

XXVI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS

OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA AVANÇADA E ELETRODO DDB APLICADOS À DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO CAMELO IV

*Álefe de Oliveira Cáceres¹; Fábio José Roca dos Santos²; Marcelo Campos³; Simone Reis Santos⁴;
Keila Roberta Ferreira de Oliveira⁵ & Carlos Nobuyoshi Ide⁶*

Abstract: The study aimed to evaluate the efficiency of Advanced Electrochemical Oxidation in the degradation of the food dye Caramel IV in a synthetic effluent, and to identify the system's optimal operating conditions by balancing process efficiency against energy cost. Batch experiments with recirculation were performed, varying the pollutant's initial concentration, contact time, and current density. The results indicate that the most influential independent variable is current density, followed by contact time. A maximum removal of approximately 85% of Caramel IV and about 40% of COD was achieved, with a specific energy consumption exceeding 100 kWh m⁻³ under the best removal conditions. The predictive model fitted the data satisfactorily, and the optimization prioritized energy efficiency, yielding a slight reduction in pollutant removal. Finally, the study concludes that electrochemical oxidation is effective for dye degradation, and that the Taguchi method enabled the attainment of representative results with a reduced number of experiments.

Key-words – Advanced Oxidation Processes; Food industry effluents; Taguchi method.

Resumo: O estudo teve como objetivo avaliar a eficiência da Oxidação Eletroquímica Avançada na degradação do corante Caramelo-IV em efluente sintético, e encontrar condições ótimas de operação do sistema utilizado, equilibrando a eficiência do processo e o custo energético. Os ensaios foram realizados em batelada com recirculação, variando a concentração inicial do poluente, tempo de contato e densidade de corrente. Os resultados indicam que a variável independente de maior influência no processo é a densidade de corrente, seguida pelo tempo de contato. Ainda, encontrou-se remoção máxima de aproximadamente 85% do Caramelo-IV, aproximadamente 40% da DQO, e consumo específico de energia superando 100 kWh m⁻³ nas melhores condições de remoção. O modelo de previsão se ajustou satisfatoriamente, e a otimização priorizou a eficiência energética, reduzindo ligeiramente a remoção do poluente. Por fim, o estudo conclui que a oxidação eletroquímica é eficaz na degradação do corante, e o método de Taguchi permitiu obter resultados representativos com um número reduzido de ensaios.

Palavras-Chave – Processos Oxidativos Avançados; Efluentes da indústria alimentícia; Método de Taguchi.

1) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), alefe.caceres@ufms.br

2) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), fabio.roca@ufms.br

3) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), marcelo.campos@ufms.br

4) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), s.santos@ufms.br

5) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), keila.ferreira@ufms.br

6) Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), carlos.ide@ufms.br

INTRODUÇÃO

A indústria alimentícia presta papel vital à economia global ao contemplar a produção, processamento e distribuição de diferentes tipos de produtos. Tal indústria age também como um dos maiores consumidores de água no mundo, sendo este bem, aplicado em diversas etapas de seus processos produtivos. Como consequência, seus efluentes são gerados em grandes volumes, contendo subprodutos e reagentes, que muitas vezes apresentam alta toxicidade ao meio ambiente. (Abdel-Fatah, 2023; Corigliano e Algeri, 2024; Fao, 2023; Shrivastava *et al*, 2022)

Nesse contexto, os efluentes de variados processos produtivos, como a indústria do açúcar, curtumes, laticínios e outros, têm ganhado notoriedade na comunidade científica em razão de seus poluentes específicos de difícil remoção (He *et al*, 2023). Incluídos neste grupo estão os corantes alimentícios, dos quais estudos recentes apontam possíveis impactos tanto na saúde humana quanto no meio ambiente (De Brito e Andrade, 2022).

O Caramelo-IV é um corante sintético usado como ingrediente de uma enorme variedade de alimentos e bebidas, bem como nas indústrias farmacêuticas, cosméticas, entre outras. Embora os relatos sobre os impactos diretos do consumo deste corante à saúde sejam escassos, existem estudos que comprovam que alguns de seus subprodutos apresentam efeitos toxicológicos à saúde humana (Gomes *et al*, 2021; Marins *et al*, 2020; Volmuth, 2018).

No meio ambiente, o lançamento de efluentes contendo corantes alimentícios pode gerar impactos diretos e indiretos, incluindo a depleção de oxigênio dissolvido e diminuição do potencial de reoxigenação da água, restrição de atividades fotossintéticas em meio aquoso, contaminação de solo e água subterrâneas, bem como apresentar efeitos negativos no desenvolvimento de espécies vegetais (Hussain *et al*, 2019; Nassar, 2022).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) correspondem a variadas técnicas que objetivam a degradação de contaminantes através da formação e reação com radicais de alto poder oxidativo. Nesse contexto, o processo de Oxidação Eletroquímica Avançada se utiliza da eletrólise tanto para degradação direta dos poluentes como também para a geração dos referidos compostos oxidativos (Pandis *et al*, 2022; Sirés *et al*, 2014).

Tal processo é amplamente estudado como alternativa para a degradação de diferentes corantes presentes em efluentes industriais, apresentando eficiência satisfatória em estudos como os de Afanga *et al* (2021), Campos *et al* (2023), dos Santos (2024), Hussain *et al* (2021), Rodríguez-Narváez *et al* (2021) e Sartaj *et al* (2020).

Um bom planejamento experimental é imprescindível para que um ensaio forneça resultados de qualidade, representativos e de fácil interpretação (Berthouex e Brown, 2002). Nesse contexto, o Método de Taguchi é uma ferramenta estatística que permite criar experimentos eficientes e otimizar processos, objetivando a minimização, maximização ou valor alvo para as respostas (Hamzaçebi, 2021; Karna e Sahai, 2012).

Autores como Campos *et al* (2023), Egbosiuba *et al* (2021), Farhoodi *et al* (2024), Lunagariya *et al* (2022), Hussain *et al* (2021), Sezer *et al* (2024) e Vrsalović *et al* (2023) expõem estudos de tratamento de águas residuais industriais e urbanas, avaliando a interação de diferentes técnicas de remoção e diferentes poluentes com apoio do método de Taguchi. Tais estudos forneceram resultados promissores, provando os benefícios da aplicação de um planejamento experimental de qualidade.

Portanto, o presente estudo tem como objetivo verificar e otimizar o processo de degradação eletroquímica a partir do uso do corante orgânico Caramelo-IV.

METODOLOGIA

O corante Caramelo-IV utilizado no estudo foi adquirido em pó, como disponível comercialmente em lojas de ingredientes alimentícios. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura a partir de uma solução mãe de 1000 ppm.

Planejamento experimental

O método de Taguchi foi aplicado com apoio do Minitab *Statistical Software* (MINITAB, 2017), obtendo arranjo ortogonal L9 descrito por três fatores (concentração inicial de Caramelo-IV, densidade de corrente e tempo de contato), com três níveis de variação cada. Os parâmetros definidos como resposta dos ensaios foram a remoção do corante, remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e consumo específico de energia. Ainda, de forma a garantir propagação da corrente elétrica pelas amostras, foi empregado como eletrólito suporte o sulfato de sódio (NaSO_4), em concentração fixa de $0,08 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo por fim o planejamento experimental descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento experimental pelo método de Taguchi.

Ensaio	Conc. de Eletrólito (mol L^{-1})	Conc. Inicial (mg L^{-1})	Dens. de Corrente (mA cm^{-2})	Tempo de Contato (min)
1	0,08	30,00	6,00	60,00
2	0,08	30,00	12,00	80,00
3	0,08	30,00	18,00	100,00
4	0,08	60,00	6,00	80,00
5	0,08	60,00	12,00	100,00
6	0,08	60,00	18,00	60,00
7	0,08	120,00	6,00	100,00
8	0,08	120,00	12,00	60,00
9	0,08	120,00	18,00	80,00

Caracterização das amostras

A concentração do corante Caramelo-IV nas soluções estudadas foi aferida pelo método espectrofotométrico, baseando-se na absorbância de um comprimento específico de onda medida pelo espectrofotômetro UV-VIS. O comprimento de onda de 280 nm foi escolhido como ótimo a partir de varredura espectral e a curva de calibração foi elaborada possibilitando a conversão da absorbância aferida em concentração do corante presente no meio. A remoção do corante foi então calculada com base na concentração antes e após o tratamento, por meio da Equação 1.

$$RR \text{ CAR} - IV = \frac{100 \cdot (C_f - C_i)}{C_f} \quad (1)$$

A DQO foi aferida nas amostras através do método de refluxo fechado, conforme descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed. (Apha, 2017). Ainda, após aferir o parâmetro antes e após o ensaio de oxidação eletroquímica, foi calculada a porcentagem de remoção de DQO, analogamente à porcentagem de remoção do corante Caramelo-IV, conforme descrito na Equação 2.

$$RR \text{ DQO} = \frac{100 \cdot (C_f - C_i)}{C_f} \quad (2)$$

Oxidação eletroquímica avançada

O sistema de oxidação eletroquímica utilizado consistiu em recirculação fechada, composta pelo reservatório de amostra apoiado em misturador magnético, bomba peristáltica, célula eletroquímica com eletrodo de diamante dopado com boro (DDB) e fonte de alimentação contínua, conforme ilustrado na Figura 1. As amostras, após devidamente preparadas e caracterizadas, foram submetidas ao ensaio de oxidação eletroquímica conforme as características do planejamento experimental de Taguchi, sendo novamente caracterizadas após o tratamento, para obtenção das variáveis dependentes.

Com base na corrente e tensão aplicadas em cada ensaio, controladas pela fonte de alimentação, bem como o tempo de experimento e volume das amostras, foi calculado o consumo específico de energia para o tratamento das amostras, sendo esse a terceira variável dependente analisada.

Figura 1 – Sistema de oxidação eletroquímica. Legenda: (1) Bomba peristáltica; (2) Célula eletroquímica; (3) Reservatório da amostra; (4) Agitador magnético; (5) Fonte de alimentação; Setas indicam sentido de circulação da amostra no sistema.



Otimização do processo e verificação de modelos

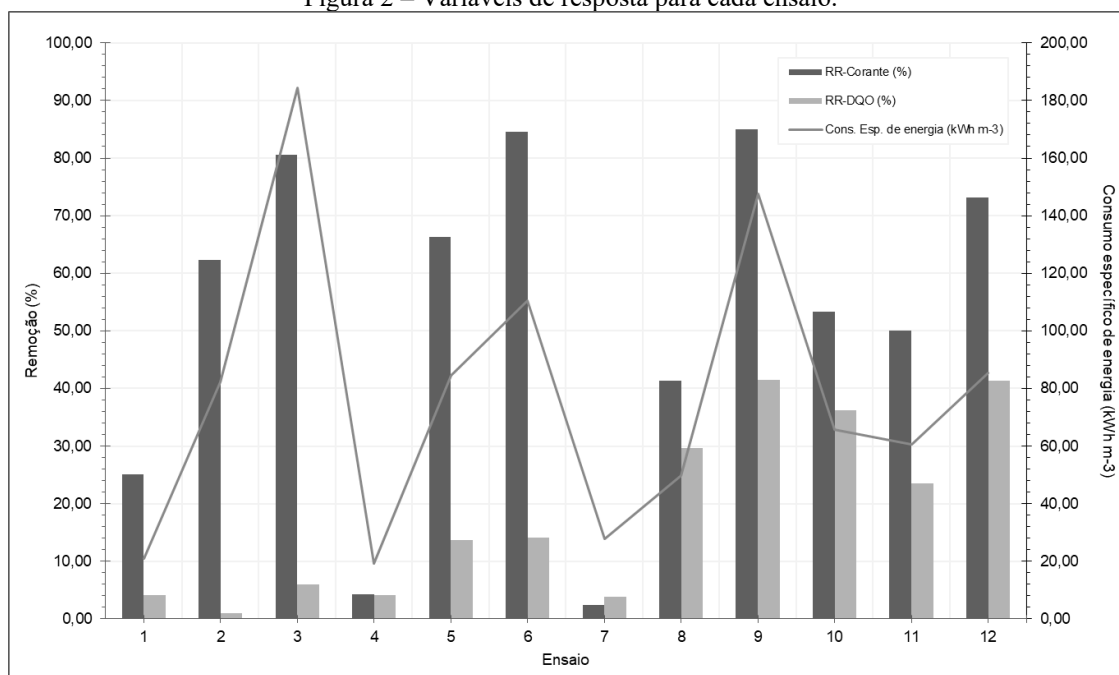
Os resultados obtidos foram submetidos a análises de superfície de resposta, regressão múltipla e função de desajuste, de forma a obter modelos de previsão de resposta e verificar a acurácia

de tais. Para isso, foram escolhidos como critérios de otimização a maximização da remoção de Caramelo-IV e da DQO, bem como minimização do consumo específico de energia elétrica, retornando situações que atendam a tais critérios com base nas equações empíricas de previsão das respostas. As três situações de maior desejabilidade, selecionadas a partir dos resultados dos ensaios gerados pela otimização, foram então definidas como os experimentos de verificação (repetidos em laboratório) e utilizados para comparar os resultados reais com os previstos, para avaliar a exatidão dos modelos de previsão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os doze ensaios executados, aliados à análise estatística, permitiram apontar que a maior eficiência na degradação de Caramelo-IV (RR-Corante) e remoção da DQO (RR-DQO) ocorreram nas situações de maior densidade de corrente e tempos de contato mais prolongados, que refletiram em maiores consumos específicos de energia, conforme pode-se observar na Figura 2.

Figura 2 – Variáveis de resposta para cada ensaio.



Ainda, observou-se que a remoção da DQO não foi tão grande quando a degradação do corante, evidenciando que o processo de oxidação eletroquímica causou a quebra das moléculas do Caramelo-IV até certo ponto, não realizando sua remoção completa da solução. Também se mostrou relevante o comportamento da função de desejabilidade, que reduziu a remoção total do corante (em relação ao possível de acordo com o planejamento experimental) em prol da redução do consumo energético do processo.

Degradação de Caramelo-IV

O modelo de previsão da degradação do Caramelo IV é descrito pela Equação 3:

$$RR\ CAR - IV (\%) = -11,3 - 0,1451C - 0,015T + 6,069A \quad (3)$$

Onde,

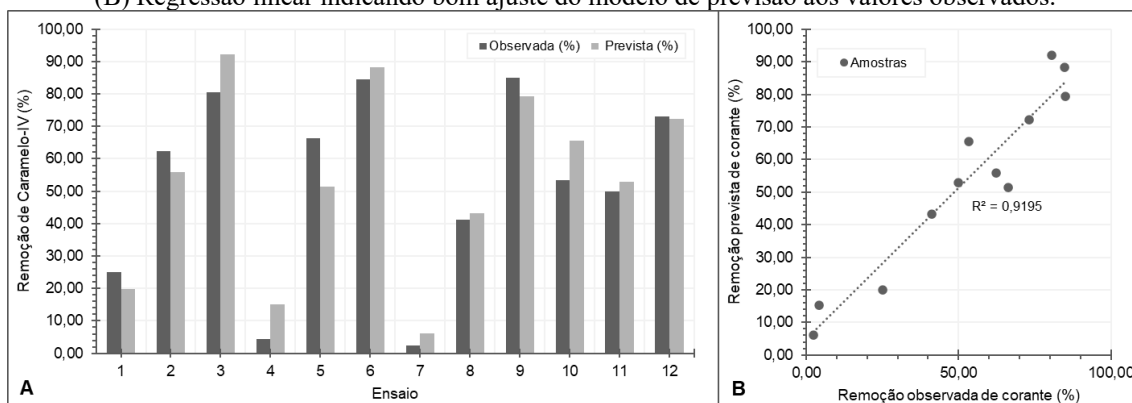
C : Concentração inicial do Caramelo-IV (mg L^{-1})

T : Tempo de contato (min)

A: Densidade de Corrente (mA cm^{-2})

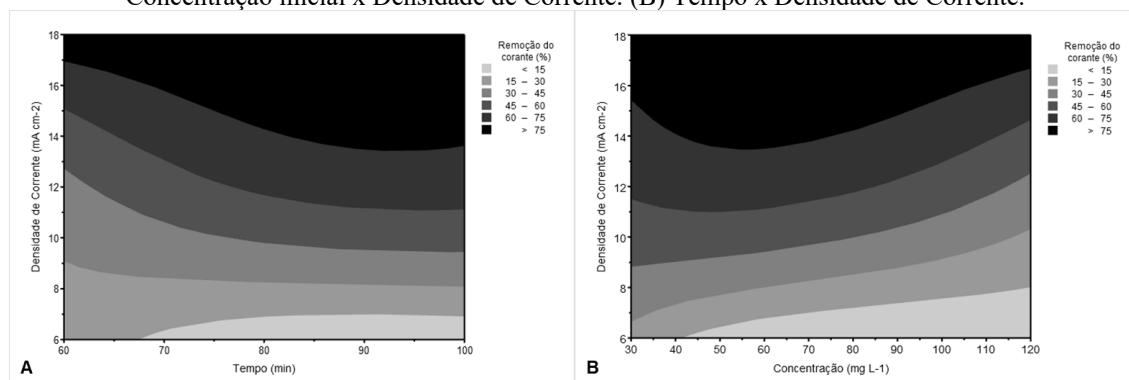
Encontraram-se maiores porcentagens de remoção do Caramelo-IV nos experimentos com maiores densidades de corrente. Concomitantemente, a dispersão do conjunto de dados, ilustrada pela Figura 3-B, apontou coeficiente R^2 de 0,9195, confirmando bom ajuste do modelo de regressão múltipla aos experimentos de bancada.

Figura 3: Correlação de resultados para Remoção de CAR-IV - (A) Comparação dos resultados observados e previstos. (B) Regressão linear indicando bom ajuste do modelo de previsão aos valores observados.



Além disso, foram gerados dois gráficos de contorno que expressam a variação da remoção do corante estudado em relação às variáveis independentes (concentração inicial do corante, tempo de contato e densidade de corrente), sendo ilustrados na Figura 4.

Figura 4: Gráficos de contorno indicando a remoção do CAR-IV em função das variáveis independentes - (A) Concentração inicial x Densidade de Corrente. (B) Tempo x Densidade de Corrente.



As Figuras 4-A e 4-B indicam que a densidade de corrente é a variável de maior influência na remoção do corante, promovendo aumento quase linear da eficiência independentemente da concentração inicial ou do tempo de contato; este último, inclusive, apresenta comportamento estabilizado a partir de aproximadamente 80 minutos, sugerindo esse valor como tempo ótimo para os ensaios.

Remoção da Demanda química de Oxigênio

O modelo de previsão de remoção da DQO, obtido pelo *Minitab*, pode ser descrito pela Equação 4.

$$\text{Remoção de DQO (\%)} = -3,70 + 0,2372C - 0,205T + 1,377A \quad (4)$$

Onde,

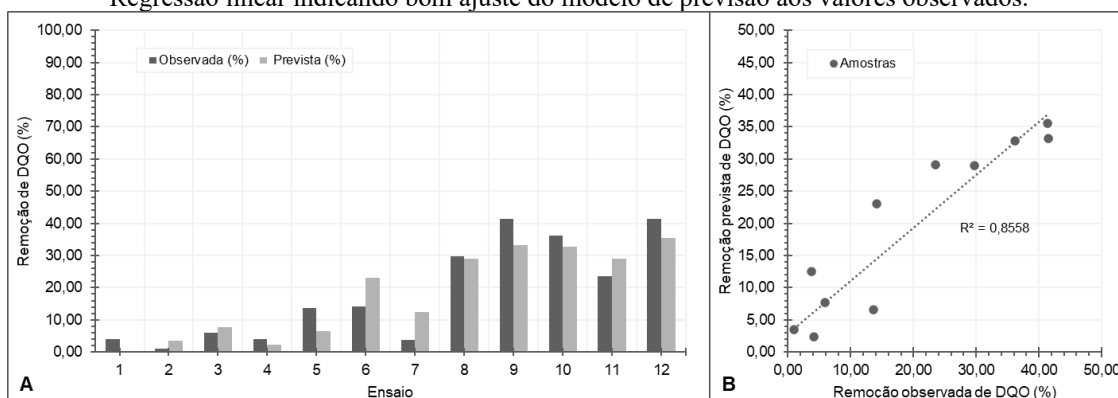
C : Concentração inicial do Caramelo-IV (mg L^{-1})

T : Tempo de contato (min)

A : Densidade de Corrente (mA cm^{-2})

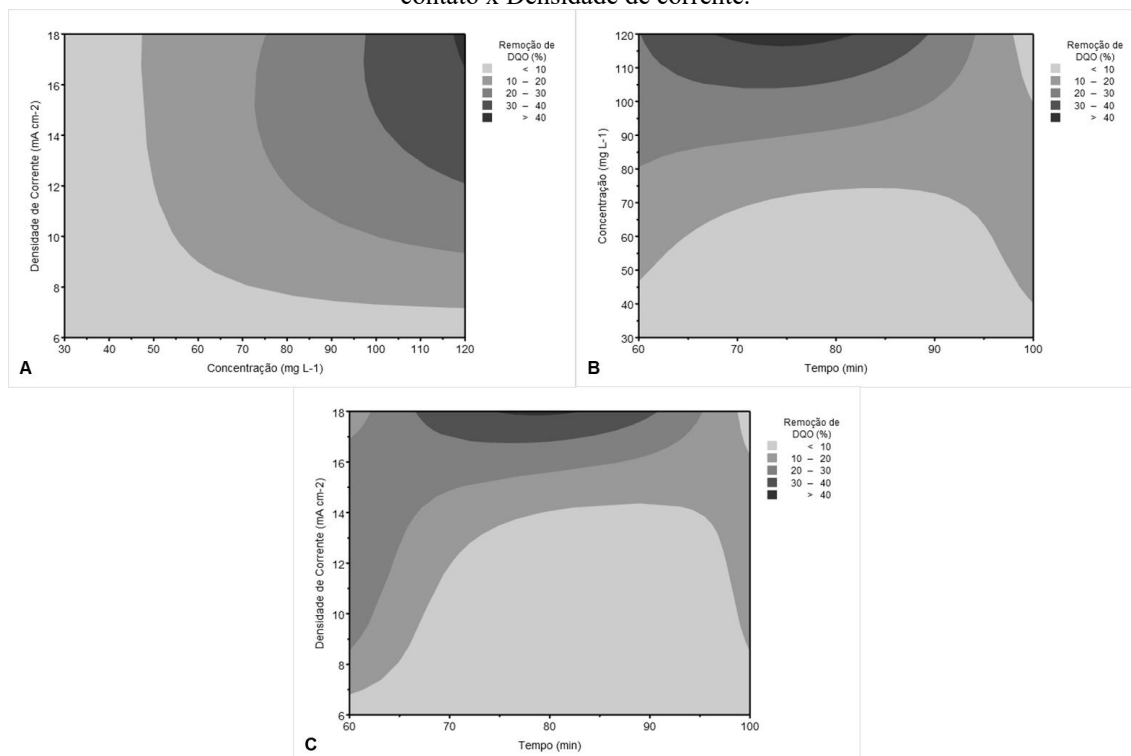
A Figura 5 demonstra bom ajuste entre os dados previstos e observados para a remoção de DQO, com maior concordância nos ensaios de maior eficiência (8 a 12) e coeficiente de determinação R^2 de 0,8558, indicando boa capacidade preditiva do modelo, especialmente em valores mais elevados.

Figura 5: Correlação de resultados para Remoção da DQO - (A) Comparação dos resultados observados e previstos. (B) Regressão linear indicando bom ajuste do modelo de previsão aos valores observados.



Para a DQO, foram gerados três gráficos de contorno expressando a variação da remoção de DQO em função das três variáveis independentes utilizadas no estudo, ilustrados na Figura 6.

Figura 6: Gráficos de contorno indicando a remoção da DQO em função das variáveis independentes - (A) Concentração inicial x Densidade de Corrente. (B) Tempo de contato x Concentração inicial do corante. (C) Tempo de contato x Densidade de corrente.



As figuras indicam que a remoção de DQO é mais influenciada pela concentração inicial de corante e pela densidade de corrente, enquanto o tempo de contato exerce influência menor e dependente das demais variáveis, corroborando os coeficientes de correlação obtidos.

Consumo específico de energia

O modelo de previsão do consumo específico de energia, obtido pelo *Minitab*, pode ser descrito pela Equação 5.

$$CEE = -107,50 - 0,190C + 0,961T + 10,39A \quad (5)$$

Em que:

CEE: Consumo Específico de Energia (kWh m^{-3})

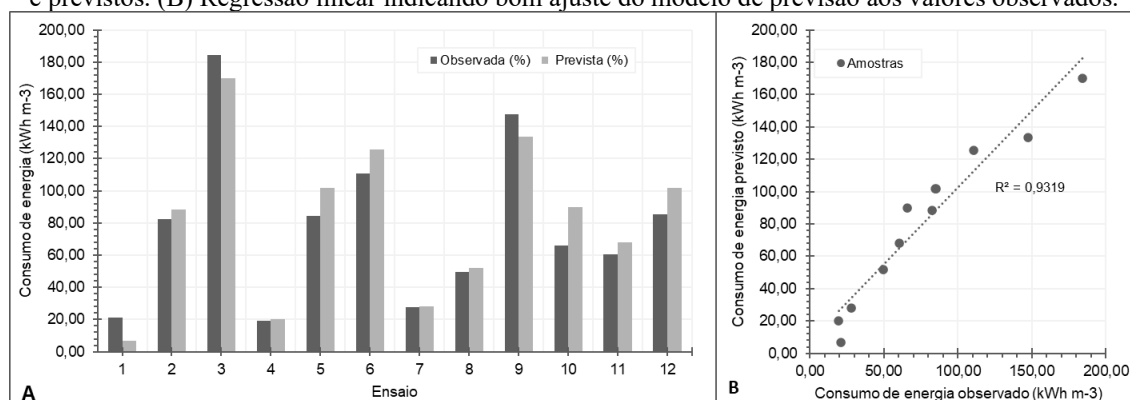
C: Concentração inicial do Caramelo-IV (mg L^{-1})

T: Tempo de contato (min)

A: Densidade de Corrente (mA cm^{-2})

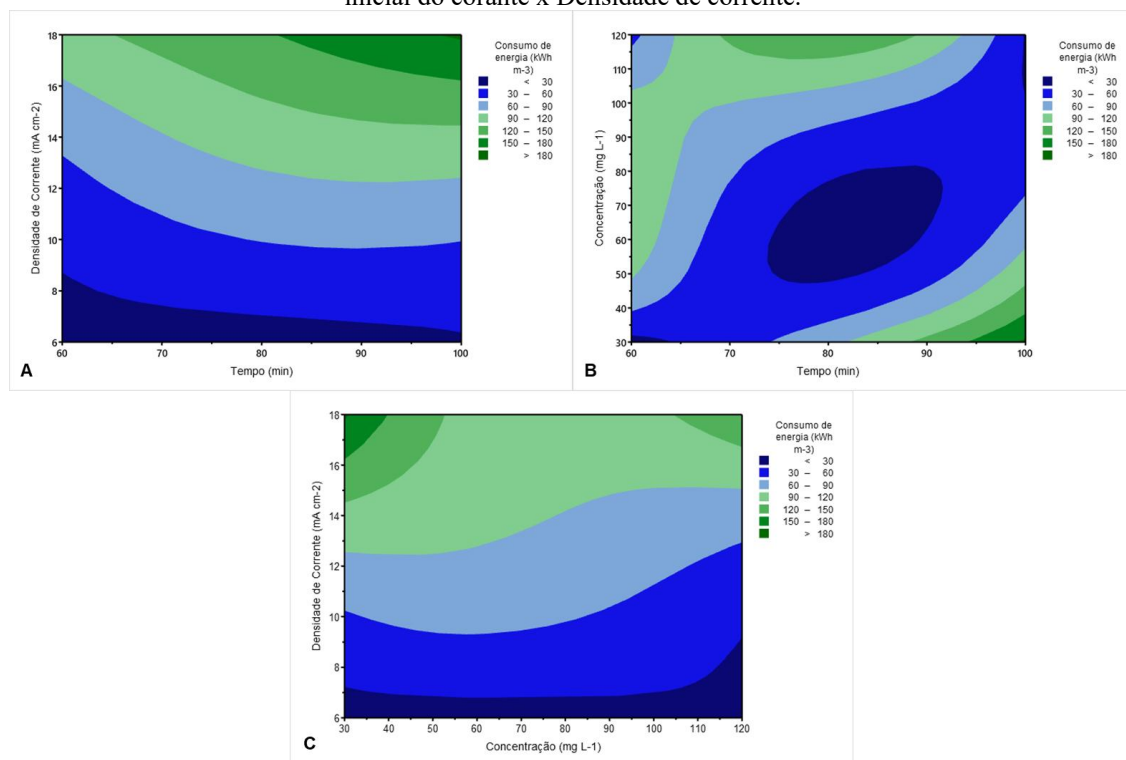
A Figura 7 evidencia o bom ajuste do modelo preditivo para o consumo específico de energia, com alta proximidade entre valores previstos e observados e coeficiente R^2 de 0,9319, confirmando a robustez da equação obtida.

Figura 7: Correlação de resultados para o Consumo Específico de Energia - (A) Comparação dos resultados observados e previstos. (B) Regressão linear indicando bom ajuste do modelo de previsão aos valores observados.



Para o consumo específico de energia, foram gerados três gráficos de contorno para ilustrar o comportamento do consumo específico de energia em função das variáveis independentes, ilustrados na Figura 8.

Figura 8: Gráficos de contorno indicando o consumo específico de energia em função das variáveis independentes - (A) Tempo de contato x Densidade de Corrente. (B) Tempo de contato x Concentração inicial do corante. (C) Concentração inicial do corante x Densidade de corrente.



A Figura 8 mostra que o consumo específico de energia é fortemente influenciado pela densidade de corrente e, em menor grau, pelo tempo de contato, enquanto a concentração inicial de corante exerce pouca influência, conforme indicado pelo comportamento não linear observado nos gráficos (8-B e 8-C).

CONCLUSÃO

Os ensaios demonstraram que a maior remoção do corante Caramelo-IV (~85%) foi alcançada sob elevadas densidades de corrente, com pouca influência do tempo de contato e da concentração inicial. A remoção da DQO atingiu até 40%, sendo influenciada principalmente pela densidade de corrente e pela concentração inicial do corante. Já o consumo específico de energia ultrapassou 100 kWh m⁻³ nas melhores condições de remoção, revelando dependência significativa da densidade de corrente e, em menor grau, do tempo.

Os modelos preditivos apresentaram elevado grau de ajuste aos dados experimentais, especialmente nas condições mais eficazes, validando sua aplicabilidade. A otimização do processo indicou cenários operacionais que priorizam a redução do consumo energético, ainda que com leve perda na eficiência de remoção, demonstrando o potencial da abordagem para conciliar desempenho e viabilidade energética.

REFERÊNCIAS

ABDEL-FATAH, M. A. (2023). "Integrated management of industrial wastewater in the food sector". Sustainability, 15, 16193. DOI: 10.3390/su152316193.

AFANGA, H.; ZAZOU, H.; TITCHOU, F. E.; GAAYDA, J. E.; SOPAJ, F.; AKBOR, R. A.; HAMDANI, M. (2021). "Electrochemical oxidation of Naphthol Blue Black with different supporting electrolytes using a BDD/carbon felt cell". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104498. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104498.

CAMPOS, M.; HUSSAIN, S.; KHAN, H.; DE FRANÇA, A. S.; GONÇALVES, F. V.; DE OLIVEIRA, K. R. F.; DA SILVA, J. B.; IDE, C. N. (2023). "Electro-oxidation: an effective alternative for the degradation of textile dyes and reduction of toxicity in industrial effluents". *Revista de Gestão Social e Ambiental*, 17(6), e03429. DOI: 10.24857/rgsa.v17n6-030.

CORIGLIANO, O.; ALGIERI, A. (2024). "A comprehensive investigation on energy consumptions, impacts, and challenges of the food industry". *Energy Conversion and Management: X*, 23, 100661. DOI: 10.1016/j.ecmx.2024.100661.

DE BRITO, A. C. T.; ANDRADE, J. S. (2022). "Food additives: the impact they can cause on human health". *Research, Society and Development*, 11(11), e489111133929. DOI: 10.33448/rsd-v11i11.33929.

DOS SANTOS, F. J. R. (2024). "Otimização do processo de oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos através de eletrodo de diamante dopado com boro". *Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande*.

EGBOSIUBA, T. C.; ABDULKAREEM, A. S.; TIJANI, J. O.; ANI, J. I.; KRIKSTOLAITYTE, V.; SRINIVASAN, M.; VEKSHA, A.; LISAK, G. (2021). "Taguchi optimization design of diameter-controlled synthesis of multi walled carbon nanotubes for the adsorption of Pb(II) and Ni(II) from chemical industry wastewater". *Chemosphere*, 266, 128937. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128937.

FARHOODI, A. M.; HASSANI, A. H.; KASHI, G.; JAVID, A. H.; MANSOURI, N. (2024). "Optimization of the electro-photocatalytic process for the removal of formaldehyde from water using the Taguchi model". *Heliyon*, 10(19), e38442. DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e38442.

GOMES, N. R.; DE SOUZA, M. O.; MENEZES, C. C. (2021). "Can the by-product of the caramel color IV in food promote toxicity?". *Research, Society and Development*, 10(8), e48210817537. DOI: 10.33448/rsd-v10i8.17537.

LUNAGARIYA, J.; CHABHADIYA, K.; PATHAK, P.; MASHRU, D. (2022). "Application of Taguchi method in activated carbon adsorption process of phenol removal from ceramic gasifier wastewater". *Environmental Challenges*, 6, 100450. DOI: 10.1016/j.envc.2022.100450.

MARINS, E.; DA SILVA, J. S.; PASINATO, A. Z.; DA ROSA, P. C.; DE OLIVEIRA, V. A.; MORETTO, J. G.; VARGAS, J. E.; SOARES, A. A.; BARCELOS, R. P. (2020). "Caramel dye IV increases hepatic and renal oxidative stress injuries". *Integrative Food, Nutrition and Metabolism*, 7(2). DOI: 10.15761/IFNM.1000282.

NASSAR, M. (2022). "Cytological and chromosomal damages induced by tartrazine and two classes (III and IV) of caramel food dyes". *European Journal of Biological Research*, 12(1), 11–21. DOI: 10.5281/zenodo.5831912.

SARTAJ, S.; ALI, N.; KHAN, A.; MALIK, S.; BILAL, M.; KHAN, M.; ALI, N.; HUSSAIN, S.; KHAN, H.; KHAN, S. (2020). “Performance evaluation of photolytic and electrochemical oxidation processes for enhanced degradation of food dyes laden wastewater”. *Water Science & Technology*, 85(5), 971–984. DOI: 10.2166/wst.2020.182.

SEZER, M.; TOPKAYA, E.; AKSAN, S.; VELI, S.; ARSLAN, A. (2024). “Optimizing microplastic treatment in the effluent of biological nutrient removal processes using electrocoagulation: Taguchi experimental design”. *Journal of Environmental Management*, 369, 122413. DOI: 10.1016/j.jenvman.2024.122413.

SHRIVASTAVA, V.; ALI, I.; MARJUB, M. M.; RENE, E. R.; SOTO, A. M. F. (2022). “Wastewater in the food industry: treatment technologies and reuse potential”. *Chemosphere*, 239, 133553. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133553.

VOLLMUTH, T. A. (2018). “Caramel color safety – an update”. *Food and Chemical Toxicology*, 111, 578–596. DOI: 10.1016/j.fct.2017.12.004.

VRŠALOVIĆ, L.; MEDVIDOVIĆ, N. V.; SVILOVIĆ, S.; PAVLINOVIĆ, A. (2023). “Taguchi method in the optimization of municipal wastewater treatment by electrocoagulation integrated with zeolite”. *Energy Reports*, 9(5), 59–76. DOI: 10.1016/j.egyr.2023.03.086.