

PLANEJAMENTO FATORIAL E ELETROCOAGULAÇÃO COM ELETRODOS DE ALUMÍNIO PARA O TRATAMENTO EFETIVO DA RODAMINA B

Marcelo de Moraes Machado Junior¹, Francisco Fernandes da Silva da Cruz¹, Mauro Cosme de Carvalho Góes¹, Tiago Gomes dos Santos¹, Cicero Wellington Brito Bezerra¹

1 - Universidade Federal do Maranhão;

Palavras-Chave: Tratamento de águas, Remoção de corantes, Eficiência de eletrocoagulação

Introdução

A Rodamina B (RhB) é um corante da família das rodaminas que, devido à sua natureza básica, hidrofílica e às suas estabilidades térmica, química e óptica, vem sendo utilizada em diversos processos, a exemplo das indústrias têxteis, de plásticos, na impressão em papel e em aplicações biotecnológicas (Ajiboye; Oyewo; Onwudiwe, 2021; Ghosh; Pal; 2020; Qiu et al., 2016). No entanto, sua toxicidade levanta preocupações ambientais e de saúde, impulsionando a busca por métodos eficazes de remoção ou degradação (Ajiboye; Oyewo; Onwudiwe, 2021; Ghosh; Pal; 2020; Qiu et al., 2016).

Dada a sua estabilidade excepcional, os métodos convencionais enfrentam desafios para degradar completamente a RhB, e muitas vezes geram grandes quantidades de resíduos secundários. Alternativamente, estudos recentes exploram métodos como adsorção em sílica e compostos de argila-celulose, alcançando eficiências variadas na remoção da RhB (Tsamo; Kidwang; Dahaina, 2020; Sarkar, 2021; Kausar et al., 2021).

Com a redução do custo da eletricidade, a eletrocoagulação (EC) tem sido cada vez mais utilizada para remediar ambientes poluídos, incluindo efluentes com RhB. Este método, que utiliza eletrodos de sacrifício para gerar espécies coagulantes *in situ*, pode ser mais eficiente energeticamente e ambientalmente em comparação com métodos convencionais (Zaldivar-Díaz et al., 2023). No caso de eletrodos de Al, a dissolução anódica produz íons Al^{3+} que interagem com íons OH^- presentes no meio, formando hidróxidos insolúveis que adsorvem os poluentes. As espécies resultantes podem ser removidas facilmente do efluente por sedimentação ou flotação.

Neste estudo, um delineamento experimental foi utilizado para determinar os parâmetros operacionais significativos, como pH, potencial aplicado, tempo de eletrólise e concentração de RhB, para eficaz remoção da RhB de soluções aquosas. As variáveis de resposta incluíram pH, sólidos totais dissolvidos, turbidez, salinidade, condutividade, cor e concentração de RhB remanescente.

Material e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica e não passaram por procedimentos de purificação: o NaCl, KBr, $Al(NO)_3$, HCl, NaOH, etanol e a Rodamina B foram adquiridos da Isofar e Quimex. O alumínio para os eletrodos foi obtido de um fornecedor local, com pureza de 99,8%, e transformado em lâminas com dimensões específicas: 1,0 mm de espessura, 12 cm de altura e largura.

As soluções de efluentes sintéticos com concentrações de 10, 80 e 150 mg L⁻¹ de Rodamina B foram preparadas dissolvendo o corante em meio de NaCl (1,0 g L⁻¹), utilizando

água destilada como solvente, e ajustando os valores de pH para 5, 8,5 e 12 com ácido clorídrico ou hidróxido de sódio.

Foi realizado um planejamento experimental, utilizando um desenho fatorial fracionado de 2^{k-p} ($p < 0,05$) sequencial, a fim de identificar variáveis estatisticamente significativas para o processo de remoção de RhB por eletrocoagulação (EC) e estabelecer condições ótimas de trabalho. A Tabela 1 apresenta as variáveis independentes e os respectivos níveis empregados.

Tabela 1. Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental fatorial fracionado

Variáveis	Valores codificados		
	-1	0	+1
PD (V)	5	12,5	20
EP (u)	1	2	3
ES (cm)	1	2	3
t (min)	30	75	120
pH _i	5	8,5	12
C _i (mg L ⁻¹)	10	80	150

PD = potencial dispensado; EP = pares de eletrodos; ES = espaçamento entre eletrodos; t = tempo de eletrólise; pH_i = pH inicial; C_i = concentração inicial do corante RhB

Utilizou-se um reator eletroquímico de acrílico, com capacidade para 5 L, onde os eletrodos de alumínio foram posicionados verticalmente entre os canais da célula EC, com distâncias variáveis entre si. O reator foi operado em modo de corrente alternada (AC) e os eletrodos foram conectados diretamente a uma fonte de alimentação digital ajustável DC/AC Hikari, modelo HF-3203S. Todos os eletrodos foram polidos, lavados com HCl diluído, água destilada e etanol, secos na estufa (100 °C, 15 min) e pesados antes e após o uso da EC.

Todos os experimentos foram conduzidos em regime descontínuo, à temperatura ambiente ($25 \pm 0,5$ °C). Foram tratados 3,0 L da solução de efluente sintético por batelada, e após cada processo, o efluente tratado foi coletado e submetido a análises de pH, sólidos dissolvidos totais (TDS), turbidez, salinidade (S), condutividade (Λ), cor e concentração de corante restante (RE).

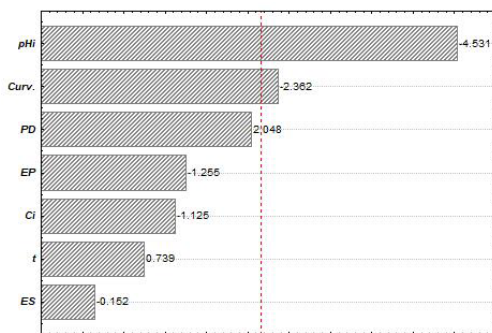
Resultados e Discussão

Ao todo foram realizados 21 experimentos, em duplicata, com 5 pontos centrais. A matriz do desenho experimental permitiu observar excelente reprodutibilidade da técnica, com todos os pontos centrais apresentado, praticamente, os mesmos resultados analíticos. Em termos de remoção da RhB, foi observada uma variação de 12 a 99,7%, indicando que há condições experimentais favoráveis para o tratamento de efluente à base de RhB.

Os efeitos dos parâmetros investigados sobre as variáveis de resposta (pH_f, TDS, turbidez, S, Λ , cor e RE) estão mostrados nos gráficos de Pareto (Fig. 1), os quais permitem uma visualização dos efeitos dos parâmetros sobre as variáveis resposta, indicando aqueles que são estatisticamente significativos.

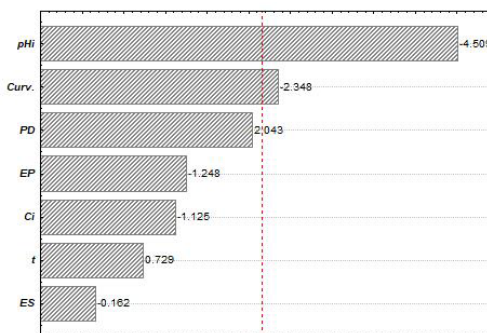
A salinidade e o teor em sólidos totais dissolvidos são calculados indiretamente com base no valor da condutividade do efluente. Assim, é natural que para estas três variáveis de resposta (salinidade, STD e condutividade) os termos estatisticamente significativos tenham sido os mesmos (pH_i e curvatura).

A salinidade é um dos parâmetros monitorados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que estabelece uma porcentagem inferior a 0,5% (5 g L^{-1}) para lançamento em corpos d'água (CONAMA, 2011). As soluções de partida continham uma quantidade de NaCl abaixo do limite permitido pela legislação, e para todos os ensaios realizados observaram-se valores de salinidade compatíveis com as exigências normativas (0,51 – 4,79%).



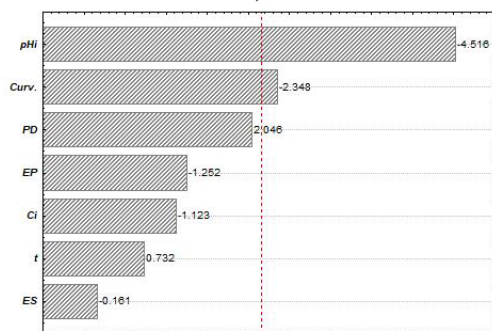
Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

a)



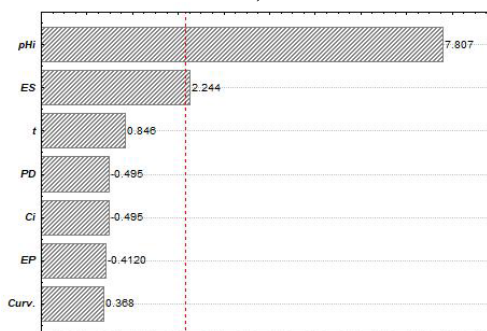
Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

b)



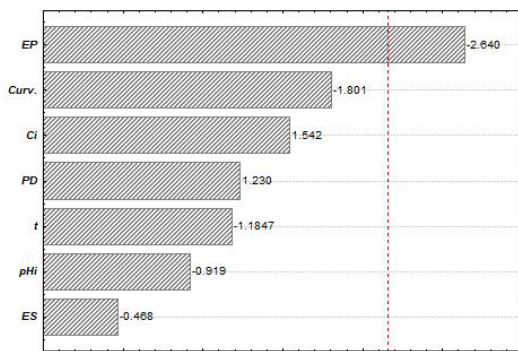
Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

c)



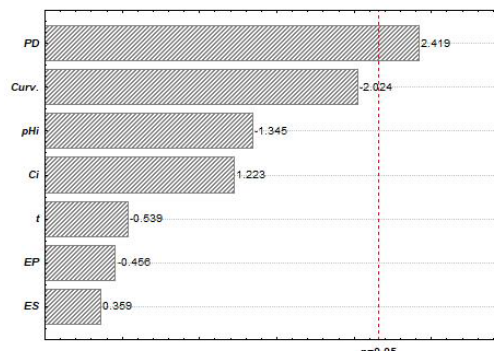
Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

d)



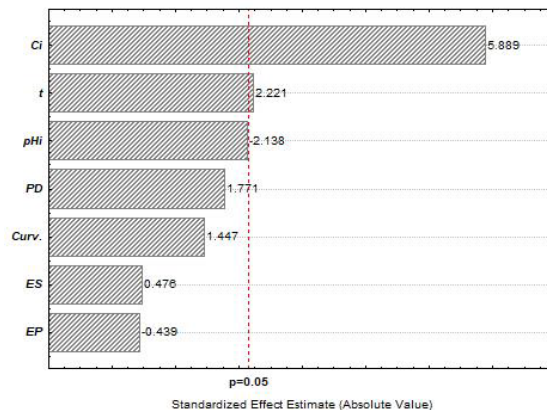
Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

e)



Standardized Effect Estimate (Absolute Value)

f)



g)

Figura 1. Diagramas de Pareto com os efeitos estimados para as variáveis independentes com interações. Variáveis de resposta: a) salinidade (S , g L^{-1}); b) condutividade (Λ , $\mu\text{S cm}^{-1}$); c) sólidos totais dissolvidos (TDS, mg L^{-1}); d) pH_f ; e) cor; f) turbidez (NTU) e g) eficiência de remoção de cor (ER, %)

Os Sólidos Totais Dissolvidos (SDT) variaram na faixa $0,64 - 6,04 \text{ mg L}^{-1}$. O limite permitido pela legislação brasileira (CONAMA, 2011) para descarte de efluentes é de 500 ppm. Portanto, todos os ensaios apresentaram valores abaixo dos limites estabelecidos pelo órgão de controle.

Embora não haja limites específicos para a condutividade em efluentes, de acordo com a legislação vigente, a condutividade é frequentemente monitorada como parte da avaliação da qualidade do meio, uma vez que pode indicar a presença de íons dissolvidos, incluindo contaminantes. Águas naturais, por exemplo, apresentam teores de condutividade na faixa de $10 - 100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Em ambientes poluídos por esgotos domésticos ou industriais os valores podem chegar até $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$. Para os ensaios realizados, os valores ficaram na faixa $1,01 - 9,45 \mu\text{S cm}^{-1}$, bem abaixo dos valores normalmente encontrados em águas naturais.

Um aspecto que justifica o pH_i como parâmetro importante para a definição dessas variáveis respostas, além do fato da maior ou menor quantidade de íons H^+ e/ou OH^- , é o fato do Al ser anfótero e os eletrodos reagirem com os íons H^+ e/ou OH^- presentes no meio, liberando Al^{3+} . Ao mesmo tempo que aumenta a condutividade, favorece também a formação de flocos e a adsorção de espécies do meio, tornando complexa qualquer análise direta.

Na Fig. 1d está apresentado o diagrama de Pareto que ilustra a influência de vários parâmetros no pH_f do efluente. Dentre os fatores investigados, apenas o pH_i e o espaçamento entre eletrodos foram significativos. O espaçamento entre eletrodos surge como um fator crítico que influencia as reações eletroquímicas e, conseqüentemente, o pH_f de todo o processo. Para lançamento direto de efluentes, o pH , segundo norma vigente (CONAMA, 2011). deve estar compreendido na faixa $5 - 9$. Para os ensaios realizados, o pH_f variou na faixa de $5 - 12$, ultrapassando, em poucos casos, o limite superior estabelecido. Entretanto, para as melhores condições de remoção observada (99,7%), o pH_f do efluente foi de 5, não necessitando correção para lançamentos futuros.

A análise da cor do efluente foi realizada conforme a método padrão, via UV-vis. Conforme delineado pelo diagrama de Pareto, o único parâmetro que se mostrou significativo para essa variável resposta foi o número dos pares de eletrodos. A presença e a quantidade de

pares de eletrodos exercem um impacto perceptível na liberação de coagulantes na solução, os quais poderão prover a floculação das espécies.

Na análise da água, a turbidez é um parâmetro importante, pois pode afetar a aparência da água, influenciar a penetração da luz e servir como indicador da qualidade da água. A legislação brasileira (CONAMA, 2011) estabelece um valor máximo de turbidez de 5 NTU em águas destinadas ao consumo humano. Os valores obtidos para os diferentes ensaios variaram de 0,20 – 4,5 NTU, excelentes valores para lançamentos em águas naturais.

Os parâmetros de concentração de corante, tempo de eletrólise e pH inicial demonstraram ser importantes na determinação da eficiência da remoção de RhB, com os dois primeiros a exibirem uma influência positiva, conforme ilustrado na Fig. 1g. Em particular, um tempo de eletrólise mais longo corresponde a uma maior produção de lamas, aumentando assim a eficiência do processo de adsorção. Por outro lado, concentrações mais baixas de corante tendem a apresentar uma maior eficácia de remoção. A julgar pela maior remoção do corante do meio, 99,7% as condições ótimas observadas foram: potencial (PD) = 5 V; $\text{pH}_i = 5$; $t = 120$ min; pares de eletrodos (EP) = 1; espaçamento entre eletrodos (ES) = 1 cm; $C_i = 150 \text{ mg L}^{-1}$ RhB. Nessas condições, as variáveis respostas observadas foram: salinidade (S) = $3,47 \text{ g L}^{-1}$; condutividade (Λ) = $6,85 \mu\text{S cm}^{-1}$; sólidos dissolvidos totais (TDS) = $4,38 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_f = 5,0$; cor = 0,9; turbidez = 0,30 NTU; concentração final do corante = $0,45 \text{ mg L}^{-1}$ (%Remoção = 99,7).

Também foram avaliados, para experimentos conduzidos nas condições ótimas, o desgaste do eletrodo e consumo energético. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. A perda de massa teórica é calculada pela expressão de Faraday, enquanto que a perda de massa experimental representa a variação de massa observada nos anodos antes e após a eletrocoagulação. Observa-se um valor experimental bem superior ao teórico, o que leva a valores notavelmente altos para a eficiência observada. Isso pode ser justificado considerando que a perda de massa acontece também, e de forma substancial, pela reação do Al com o meio, em função do pH. Em termos de consumo de energia observado no processo de eletrocoagulação, de $0,493 \text{ kWhm}^{-3}$, destaca-se a eficiência energética e viabilidade como método de tratamento de efluentes.

Tabela 2. Valores médios de perda de massa dos eletrodos e consumo de energia nas melhores condições de eletrocoagulação

Perda de massa teórica, mg	Perda de massa experimental, mg	Eficiência %	Energia consumida, kWhm^{-3}
99	170	172	0,493

Conclusões

A técnica de eletrocoagulação mostrou-se eficaz para tratar soluções de efluentes contendo o estável corante Rodamina B. Empregando planejamento fatorial fracionário e eletrodos de alumínio, a eletrocoagulação foi investigada sistematicamente em relação a vários parâmetros operacionais, incluindo pH, voltagem aplicada, duração da eletrólise, concentração inicial de Rodamina B e número de pares de eletrodos.

O desempenho ótimo da eletrocoagulação foi alcançado nas seguintes condições: valor de pH de 5, diferença de potencial aplicada (PD) de 5 V, utilização de um único par de eletrodos de alumínio com um espaçamento de 1 cm entre o cátodo e o ânodo, e uma duração da eletrólise de 120 minutos. Nessa configuração, o processo de eletrocoagulação apresentou resultados notáveis, alcançando uma remoção de 99,7% da Rodamina B de uma solução aquosa de 150 mg L⁻¹. O consumo total de energia nessas condições otimizadas foi registrado em 0,493 kWhm⁻³. Isso atesta a eficiência da técnica de eletrocoagulação em alcançar altas taxas de remoção sob parâmetros operacionais favoráveis ao meio ambiente e eficientes em recursos.

Agradecimentos

À Fapema, pelo suporte financeiro ao Grupo de Pesquisa, ao Doutorado associado UFMA-IFMA (DQUIM) e ao Centro Educamais Aparício Bandeira.

Referências

Ajiboye, T. O.; Oyewo, O. A.; Onwudiwe, D. C.; Adsorption and photocatalytic removal of Rhodamine B from wastewater using carbon-based materials, *FlatChem* **2021**, 29, 100277. [<https://doi.org/10.1016/j.flatc.2021.100277>]

8. CONAMA 357. Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, 2011.

Ghosh, U.; Pal, A.; Defect engineered mesoporous 2D graphitic carbon nitride nanosheet photocatalyst for rhodamine B degradation under LED light illumination, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2020**, 397, 112582. [<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112582>]

Kausar, A.; Shahzad, R.; Asim, S.; BiBi, S.; Iqbal, J.; Muhammad, N.; Din, I. U.; Experimental and theoretical studies of Rhodamine B direct dye sorption onto clay-cellulose composite, *Journal of Molecular Liquids* **2021**, 328, 115165. [<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115165>]

Qiu, S.; Zou, Y.; Xiang, C.; Zhang, H.; Sun, L.; Xu, F.; Thermochemical studies of Rhodamine B and Rhodamine 6G by modulated differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, 123, 1611-1618. [<https://doi.org/10.1007/s10973-015-5055-5>]

Sarkar, P.; Dey, A.; Phycoremediation – An emerging technique for dye abatement: An overview, *Process Safety and Environmental Protection* **2021**, 147, 214-225. [<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.031>]

Tsamo, C.; Kidwang, G. D.; Dahaina, D. C.; Removal of Rhodamine B from aqueous solution using silica extracted from rice husk, *SN Appl. Sci.* **2020**, 2, 256 [<https://doi.org/10.1007/s42452-020-2057-0>]



4º Encontro Nacional de Química e Sustentabilidade
5 a 7 de junho de 2024
Teresina - PI

Zaldivar-Díaz, J. M.; Martínez-Miranda, V.; Castillo-Suárez, L. A.; Linares-Hernández, I.; Solache Ríos, M; J.; Alcántara-Valladolid, A. E.; Synergistic electrocoagulation–precipitation process using magnesium electrodes for denim wastewater treatment: Bifunctional support electrolyte effect, *Journal of Water Process Engineering*, **2023**, *51*, 103369. [<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103369>.]