

CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FILMES BINÁRIOS PtO_x - RuO_2 EM SISTEMAS ABUNDANTES EM ÍONS CLORETO: PRINCIPAIS INSIGHTS

Lucas Destefani Paquini¹, Diego David da Silva¹, Joyce de Almeida Carminati², Bruno Regis Lyrio Ferraz², Nathália Tavares Vieira², Luciene Paula Roberto Profeti², Demetrius Profeti²

¹Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, lucas.paquini@usp.br, diego182david@gmail.com

²Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil, joyceacarminati@gmail.com, bruno.ferraz@ufes.br, ntavaresv@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

A presente investigação concentrou-se na caracterização de filmes binários PtO_x - RuO_2 , com potencial aplicação em processos da indústria de transformação. Para isso, empregaram-se as técnicas de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), as quais possibilitaram avaliar o comportamento eletroquímico dos filmes na presença de íons cloreto. Os ensaios de VC revelaram módulos de carga voltamétrica de magnitudes semelhantes, e a razão entre essas cargas ($q_a/q_c \cong 1,0$) confirmou um comportamento típico de carregamento de capacitor. Os fatores de rugosidade, variando entre 0,4 e 0,7, indicaram uma morfologia rica em irregularidades e deformações. As medidas de EIE evidenciaram o impacto da aplicação de determinadas faixas de potencial sobre a predominância da reação de desprendimento de cloro (RDCI). A análise dos elementos de circuito equivalente revelou que a RDCI se intensifica significativamente a partir de 1,30 V, observando-se uma redução de 98,13% no parâmetro R_{tc} ao elevar o potencial de 1,15 para 1,30 V. Esses resultados confirmam a adequação dos filmes binários para a condução eficiente e robusta da RDCI em meio Cl^- .

Palavras-chave: Sistemas binários. ADE. Cloreto. Voltametria. Impedância eletroquímica.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química.

Introdução

A crescente demanda por novos materiais e processos de alta eficiência se tornou uma necessidade para os modos e meios de produção da indústria do século XXI. Nesse sentido, a indústria de transformação assume atualmente um papel fundamental, correspondendo a aproximadamente 11,3% do PIB brasileiro e cerca de 22% de todos os negócios firmados no setor industrial. Além disso, emprega anualmente mais de 9 milhões de trabalhadores em todo o país, desempenhando papel estratégico no desenvolvimento econômico e na geração de valor agregado. Dentre os ramos mais proeminentes, as indústrias baseadas na produção de clorossoda compreendem cerca de 60% de todos os negócios firmados no subsector químico, sendo responsáveis pelo fornecimento de matérias-primas essenciais, como o hipoclorito de sódio, ácido clorídrico e hidróxido de sódio, utilizadas em larga escala por outros segmentos da cadeia produtiva, como papel e celulose, tratamento de água, alimentos e têxteis (ABIQUIM, 2023).

Em relação a este último, o setor têxtil brasileiro destaca-se como um dos maiores do mundo, ocupando a 5ª posição na produção têxtil e a 4ª colocação na confecção de vestuário (ABIT, 2023). Trata-se de um setor visado tanto pelo volume de produção quanto pelo impacto ambiental de seus processos. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), para cada tonelada de tecido produzido são gerados, em média, entre 80 e 150 m³ de efluentes líquidos, os quais contêm elevadas concentrações de corantes, surfactantes, sais, metais pesados e compostos orgânicos recalcitrantes. Esses efluentes, quando descartados sem tratamento adequado, representam uma séria ameaça ao equilíbrio dos ecossistemas aquáticos. Nesse contexto, uma das alternativas mais promissoras para mitigar essa problemática envolve a aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados, como a oxidação eletroquímica, que se destaca por sua capacidade de promover a oxidação direta ou indireta dos compostos orgânicos, resultando em uma significativa redução da carga orgânica inicial. Assim, diferentes materiais de eletrodo têm sido investigados ao longo dos

últimos anos, visando melhores índices de remoção combinada com alta eficiência energética (Cerrón-Calle *et al.*, 2025). Recentes avanços têm apontado eletrodos tipo ânodo dimensionalmente estável (ADE) como materiais promissores, sobretudo por sua aptidão em conduzir eficientemente reações de interesse industrial e ambiental, com destaque para a Reação de Desprendimento de Cloro (RDCI) a partir da oxidação de íons cloreto, essencial tanto para a síntese de insumos químicos quanto para processos de oxidação de contaminantes e sanitização de ambientes aquáticos domésticos (Kim *et al.*, 2025). Estruturalmente, os ADE são compostos por um suporte metálico, geralmente titânio (Ti) ou tântalo (Ta), revestido com óxidos metálicos eletronicamente condutores ou semicondutores. Esses revestimentos frequentemente apresentam alta área superficial devido à sua morfologia rugosa e/ou porosa. Isto, por sua vez, propicia uma elevada área eletroquimicamente ativa para processos *redox* de interesse (Boodts; Trasatti, 1990). A aplicabilidade destes eletrodos pode ser respaldada por diversas abordagens presentes na literatura. À exemplo, estudos de Devi *et al.* (2025) reportam a aplicação de sistemas binários (Ti/MnOx-CoO) para produção eficiente de cloro e subsequente emprego na degradação do corante alimentício Orange G, com elevados índices de remoção do conteúdo orgânico do efluente (Remoção de cor: 95,0% e COT: 72,0%).

Destarte, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar o comportamento eletroquímico de sistemas binários Ti/PtOx–RuO₂ em meio contendo elevada concentração de íons cloreto. Para tanto, as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica foram empregadas com o intuito de caracterizar o desempenho dos ADEs frente à reação de desprendimento de cloro, precursora de diversos processos da indústria de transformação.

Metodologia

Os eletrodos foram caracterizados por VC, utilizando-se um potenciostato PGSTAT 128N (Metrohm Autolab B.V. Utrecht and The Netherlands) e uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, empregando o sistema Ti/PtOx–RuO₂ como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl, usado como referência, e uma placa de platina como contraeletrodo. Os ensaios de VC foram conduzidos empregando uma solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, sob variação da velocidade de varredura no intervalo de (5 a 250 mV s⁻¹) e dentro de uma faixa de potencial de – 0,1 a 1,2 V, medidos contra Ag/AgCl. Os dados de corrente, potencial e tempo foram coletados, interpolados e as cargas voltamétricas (*q*) foram determinadas por meio da integração das porções anódica e catódica do voltamograma resultante, a fim de se obter informações sobre a reversibilidade dos processos *redox*. A capacitância diferencial ou capacitância da dupla camada elétrica (*C_d*) da interface sólido/líquido foi estimada por meio da dependência linear da corrente capacitiva (*i_c*), em um dado potencial, *versus* a velocidade de varredura (*v*), normalmente observada para filmes de eletrodos porosos/rugosos, conforme relatado por Da Silva, De Faria e Boodts (2001).

Os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram conduzidos dentro de uma faixa de frequência de 200 mHz a 65 kHz, aplicando-se uma onda senoidal, distribuição logarítmica de 10 pontos de frequência por década e amplitude de 5,0 mV (rms). Os dados experimentais foram coletados dentro de uma faixa de potencial compreendida entre 1,15 V e 1,30 V contra Ag/AgCl_(sat.), a qual representa as regiões de fronteira (1,15 V vs. Ag/AgCl_(sat.)), de ocorrência termodinâmica (1,20 V vs. Ag/AgCl_(sat.)) e cinética (1,25 V – 1,30V vs. Ag/AgCl_(sat.)) para a RDCI.

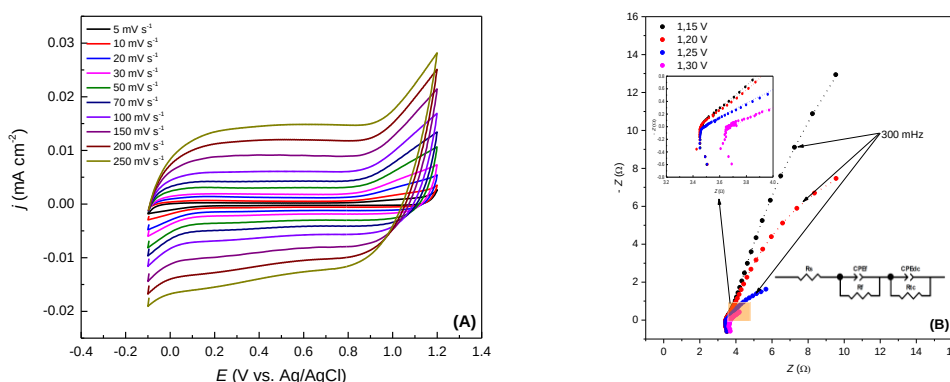
Resultados

Estudos Ciclovoltamétricos e Determinação do Fator Morfológico dos Filmes PtOx–RuO₂

Conforme destacado na seção metodológica, os ensaios ciclovoltamétricos foram conduzidos visando identificar o comportamento de carga e descarga, bem como a região de potencial em que são obtidos os domínios capacitivos. Assim, a Figura 1A apresenta o voltamograma cíclico do sistema binário PtOx–RuO₂ realizado em meio a NaCl 0,5 mol L⁻¹.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Figura 1 – (A) Voltamogramas Cíclicos realizados para os filmes $\text{PtO}_x - \text{RuO}_2$ em meio a NaCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Condições operacionais: NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\Delta E = -0,1 - 1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$; Δv : $5 - 250 \text{ mV s}^{-1}$; (B) Diagramas no plano complexo obtidos para os filmes binários de $\text{PtO}_x - \text{RuO}_2$ em meio abundante em íons cloreto ($0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$), sob diferentes valores de potencial aplicado. *Inset*: Ampliação para os domínios de alta frequência e Circuito Elétrico Equivalente empregado na regressão dos dados de EIE.



Fonte: Os autores (2025).

Ademais, os valores de carga anódica e catódica, obtidos pela integração do voltamograma, bem como a razão entre essas podem ser verificados a partir da Tabela 1.

Tabela 1 – Cargas voltamétricas e suas razões obtidas a partir de experimentos de CV empregando eletrodos Ti/Pt-RuO_2 em solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Eletródo	v (mV s^{-1})	q_a (mC cm^{-2})	q_c (mC cm^{-2})	$ q_a/q_c $
$\text{Ti/PtO}_x\text{-RuO}_2$	5	50,80	-50,50	1,01
	10	56,55	-50,8	1,11
	20	56,45	-48,10	1,17
	30	53,95	-46,00	1,17
	50	50,55	-42,30	1,20
	70	47,80	-39,80	1,20
	100	45,60	-37,15	1,23
	150	42,65	-33,75	1,26
	200	40,00	-31,70	1,26
	250	38,20	-29,85	1,28

* Condições experimentais= eletrólito de suporte: NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\Delta E = -0,1 - 1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$; Δv : $5 - 250 \text{ mV s}^{-1}$. Fonte: Os autores (2025).

Os valores de carga voltamétrica indicam comportamento de carga e descarga similar entre os sistemas binários, com razão próxima a 1,0, sugerindo processos redox reversíveis e carregamento típico de dupla camada, sem alteração significativa da camada de óxidos. Além disso, a voltametria cíclica permitiu estimar as capacitâncias diferenciais das regiões interna e externa, bem como o fator de rugosidade (ϕ), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Capacitâncias diferenciais e fatores de rugosidade calculados para o eletrodo de $\text{Ti/PtO}_x\text{-RuO}_2$ em solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, dentro da faixa de potencial correspondente à região de corrente capacitiva

Eletródo	E (V vs. Ag/AgCl)	C_d (μF)	$C_{d,e}$ (μF)	$C_{d,i}$ (μF)	ϕ
** $\text{Ti/PtO}_x\text{-RuO}_2$	0,4	61,10	32,02	29,06	0,4756
	0,5	61,28	15,10	46,18	0,7531
	0,6	61,86	26,03	35,83	0,5792
	0,7	61,92	16,46	45,46	0,7341

* Condições experimentais= eletrólito de suporte: NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; $\Delta E = -0,1 - 1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$; Δv : $5 - 250 \text{ mV s}^{-1}$. **Ânodo dimensionalmente estável Ti/Pt-RuO_2 . Fonte: Os autores (2025).

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Os resultados obtidos para a capacitância diferencial dos sistemas $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ permitem inferir que grande parte da capacitância atribuída ao material é advinda das regiões mais internas da camada de óxidos mistos. Em complementariedade, os valores de ϕ variaram dentro de uma faixa de 0,4 – 0,7.

Estudos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

O estudo acerca do comportamento eletroquímico do sistema $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ frente a reação de desprendimento de cloro foi investigado por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica. Nesse sentido, o sistema foi averiguado considerando três condições principais: (i) Região anterior a ocorrência termodinâmica da RDCI; (ii) Região termodinâmica e (iii) Região de ocorrência cinética. A Figura 1B ilustra os diagramas no plano complexo para as regiões de potencial destacadas. Adicionalmente, a regressão dos dados de EIE ao circuito elétrico equivalente $[R_s(R_fCPE_f)(R_{tc}CPE_{dl})]$, baseado nas proposições de Lassali, Boodts e Bulhões (2000) e Silva (2016), permitiu descrever o sistema eletroquímico a partir dos elementos de circuito R_s (Resistencia de solução), R_{tc} (Resistencia a transferência de carga), R_f (Resistencia de filme), CPE_f (elemento de fase constante do filme) e CPE_{dl} (elemento de fase constante de dupla-camada). A Tabela 3 apresenta os dados obtidos com as regressões.

Tabela 3 – Elementos de circuito calculados para o sistema binário $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ em meio a NaCl 0,5 mol L^{-1} a partir do fitting dos dados de EIE ao circuito elétrico equivalente

Eletrodo	E (V vs. Ag/AgCl)	$Y_{0,f}$ (F.cm^{-2}) ^N	N	R_{tc} ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$)	$Y_{0,dl}$ (F.cm^{-2}) ^N	N	χ^2
Ti/PtO _x - RuO ₂	1,15 V	0,046	0,768	146,6	0,027	0,853	0,0005
	1,20 V	0,062	0,703	45,10	0,036	0,845	0,0006
	1,25 V	0,035	0,763	9,680	0,120	0,734	0,0001
	1,30 V	0,017	0,872	2,734	0,451	0,787	0,0001

* Condições experimentais = eletrólito de suporte: NaCl 0,5 mol L^{-1} ; $\Delta E = 1,15 - 1,30$ V vs. Ag/AgCl; $\Delta f = 65$ kHz – 100 mHz; onda = senoidal; amplitude = 5 mV p.p. ** Ânodo dimensionalmente estável Ti/Pt-RuO₂. Fonte: Os autores (2025).

Discussão

Determinações Ciclovoltagemétricas: Carga, Capacitância Diferencial e Fatores de Rugosidade

A partir dos dados apresentados na Tabela 1, verifica-se que os filmes de óxidos mistos exibiram cargas voltamétricas com magnitudes muito similares, principalmente sob baixas condições de velocidade de varredura. Atrelado a isso, percebeu-se que, para todas as velocidades, as cargas voltamétricas assumiram uma ordem de grandeza de mC ($\times 10^{-3}$), o que de acordo com a literatura indica uma alta capacidade de armazenamento de carga. Esta característica pode ser associada a três pressupostos centrais: (i) alta densidade de sítios *redox* na superfície do eletrodo; (ii) presença de um filme heterogêneo, com alta irregularidade e área interna e (iii) predominância de processos capacitivos sobre processos faradaicos dada a condição experimental (Bard; Faulkner, 2001). Ademais, as razões q_a/q_c se fazem muito importantes na presente investigação. Estudos desenvolvidos por Trasatti (1987) e Comninellis (1994) atestam que a razão entre as cargas anódica e catódica, assumem um valor unitário quando o ADE se comporta como um capacitor, sendo capaz de carregar-se e descarregar-se sem mudanças estruturais significativas na camada de óxidos. Por outro lado, os autores relatam também que quando a razão q_a/q_c assume valores maiores que 1,0, verifica-se que as transições *redox* dos óxidos metálicos assumem característica de irreversibilidade e o ADE não apresenta um processo de carga/descarga favorável (Galizzioli; Tantardini; Trasatti, 1975). Na presente investigação, constatou-se que os eletrodos empregados nos ensaios de VC apresentaram a razão q_a/q_c bem próximas a 1,0, permitindo inferir que o ADE preparado apresenta um comportamento de carga e descarga relativamente próximo a um capacitor.

Em complementariedade, investigações fundamentais conduzidas por Da Silva, De Faria e Boodts (2001) e aplicadas à presente pesquisa, reiteram que a interpolação dos dados de corrente capacitiva como função da velocidade de varredura revelou um perfil caracterizado por dois domínios lineares distintos. O primeiro, observado em baixas velocidades de varredura, corresponde a capacitância total do filme. O segundo, aparece em elevadas velocidades de varredura, e reflete o comportamento capacitivo advindo das regiões mais externas da camada de óxidos. Os valores dos domínios lineares indicaram que a capacitância total apresenta a maior contribuição proveniente de cargas localizadas em regiões mais internas do filme, em média com 75,30% de seu valor advindo da componente de

capacitância interna, para $E = 0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, por exemplo. Ademais, o fator de rugosidade (ϕ) pode ser determinado a partir das razões entre as capacitâncias da região interna e total, respectivamente. Com isso, este parâmetro se apresentou dentro da faixa de $0,4 - 0,7$, para as condições experimentais adotadas. Consoante a isso, Ma *et al.* (2024), destacam que eletrodos rugosos e com elevada heterogeneidade superficial apresentam fator de rugosidade dentro de uma faixa de $0,4 - 0,6$. Complementarmente, materiais altamente rugosos, como supercapacitores preparados a partir de folhas de grafeno, apresentam magnitudes entre $C_{d,i}$ e C_d muito próximas, indicando um armazenamento de cargas preferencial nas regiões mais internas da camada de óxidos, como evidenciado no presente estudo.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Análise da Reação de Desprendimento de Cloro no Sistema Binário $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$

Diante dos espectros de impedância eletroquímica apresentados no plano complexo (Figura 1B) é possível observar distintos comportamentos à medida que se eleva o sobrepotencial para a ocorrência cinética da reação de desprendimento de cloro. Isto posto, o diagrama relatado para o potencial antecedente à ocorrência termodinâmica ($1,15 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) se apresenta sob forma de reta para regiões de baixa frequência, indicando apenas a ocorrência de processos de carregamento de dupla-camada elétrica, e que a interface eletrodo-solução apresenta um comportamento frequentemente associado à capacitância ligada à dispersão da camada de óxidos em eletrodos rugosos (Conway; Tilak, 2002; MacDonald, 1987). A partir de $1,20 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, percebe-se um início discreto da formação de um semicírculo nas regiões de baixa frequência, o qual está ligado ao início de processos de transferência de carga, potencialmente associados à RDCl (Harrison; Caldwell; White, 1984). Ademais, para a região de predominância cinética da RDCl (a partir de $1,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$), percebe-se a formação considerável de um semicírculo nas regiões de baixa frequência (especialmente abaixo de 50 Hz), o que evidencia a prevalência de processos faradaicos, governados puramente pela transferência de cargas entre eletrodo e solução (Silva *et al.*, 2016). Em complementariedade, a análise das regiões de alta frequência (especialmente acima de 60 kHz), evidencia que a impedância resistiva depende fortemente do potencial aplicado durante o procedimento eletroquímico (Da Silva *et al.*, 2004). Isso porque, a depender da composição de eletrodo e do potencial aplicado, os valores de impedância real tendem a se deslocarem para o sentido mais positivo da escala de Z' . A análise da regressão dos dados ao modelo de circuito de $[R_s(R_{tc}CPE_t)(R_{tc}CPE_{dl})]$ permitiu levantar a Tabela 3. No que tange os parâmetros, encontrados, verifica-se que o parâmetro R_{tc} experimentou uma brusca redução de $\cong 98,13\%$, à medida que o potencial foi deslocado para regiões de predominância cinética (de $1,15$ para $1,30 \text{ V vs. Ag/AgCl}$). Conforme destacado por Wang *et al.* (2025), baixos valores de R_{tc} estão associados a ocorrência de processos faradaicos na interface de materiais eletrocatalíticos. No presente estudo, os reduzidos valores de R_{tc} relatados para elevados potenciais descrevem uma alta atividade eletrocatalítica dos ADEs frente a reação de desprendimento de cloro. Ainda, a pseudocapacitância de dupla-camada, dada pelo parâmetro $Y_{0,dl}$, apresentou uma tendência de elevação em relação ao potencial aplicado, variando entre $0,027 - 0,450 (\text{F.cm}^{-2})^N$, conforme também relatado em outros estudos da literatura (Hoseinie; Ashrafizadeh; Maddahi, 2010). Por sua vez, o parâmetro N , associado à uniformidade da interface eletrodo/solução, pode assumir valor unitário em superfícies homogêneas, lisas e compactas, enquanto valores inferiores a $1,0$ indicam superfícies heterogêneas, irregulares ou porosas. Nas condições analisadas, os valores de N variaram entre $0,7$ e $0,8$, o que corrobora a hipótese de que o filme $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ apresenta uma morfologia superficial rugosa e porosa. Esse comportamento corrobora com a natureza pseudocapacitiva atribuída aos filmes de óxidos formados, indicando a presença de sítios ativos distribuídos de maneira não uniforme ao longo da interface.

Conclusão

Diante dos resultados obtidos, fica evidente que a caracterização dos sistemas binários $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ por meio das técnicas de VC e EIE permitiu elucidar aspectos relevantes do comportamento eletroquímico desses materiais frente à reação de desprendimento de cloro (RDCl) em meio abundante em íons cloreto. Os ensaios de VC revelaram um comportamento típico de carregamento de dupla-camada ($q_a/q_c \cong 1,0$), enquanto a interpolação das correntes capacitivas em função da velocidade de varredura possibilitou a determinação das capacitâncias total, interna e externa da camada de óxidos mistos. Os resultados indicaram que a principal contribuição capacitiva advém do armazenamento de

carga nas regiões internas do filme. O fator de rugosidade, variando entre 0,4 e 0,7, reforça a natureza porosa e irregular da superfície do eletrocatalisador. Quanto à EIE, os diagramas no plano complexo permitiram identificar as faixas de potencial em que a RDCL se torna predominante. A modelagem dos dados pelo circuito equivalente revelou um comportamento pseudocapacitivo e uma superfície heterogênea ($N \cong 0,70 - 0,80$). Além disso, a resistência à transferência de carga apresentou uma expressiva redução de 98,13% ao se elevar o potencial em 0,15 V vs Ag/AgCl, indicando o favorecimento de processos faradaicos associados à RDCL em $E \geq 1,30$ V vs Ag/AgCl. Assim, os resultados demonstram que os filmes PtO_x-RuO_2 apresentam desempenho robusto e propriedades adequadas para aplicações em setores estratégicos da indústria de transformação, como a cloro-álcali, além de potencial uso em tecnologias voltadas à remediação ambiental.

Referências

- ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. "Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 1, p. 263–267, jan. 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA – ABIQUIM. **Relatório de desempenho da indústria química brasileira**. São Paulo: Abiquim, 2023. Disponível em: <https://abiquim.org.br>. Acesso em: 6 jul. 2025.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. **Perfil do setor têxtil brasileiro**. São Paulo: ABIT, 2023. Disponível em: <https://www.abit.org.br>. Acesso em: 6 jul. 2025.
- BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R. Fundamentals and applications. **Electrochemical methods**, v. 2, n. 482, p. 580–632, 2001.
- BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S. Effect of Composition on the Electrocatalytic Activity of the Ternary Oxide $Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$: I. Oxygen Evolution from Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 12, p. 3784–3789, 1990.
- CERRÓN-CALLE, Gabriel Antonio *et al.* Electrochemical persulfate activation for degradation of BPA using a novel self-standing $CuOx/CoOx$ cathode. **Chemical Engineering Journal**, v. 519, p. 164960, set. 2025.
- COMNINELLIS, Christos. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, ago. 1994.
- CONWAY, B. E.; TILAK, B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H_2 , and the role of chemisorbed H. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 22–23, p. 3571–3594, ago. 2002.
- DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Determination of the morphology factor of oxide layers. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 3, p. 395–403, out. 2001.
- DA SILVA, Leonardo M. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: $Ti/(Ru + Ti + Ce)O_2$ -system. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4893–4906, out. 2004.
- DEVI, Sapna *et al.* Efficient chlorine production from nanostructured cobalt manganese oxide derived from spent battery. **Separation and Purification Technology**, v. 371, p. 133213, out. 2025.
- GALIZZIOLI, D.; TANTARDINI, F.; TRASATTI, S. Ruthenium dioxide: a new electrode material. II. Non-stoichiometry and energetics of electrode reactions in acid solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 5, n. 3, p. 203–214, ago. 1975.
- HARRISON, J. A.; CALDWELL, D. L.; WHITE, R. E. Electrocatalysis and the chlorine evolution reaction—II. Comparison of anode materials. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 2, p. 203–209, fev. 1984.
- HOSEINIEH, S. M.; ASHRAFIZADEH, F.; MADDAHI, M. H. A Comparative Investigation of the Corrosion Behavior of RuO_2 – IrO_2 – TiO_2 Coated Titanium Anodes in Chloride Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 157, n. 4, p. E50, 2010.
- KIM, Jinjong *et al.* Renaissance of Chlorine Evolution Reaction: Emerging Theory and Catalytic Materials. **Angewandte Chemie**, v. 137, n. 1, 2 jan. 2025.
- LASSALI, T. A. F.; BOODTS, J. F. C.; BULHÕES, L. O. S. Faradaic impedance investigation of the deactivation mechanism of Ir-based ceramic oxides containing TiO_2 and SnO_2 . **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 5, p. 625–634, 2000.
- MA, Caiyu *et al.* Biochar for supercapacitor electrodes: Mechanisms in aqueous electrolytes. **Battery Energy**, v. 3, n. 4, 5 jul. 2024.
- MACDONALD, J. Ross. Impedance Spectroscopy--Emphasizing Solid Materials and Systems. **Wiley-Interscience, John Wiley and Sons**, p. 1–346, 1987.
- SILVA, J. F. *et al.* Electrochemical cell design for the impedance studies of chlorine evolution at DSA® anodes. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, n. 8, 1 ago. 2016.
- TRASATTI, S. Oxide/aqueous solution interfaces, interplay of surface chemistry and electrocatalysis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 16, n. 2, p. 157–174, fev. 1987.
- WANG, Yaoze *et al.* Efficient and stable chlorine evolution reaction in a neutral environment using a low-ruthenium-doped $CuMnRu/CC$ electrode. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 112, p. 369–377, mar. 2025.
- Agradecimentos:** À Capes, Fapes e CNPq.