



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

# RELATÓRIO 5

## REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DA RODAMINA

Vinícius dos Passos de Souza · 23202330859

CTQ-012 – Eletroquímica e Eletroanalítica  
Docente · Mauro Coelho dos Santos

Santo André  
25 de abril de 2025

## Resumo

Neste relatório, realizamos medições de espectroscopia UV-Vis com o objetivo de acompanhar a degradação eletroquímica de um agente orgânico em solução, utilizando a técnica de oxidação anódica. Para isso, empregamos um eletrodo de difusão a gás composto exclusivamente por carbono Vulcan como eletrodo de trabalho, e um eletrodo de diamante dopado com boro (BDD) como contra eletrodo. Os experimentos demonstraram uma degradação eficiente da Rodamina ao longo do tempo, evidenciada pela diminuição sistemática da absorbância no espectro UV-Vis, indicando a eficácia do método proposto na remoção do corante da solução.

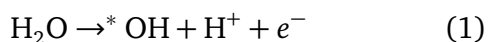
## 1 Introdução

Neste relatório, estudaremos a degradação eletroquímica de compostos orgânicos em meio aquoso, com foco na remoção de poluentes por meio da aplicação de uma diferença de potencial controlada. Essa abordagem, amplamente utilizada nas áreas de eletroquímica e eletroanalítica, tem se mostrado eficaz na oxidação de poluentes persistentes, sendo uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes industriais e urbanos [1].

### 1.1 Mecanismo

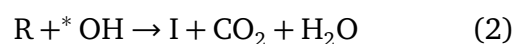
Existem diversos processos que podemos utilizar na degradação eletroquímica, um deles é a oxidação anódica [2]. Nesse mecanismo, o poluente pode ser oxidado diretamente na superfície do ânodo ou indiretamente por meio de espécies reativas geradas na interface eletrodo/solução, como os radicais hidroxila (\*OH).

Em ânodos com alto sobrepotencial para a evolução de oxigênio, como o diamante dopado com boro (DDB), a oxidação ocorre predominantemente de forma indireta, conforme descrito na equação a seguir:



Os radicais \*OH formados são espécies altamente oxidantes e reagem com os compostos orgânicos presentes. Dada uma molécula orgânica genérica (R), ocorre a sua fragmentação em in-

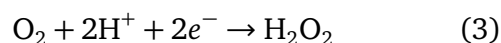
termediários (I), dióxido de carbono e água, conforme ilustrado abaixo:



Esse processo pode levar à degradação completa dos poluentes, especialmente quando realizado sob potencial constante ao longo do tempo, utilizando a técnica de cronoamperometria. Sua principal vantagem é não requerer a adição de reagentes químicos externos. Contudo, a eficiência do processo depende de diversos fatores, como o material do ânodo, a densidade de corrente, o tempo de reação e a natureza do poluente. Por isso, há um grande interesse na busca por sistemas mais eficazes para otimizar a degradação eletroquímica.

Além da oxidação anódica, outras estratégias avançadas têm sido exploradas, como o processo de Eletro-Fenton e o Foto-Eletro-Fenton [3, 4]. Tais métodos combinam a eletroquímica com reações tanto de novos elementos na reação quanto de luz sendo incidida, resultando em uma maior geração de radicais hidroxila.

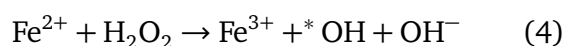
No processo Eletro-Fenton, ocorre a geração de peróxido de hidrogênio no cátodo a partir da redução do oxigênio dissolvido:



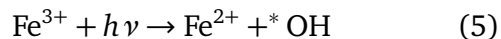
O peróxido de hidrogênio gerado reage com íons ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), presentes na solução, formando os radicais hidroxila por meio da reação de Fenton clássica:

Técnica	Vantagens	Desvantagens
<b>Oxidação Anódica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não requer reagentes químicos.</li> <li>- Simples e eficiente.</li> <li>- Baixo custo operacional.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eficiência dependente do ânodo.</li> <li>- Baixa seletividade para alguns poluentes.</li> <li>- Pode gerar subprodutos tóxicos.</li> </ul>
<b>Electron-Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geração de radicais <math>^{\bullet}\text{OH}</math> eficaz.</li> <li>- Maior degradação de poluentes.</li> <li>- Requer apenas oxigênio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requer fonte de elétrons.</li> <li>- Produz resíduos iônicos.</li> <li>- Sensível a condições experimentais.</li> </ul>
<b>Foto-Electron-Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geração de radicais <math>^{\bullet}\text{OH}</math> com luz UV.</li> <li>- Acelera degradação.</li> <li>- Mais eficiente em algumas condições.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Requer fonte de luz UV.</li> <li>- Pode gerar subprodutos indesejáveis.</li> <li>- Eficiência reduzida em presença de outros compostos.</li> </ul>

Tabela 1: Comparação entre as técnicas de oxidação anódica, electron-Fenton e foto-electron-Fenton.



Já no processo Foto-Eletro-Fenton, adiciona-se a irradiação com luz UV ou visível, promovendo a fotoredução do íon férrico gerado ( $\text{Fe}^{3+}$ ), regenerando o ferroso e permitindo a continuidade do ciclo Fenton:



Com isso, a geração de radicais  $^{\bullet}\text{OH}$  é potencializada, acelerando a degradação dos poluentes orgânicos.

A combinação de processos eletroquímicos com outros métodos de reação tem se mostrado eficaz na melhoria da degradação de poluentes, uma vez que potencializa a eficiência do processo. No entanto, a introdução de novos elementos ao sistema aumenta sua complexidade, o que torna essencial uma análise cuidadosa das vantagens e desvantagens de cada técnica.

A oxidação anódica, por ser uma técnica simples e eficiente, destaca-se por não exigir a adição de reagentes externos. Contudo, sua eficácia pode ser limitada por fatores como o material do ânodo e as características do poluente em questão. O processo electron-Fenton, por sua vez, gera radicais hidroxila ( $^{\bullet}\text{OH}$ ) através da adição de elétrons, proporcionando uma degradação mais eficiente de compostos orgânicos. Porém, este método apresenta desafios, como a geração de resíduos iônicos provenientes do ferro utilizado e a

necessidade de uma fonte de elétrons. A foto-electron-Fenton combina a geração de radicais  $^{\bullet}\text{OH}$  com a aplicação de luz UV, acelerando a degradação, mas pode resultar na formação de subprodutos indesejáveis, além de ter sua eficiência comprometida na presença de outros compostos.

A Tabela 1 resume os principais pontos discutidos sobre essas técnicas. Dada a simplicidade, se comparado aos outros, e ainda alta eficiência, iremos utilizar a oxidação anódica.

## 1.2 Sistema utilizado

Como o mecanismo desejado envolve a geração eficiente de radicais hidroxila, é essencial utilizar um sistema que favoreça essa formação. Para isso, almeja-se:

1. alta adsorção de oxigênio na superfície do eletrodo;
2. elevado sobrepotencial para a oxidação dos reagentes.

Para atender a esses requisitos, é comum a utilização do eletrodo de difusão gasosa (do inglês *Gas Diffusion Electrode* — GDE). Esse tipo de eletrodo é poroso, permitindo a interação entre as fases líquida, gasosa e sólida, como ilustrado na Figura 1(A), composta por múltiplas camadas com funções específicas:

- **Camada de difusão de gás (GDL):** promove o contato entre o gás e o catalisador.

- **Camada catalítica:** onde ocorrem as reações eletroquímicas.
- **Suporte condutor:** proporciona estabilidade e condutividade elétrica.

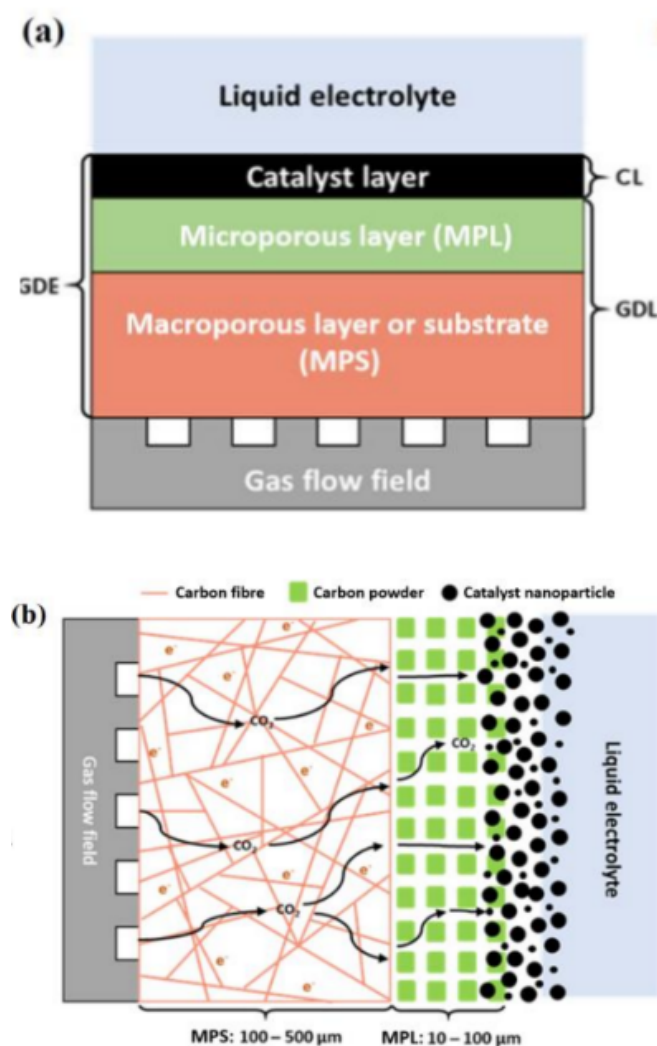


Figura 1: Diagrama de eletrodo de difusão. Em (A), representação esquemática das camadas funcionais e, em (B), detalhes construtivos de cada componente. Adaptado de [5].

Esse arranjo permite a introdução contínua de reagente gasoso (como o O<sub>2</sub>) por meio de uma estrutura hidrofóbica porosa, favorecendo reações eletroquímicas em sua interface. Devido à sua versatilidade e desempenho, diversos estudos são dedicados exclusivamente à construção e otimização desses eletrodos [5].

Para alcançar o elevado sobrepotencial necessário à oxidação dos poluentes, emprega-se o diamante dopado com boro (DDB) como ânodo. Esse eletrodo é composto por uma camada de diamante policristalino dopado com boro, depositada sobre um substrato condutor (como silício ou titânio). O DDB se destaca por apresentar ampla janela de potencial, baixa adsorção de espécies orgânicas, alta estabilidade química e resistência à corrosão, características ideais para aplicações em eletro oxidação avançada.

O DDB permite a geração de radicais hidroxila adsorvidos à superfície ( $^*\text{OH}_{\text{ads}}$ ), os quais não participam da reação de evolução de oxigênio (OER), favorecendo a oxidação indireta dos poluentes. Esse comportamento resulta em maior seletividade e eficiência na mineralização de compostos orgânicos recalcitrantes.

Estudos realizados no Brasil destacam a aplicação de eletrodos de DDB na degradação de poluentes emergentes e fármacos presentes em águas residuais, com resultados promissores em termos de remoção de DQO (Demanda Química de Oxigênio) e TOC (Carbono Orgânico Total) [6, 7].

## 2 Metodologia

Neste estudo, realizamos experimentos de cronamperometria associados a medições espectrofotométricas de absorbância UV-Vis em diferentes tempos de reação, com o objetivo de monitorar a degradação eletroquímica da Rodamina em solução aquosa.

### 2.1 Materiais e reagentes

A montagem experimental foi realizada em uma célula eletroquímica de Teflon, equipada com entrada lateral para o eletrodo de difusão gasosa. O sistema foi composto por:

- **Eletrodo de trabalho:** Eletrodo poroso de difusão gasosa, baseado em carbono Vulcan,

posicionado no fundo da célula para facilitar o contato com o gás purgado.

- **Contra-eletródo:** Diamante dopado com boro (DDB), devido à sua ampla janela de potencial e resistência à corrosão.
- **Eletródo de referência:** Eletródo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).
- **Eletrólito:** Solução contendo 0.1 M de  $K_2SO_4$  e 10 mg/L de Rodamina.
- **Mistura da solução:** Hélice motorizada acoplada à célula para garantir homogeneização contínua durante os experimentos.

## 2.2 Equipamentos utilizados

Para realização das medidas foram utilizados:

- **Potenciostato Autolab PGSTAT302N:** Utilizado para controle do potencial aplicado e aquisição das curvas de corrente via software NOVA.
- **Espectrofotômetro UV-Vis de bancada:** Empregado para monitorar a absorbância da solução, correlacionada à concentração de Rodamina.
- **Fonte de gás:** Tanque de gás comprimido utilizado para purga contínua de  $O_2$  na região do eletródo de trabalho.

## 2.3 Procedimento experimental

O procedimento adotado foi:

1. Inserção do eletródo de difusão gasosa na base da célula eletroquímica.
2. Início da purga de  $O_2$  no compartimento do eletródo de difusão.
3. Adição do eletrólito 350 mL e inserção dos demais eletrodos.

4. Ativação da hélice de agitação para homogeneização da solução.

5. Aplicação de potencial constante de -2.5 V por meio da técnica de cronoamperometria.

6. A cada 2 min, retirada de uma alíquota de 2 mL da solução para análise por UV-Vis, num intervalo de 800 a 200 nm.

Em experimentos de degradação eletroquímica, é importante garantir que a retirada de amostras não comprometa significativamente o volume da célula, pois a alteração da concentração pode afetar os resultados e a cinética do processo. Por esse motivo, considera-se que o volume total retirado não deve ultrapassar **10%** do volume inicial da célula [8]. Por isso, utilizamos um volume inicial de 350 mL, de modo que mesmo com oito retiradas de 2 mL, o volume total removido (16 mL) corresponde a apenas  $\sim 4.6\%$  do volume inicial, respeitando a margem de segurança recomendada.

## 2.4 Fonte dos dados

Todos os dados experimentais foram gentilmente fornecidos pela Prof. Dr. Aline Barrios Trench e estão disponíveis, juntamente com suas análises, no repositório do [GitHub](#).

## 3 Resultados e Discussão

Assim como descrito nas seções anteriores, realizamos medições de UV-Vis, cujos espectros estão apresentados na Figura 2(A). Conforme esperado, observa-se que, à medida que o tempo avança, a solução torna-se progressivamente mais transparente. Isso indica uma diminuição na concentração da substância absorvente, uma vez que não há absorção significativa em nenhum comprimento de onda dentro da faixa do visível.

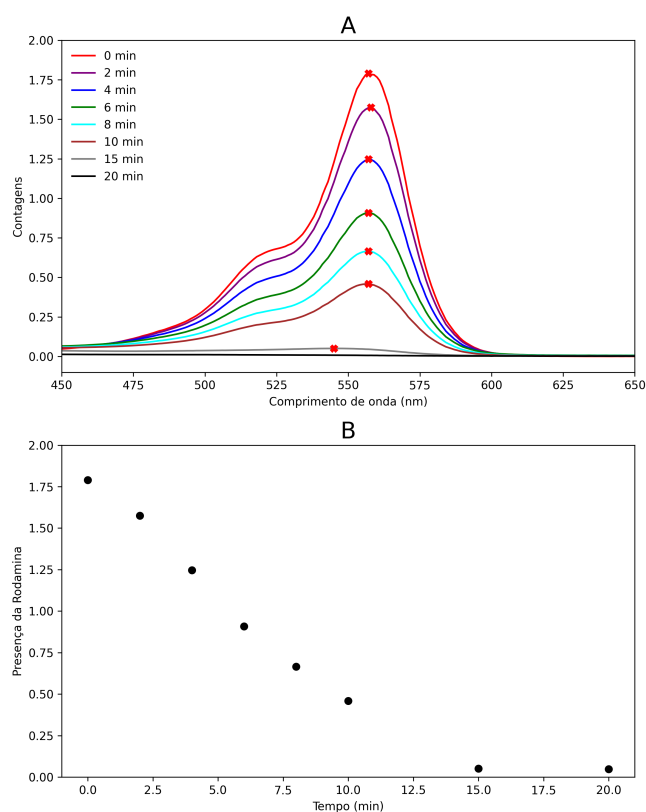


Figura 2: Em (A) um gráfico das Contagens de absorvância de luz para cada comprimento de onda presente, com os picos apresentados por 'x' em vermelho e em (B) o gráfico do valor de contagem desse pico por tempo. Dados fornecidos pela Prof. Dr. Aline Barrios Trench, disponíveis no [GitHub](#)

Para ilustrar essa tendência de forma mais quantitativa, a Figura 2(B) apresenta a evolução temporal do valor de absorvância no pico principal. Observa-se uma diminuição aproximadamente linear da absorvância ao longo do tempo, o que está de acordo com a Lei de Beer-Lambert. Essa lei estabelece que a absorvância  $A$  de uma solução é proporcional à concentração  $C$  da espécie absorvente, sendo dada por:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (6)$$

em que  $A$  representa a absorvância (adimensional),  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção molar ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ),  $l$  é o caminho óptico percorrido pela luz na amostra (em  $cm$ ) e  $C$  é a concentração da espécie absorvente (em  $mol \cdot L^{-1}$ ).

Com base nessa relação, podemos afirmar que a diminuição da absorvância observada ao longo do tempo reflete diretamente uma redução na concentração da rodamina, indicando que o processo eletroquímico está promovendo sua degradação.

Entretanto, é importante destacar que a diminuição da concentração da rodamina não implica necessariamente na completa remoção de contaminantes da solução. A oxidação da molécula pode gerar subprodutos, os quais podem ainda apresentar toxicidade significativa, em alguns casos, até superior à do composto original [9, 10]. Portanto, uma análise mais detalhada dos subprodutos gerados é essencial para avaliar a efetividade e a segurança do processo. Técnicas como cromatografia ou espectrometria de massas podem ser empregadas nesse contexto para identificar e quantificar tais subprodutos.

## 4 Conclusão

Neste relatório, exploramos uma área fundamental da eletroquímica aplicada: a degradação eletroquímica de compostos orgânicos em solução. Para isso, utilizamos técnicas experimentais de espectroscopia UV-Vis, que nos permitiram acompanhar, de forma quantitativa, a variação da concentração de Rodamina ao longo do tempo sob aplicação de um potencial eletroquímico controlado.

Os resultados obtidos mostraram uma redução gradual da absorvância da solução, compatível com a diminuição da concentração do corante, visto usando a Lei de Beer-Lambert. Nos permitindo construir uma base sólida sobre os métodos de degradação eletroquímica, desde a montagem experimental até a análise de dados.

Além disso, discutimos os possíveis mecanismos envolvidos na degradação da Rodamina e destacamos a importância de considerar a formação de subprodutos durante o processo. Ainda que a diminuição da absorvância indique uma degradação aparente do composto inicial, é essencial realizar análises complementares para verificar a presença de subprodutos potencialmente tó-

xicos gerados durante a reação.

Assim, este experimento nos proporcionou não apenas conhecimentos técnicos sobre técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, mas também uma visão crítica sobre os desafios e cuidados necessários no desenvolvimento de métodos sustentáveis de tratamento de poluentes.

## Referências

- [1] Maycon Lima, Ana Fajardo, Elaine Santos, Aline Sales-Solano, Djalma Silva, and Carlos A Martinez-Huitle. Oxidação anódica para descontaminação de um efluente contaminado com o herbicida glifosato utilizando anodo de diamante dopado com boro. *Química Nova*, 44, 07 2021.
- [2] I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(11):8336–8367, 2014.
- [3] Dong Li, Tong Zheng, Jianghua Yu, Haiyang He, Wei Shi, and Jun Ma. Enhancement of the electro-fenton degradation of organic contaminant by accelerating  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  cycle using hydroxylamine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 105:405–413, 2022.
- [4] Alana C. Crispim, Danyelle M. de Araújo, Carlos A. Martínez-Huitle, Fernanda L. Souza, and Elisama V. Dos Santos. Application of electro-fenton and photoelectro-fenton processes for the degradation of contaminants in landfill leachate. *Environmental Research*, 213:113552, 2022.
- [5] Sandra Hernandez Aldave and Enrico Andreoli. Fundamentals of gas diffusion electrodes and electrolyzers for carbon dioxide utilisation: Challenges and opportunities. *Catalysts*, 10(6):713, 2020.
- [6] Glenn Loos, Thomas Scheers, Kwinten Van Eyck, Ann Van Schepdael, Erwin Adams, Bart Van der Bruggen, Deirdre Cabooter, and Raf Dewil. Electrochemical oxidation of key pharmaceuticals using a boron doped diamond electrode. *Separation and Purification Technology*, 195:184–191, 2018.
- [7] Eveline Cristine Batista, Robson Tadeu Soares de Oliveira, Rafael de Queiroz Ferreira, Douglas Miwa, and Mauro Coelho dos Santos. Degradação eletroquímica da vinhaça usando eletrodo de diamante dopado com boro. *Química Nova*, 34(9):1517–1520, Sep 2011.
- [8] James N. Miller and Jane C. Miller. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Pearson College Div, 2001. Discussão sobre limitações de retirada de amostras em sistemas fechados.
- [9] Fakhr Un Nisa, Khalida Naseem, Asad Aziz, Warda Hassan, Nimra Fatima, Jawayria Najeeb, Shafiq Ur Rehman, Awais Khalid, and Mohammad Ehtisham Khan. Comparative analysis of dye degradation methods: unveiling the most effective and environmentally sustainable approaches, a critical review. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2024.
- [10] Van Huy Thong Pham, Jiho Kim, Sunghyuk Chang, and Dongmin Bang. Investigating bio-inspired degradation of toxic dyes using potential multi-enzyme producing extremophiles. *Microorganisms*, 11(5):1273, May 2023.