

AVERIGUAÇÃO DO DESEMPENHO DE SISTEMAS BINÁRIOS $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ FRENTE A DEGRADAÇÃO DE DIFERENTES CORANTES INDUSTRIAIS

Lucas Destefani Paquini¹, Joyce de Almeida Carminati², Bruno Regis Lyrio Ferraz², Diego David da Silva¹, Amanda Vargas dos Passos², 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, amandavargas516@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

A presente investigação buscou melhor compreender o desempenho de sistemas binários $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ frente a reação de desprendimento de cloro (RDCI), com subsequente aplicação desta na degradação de diferentes corantes. Assim, o estudo da RDCI evidenciou uma cinética de formação de primeira ordem, com uma constante de velocidade de magnitude $3,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Além disso, foi possível estimar as três regiões da eletrogeração de HOCl, dada a condição de $\text{pH} = 5,5$, atingindo-se a saturação da solução em um tempo superior a 3720 s. Em relação à degradação dos corantes, a remoção de cor foi superior a 80% para todas as moléculas, sendo alcançado o maior índice para o corante Rodamina B (99,77%). As curvas de decaimento de concentração com o tempo se ajustaram à cinética de Pseudoprima ordem, com maior constante relatada para o corante Cristal violeta ($k_{\text{app}} = 0,0121 \text{ s}^{-1}$). Em termos do consumo energético, percebeu-se que durante todos os processos, o sistema eletroquímico demandou, em média, $0,1568 \text{ kWh m}^{-3}$. Com isso, os índices ratificaram a eficiência do sistema $\text{PtO}_x\text{-RuO}_2$ frente a degradação dos corantes industriais propostos.

Palavras-chave: Indústria têxtil. Poluente emergente. Oxidação eletroquímica. Filmes binários. RDCI.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra – Química

Introdução

O desenvolvimento de novos materiais e processos vem se consolidando como uma necessidade de grande urgência frente às demandas técnico-econômicas-sociais do mundo moderno. Atrelado a isso, os modos de produção das indústrias de transformação têm inferido significativamente a forma com que o ser humano interage com outros ecossistemas como, por exemplo, os aquáticos (ONU, 2015). Partindo desse pressuposto, o setor têxtil brasileiro destaca-se como um dos maiores do mundo, ocupando a 5ª posição na produção têxtil e a 4ª na confecção de vestuário. 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 m^3 de efluentes, contendo elevadas concentrações de corantes, surfactantes, sais, metais pesados e compostos orgânicos recalcitrantes. A presença desses Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) nos efluentes industriais, especialmente nos oriundos do setor de transformação, representa um dos maiores entraves à sustentabilidade, visto que tais substâncias estão associadas a efeitos crônicos sobre a saúde humana e os ecossistemas. Isso impõe a adoção de práticas ambientalmente mais seguras, em consonância com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da ONU, com destaque para os itens 6 (água potável e saneamento), 9 (indústria, inovação e infraestrutura) e 12 (consumo e produção responsáveis) (Beljin et al., 2024). O tratamento de efluentes contendo POPs demanda o uso de tecnologias mais robustas, visto que os métodos físicos e biológicos tradicionais apresentam limitações quanto à remoção eficiente desses compostos. Dentre as alternativas disponíveis, os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs) destacam-se como ferramentas eficazes por sua capacidade de promover a degradação total ou parcial de contaminantes recalcitrantes (Babu Ponnusami et al., 2023; Zhang; Zhang; Wang, 2023). Diversas técnicas têm sido exploradas nesse contexto, incluindo Ozonização *in situ*, processos Eletro-Fenton e Foto-Eletro-Fenton, Fotoeletrocatalise Heterogênea e

Oxidação Eletroquímica – esta última com destaque crescente devido à sua alta eficiência e menor geração de resíduos secundários (Priyadarshini et al., 2022; Saravanan et al., 2022). A oxidação eletroquímica, em especial, tem sido aplicada com sucesso na degradação de POPs em matrizes aquosas complexas, operando sob condições controladas e com potencial de integração a sistemas de geração de energia.

Nesse sentido, a oxidação mediada por espécies cloro-ativas, classificada como um tipo de oxidação eletroquímica indireta, tem sido comumente utilizada como estratégia para a remoção de compostos altamente tóxicos, em virtude à sua elevada propensão para degradação de poluentes recalcitrantes (Garcia-Segura; Brillas, 2016). Nesse processo, mediadores com alto poder oxidativo como, por exemplo, HOCl, OCl⁻, Cl₂ e/ou •Cl₂ são eletrogerados na superfície do eletrodo e passam a atuar prontamente na clivagem oxidativa de insaturações presentes na molécula de poluente (e.g. corantes, pesticidas e subprodutos de processamento). A especiação dos produtos derivados do cloro depende fortemente do pH em que a reação eletroquímica se processa, sendo o ácido hipocloroso (HOCl) predominante para a faixa de pH entre 4,0 e 7,5 (Luna-Trujillo et al., 2020).

Dentre os principais materiais elegíveis para a condução da técnica, eletrodos baseados em metais nobres ou abundantes dispersos sob forma de óxidos metálicos mistos como, por exemplo, os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), podem ser essenciais para se criar eletrodos mais robustos e ativos frente a determinadas reações eletroquímicas (e.g. RDCI). Introduzidos por Henry S. Beer em 1963, os ADEs são confeccionados a partir de um suporte metálico recoberto por um fino filme de óxidos mistos condutores e/ou semicondutores, de elevada área superficial e atividade eletrocatalítica frente a reações fundamentais, como a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) e Cloro (RDCI) (Tomaz et al., 2022; Vasconcellos et al., 2021). Incipientemente, esses sistemas foram implantados para suprir as demandas da indústria de produção de cloro e álcalis, sendo por muitos anos restrita a esse setor. Atualmente as propriedades eletrocatalíticas desses materiais passaram a ser exploradas em novas frentes, como no tratamento eficiente de efluentes industriais via oxidação eletroquímica direta ou indireta (Wu et al., 2015, 2020). Diante desse pressuposto, o presente estudo vislumbra a aplicação de ADEs binários Ti/PtO_x-RuO₂ voltados à degradação eletroquímica dos corantes industriais Azul de metileno, Vermelho congo, Rodamina B e Violeta cristal, por meio da eletrogeração de mediadores oxidantes cloro-reativos *in situ*. As investigações experimentais envolveram os estudos do comportamento de eletrogeração de HOCl no decorrer do tempo de procedimento, bem como a subsequente averiguação dos parâmetros de degradação dos corantes industriais.

Metodologia

Os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos empregando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N (Metrohm Autolab B.V., Utrecht, and The Netherlands), uma célula eletroquímica de vidro composta por um eletrodo de trabalho (sistema PtO_x-RuO₂), uma placa de platina como contraeletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl_{sat} como referência. As soluções de corantes empregadas (i.e. Azul de metileno, Vermelho congo, Rodamina B e Violeta cristal) apresentaram uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹, sendo preparadas a partir de uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 0,5 mol L⁻¹ em pH 5,5. Todos os reagentes usados foram de grau analítico e a água ultrapura empregada foi obtida pelo sistema de purificação Mili Q®.

A técnica de cronopotenciometria foi utilizada nos ensaios de eletrogeração de HOCl e de degradação, aplicando-se um valor fixo de corrente de 10,0 mA durante 5900 s (HOCl) ou 900 s (corantes) a uma temperatura de 25°C. Alíquotas das soluções foram retiradas em tempos pré-estabelecidos (60 s – 900 s ou 60 s – 5900 s), analisadas utilizando um espectrofotômetro de absorção no UV-Vis (Thermo Scientific™ GENESYS™ 10S). As análises espectroscópicas envolveram o método de varredura de comprimento de onda, compreendendo uma faixa de 200 nm a 720nm. Os resultados coletados foram convertidos em medidas de concentração pelo método da curva de calibração. Os parâmetros relativos ao processo de degradação foram determinados a partir das seguintes equações. Na Equação 01 verifica-se o Índice de Descolorização ID (%).

$$ID (\%) = \frac{ABS_0 - ABS_t}{ABS_0} * 100 \quad (1)$$

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Onde os termos ABS_0 e ABS_t correspondem as absorbâncias máximas em dado comprimento de onda do visível, nos estágios inicial e no tempo t ao processo de eletrolise, respectivamente. A constante de velocidade aparente do processo de degradação foi determinada por meio da Equação 02, enquanto a eletrogeração de HOCl foi investigada pelo modelo cinético listado na Equação 03.

$$\frac{C}{C_0} = e^{-k_{app} \cdot t} \quad (2) \quad A = A_0(1 - e^{-k_{app} \cdot t}) \quad (3)$$

Em que C_0 e C são as concentrações do corante no instante $t = 0s$ e em $t \neq 0s$, respectivamente; k_{app} é a constante de velocidade aparente de Pseudoprimeira ordem (s^{-1}). Já t corresponde ao tempo (s). A estimativa do consumo de energia específico por volume (CEE) relacionados ao processo de degradação dos corantes pode ser estimado a partir da Equação 04.

$$CEE(\%) = \frac{VIt}{v} \quad (4)$$

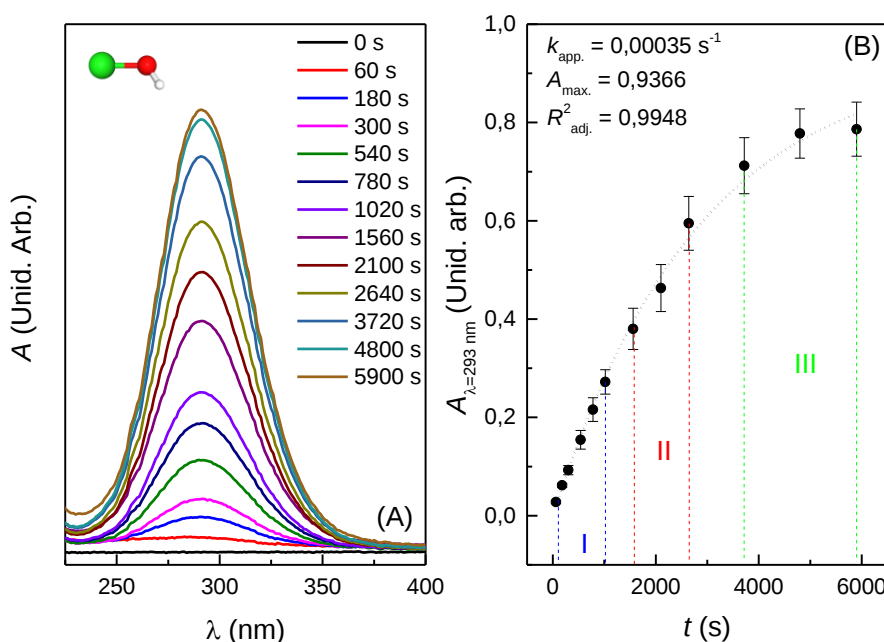
Em que V corresponde ao potencial (V), i a corrente elétrica (A), t é o tempo em segundos e v corresponde ao volume de efluente tratado (m^3).

Resultados

Averiguação do Comportamento de Eletrogeração de HOCl *in situ*

Conforme reportado, o processo de eletrogeração de ácido hipocloroso, dado a condição de pH = 5,5, se torna favorável e, portanto, seu acompanhamento via espectroscopia de absorção no UV-Vis pôde ser realizado conforme destacado pela Figura 1 A e B.

Figura 1 – (A) Comportamento espectral da molécula de HOCl em função do tempo de procedimento eletroquímico; (B) Comportamento cinético de eletrogeração de HOCl com adicional regressão não-linear dos dados de A vs. t à formação de primeira ordem.



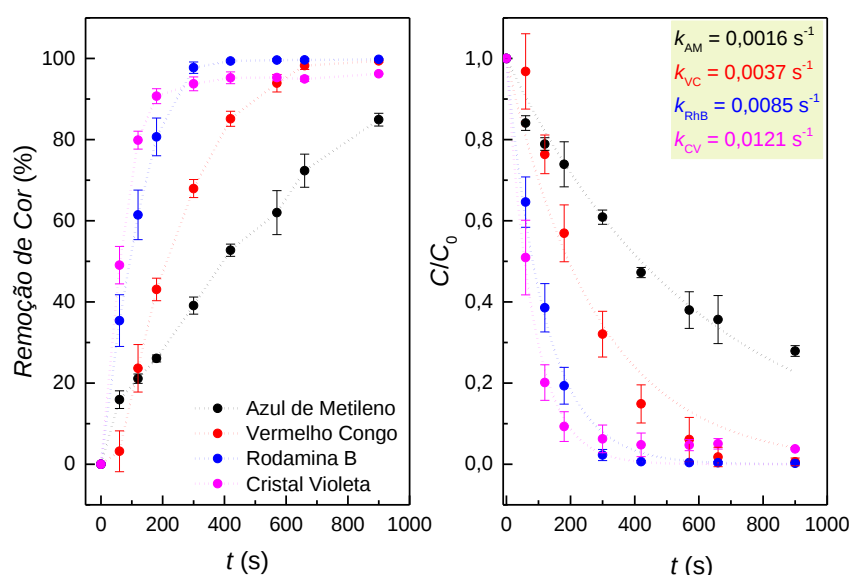
Fonte: Os autores (2025)

A Figura 1A evidencia os espectros de absorção no UV da solução de NaCl pós-eletrolise.. Além disso, na Figura 1B, torna-se possível verificar a ocorrência de três regiões na curva de A vs. t levantada.

Ensaio de degradação

Os ensaios de degradação dos corantes com acompanhamento da descolorização das soluções, bem como a elucidação do decaimento de concentração com o tempo podem ser verificados a partir da Figura 2.

Figura 2 – (A) Comportamento do índice de remoção de cor em função do tempo de procedimento eletroquímico decorrido para os corantes industriais investigados; (B) Decaimento de primeira ordem intrínseco à degradação eletroquímica dos corantes averiguados. *Inset*: constantes de velocidade relacionadas ao procedimento.



Fonte: Os autores (2025)

Adicionalmente, os parâmetros quantitativos inerentes ao processo de degradação (*i.e.* constante de velocidade, tempo de meia vida, índice de remoção de cor e consumo energético) estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de eficiência oriundos dos ensaios de degradação promovidos pelo sistema binário PtOx-RuO₂ em meio a NaCl 0,5 mol L⁻¹ e 900 s de eletrolise

Corantes				
	Azul de Metileno	Vermelho Congo	Rodamina B	Cristal Violeta
Parâmetros				
k_{app} (s ⁻¹)	0,0016	0,0037	0,0085	0,0121
$t_{1/2}$ (s)	433,2	187,3	81,54	57,28
ID (%)	84,91	96,21	99,77	99,41
CEE (kWh m ⁻³)	0,1537	0,1562	0,1587	0,1587

* Condições: $j = 5,0 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{célula} = 20,0 \text{ mL}$, $\Delta t = 900 \text{ s}$, $T = 25 \text{ °C}$. Fonte: Os autores (2025)

Discussão

Averiguação do Comportamento de Eletrogeração de HOCl *in situ*

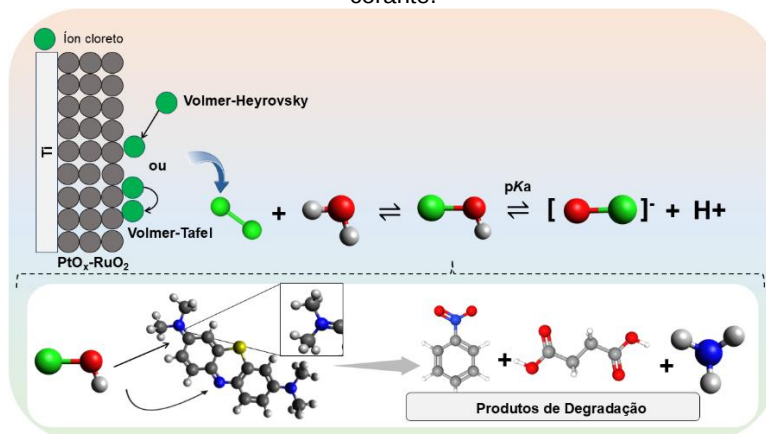
Dada a condição de pH de trabalho (5,5), observa-se a predominância do ácido hipocloroso (HOCl) no sistema em estudo, o que viabiliza seu monitoramento por espectroscopia de absorção no UV-Vis. Na Figura 1A, nota-se a presença de um pico de absorção em $\lambda = 293 \text{ nm}$, atribuído à transição $n-\pi^*$ da espécie HOCl (Yañez-Rios et al., 2025), cuja intensidade aumentou progressivamente com o tempo de execução do procedimento eletroquímico. No que tange ao acompanhamento cinético da formação de HOCl, a Figura 1B evidencia a ocorrência de três estágios distintos ao longo do tempo de eletrólise.

O primeiro estágio, compreendido entre 60 e 1020 segundos, é caracterizado por um aumento abrupto da absorvância, refletindo a rápida geração de HOCl em concentrações dentro da faixa linear de detecção. O segundo estágio, entre 1560 e 2640 segundos, apresenta uma elevação mais moderada da absorvância, indicando um regime de formação mais lento, com sinais de pré-estabilização a partir de 2640 segundos. Por fim, o terceiro estágio, observado entre 3720 e 5900 segundos, corresponde a um *plateau* nos valores de absorvância, sugerindo a aproximação de um estado estacionário ou equilíbrio dinâmico entre o HOCl e suas espécies derivadas em solução, possivelmente associadas ao desdobramento Cl₂/HOCl (Jaimes; Vazquez-Arenas, 2024). Do ponto de vista quantitativo, o ajuste dos dados experimentais de absorvância em função do tempo (A vs. t) ao modelo cinético de primeira ordem permitiu estimar a constante de velocidade do processo de formação de HOCl, cujo valor foi de $3,5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Este resultado está em consonância com valores reportados na literatura para sistemas eletroquímicos análogos operando sob pH ácido e utilizando eletrodos à base de óxidos metálicos mistos (Atrashkevich; Garcia-Segura, 2024).

Degradação Eletroquímica dos Corantes Industriais

As investigações sobre a eletrogeração de HOCl permitiram estabelecer bases importantes para a compreensão do possível mecanismo envolvido na degradação eletroquímica dos corantes. Diante das condições experimentais adotadas nas eletrólises, constatou-se que a oxidação ocorreu de forma indireta, mediada pela ação de espécies reativas do cloro. Em todos os espectros monitorados, observou-se uma redução progressiva da intensidade dos picos de absorção associados aos grupos cromóforos fenotiazina, azo, trifenilmetano e xantênico, acompanhada por deslocamentos para menores comprimentos de onda (deslocamento $\sim 180 \text{ nm}$). Essa tendência foi corroborada visualmente pela mudança gradual da coloração das soluções, evidenciando esmaecimento quase que total da cor em 900 s de eletrólise. Isto posto, este comportamento pode ser atribuído à degradação da estrutura cromófora das moléculas de corante ao longo do processo, conforme relatado por Soni et al., (2020). Segundo Brillas (2025), a oxidação eletroquímica mediada por espécies cloro-ativas proporciona a ruptura de ligações π em sistemas conjugados, que conferem elevada estabilidade às moléculas-alvo. Assim, a atenuação/deslocamento da absorvância observada para os picos é atribuída à clivagem oxidativa, promovida por HOCl/OCl⁻, das insaturações presentes nos grupos --N=N-- (Vermelho Congo) e $\text{R' = N(CH}_3)_2$ (Azul de Metileno, Rodamina B e Violeta Cristal), os quais, por apresentarem alta densidade eletrônica e facilmente sofrerem transição $\pi - \pi^*$ quando se incide radiação na região do visível, reagem prontamente com espécies eletrofílicas como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e derivados reativos do cloro, levando a degradação propriamente. O possível mecanismo de ação das espécies reativas do cloro frente a degradação dos corantes pode ser verificado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema de eletrogeração de HOCl *in situ* pelo sistema PtO_x-RuO₂ com subsequente degradação de corante.



Fonte: Os autores (2025).

Os dados apresentados na Tabela 1 evidenciam que o corante Violeta Cristal apresentou o melhor desempenho cinético entre as espécies analisadas, com constante de velocidade de $0,0121 \text{ s}^{-1}$ e o menor tempo de meia-vida. As ordens de grandeza das constantes determinadas ($\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) indicam

um processo de degradação com cinética rápida e conversão eficiente, mesmo para corantes com estruturas complexas e efeitos eletrônicos relacionados à aromaticidade de seus grupos cromóforos (Brillas, 2025). Adicionalmente, a maior remoção de cor foi atribuída à degradação do corante Rodamina B, com uma redução de 99,77 %. Além disso, o consumo energético específico do sistema eletroquímico ficou muito próximo entre os diferentes ensaios conduzidos, exibindo um valor médio de 0,1568 kWh m⁻³.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos, verifica-se que o sistema binário se mostrou apto para conduzir eficientemente a RDCI, visto o índice de eletrogeração de HOCl conseguidos, bem como cinética levantada para o processo, sendo atingido o estado de saturação em um tempo aproximado de 3720 s. Os *insights* acerca do comportamento de eletrogeração de espécies reativas do cloro forneceram subsídios para se avaliar a degradação dos quatro corantes industriais. De modo geral, os corantes Rodamina B, Cristal violeta e Vermelho congo demonstraram as maiores porcentagens de remoção de cor, com ID (%) > 95,0%. Além disso, o desempenho cinético de degradação foi superior para o corante Cristal violeta, com uma constante de velocidade aparente de $k_{app} = 0,0121 \text{ s}^{-1}$ e um tempo de meia vida de 57,28 s. Por outro lado, o corante Azul de metileno apresentou os piores indicadores de remoção de cor e cinética, necessitando de um tempo superior a 900 s para que o processo de degradação seja completo. Isto posto, o sistema binário apresentou, em geral, características adequadas para a condução eficiente da RDCI, juntamente com um bom desempenho para a degradação dos corantes industriais. Desse modo, os estudos conduzidos forneceram subsídios para futuras aplicações do referido sistema eletroquímico em efluentes reais provenientes da indústria têxtil.

Referências

- ATRASHKEVICH, Aksana; GARCIA-SEGURA, Sergi. Engineering decentralized electrodisinfection to sustain consistent chlorine generation under varying drinking water chloride content. **Applied Catalysis O: Open**, v. 195, p. 207012, out. 2024.
- BABU PONNUSAMI, A. *et al.* Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques. **Environmental Research**, v. 237, p. 116944, nov. 2023.
- BELJIN, Jelena *et al.* Biochar in the Remediation of Organic Pollutants in Water: A Review of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Pesticide Removal. **Nanomaterials**, v. 15, n. 1, p. 26, 27 dez. 2024.
- BRILLAS, Enric. Degradation/mineralization of bisphenol A from aqueous matrices by single and combined electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Separation and Purification Technology**, v. 357, p. 130170, maio 2025.
- GARCIA-SEGURA, Sergi; BRILLAS, Enric. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 681–691, fev. 2016.
- JAIMES, Racieli; VAZQUEZ-ARENAS, Jorge. Can HOCl be superficially stabilized on an electrocatalyst as proposed in the active chlorine mechanism involving •OH radicals?: Beyond the Cl₂ evolution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 952, p. 117948, jan. 2024.
- LUNA-TRUJILLO, Mayra *et al.* Formation of active chlorine species involving the higher oxide MO_x+1 on active Ti/RuO₂-IrO₂ anodes: A DEMS analysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, p. 114661, dez. 2020.
- PRIYADARSHINI, Monali *et al.* Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, p. 115295, ago. 2022.
- SARAVANAN, A. *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, p. 136524, dez. 2022.
- SONI, B. D. *et al.* Electrochemical destruction of RB5 on Ti/PtOx–RuO₂–SnO₂–Sb₂O₅ electrodes: a comparison of two methods for electrode preparation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, n. 2, p. 903–916, 14 fev. 2020.
- TOMAZ, Alveriana Tagarro *et al.* Evaluation of Photoelectrocatalysis with Electrode Based on Ti/RuO₂-TiO₂ Modified with Tin and Tantalum Oxides for the Degradation of Indigo Blue Dye. **Nanomaterials**, v. 12, n. 23, p. 4301, 4 dez. 2022.
- VASCONCELLOS, Maria de Lourdes S. *et al.* Dimensionally Stable Anode Based Sensor for Urea Determination via Linear Sweep Voltammetry. **Sensors**, v. 21, n. 10, p. 3450, 15 maio 2021.
- WU, Jian *et al.* Hierarchical three-dimensional NiCo₂O₄ nanoneedle arrays supported on Ni foam for high-performance supercapacitors. **RSC Advances**, v. 5, n. 32, p. 25304–25311, 2015.
- WU, Zhi-Peng *et al.* Non-Noble-Metal-Based Electrocatalysts toward the Oxygen Evolution Reaction. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 15, 16 abr. 2020.
- YÁÑEZ-RIOS, Angel E. *et al.* RuO₂-X (X = Bi₃O₁₁Ru₃, Co₃O₄, Mn₃O₄)/Ti electrocatalysts producing HOCl for pharmaceuticals degradation using an advanced UV254 photo-assisted electrochemical process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 117921, jul. 2025.
- ZHANG, Yang; ZHANG, Xiaodong; WANG, Shuguang. Recent advances in the removal of emerging contaminants from water by novel molecularly imprinted materials in advanced oxidation processes—A review. **Science of The Total Environment**, v. 883, p. 163702, jul. 2023.

Agradecimentos: À capes, Fapes e CNPq.