

## SÍNTESE DE ÂNODOS DE MISTURA DE ÓXIDOS METÁLICOS VIA AQUECIMENTO HÍBRIDO DE MICRO-ONDAS PARA DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO UTILIZANDO UM REATOR DE BATELADA

Laura de Castro Duarte Brito Oliveira<sup>1,3</sup> (PROBITI/Unit); Gustavo Vicente de Sá Santos<sup>2,3</sup>; Vanessa Barauna Santos<sup>2,3</sup>; Deyse Melo Santos<sup>2,3</sup>; Katlin Ivon Barrios Eguiluz<sup>2,3</sup>; Giancarlo Richard Salazar Banda<sup>2,3</sup> (Orientador)  
([laura.duarte@souunit.com.br](mailto:laura.duarte@souunit.com.br));

<sup>1</sup>Universidade Tiradentes/Engenharia Mecânica/Aracaju/SE.

<sup>2</sup> Universidade Tiradentes/Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos/Aracaju/SE

<sup>3</sup>Instituto de Tecnologia e Pesquisa/Aracaju/SE.

3.00.00.00-9 Engenharias; 3.06.00.00-6 Engenharia Química; 3.06.03.00-5 Tecnologia Química

### RESUMO

**Introdução:** O azul de metileno é um corante amplamente utilizado na indústria têxtil (Arias et al., 2020). Porém, seu uso representa riscos à saúde e ao meio ambiente. Em altas concentrações, pode causar distúrbios digestivos, neurológicos e cutâneos (Santos et al., 2020; Abdelrahman et al., 2019). Devido à elevada solubilidade em água e baixa degradabilidade, o corante atinge facilmente corpos hídricos, onde persiste por longos períodos, comprometendo a qualidade da água e a vida aquática. A remoção desses compostos é um grande desafio, mas avanços recentes impulsionaram métodos eficazes de remoção, como os processos oxidativos avançados, que geram radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), altamente reativos com moléculas orgânicas. A oxidação eletroquímica destaca-se entre essas tecnologias, utilizando ânodos de óxidos metálicos mistos (MMO) pela alta atividade eletrocatalítica e estabilidade. O aquecimento híbrido por micro-ondas aplicado na obtenção desses ânodos garante aquecimento uniforme e menor tempo de síntese (Gonzaga et al., 2020), enquanto o uso do álcool polivinílico (PVA) proporciona um solvente de baixa toxicidade, solúvel em água e de fácil manuseio (Bezerra et al., 2020). **Objetivo:** Sintetizar ânodos  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$  utilizando PVA como solvente e aquecimento por irradiação micro-ondas, visando à aplicação no tratamento de água residual contaminada com corante azul de metileno por eletro-oxidação em reator batelada. **Metodologia:** Os ânodos  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$  foram sintetizados pela dissolução dos cloretos metálicos  $\text{RuCl}_3$  e  $\text{SbCl}_3$ , na proporção 80/20, em uma mistura de água e PVA 5% (1:3). A solução precursora foi depositada por pincelamento, seguida de calcinação a 350 °C em micro-ondas híbrido por 5 min. As caracterizações eletroquímicas foram conduzidas em célula composta pelo eletrodo de trabalho (malha de  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0,8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0,2}$ ), eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  e contra eletrodo de titânio, contendo 70 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M como eletrólito de suporte. A degradação do azul de metileno foi realizada em sistema análogo, com concentração inicial de 0,40 mg L<sup>-1</sup>, aplicando-se densidade de corrente de 50 mA cm<sup>-2</sup>. Amostras foram coletadas em intervalos de tempo ao longo de 60 min e analisadas por espectrofotometria UV-Vis. **Resultados:** Os ânodos obtidos por aquecimento micro-ondas apresentaram desempenho eletroquímico superior aos produzidos por calcinação convencional. A voltametria cíclica indicou carga voltamétrica de 133,7 mC·cm<sup>-2</sup>, cerca de 9,2% maior, enquanto o fator de morfologia ( $\phi = 0,87$ ) demonstrou elevada atividade da camada interna. A impedância eletroquímica revelou resistências de transferência de carga de 878 e 190 mΩ, sugerindo cinética mais favorável. As micrografias eletrônicas de varredura mostraram morfologia típica de “barro rachado”, relacionada à exposição de regiões internas ativas, e a

análise de EDS confirmou a presença homogênea de rutênio. Na aplicação prática, os ânodos promoveram cerca de 50% de degradação do azul de metileno em 60 min, comprovada pela diminuição da absorbância em 664 nm. **Conclusão:** A síntese via aquecimento híbrido de micro-ondas utilizando PVA como solvente mostrou-se eficiente na produção de ânodos com elevada atividade electrocatalítica, baixa resistência e morfologia adequada à oxidação electroquímica. O método proposto é simples, rápido e de baixo impacto ambiental, configurando-se como uma alternativa promissora e sustentável para aplicação no tratamento electroquímico de efluentes.

**PALAVRAS-CHAVE:** álcool polivinílico, micro-ondas híbrido, degradação electroquímica, ânodos de misturas de óxidos metálicos

**Agradecimentos:** Agradeço ao PROBITI/Unit pela bolsa e à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização deste projeto.

## ABSTRACT

**Introduction:** Methylene blue is a dye widely used in the textile industry (Arias et al., 2020). However, its use poses risks to both human health and the environment. At high concentrations, it can cause digestive, neurological, and skin disorders (Santos et al., 2020; Abdelrahman et al., 2019). Due to its high solubility in water and low degradability, the dye easily reaches aquatic environments, where it persists for long periods, compromising water quality and aquatic life. The removal of such compounds remains a major challenge, but recent advances have promoted the development of effective treatment methods, such as advanced oxidation processes (AOPs), which generate hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}$ ) highly reactive toward organic molecules. Electrochemical oxidation stands out among these technologies, employing mixed metal oxide (MMO) anodes that exhibit high electrocatalytic activity and stability. Hybrid microwave heating used in MMO synthesis ensures uniform heating and reduced synthesis time (Gonzaga et al., 2020), while polyvinyl alcohol (PVA) serves as a low-toxicity, water-soluble, and easily handled solvent (Bezerra et al., 2020). **Objective:** To synthesize  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$  anodes using PVA as a solvent and hybrid microwave irradiation, aiming at the treatment of wastewater contaminated with methylene blue dye by electrooxidation in a batch reactor. **Methodology:**  $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$  anodes were synthesized by dissolving  $\text{RuCl}_3$  and  $\text{SbCl}_3$  (80/20 ratio) in a 1:3 mixture of water and 5% PVA. The precursor solution was applied by brushing and calcined at 350 °C in a hybrid microwave oven for 5 min. Electrochemical characterizations were performed in a cell composed of the working electrode ( $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.8}\text{-(Sb}_2\text{O}_5)_{0.2}$  mesh), an Ag/AgCl reference electrode, and a titanium counter electrode, containing 70 mL of 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as the supporting electrolyte. Methylene blue degradation was carried out under similar conditions with an initial concentration of 0.40  $\text{mg L}^{-1}$  at a current density of 50  $\text{mA cm}^{-2}$ . Aliquots were collected at different time intervals over 60 min and analyzed by UV–Vis spectrophotometry. **Results:** The anodes synthesized via microwave heating exhibited superior electrochemical performance compared to those produced by conventional calcination. Cyclic voltammetry showed a voltammetric charge of 133.7  $\text{mC cm}^{-2}$ , about 9.2% higher, while the morphology factor ( $\phi = 0.87$ ) indicated high activity of the inner oxide layer. Electrochemical impedance spectroscopy revealed charge-transfer resistances of 878 and 190  $\text{m}\Omega$ , suggesting more favorable kinetics. SEM micrographs displayed a typical “cracked-mud” morphology associated with the exposure of active inner regions, and EDS analysis confirmed the homogeneous distribution of ruthenium. In practical application, the anodes achieved approximately 50% degradation of methylene blue after 60 min, confirmed by the decrease in absorbance at 664 nm. **Conclusion:** The hybrid microwave synthesis using PVA as a solvent proved effective in producing anodes with high electrocatalytic activity, low charge-transfer resistance, and morphology suitable for electrochemical oxidation. The proposed method is simple, fast, and environmentally friendly, representing a promising and sustainable alternative for the electrochemical treatment of wastewater.

**KEYWORDS:** Polyvinyl Alcohol, hybrid microwave, electrochemical degradation, mixed metal oxide anodes

**ACKNOWLEDGEMENTS:** The authors acknowledge PROBITI/Unit for the scholarship and CAPES and CNPq for the financial support provided for this project.

## REFERÊNCIAS/REFERENCES:

Abdelrahman, E.A.; Hegazey, R.M.; El-Azabawy, R.E. Efficient removal of methylene blue dye from aqueous media using Fe/Si, Cr/Si, Ni/Si, and Zn/Si amorphous novel adsorbents. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8, 5301–5313.

BEZERRA, Charlys Wilton dos Anjos; SANTOS, Géssica de Oliveira Santiago; PUPO, Marília Moura de Salles; GOMES, Maria de Andrade; SILVA, Ronaldo Santos da; EGUILUZ, Katlin Ivon Barrios; SALAZAR-BANDA, G. R. Novel eco-friendly method to prepare  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{–IrO}_2$  anodes by using polyvinyl alcohol as the solvent. *J. Electroanal. Chem.*, v. 825, p. 89-96,

2018.

CASTRO, R.S.d., Dória, A.R., Costa, F. et al. Dipropyl ammonium ionic liquids to prepare Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> anodes at different calcination temperatures. *Environ Sci Pollut Res* 32, 10505-10518 (2025).

DÓRIA, Aline R.; SANTOS, Géssica O. S.; PELEGRINELLI, Mariane M. S.; et al. Improved 4-nitrophenol removal at Ti/RuO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> laser-made anodes. *Environ. Sci. Poll. Res. Int.*, v. 28, n. 19, p. 23634-23646.

GONZAGA, Isabelle M.D. et al. Microwave synthesis of Ti/(RuO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>(IrO<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub> anodes: Improved electrochemical properties and stability. *J. Electroanal. Chem.*, v. 882, p. 210-218, 2021.

Santos, E.; Ediati, R.; Kusumawati, Y.; Bahruji, H.; Sulistiono, D.O.; Prasetyoko, D. Review on recent advances of carbon-based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Mater. Today Chem.* 2020, 16, 100233.