



PROMOVENDO A ECONOMIA CIRCULAR: ELETROGERAÇÃO DE SUBPRODUTOS DE INTERESSE INDUSTRIAL A PARTIR DA DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTE

Calebe A. B. Santos¹; Paulo H. O. Mendes¹; Igor J. G. Silva¹; Mayra K. S. Monteiro²; Carlos A. Martinez-Huitle²; Elisama V. Santos²; José E. L. Santos³; João M. M. Henrique¹.

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sertão Pernambucano (IFSertãoPE) – Estrada do Tamboril, S/N – Ouricuri/PE – CEP: 56200-000.

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) – Campus Universitário Lagoa Nova, S/N – Natal/RN – CEP: 59078-900

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN) – Rodovia RN 118, s/n, Povoado Base Física, Zona Rural – Ipanguaçu-RN – CEP: 59508-000

Palavras-Chave: Oxidação anódica, Rodamina B, PbO₂-F.

Introdução

Os corantes orgânicos e sintéticos são amplamente utilizados pela indústria para uma variedade de propósitos, como a pigmentação em alimentos, cosméticos, têxteis, produtos farmacêuticos e muitas outras. De acordo com o relatório mundial das nações unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos (UNESCO, 2023), aproximadamente um terço das cidades do planeta que dependem de águas superficiais enfrentam uma concorrência com indústrias e setores energéticos que utilizam 19% das captações globais de água doce disponível. Apenas 59% das empresas desses setores monitoram a qualidade das suas águas residuais, 12% destas estabelecem algum tipo de meta de poluição e apenas 4,4% mostram algum progresso relativo (CDP, 2021).

Corantes quando são descartados sem tratamento adequado põem em risco ambientes aquáticos, pois acabam reduzindo os níveis de oxigênio e impactando a vida das espécies nesses ecossistemas. Adicionalmente, a contaminação torna a água imprópria para consumo, pois esses compostos são potencialmente tóxicos, mutagênicos e até carcinogênicos quando ingeridos. A Rodamina B é um corante orgânico pertencente à classe das xantinas, caracterizada por sua capacidade de fluorescência. Quando excitada por luz ultravioleta ou azul, emite fluorescência na faixa do espectro visível e esta propriedade fluorescente faz dela uma ferramenta valiosa em uma variedade de aplicações, desde microscopia até testes de diagnóstico molecular. Além disso, é empregada na indústria têxtil como corante para tingimento de tecidos. Entretanto, o uso traz consigo preocupações ambientais que vem alertando a comunidade científica pois apresentam riscos à saúde e ao meio ambiente quando não manuseada e descartada adequadamente, devido suas propriedades tóxicas (ALMEIDA, 2011).

Nesse contexto, os processos de tratamento de efluentes contaminados refletem uma conscientização cada vez maior sobre os impactos das atividades humanas no meio ambiente,

e este interesse abrange o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento de água e a gestão sustentável dos recursos naturais. Portanto, tem-se buscado por soluções que não apenas reduzam os impactos ambientais, mas também promovam a saúde pública e a conservação da biodiversidade. Dessa maneira os Processos Oxidativos Avançados (POAs) estão ganhando bastante destaque como uma maneira eficiente para moderar o impacto ambiental causado por contaminantes, pois dependem exclusivamente da produção de radicais livres, como o radical hidroxila (DE ARAÚJO et al., 2016). Esses processos possuem como característica principal a transformação total ou parcial dos contaminantes em espécies mais básicas que tecnologias convencionais não conseguem realizar a degradação facilmente (PIGNATELLO et al., 2006). Um dos POAs mais básicos é a oxidação anódica (AO, do termo em inglês *anodic oxidation*). Neste processo pode-se degradar o contaminante diretamente na superfície do eletrodo ou mediante espécies oxidantes geradas que ficam disponíveis na solução (MARSELLI et al., 2003).

A economia circular no contexto industrial tem a capacidade de transformar a realidade atual que se restringe somente à produção e consumo que muitas vezes resulta em desperdício de recursos naturais. Promover a reutilização e reciclagem não apenas reduz o impacto ambiental como também fortalece a economia, minimiza o impacto dos descartes inapropriados e colabora para um futuro mais sustentável. O uso da oxidação anódica torna-se uma maneira eficaz pois se enquadra no tema de economia circular, pois a eletricidade é utilizada para promover reações químicas, propondo uma rota mais sustentável e eficiente para a produção de uma ampla gama de produtos que podem ser comercializados (MEDEIROS et al., 2020). Ou seja, esse processo desponta como uma boa alternativa para a transformação de poluentes descartáveis em produtos de maior valor agregado, realçando a ideia de minimização do impacto dos recursos naturais. O intuito desse método não é apenas degradar a molécula poluente, mas gerar produtos como H₂ verde e ácidos de cadeia curta que são bastante requisitados pelo polo industrial (OLIVEIRA et al., 2023).

Neste cenário, o presente trabalho objetiva o tratamento eletroquímico em batelada de soluções aquosas de Rodamina B para eletroconversão do corante em produtos de valor agregado, como ácidos carboxílicos de cadeia curta (SANTOS et al., 2023). O subsídio energético se dará via painéis fotovoltaicos, focando na sustentabilidade do processo e no conceito de economia circular, condizente com três pontos que são abordados nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), (3) Saúde e Bem-Estar, (6) Água Limpa e Saneamento, e (7) Energia Acessível e Limpa.

Material e Métodos

Para o tratamento eletroquímico em batelada de soluções de Rodamina B 25 mg/L, será utilizado ácido sulfúrico (H₂SO₄) como eletrólito. Dois parâmetros serão avaliados: densidade de corrente ($j = 20 - 40 \text{ mA/cm}^2$), cuja alimentação será fornecida por uma fonte Minipa MPL-3305, e a concentração do eletrólito (25 – 75 mM). O tempo de duração do tratamento será de 2 horas, sendo avaliados parâmetros como pH, condutividade, corrente elétrica, degradação do poluente via espectroscopia de UV-Vis e a concentração de ácidos carboxílicos de cadeia curta

via cromatografia iônica para diferentes tempos. O fornecimento de energia será por meio de painéis fotovoltaicos.

Titânio será utilizado como cátodo e o ânodo será um eletrodo de dióxido de chumbo dopado com flúor ($\text{PbO}_2\text{-F}$). Para a preparação deste, utilizou-se duas chapas de titânio como ânodo e cátodo inerte com 12cm^2 . Inicialmente as chapas foram polidas com lixas de granulometria de 1200 e 1500 e submersas posteriormente em uma solução de NaOH 40% por 30s, sendo lavadas com água destilada em seguida. A chapa utilizada como ânodo foi submetida a um tratamento químico com solução de ácido oxálico 10% a $98\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, para obtenção de uma superfície cinza com rugosidade uniforme. Por fim, a eletrodeposição foi realizada em solução contendo $0,25\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e $0,01\text{ mol L}^{-1}$ de NaF , aplicando uma densidade de corrente de 5 mA cm^{-2} durante 2h. A morfologia da superfície do ânodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{/F-PbO}_2$ foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X utilizando radiação do $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{ \AA}$) com voltagem de 30 kV e 30 mA de corrente.

Resultados e Discussão

Após a síntese do eletrodo de $\text{Ti/TiO}_2\text{/F-PbO}_2$ foi possível verificar que o comportamento de difração de raios X apresenta picos mais intensos nos planos β (101) e β (301). Desse modo, essas fases têm preferência em ser formadas neste eletrodo. Yao e colaboradores (2015) obtiveram um comportamento semelhante em seus estudos de revestimento de eletrodos com $\beta\text{-PbO}_2$. Os íons fluoretos que estão no revestimento atuam como inibidores na formação de planos cristalinos. A morfologia foi obtida como análise MEV e apresenta um comportamento estrutural de cristais octaédricos uniformes e ordenados. As partículas da superfície do eletrodo acabam ficando menores e lisas por conta da dopagem, desencadeando uma maior superfície. Uma possível explicação para isso seria que os ânions F^- impedem o crescimento dos grãos, pois os sítios ativos de O_2 acabam sendo substituídos pelos íons F^- nas cavidades do retículo de PbO_2 (QIAO et al., 2015). Uma vez preparado o ânodo, prosseguiu-se com a varredura espectral da Rodamina B entre 480 e 600 nm, obtendo um pico de absorção máxima em 555 nm, conforme Figura 1a. Posteriormente, foi preparada a curva de calibração para análise da degradação do corante ao longo do tratamento eletroquímico, representada pela Figura 1b. A curva analítica apresenta uma boa correlação entre concentração e absorbância, uma vez que o coeficiente de determinação (R^2) é de aproximadamente 0,995. Os próximos passos desse estudo será a realização das eletrólises baseado na variação dos parâmetros descritos na metodologia frente à degradação do corante e espera-se, assim, encontrar uma condição ótima para evitar a mineralização do corante, maximizando a geração dos subprodutos de interesse industrial e promovendo a economia circular do processo.

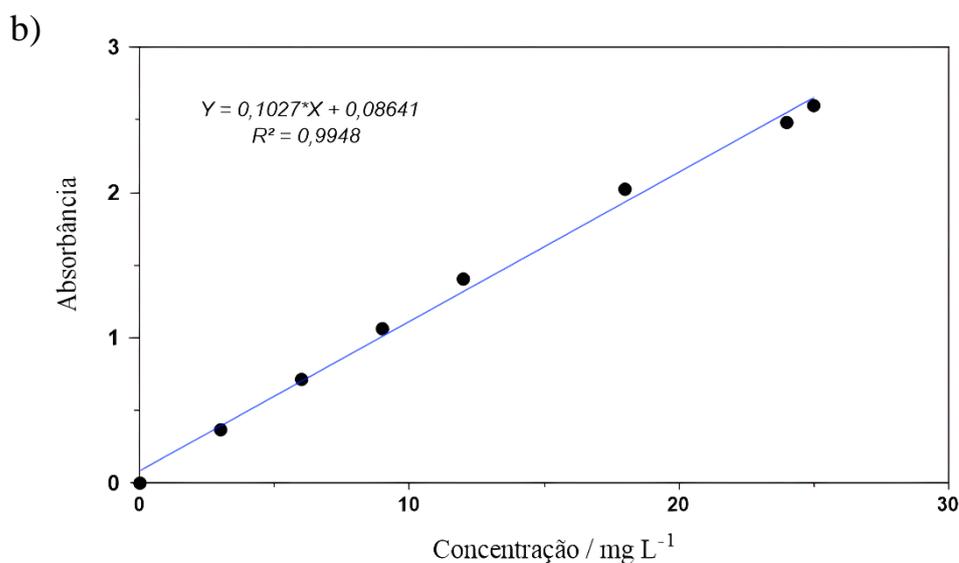
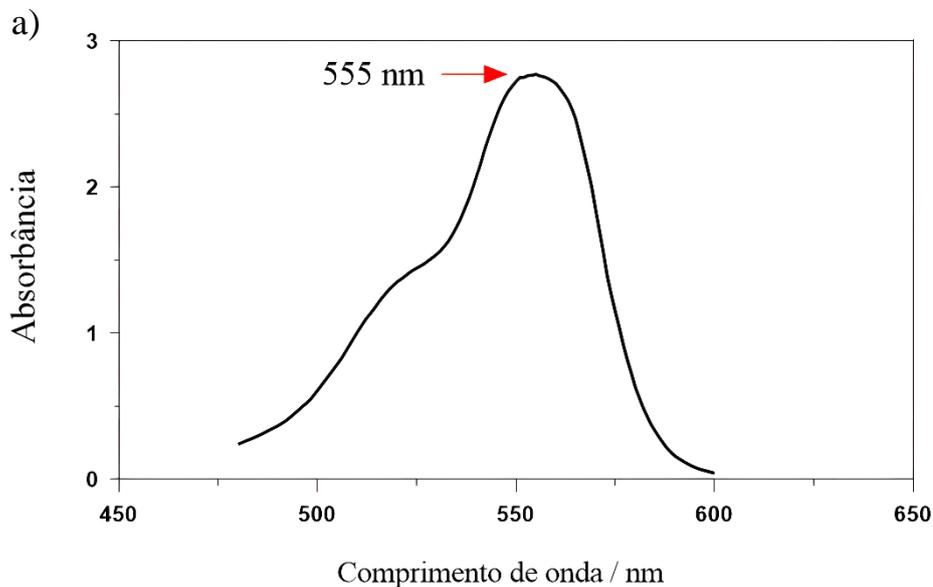


Figura 1 – a) Varredura espectral da solução de Rodamina B 25 mg L⁻¹; b) Curva de calibração da solução de Rodamina B.

Conclusões

Os resultados da caracterização do eletrodo PbO₂-F mostram que após a dopagem, as partículas superficiais do eletrodo apresentaram uma redução significativa em tamanho e passaram a ter uma textura lisa. Essa alteração na estrutura pode contribuir para a redução da infiltração do eletrólito na camada de revestimento aumentando a durabilidade do eletrodo. Espera-se que o eletrodo PbO₂-F possa desempenhar um papel eficaz na degradação da molécula de Rodamina B e convertê-la em subprodutos que sejam economicamente valorizados.



Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto Federal do Sertão Pernambucano campus Ouricuri e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte, especialmente ao Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada.

Referências

ALMEIDA, M. K. Heterogeneous photocatalysis applied to the degradation of rhodamine-b dye using titanium dioxide nanoparticles. Master's thesis, Unisc, Santa Cruz do Sul, Rs, Brazil, 2011.

CDP 2021. A Wave of Change: The Role of Companies in Building a Water-Secure World. CDP Global Water Report 2020. London, CDP Worldwide.

DE ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. *Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.

MARSELLI, B.; GARCIA, J.; MICHAUD, P. A.; RODRIGO, M. A.; Comninellis, C. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, p. 79-83, 2003.

MEDEIROS, M. C. et al. Obtaining high-added value products from the technical cashew-nut shell liquid using electrochemical oxidation with bdd anodes. *Separation and purification technology*, v. 250, p. 117099, nov.2020.

OLIVEIRA, H. L. et al. Electrochemical oxidation of a real effluent using selective cathodic and anodic strategies to simultaneously produce high value-added compounds: Green hydrogen and carboxylic acids. *Electrochemistry communications*, v. 154, p. 107553–107553, 1 set. 2023.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006.

QIAO, Q.; WANG, L.; SHI, J.; JIN, J.; LI, Y. Properties of fluoride-doped β -PbO₂ electrodes and their electrocatalytic activities in degradation of acid orange II. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 10, n. 12, p. 10639–10650, 2015.

SANTOS; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. The electro-refinery in organics: a new arising concept for valorization of wastes. *Current opinion in electrochemistry*, v. 39, p. 101267–101267, 1 jun. 2023.

UNESCO Report on World Water Development of the United Nations. *Water for people, water for life*, 2003.

YAO, Y. et al. Comparison of electrocatalytic characterization of Ti/Sb-SnO₂ and Ti/F-PbO₂ electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 2, p. 353–359, 9 out. 2015.