



## Descoloração da Rodamina B por processos eletroquímicos e fotoquímicos

### RESUMO

**Elizandra Maiara de Oliveira**  
[elizandraoliveira@alunos.utfpr.edu.br](mailto:elizandraoliveira@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

**Amanda Santos de Lima**  
[amandasnts@hotmail.com](mailto:amandasnts@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

**Mariana de Souza Sikora**  
[marianasikora@utfpr.edu.br](mailto:marianasikora@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, Brasil

A Rodamina B é um corante sintético orgânico catiônico altamente solúvel em água e álcoois, pertencente a classe dos xantenos. Ele possui diversas aplicações como, por exemplo, na fabricação de impressoras a jato e a laser. Desta forma, o desenvolvimento e aperfeiçoamento de metodologias para o tratamento adequado dos efluentes industriais, que contém Rodamina B, apresenta uma grande importância. O presente trabalho tem como objetivo estudar a degradação desse corante utilizando para isso quatro técnicas de degradação, sendo elas: fotólise, fotocátalise, eletrólise e fotoeletrocátalise. Essas técnicas foram testadas utilizando como fotocatalisadores diferentes eletrodos de  $TiO_2$  nanoestruturados, sintetizados eletroquimicamente variando-se a concentração de  $NH_4F$  (0,5% e 0,75% m/m) e a agitação mecânica (com e sem) do meio eletrolítico. A descoloração da Rodamina B em função do tempo foi quantificada através de espectrofotometria na região do Visível e posteriormente calculou-se a constante de velocidade e a eficiência do processo de descoloração. Observou-se uma maior taxa e eficiência de descoloração da Rodamina B utilizando-se a técnica de fotoeletrocátalise aplicando-se uma tensão negativa para quase todos os filmes sintetizados. Além disso, o filme que apresentou melhor eficiência no processo de descoloração do corante foi aquele obtido em 0,50% de  $NH_4F$  com agitação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Catalisadores. Rodamina B. Técnicas degradativas.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria têxtil, tem causado muitos problemas referentes ao descarte inadequado de seus resíduos. Eles contem altas concentrações de corantes reativos e podem sofrer degradações parciais biológicas gerando novas ligações moleculares, que podem causar problemas ambientais. A Rodamina B é um corante sintético muito utilizado na indústria têxtil e também na fabricação de cartuchos de impressoras a jato e a laser. Ele apresenta certa toxicidade e carcinogenicidade (ROCHAT, p. 23-26, 1978). Portanto, o estudo de técnicas eficazes no tratamento de efluentes para a remoção deste corante são de grande importância.

Os processos oxidativos avançados são técnicas úteis no tratamento, pois se referem ao consumo e a geração de espécies com alto poder oxidativo e não seletivo, que devido a suas características mineralizam a matéria orgânica em compostos não tóxicos ou com uma toxicidade reduzida (BURROWS, 2002). O método que mais se destaca é o processo fotocatalítico na presença de luz na região do Ultravioleta – Visível (UV-Vis) (PELIZZETI et al., p. 1559-1565, 1990), devido a sua diversidade de aplicações e a quantidade de materiais semicondutores que podem ser utilizados como fotocatalisadores.

O semicondutor dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), é o fotocatalisador mais utilizado devido ao seu baixo custo, sua alta eficiência e atividade fotoquímica, sua não toxicidade, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química em uma extensa faixa de pH (NOGUEIRA, JARDIM, 1998). No presente trabalho investigou-se a eficiência de diversas técnicas: fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise na eficiência de descoloração do corante Rodamina B, utilizando como fotocatalisador diferentes filmes de  $\text{TiO}_2$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes foram realizados utilizando o corante Rodamina B com uma concentração de 20 mg/L. A fim de manter a força iônica constante e promover alta condutividade da solução utilizou-se soluções aquosas de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 0,5 mol/L com o corante (mantido na mesma concentração).

Foram utilizados fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$  sintetizados previamente por métodos eletroquímicos, em meio de solução contendo etilenoglicol, 10% m/m de água e (0,75% m/m ou 0,50% m/m) de  $\text{NH}_4\text{F}$ , variando também a agitação do meio reacional. O tempo de duração dos experimentos de descoloração da Rodamina B foi de 120 minutos com coleta das alíquotas a cada 20 minutos, após 30 minutos de adsorção na ausência de luz para os ensaios em que os filmes de  $\text{TiO}_2$  foram empregados. Todos os ensaios de descoloração foram feitos em duplicata. Os experimentos de descoloração foram realizados em um reator encamisado de 200 mL, mantido com um fluxo constante de água e sob agitação. A fonte de irradiação foi uma lâmpada de luz ultravioleta (UV) com potência de 5,0 W. Nos experimentos de eletrocatalise e fotoeletrocatalise utilizou-se um contra-eletrodo de Titânio platinizado e uma fonte de tensão (Instruterm DC Power Supply FA-3003) para a aplicação de um potencial (+5V ou -5V). A descoloração foi acompanhada por espectroscopia Ultravioleta-visível (Evolution 60S) através do decaimento da banda de absorção do corante em 553 nm, e os resultados foram quantificados em relação a velocidade e eficiência de descoloração da solução de Rodamina B.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, a fotólise foi realizada e os resultados obtidos de constante cinética e eficiência de descoloração foram  $0,00276 \text{ min}^{-1}$  e 27,30%, respectivamente. Em seguida, partiu-se para a realização das outras técnicas, em que os filmes utilizados foram nomeados para facilidade de representação: F05SA (filme com 0,5% de  $\text{NH}_4\text{F}$  sem agitação), F075CA (filme com 0,75% de  $\text{NH}_4\text{F}$  com agitação), F05CA (filme com 0,5% de  $\text{NH}_4\text{F}$  com agitação) e F075SA (filme com 0,75% de  $\text{NH}_4\text{F}$  sem agitação).

A partir da análise dos resultados obtidos para todos os filmes foi possível constatar que a melhor eficiência na descoloração ocorreu quando se utilizou F05CA tendo 53,40% de eficiência (Tabela 1). Além de que todos os filmes apresentaram um melhor desempenho quando a técnica de fotoeletrocatalise foi empregada, com exceção do filme F075CA, que apresentou melhor eficiência quando a eletrolise foi empregada ao sistema.

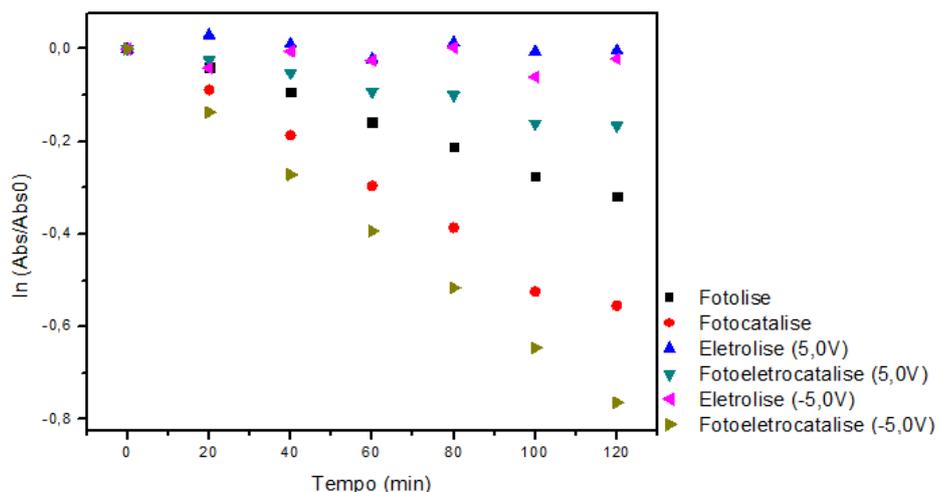
Tabela 1- Eficiência na descoloração das técnicas

	Eficiência na descoloração				
	Eletrolise		Fotoeletrocatalise		Fotocatalise
	Tensão negativa	Tensão positiva	Tensão negativa	Tensão positiva	
F05SA	40,66%	-3,58%	53,26%	6,91%	30,81%
F075CA	46,83%	2,88%	41,83%	16,10%	28,51%
F05CA	2,16%	0,382%	53,40%	15,30%	42,55%
F075SA	22,52%	-1,74%	46,15%	14,33%	29,13%

Fonte: Autoria própria (2017)

A Figura 1 apresenta a curva de degradação linearizada (considerando uma cinética de primeira ordem) para a descoloração da Rodamina B usando o filme F05CA, que foi o que apresentou maior eficiência no processo de descoloração. Pela análise das curvas é possível perceber que a técnica mais efetiva na descoloração foi a fotoeletrocatalise aplicando-se uma tensão de -5 V. A constante de degradação dos processos fotoeletrocataliticos é sensível a diversos fatores, como o contra-eletrodo utilizado, a aplicação do potencial e a intensidade luminosa empregada. Contudo, esperava-se que a fotoeletrocatalise com tensão positiva fosse o método mais eficiente, isso por que o potencial positivo permite um gradiente de potencial no interior do semicondutor, aumentando dessa forma a separação das cargas fotogeradas (par  $e^-/h^+$ ). A aplicação de uma diferença de potencial positiva geralmente promove uma diminuição da recombinação do par  $e^-/h^+$ , deixando livres um grande numero de vacâncias disponíveis para o processo de fotodegradação, aumentando dessa forma a eficiência na descoloração.

Figura 1. Comparação entre todos os métodos aplicados ao filme F05CA



A fotoeletrocatalise em potenciais negativos geralmente não é realizada pois pode causar um acúmulo de cargas e, como consequência a eficiência do processo de descoloração/degradação tende a ser menor. Entretanto, neste trabalho observou-se maiores eficiências e constantes de velocidade do processo de descoloração da Rodamina B para o processo de fotoeletrocatalise aplicando-se uma tensão de -5 V. Uma possível explicação para esse comportamento é auto-dopagem do  $\text{TiO}_2$  com íons  $\text{Ti}^{+3}$ . Com a aplicação de uma tensão negativa pode ocorrer um acúmulo de elétrons no semicondutor tipo n ( $\text{TiO}_2$ ), causando desta forma a redução dos íons  $\text{Ti}^{+4}$  para íons  $\text{Ti}^{+3}$ , introduzindo vacâncias, que aumentam a fotoatividade. Além disso a presença de  $\text{Ti}^{+3}$  aumenta a densidade de grupos hidroxilas adsorvidos na superfície do semicondutor, tornando o material mais hidrofílico (BESSEGATO et al., 2017) facilitando a adsorção do corante na superfície do semicondutor e consequentemente aumentando a velocidade do processo de descoloração. Este processo é irreversível (KIM et al., 2014), portanto espera-se que após o processo de aplicação de potenciais negativos o eletrodo apresente uma otimização na sua atividade fotocatalítica.

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados apontam para a viabilidade dos tratamentos fotoquímicos e eletroquímicos de efluentes contendo o corante têxtil Rodamina B. O processo que apresentou maior eficiência na descoloração da Rodamina B foi a fotoeletrocatalise com a aplicação de uma tensão de -5 V. O semicondutor que apresentou maior atividade fotoeletrocatalítica foi o filme sintetizado com 0,50 % de  $\text{NH}_4\text{F}$  com a presença de agitação. Neste trabalho, observou-se um resultado descrito poucas vezes na literatura, onde a aplicação de tensão negativa promove o aumento da atividade fotoeletrocatalítica, quando teoricamente deveria diminuir a atividade do semicondutor. A análise dos resultados sugere que a melhora na fotoatividade se deve ao processo de auto-dopagem do filme de  $\text{TiO}_2$  com íons  $\text{Ti}^{+3}$ . A geração destes íons introduz vacâncias que levam ao aumento da fotoatividade do material. Portanto, o processo fotoeletrocatalítico pode ser utilizado para a remoção total da cor em tempos maiores, sendo assim um possível processo para o pré-tratamento dos efluentes provenientes da indústria têxtil.

# Discoloration of Rhodamine B by electrochemical and photochemical processes

## ABSTRACT

The Rhodamine B is a synthetic organic cationic dye highly soluble in water and alcohols, belonging to the class of xanthenes. It has several applications, for example, in the manufacturing of jet and laser printers. Due to its high applicability, the development and improvement of methodologies for the appropriate treatment of industrial effluents, which contains Rhodamine, is of great environmental importance. The present work aims to study the degradation of this dye using four degradation techniques, being them: photolysis, photocatalysis, electrolysis and photoelectrocatalysis. These techniques were tested using as photocatalysts different nanostructured  $TiO_2$  electrodes, electrochemically synthesized using different  $NH_4F$  concentrations (0.5% and 0.75% w/w) and with and without solution stirring. The discoloration of Rhodamine B as a function of time were observed by spectrophotometry in Visible region and subsequently the velocity constant and the efficiency of the discoloration process were calculated. It was observed that the Rhodamine B presents a higher rate and efficiency of discoloration using the technique of photoelectrocatalysis using a negative tension for almost all synthesized films. In addition, the film that has the best efficiency in the process of dye discoloration was that obtained in 0,5% of  $NH_4F$  with solution stirring.

**KEYWORDS:** Catalysts. Degradation techniques. Rhodamine B.

---

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Fundação Araucária, à UTFPR Campus Pato Branco e a Central de Análises por disponibilizarem o local e os equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ROCHAT, J.; DEMENGE, P.; RERAT, J. C. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine. **Toxicological European Research**, p. 23-26, 1978.

BURROWS, H. D.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, p. 71-1018, 2002.

PELIZZETI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; CARLIN, V.; TOSATO, M. L.; PRAUMARO, E.; ZERBINATI, O. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. **Environmental Science e Technology**, v. 24, p. 1559-1565, 1990.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 1998. Disponível em: <[http://quimicanova.sbg.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=2603](http://quimicanova.sbg.org.br/detalhe_artigo.asp?id=2603)>. Acesso em: 12 ago. 2017.

BESSEGATO, Guilherme Garcia; HUDARI, Felipe Fantinato; ZANONI, Maria Valnice Boldrin. Self-doped TiO<sub>2</sub> nanotube electrodes: A powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications. **Elsevier**. São Paulo, p. 527-533. mar. 2017.

KIM, Choonsoo et al. Blue TiO<sub>2</sub> Nanotube Array as an Oxidant Generating Novel Anode Material Fabricated by Simple Cathodic Polarization. **Elsevier**. Republic Of Korea, p. 113-119. set. 2014.

**Recebido:** 31 ago. 2017.

**Aprovado:** 02 out. 2017.

**Como citar:**

OLIVEIRA, E. M. et al. Descoloração da Rodamina B por processos eletroquímicos e fotoquímicos. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

**Correspondência:**

Mariana de Souza Sikora  
Via do Conhecimento, Km 1, Bairro Fraron, Pato Branco, Paraná, Brasil.

**Direito autoral:**

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

