partir das voltametrias cíclicas em NaCl com e sem RoB.

apresentada na página X junto com os mesmos valores na presença de RoB (com fins comparativos).

$$q = \frac{A_{VC}}{\nu} \quad (13)$$

Como pode ser observado, os eletrodos Pechini e laser apresentam cargas voltamétricas equivalentes, enquanto o eletrodo de micro-ondas apresenta uma carga inferior. Um possível motivo desta diferença reside no método de preparação dos eletrodos. Pelas características do método micro-ondas é possível que a obtenção de uma superfície mais homogênea acabe impactando em menos rachaduras na superfície do eletrodo comparado aos outros dois métodos. Estas diferenças morfológicas, de fato, têm sido observada pelo grupo de pesquisa do prof. Salazar-Banda (VASCONCELOS et al., 2020) em função do método de preparação dos eletrodos.

4.2 PERFIL VOLTAMPEROMÉTRICO NA PRESENÇA DA RODAMINA B

O mesmo protocolo que no caso do branco na presença exclusiva do eletrólito foi realizado com RoB. A Figura 11 apresenta os correspondentes perfis de voltametria cíclica. Como pode ser observado, os perfis são muito similares aos apresentados nos brancos, com exceção da obtenção de correntes levemente superiores na presença do poluente. Isto pode ser devido à adsorção da RoB sobre a superfície que pode resultar em processos de oxirredução deste composto, susceptível de sofrer tanto processos de oxidação quanto de redução (VIJAYAN; JOSEPH; MATHEW, 2019).

Finalmente, os valores correspondentes à carga voltamétrica são também recolhidos na Tabela 3. Como no caso anterior, o material preparado por micro-ondas resultou em uma carga inferior comparados aos ADE Pechini e laser. Destaca também o maior valor obtido para o método de Pechini na presença da RoB. Embora apenas seja uma hipótese que requereria de confirmação, a estrutura mais aberta (rachaduras de maior envergadura e aparente microestrutura mais porosa também) (GONZAGA et al., 2020; SANTOS et al., 2019) se comparados aos outros dois método preparativos de eletrodos de ADE. Os resultados apresentados parecem predispor ao eletrodo preparado pelo método clássico Pechini como o mais adequado para abordar a degradação da RoB.

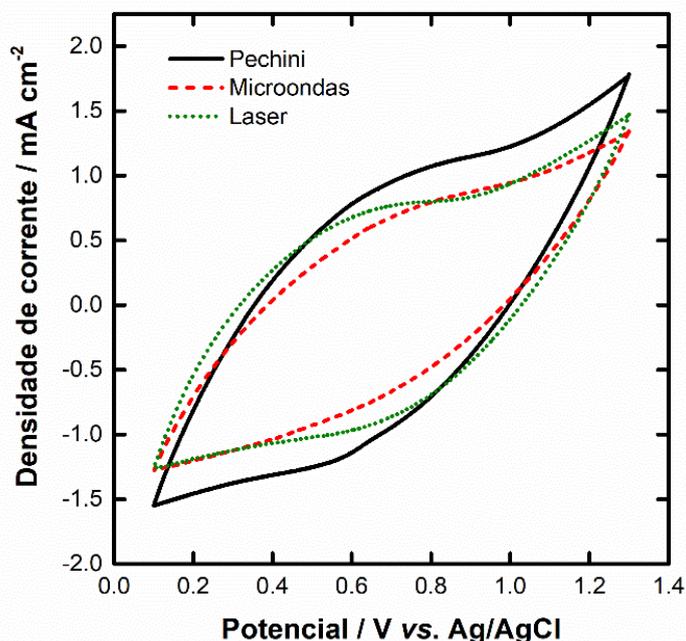


Figura 11. Perfis voltamperométricos na presença de NaCl 0,01 mol L⁻¹ e 50 mg L⁻¹ de RoB

Tabela 3. Cargas voltamétricas dos diferentes eletrodos obtidas a partir das voltametrias cíclicas em NaCl com e sem RoB.

Método	q (mC cm ⁻²) em NaCl	q (mC cm ⁻²) em NaCl e RoB
Pechini	25,8	29,7
Laser CO ₂	26,0	26,0
Micro-ondas	18,8	21,3

4.3 PERFIS DE VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR COM CLORETO DE SÓDIO

Para analisar os perfis de evolução de oxigênio, a Figura 12 apresenta as correspondentes curvas de voltametria de varredura linear para os três eletrodos na presença de cloreto de sódio como eletrólito suporte. Na Figura 12 também se encontra inserida uma tabela com os valores correspondentes à estimação do potencial de partida para a evolução de oxigênio. Como pode ser observado, a diferença existente entre os três tipos de eletrodos é muito pequena, como cabe esperar de materiais com composições idênticas. Apenas o eletrodo ADE Pechini apresenta um valor levemente superior do potencial de partida, fato que poderia ser associado a diferente microestrutura deste tipo de material.

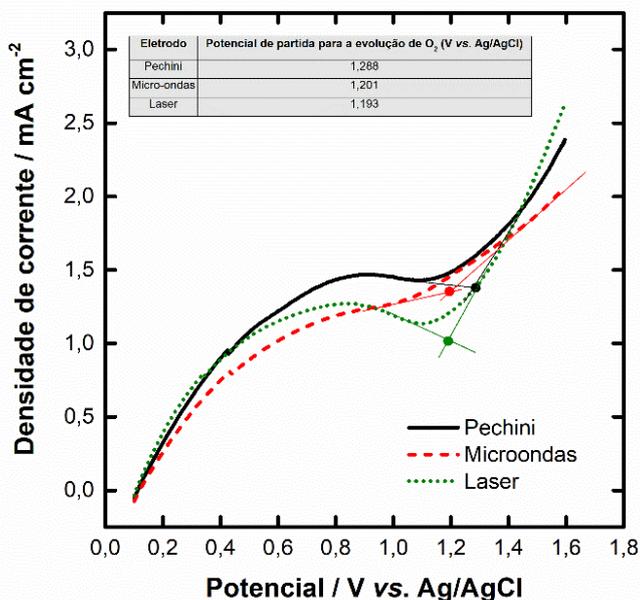


Figura 12. Curvas de voltametria de varredura linear na presença de 0,01 mol L⁻¹ NaCl para os três eletrodos.

4.4 PERFIS DE VOLTAMETRIA DE VARREDURA LINEAR COM CLORETO DE SÓDIO E RODAMINA B

Da mesma forma que para os perfis de voltametria cíclica, a Figura 13 apresenta os perfis de varredura linear dos eletrodos na presença de NaCl e Rodamina B. Como pode ser observado, a presença da RoB tem um impacto muito reduzido nos perfis das voltametrias de varredura linear, com apenas um leve incremento nas densidades de corrente, pelos motivos descritos nas análises de voltametria cíclica. Os valores correspondentes aos potenciais de partida da evolução de oxigênio são muito semelhantes nos três tipos de eletrodos. Quanto maior for o potencial de evolução de oxigênio maior é a margem dos processos de oxidação direta e indireta acontecerem frente a reação competitiva de evolução de oxigênio.

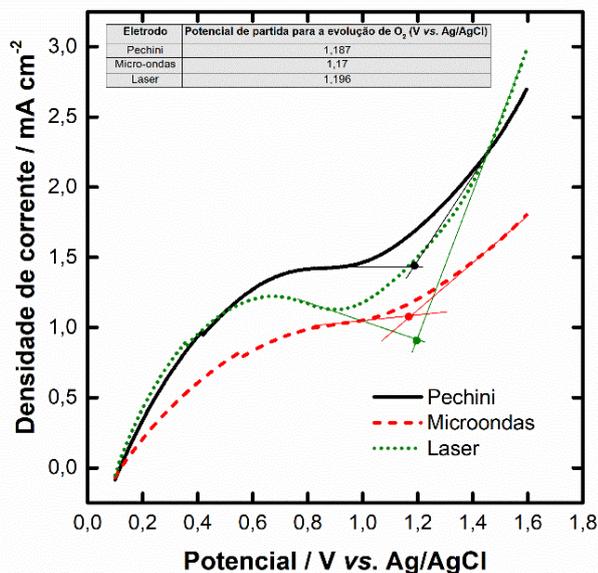


Figura 13. Curvas de voltametria de varredura linear na presença de 0,01 mol L⁻¹ NaCl e 50 mg L⁻¹ de RoB para os três eletrodos.

4.5 DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B

A figura 14 apresenta um estudo comparativo da degradação do corante RoB para os três eletrodos abordados, Pechini, micro-ondas e laser. Além da evolução da concentração de RoB com o tempo, os resultados foram ajustados a uma cinética aparente de primeira ordem, como corresponde a processos controlados pela transferência de massa (PANIZZA et al., 2001).

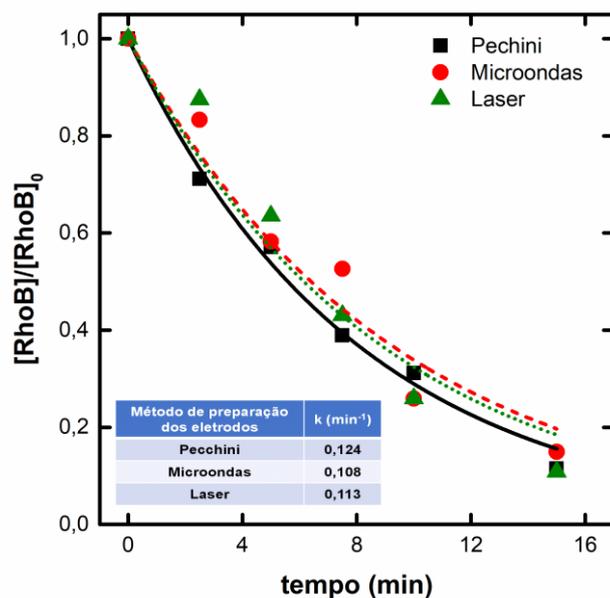


Figura 14. Decréscimo da concentração de Rodamina B durante a degradação eletroquímica, na presença de NaCl (■), Pechini (●) Micro-ondas e (▲) Laser CO₂. ([RhB]= 50 mg L⁻¹, [NaCl]= 0,01 mol L⁻¹).

Como pode ser observado, apenas existem diferenças entre os três tipos de eletrodos em função do método de síntese. Isto indica que o efeito do processo preparativo do eletrodo não impacta na velocidade de degradação da RoB, já que os valores das constantes cinéticas aparentes de primeira ordem são próximos. Isto pode ser compreensível em base a semelhante composição dos três eletrodos. Entretanto, o eletrodo preparado por micro-ondas apresenta um valor levemente inferior, o que pode ser resultado da observação de menor carga voltamétrica e, portanto, menor superfície exposta para a degradação eletroquímica. É importante destacar que apenas foi monitorado o decaimento da concentração de RoB, sem avaliar outros parâmetros que podem ser de interesse como o carbono orgânico total, a formação de espécies oxidantes, cloro ativo, água oxigena, cloraminas, dentre outros parâmetros que podem ser objetos de futuros estudos.

5 CONCLUSÃO

Em função dos resultados apresentados para a degradação do corante RoB através do tratamento mediante ADE, resulta evidente a capacidade deste eletrodo para remover, de forma rápida (15 minutos), este composto. Em termos dos eletrodos preparados por diferentes métodos esta variável parece ter escasso impacto sobre a capacidade de degradação do corante RoB.

6 RECOMENDAÇÕES

Os resultados apresentados neste estudo possuem um caráter preliminar. Desta forma, são necessários estudos mais aprofundados que permitam confirmar aqueles, tais como:

- Realização de ensaios de voltametria de varredura linear em uma faixa mais ampla de potencial (por ex., até 2 V vs. Ag/AgCl).
- Avaliação da evolução da demanda química de oxigênio e do carbono orgânico total durante o processo de degradação como parâmetros mais globais do processo de tratamento.
- Identificação e possível quantificação dos intermediários formados.
- Identificação dos oxidantes formados durante o processo de degradação.

7 REFERÊNCIAS

- ABURADA, K.; AKAGI, M. **Process for the preparation of rhodamines**. European Patent Office , , 26 jul. 1991.
- AL-BURIAHI, A. K. et al. Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches. **Chemosphere**, v. 287, p. 132162, jan. 2022.
- ANISUZZAMAN, S. M. et al. Current Trends in the Utilization of Photolysis and Photocatalysis Treatment Processes for the Remediation of Dye Wastewater: A Short Review. **ChemEngineering**, v. 6, n. 4, p. 58, 1 ago. 2022.
- BADDOUH, A. et al. Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2041–2047, abr. 2018.
- BADDOUH, A. et al. Removal of the Rhodamine B Dye at Ti/Ru 0.3 Ti 0.7 O 2 Anode Using Flow Cell System. **Journal of Chemistry**, v. 2019, p. 1–10, 30 out. 2019.
- BENSALAH, N.; ABDEL-WAHAB, A. Electrochemical Treatment of synthetic and Actual Dyeing Wastewaters Using BDD Anodes. **Air, Soil and Water Research**, v. 3, p. ASWR.S3639, 25 jan. 2010.
- BENVENUTI, T. et al. Evaluation of direct photolysis, electrooxidation and photoelectrooxidation for Rhodamine-b degradation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 3, p. 957–968, set. 2018.
- BESHIR, W. B. et al. Application of solutions of Rhodamine B in dosimetry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 89, p. 13–17, jul. 2014.
- BOMFIM, S. A. et al. Toward efficient electrocatalytic degradation of iohexol using active anodes: A laser-made versus commercial anodes. **Chemosphere**, v. 299, p. 134350, jul. 2022.
- CHEN, X. et al. Sonocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by β -Bi₂O₃ particles under ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 172–177, mar. 2016.
- CHOI, J.; QU, Y.; HOFFMANN, M. R. SnO₂, IrO₂, Ta₂O₅, Bi₂O₃, and TiO₂ nanoparticle anodes: electrochemical oxidation coupled with the cathodic reduction of water to yield molecular H₂. Em: DIALLO, M. S.; FROMER, N. A.; JHON, M. S. (Eds.). **Nanotechnology for Sustainable Development**. 1st. ed. Cham: Springer International Publishing, 2012. p. 223–234.
- COMNINELLIS, CH.; VERCESI, G. P. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 4, p. 335–345, abr. 1991.
- CUIPING, B. et al. Removal of rhodamine B by ozone-based advanced oxidation process. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 84–90, set. 2011.
- DAI, Q. Electrochemical Oxidation of Rhodamine B: Optimization and Degradation Mechanism. **International Journal of Electrochemical Science**, p. 4265–4276, maio 2017.
- DE BASTOS VIDAL DIAS, A. C. **Chlor-Alkali Membrane Cell Process: Study and Characterization**. [s.l.] University of Porto, 2013.
- DE SANTANA MOTA, W. J. et al. Enhanced HCB removal using bacteria from mangrove as post-treatment after electrochemical oxidation using a laser-prepared Ti/RuO₂–IrO₂–TiO₂ anode. **Chemosphere**, v. 279, p. 130875, set. 2021.
- DING, X.; AI, Z.; ZHANG, L. A dual-cell wastewater treatment system with combining anodic visible light driven photoelectro-catalytic oxidation and cathodic electro-Fenton oxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 125, p. 103–110, abr. 2014.
- DÓRIA, A. R. et al. Improved 4-nitrophenol removal at Ti/RuO₂–Sb₂O₄–TiO₂ laser-made anodes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 19, p. 23634–23646, 18 maio 2021.
- GAO, X. et al. High-performance magnetic carbon materials in dye removal from aqueous solutions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 239, p. 265–273, jul. 2016.

- GOLIN, R. et al. Descoloração de Rodamina B via reação Fenton usando nanopartículas de ferro suportadas em biomassa da casca de Castanha-do-Brasil. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 27, n. 3, 2022.
- GONZAGA, I. M. D. et al. Microwave synthesis of Ti/(RuO₂)_{0.5}(IrO₂)_{0.5} anodes: Improved electrochemical properties and stability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 874, p. 114460, out. 2020.
- GONZAGA, I. M. D. et al. Outstanding performance of the microwave-made MMO-Ti/RuO₂IrO₂ anode on the removal of antimicrobial activity of Penicillin G by photoelectrolysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, p. 129999, set. 2021.
- GONZAGA, I. M. D. et al. Microwave-prepared Ti/RuO₂-IrO₂ anodes: Influence of IrO₂ content on atrazine removal. **Electrochimica Acta**, v. 426, p. 140782, set. 2022.
- HAMDAOUI, O. Intensification of the sorption of Rhodamine B from aqueous phase by loquat seeds using ultrasound. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 279–286, abr. 2011.
- HE, Y. et al. Design of diamond anodes in electrochemical degradation of organic pollutants. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 32, p. 100878, abr. 2022.
- JIANG, Y. et al. Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review. **Electrochemistry Communications**, v. 123, p. 106912, 1 fev. 2021.
- KÖTZ, R.; STUCKI, S. Stabilization of RuO₂ by IrO₂ for anodic oxygen evolution in acid media. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 10, p. 1311–1316, out. 1986.
- KUBIN, R. F.; FLETCHER, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. **Journal of Luminescence**, v. 27, n. 4, p. 455–462, dez. 1982.
- KUMAR, V.; SHAH, M. P. Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. Em: SHAH, M. P. (Ed.). **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. 1. ed. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2021. p. 1–31.
- LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. **Biotechnology Research and Innovation**, v. 3, n. 2, p. 275–290, jul. 2019.
- MAHARANA, D. et al. Electrochemical Degradation of Rhodamine B over Ti/SnO₂-Sb Electrode. **Water Environment Research**, v. 87, n. 4, p. 304–311, abr. 2015.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 23 dez. 2015.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE, L. S. Electrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 850–858, 2011.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009.
- MATTOS-COSTA, F. I. et al. Characterisation of surfaces modified by sol-gel derived Ru_xIr_{1-x}O₂ coatings for oxygen evolution in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 8–9, p. 1515–1523, dez. 1998.
- MCBEATH, S. T.; WILKINSON, D. P.; GRAHAM, N. J. D. D. Application of boron-doped diamond electrodes for the anodic oxidation of pesticide micropollutants in a water treatment process: a critical review. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5, n. 12, p. 2090–2107, 1 dez. 2019.
- MEHRDAD, A.; MASSOUMI, B.; HASHEMZADEH, R. Kinetic study of degradation of Rhodamine B in the presence of hydrogen peroxide and some metal oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1073–1078, 15 abr. 2011.
- NI, J. et al. A Comparison of the Mechanism of TOC and COD Degradation in Rhodamine B Wastewater by a Recycling-Flow Two- and Three-dimensional Electro-Reactor System. **Water**, v. 12, n. 7, p. 1853, 28 jun. 2020.
- NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 1 abr. 2018.

- PANIZZA, M. et al. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 507, n. 1–2, p. 206–214, 2001.
- PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 9 dez. 2009.
- PELEGRINO, R. R. L. et al. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA® type oxide electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 2, p. 139–142, fev. 2002.
- RATHINAM, R. et al. Decolourization of Rhodamine B from aqueous solution by electrochemical oxidation using graphite electrodes. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–7, 22 set. 2015.
- SANTOS, G. O. S. et al. Enhanced stability and electrocatalytic properties of Ti/Ru Ir₁-O₂ anodes produced by a new laser process. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, p. 439–447, jan. 2019.
- SANTOS, G. O. S. et al. Enhancement of wastewater treatment using novel laser-made Ti/SnO₂-Sb anodes with improved electrocatalytic properties. **Chemosphere**, v. 259, p. 127475, nov. 2020.
- SANTOS, I. D. et al. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb electrode by Pechini's method for phenol oxidation. **Materials Research**, v. 14, n. 3, p. 408–416, 26 ago. 2011.
- SLATE, D. et al. Oral Rabies Vaccination in North America: Opportunities, Complexities, and Challenges. **PLoS Neglected Tropical Diseases**, v. 3, n. 12, p. e549, 22 dez. 2009.
- SUN, M. et al. Electricity-induced catalytic oxidation of RhB by O₂ at a graphite anode. **Electrochimica Acta**, v. 158, p. 314–320, mar. 2015.
- TRASATTI, S. **Electrocatalysis: understanding the success of DSA** @**Electrochimica Acta**. [s.l: s.n.].
- VASCONCELOS, V. M. et al. Effects of temperature and heating method on the performance of Ti/Ru_{0.25}Ir_{0.25}Ti_{0.50}O₂ anodes applied toward Bisphenol S removal. **Electrochimica Acta**, v. 364, p. 137273, dez. 2020.
- VIJAYAN, R.; JOSEPH, S.; MATHEW, B. Green synthesis of silver nanoparticles using *Nerelia zeylanica* leaf extract and evaluation of their antioxidant, catalytic, and antimicrobial potentials. **Particulate Science and Technology**, v. 37, n. 7, p. 809–819, 3 out. 2019.
- YUSUF, T. L. et al. **The application of photoelectrocatalysis in the degradation of rhodamine B in aqueous solutions: a review**. **RSC Advances** Royal Society of Chemistry, , 21 set. 2022.