



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

HELÍSIA PESSOA LINHARES

DEGRADAÇÃO DOS CORANTES ACID YELLOW 3 E PONCEAU 4R EM
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO PROCESSO FENTON

FORTALEZA

2022

HELÍSIA PESSOA LINHARES

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES ACID YELLOW 3 E PONCEAU 4R EM
SOLUÇÃO AQUOSA USANDO PROCESSO FENTON**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) Campus Fortaleza, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em: ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Aluísio Marques da Fonseca
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L735d Linhares, Helísia Pessoa.
DEGRADAÇÃO DOS CORANTES ACID YELLOW 3 E PONCEAU 4R EM SOLUÇÃO AQUOSA
USANDO PROCESSO FENTON / Helísia Pessoa Linhares. - 2023.
82 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo .
1. Corante alimentício. 2. Fenton. 3. Planejamento Fatorial. 4. Degradação. 5. Cinética. I. Título.
CDD 628
-

A Deus.

A minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todo cuidado e providência ao longo de minha formação acadêmica.

A minha família, por sempre me apoiarem e me ajudarem a ser quem eu sou hoje.

Ao meu pai Hergamenes Linhares, por ter abdicado tantas coisas para investir na minha educação e por seu apoio incansável às minhas atividades acadêmicas.

A minha mãe Consolação Pessoa, por sua presença, cuidado, carinho e por ter me ensinado o quão importante é estar atenta às necessidades dos outros.

As minhas irmãs Livia e Lisiane Linhares e meus cunhados Rafael Lopes e Matheus Campos por todo apoio.

Ao meu namorado Ericson Macedo, por seu apoio incondicional ao longo de toda a jornada do mestrado me ajudando a fazer com que a pesquisa e a escrita científica acontecessem.

Ao professor Dr. Rinaldo dos Santos Araújo, meu orientador, por me acolher como orientanda, por toda paciência e exemplo como pesquisador e pelas contribuições preciosas para o meu futuro profissional.

A Professora Dra. Glória Maria Marinho Silva, pelo acolhimento quanto coordenadora, considerações feitas ao trabalho e considerável contribuição acadêmica ao longo do mestrado.

Ao professor Dr. Aluísio Marques da Fonseca, pelas contribuições feitas ao trabalho e ensinamentos divididos ao longo da graduação.

Aos professores do Instituto Federal do Ceará, em especial o professor Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque, e aos que tive a oportunidade de aprender por meio das disciplinas ofertadas e que contribuíram com seu conhecimento e suas experiências para o meu desenvolvimento intelectual, acadêmico e profissional.

Aos meus colegas de mestrado da turma de 2020, que enfrentaram comigo os desafios de fazer um mestrado durante a pandemia, mesmo quando tudo era incerto: Cícero, Michael, Hermógenes, Jeferson, Marcos Roberto e Yuri.

Aos meus amigos do laboratório LTQ: Jackson, Emanuel, Fábio, Júlia e Tobias pelo apoio durante o desenvolvimento da pesquisa e escrita científica desenvolvidos e todos os momentos que vivemos juntos.

A Samylla Almeida, por todos os desafios enfrentados em conjunto na pesquisa e na vida, pelo apoio nesse período e por todos os ensinamentos científicos e de vida.

A João Ravelly, por todo apoio ao longo desse período, amizade sincera, risos e discussões no percurso entre nossas casas e o IFCE.

Aos meus amigos: Dayane Melo, Érika Teixeira, Letícia Jorge, Samuel Almeida, Isadora Tavares, Isabela Tavares, Rejane Alves, Livia Xavier que participaram de momentos tão importantes, obrigada por todas os risos compartilhados e dificuldades vencidas.

A FUNCAP por disponibilizar a bolsa em parte do período do mestrado, fundamental para que pudesse me dedicar exclusivamente à construção deste sonho.

A todos os que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

“Que a tua vida não seja uma vida estéril. - Sê útil. - Deixa rastro. - Ilumina com o resplendor da tua fé e do teu amor”

São José Maria Escrivá.

RESUMO

Águas residuárias contendo corantes deterioram o ambiente aquático e ameaçam os organismos vivos constituindo um considerável problema ambiental nos corpos hídricos. Dentre as tecnologias disponíveis para tratamento de efluentes coloridos, o processo oxidativo avançado Fenton se destaca pela utilização dos íons Fe^{2+} e H_2O_2 na degradação de contaminantes orgânicos. Nos processos oxidativos avançados são gerados radicais hidroxilas não seletivos capazes de converter os compostos orgânicos a forma menos refratárias ou mineralizadas. Neste contexto, o presente trabalho avaliou a eficiência de degradação dos corantes alimentícios Acid Yellow 3 (quinolínico) e Ponceau 4R (azo corante) em meio aquoso usando o processo Fenton. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente (25°C) segundo um planejamento fatorial via superfície de resposta que avaliou os efeitos das variáveis: concentração de corante, concentração de H_2O_2 e concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sobre a eficiência de degradação das moléculas a $\text{pH} = 3,0$. Estudos cinéticos a 25°C , 50°C e 70°C foram conduzidos segundo o modelo de pseudo primeira ordem e as energias de ativação das reações Fenton foram estimadas a partir da equação de Arrhenius. Os resultados mostraram degradações individuais superiores a 90% para concentrações dos corantes entre 50 mg L^{-1} e 150 mg L^{-1} sob concentrações de H_2O_2 e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ entre 40 mg L^{-1} e 70 mg L^{-1} . Para a mistura de corantes as degradações variaram entre 60% e 97% sob dosagens de H_2O_2 entre 35 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 40 mg L^{-1} . Os ensaios cinéticos mostraram um ajuste muito bom ao modelo de pseudo primeira ordem e constantes cinéticas entre $0,238 \text{ min}^{-1}$ e $7,291 \text{ min}^{-1}$ nos tratamentos individuais dos corantes e de $0,121 \text{ min}^{-1}$ a $3,615 \text{ min}^{-1}$ para a mistura das moléculas, o que ratifica o efeito de competitividade entre estas, de forma que o azo corante Ponceau 4R mostrou maior reatividade que o corante Acid Yellow 3. As energias de ativação entre $40,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $56,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ confirmaram o caráter endotérmico do processo Fenton de degradação dos corantes nas condições experimentais empregadas. Em geral, os valores obtidos mostraram o caráter promissor do sistema Fenton na despoluição de efluentes coloridos.

Palavras-chaves: Corante alimentício, Fenton, Planejamento Fatorial, Degradação, Cinética.

ABSTRACT

Colored wastewater harms the aquatic environment and threatens living organisms, constituting a serious environmental problem in water bodies. Among the available technologies for treating colored effluents, the Fenton advanced oxidative process stands out for its use of Fe^{2+} ions and H_2O_2 in the degradation of organic contaminants. In advanced oxidative processes, non-selective hydroxyl radicals are generated, which are capable of converting organic compounds to less refractory or mineralized forms. In this context, the present work evaluated the degradation of the quinolinic Acid Yellow 3 and azo Ponceau 4R food dyes in aqueous medium using the Fenton process. The experiments were carried out at room temperature (25°C) according to a factorial design via response surface that evaluated the effects of the variables: dye concentration, H_2O_2 concentration and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concentration on the degradation efficiency of the molecules at $\text{pH} = 3.0$. Kinetic studies at 25°C , 50°C and 70°C were conducted according to the pseudo first order model and the activation energies of the Fenton reactions were estimated from the Arrhenius equation. The results showed individual degradations greater than 90% for dye concentrations between 50 mg L^{-1} and 150 mg L^{-1} under concentrations of H_2O_2 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ between 40 mg L^{-1} and 70 mg L^{-1} . For the mixture of dyes, the degradations varied between 60% and 97% under dosages of H_2O_2 between 35 mg L^{-1} and 50 mg L^{-1} and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ of 40 mg L^{-1} . The kinetic tests showed a very good fit to the pseudo first order model and kinetic constants between 0.238 min^{-1} and 7.291 min^{-1} for individual dye treatments and between 0.121 min^{-1} and 3.615 min^{-1} for the mixture of molecules, the which ratifies the effect of competitiveness between the molecules, so that the azo dye Ponceau 4R showed greater reactivity than the dye Acid Yellow 3. Activation energies between 40.2 kJ mol^{-1} and 56.1 kJ mol^{-1} confirmed the endothermic nature of the Fenton dye degradation process under the experimental conditions used. In general, the values obtained show the promising character of the Fenton system in the depollution of colored effluents.

Keywords: Food dyes, Fenton, Factorial design, Degradation, Kinetic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química geral de um azo corante.	22
Figura 2 – Estrutura geral de um corante quinolínico solúvel.....	23
Figura 3 – Estrutura química do corante quinolínico Acid Yellow 3 (AY3, n = 3).	27
Figura 4 – Estrutura química do azo corante Ponceau 4R (P4R).	27
Figura 5 – Interpretação gráfica para o modelo não linear de pseudo primeira ordem.	32
Figura 6 – Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial de degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton.....	40
Figura 7 – Valores preditos <i>versus</i> valores observados na degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton ($R^2 = 0,9282$).	42
Figura 8 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton. Concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($x_2 = -1$). .	44
Figura 9 – Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial de degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton.....	46
Figura 10 – Valores preditos <i>versus</i> valores observados na degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton ($R^2 = 0,8706$).	48
Figura 11 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton. Concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($x_2 = -1$).....	49
Figura 12 – Diagrama de Pareto para a degradação em mistura do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	53
Figura 13 – Valores preditos <i>versus</i> valores observados na degradação a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9865$).....	55
Figura 14 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$	56
Figura 15 – Diagrama de Pareto para a degradação do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$	58
Figura 16 – Valores preditos <i>versus</i> valores observados na degradação a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9697$).	60
Figura 17 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$	61
Figura 18 – Cinética de degradação individual dos corantes AY3 e P4R a diferentes temperaturas. Corante = 100 mg L^{-1} , $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$	62

Figura 19 – Energia de ativação individual para a degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 50 mg L ⁻¹ e FeSO ₄ .7H ₂ O = 40 mg L ⁻¹	64
Figura 20 – Cinética de degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R a diferentes temperaturas. Corante = 100 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 50 mg L ⁻¹ e FeSO ₄ .7H ₂ O = 40 mg L ⁻¹	65
Figura 21 – Energia de ativação para a degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 50 mg L ⁻¹ e FeSO ₄ .7H ₂ O = 40 mg L ⁻¹	66
Figura 22 – Aspecto final das soluções após tratamento Fenton dos corantes AY3 e P4R.	67
Figura 23 – Espectros de absorção no UV-Vis para a degradação dos corantes Acid Yellow 3 (a) e Ponceau 4R (b) segundo processo Fenton. Corante = 50 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ = 50 mg L ⁻¹ e FeSO ₄ .7H ₂ O = 50 mg L ⁻¹	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Corantes artificiais orgânicos permitidos no Brasil.	21
Tabela 2 – Potencial de oxidação para várias diferentes espécies oxidantes.....	24
Tabela 3 – Principais processos oxidativos avançados usados no tratamento de efluentes.	25
Tabela 4 – Matriz de experimentos utilizada na oxidação Fenton a 25°C das moléculas individuais dos corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R.....	30
Tabela 5 – Matriz de experimentos utilizada na oxidação Fenton a 25°C das moléculas em mistura dos corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R.	31
Tabela 6 – Ensaios preliminares de oxidação Fenton do corante Acid Yellow 3.	34
Tabela 7 – Ensaios preliminares de oxidação Fenton do corante Ponceau 4R.....	35
Tabela 8 – Eficiência de degradação a 25°C dos corantes Acid Yellow 3 (AY3) e Ponceau 4R (P4R) usando o processo Fenton. pH = 3, rotação = 150 rpm e tempo de reação = 60 min. ...	37
Tabela 9 – Anova para a degradação Fenton do corante Acid Yellow 3 (AY3) a 25°C.....	39
Tabela 10 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton.	41
Tabela 11 – ANOVA para a degradação Fenton do corante Ponceau 4R (P4R) a 25°C.....	45
Tabela 12 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton.	47
Tabela 13 – Eficiência de degradação a 25°C da mistura dos corantes Acid Yellow 3 (AY3) e Ponceau 4R (P4R) usando o processo Fenton. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, pH = 3,0; rotação = 150 rpm e tempo de reação = 60 min.	51
Tabela 14 – ANOVA para a degradação Fenton a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$	52
Tabela 15 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$	54
Tabela 16 – Anova para a degradação Fenton a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$	57
Tabela 17 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$	59
Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem para a degradação individual dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L^{-1} , $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$. .	63
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem para a degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L^{-1} , $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$. .	65

Tabela 20 – Caracterização físico-química do efluente tratado nos ensaios de melhor desempenho de degradação dos corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R segundo processo Fenton homogêneo. Corante = 50 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O = 50 mg L⁻¹.....67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$1/b$	Constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema
$1/m$	Constante cinética de pseudo primeira ordem, min^{-1}
A	Constante de Arrhenius
ANOVA	Análise de Variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AY3	Acid Yellow 3
C_0	Concentração inicial da molécula, mg L^{-1}
C_f	Concentração final da molécula, mg L^{-1}
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
C_t	Concentração (mg L^{-1}) da solução remanescente após tratamento oxidativo no tempo reacional t
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E^0	Potencial padrão de redução, V
E_a	Energia de ativação, kJ mol^{-1}
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
k	Constante cinética de primeira ordem, min^{-1}
P4R	Ponceau 4R
PC	Ponto Central em um planejamento fatorial
POA	Processos Oxidativos Avançados
R	Constante universal dos gases ideais, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	Temperatura absoluta, K
T	Tempo reacional, min
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VC	Valor Codificado da variável em um planejamento fatorial
VR	Valor Real da variável em um planejamento fatorial
Y	Eficiência de degradação do corante, %

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3 REVISÃO DA LITERATURA	20
3.1 Corantes Alimentícios	20
3.1.1 Legislação.....	20
3.1.2 Classificação	22
3.2 Tecnologias de Tratamento de Efluentes	23
3.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)	23
3.2.1.1 O processo Fenton.....	25
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	27
4.1 Materiais.....	27
4.2 Estudos de Oxidação Fenton	28
4.2.1 Otimização e modelagem da degradação	28
4.2.2 Cinética da degradação.....	32
4.3 Caracterização Físico-Química	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Testes Preliminares	34
5.2 Degradação Fenton dos Corantes Individuais	36
5.2.1 Oxidação do corante AY3.....	36
5.2.2 Oxidação do corante P4R.....	44
5.3 Degradação Fenton para os Corantes em Mistura.....	50
5.3.1 Oxidação do corante AY3 (em mistura com P4R)	52
5.3.2 Oxidação do corante P4R (em mistura com AY3)	56
5.3 Cinética de Degradação.....	62

5.4 Caracterização Físico-Química das Soluções.....	67
6 CONCLUSÃO.....	69
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICES	79

1 INTRODUÇÃO

Os corantes alimentícios são aditivos alimentares que, por definição, intensificam ou restauram a cor de um alimento. A cor é característica primordial na sensação global resultante de outras características como sabor, textura e aroma dos alimentos, além de ser um dos fatores responsáveis pela aceitação do produto alimentício pelo consumidor (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

A presença de corante nos corpos hídricos é um problema ambiental contemporâneo relevante (HUSSAIN; GUL; KHAN, 2020). Águas residuárias com presença de corantes advindas de indústrias, como a de alimentos, contribuem para a deterioração do ambiente aquático e ameaçam os organismos vivos. De acordo com esses autores, 15% da produção mundial total de corantes é lançada nos corpos hídricos afetando negativamente o ecossistema aquático. Moléculas corantes reduzem a transparência e, consequentemente, da penetração da luz. Isso influencia o processo de fotossíntese e reduz a concentração de oxigênio dissolvido tendo como resultado numa situação alarmante para a sobrevivência de plantas e animais aquáticos (HASHEMI-SHAHRAKI; SHAREGI; FARHADIAN, 2021).

Segundo Robinson *et al.* (2001) a presença mesmo que em quantidades mínimas de 1 mg L^{-1} de corantes nas águas residuárias já são constitui uma situação ambiental preocupante.

A aplicação das tecnologias de tratamento oxidativo em efluentes coloridos se apresenta cada vez mais promissora uma vez que os corantes em sua maioria são moléculas recalcitrantes, resistentes à degradação aeróbia e estáveis a agentes oxidantes. Outra dificuldade que justifica o uso destas tecnologias é a possibilidade de aplicação a altas concentrações de corantes, visto que, os métodos convencionais de remoção são economicamente desfavoráveis e/ou tecnicamente mais complexos nesta condição (DOTTO, 2010; JAVAID; QAZI, 2019).

Atualmente, dentre as tecnologias utilizadas para o tratamento de efluentes contendo corantes, os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado como solução técnica ambiental e economicamente viável (SARAVANA *et al.*, 2022, MARSON *et al.*, 2022, GANIYU *et al.*, 2022).

Dentre os POA, os processos Fenton homogêneo, foto-Fenton e eletro-Fenton oferecem uma eficiência notável e podem ser estendidos a um espectro mais amplo de corantes devido à sua não seletividade. Entretanto, o sistema Fenton apresenta limitações quanto a sua execução prioritária em meio ácido ($\text{pH} = 2$ a 3) a fim de evitar formação de lodo ferruginoso, que implicaria em maiores contaminações e etapas operacionais para sua implementação (ZHANG *et al.*, 2019; ZIEMBOWICZ, KIDA 2022; LI *et al.*, 2022).

De acordo com Li *et al.* (2017), no sistema Fenton, os radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos atacam o substrato corante nos locais de múltiplas ligações, realizando a hidroxilação ou causando a desidrogenação das moléculas, produzindo assim materiais inorgânicos estáveis e convertendo o poluente, direta ou indiretamente, em materiais mais biodegradáveis e seguros.

O uso do processo Fenton pode levar a mineralização dos compostos orgânicos em alguns casos ao converter as moléculas em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Entretanto, para que essa característica de ideal de tratamento ocorra, torna-se necessário um excesso de produtos químicos no meio reacional, o que muitas vezes impede que o processo seja rentável e em muitos casos seja indicado apenas a degradação parcial. A degradação parcial, embora menos eficiente, reduz a toxicidade das espécies formadas ao final do tratamento e aumenta a biodegradabilidade dos resíduos (HUSTON, PIGNATELLO, 1999).

Particularmente, o corante amarelo quinolina (Acid Yellow 3) é relacionado por Gupta *et al.* (2005) como sendo de baixa toxicidade, porém seu consumo oral é proibido principalmente para recém-nascidos e crianças e pode ser associado como potencialmente carcinogênico (COLEMAN, 1991). De forma semelhante o corante Ponceau 4R é relacionado a asma e insônia e pode aumentar a hiperatividade e intolerância em crianças (MCNNAN *et al.*, 2007) não tendo autorização para uso em países como Estados Unidos, Canadá, Noruega e Finlândia (FDA, 2015).

Neste contexto, o presente estudo se propõe a avaliar o processo de degradação em meio aquoso dos corantes alimentícios Acid Yellow 3 e Ponceau 4R segundo o processo oxidativo avançado Fenton homogêneo ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a degradação dos corantes alimentícios Acid Yellow 3 e Ponceau 4R em solução aquosa segundo o processo oxidativo avançado Fenton.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos deste trabalho relata-se:

- Otimizar a degradação dos corantes (isolados e em mistura) segundo o processo Fenton a partir de uma metodologia de planejamento fatorial via superfície de resposta.
- Investigar a cinética reacional da degradação dos corantes (isolados e em mistura) a diferentes temperaturas.
- Realizar a caracterização físico-química das soluções de corante após tratamento oxidativo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Corantes Alimentícios

3.1.1 Legislação

Os corantes alimentícios podem ser entendidos como aditivos alimentares que conferem, intensificam ou restauram a cor de um alimento. De acordo com o artigo 10º do decreto Nº55.871 de 26 de março de 1965 há apenas 3 categorias de corantes permitidas para o uso em alimentos:

“Art. 10. Os corantes tolerados pelo presente Decreto compreendem: corantes naturais, caramelo e corantes artificiais.

§ 1º Considera-se "corante natural" o pigmento ou corante inócuo extraído de substância vegetal ou animal.

§ 2º Considera-se "caramelo" o produto obtido, a partir de açúcares, pelo aquecimento e temperatura superior ao seu ponto de fusão e ulterior tratamento indicado pela tecnologia.

§ 3º Considera-se "corante artificial" a substância, corante artificial de composição química definida, obtida por processo de síntese.” (BRASIL, 1965, p. 3610).

Entre os corantes naturais pode-se destacar as classes de compostos representados pelas antocianinas, bixinas, carminícos, curcumínicos e betalaínas (CONSTANT; STRINGHETA; SANDI, 2002).

No Brasil, a aprovação do regulamento técnico de aditivos alimentares no qual consta a definição, a classificação e o seu emprego ocorreram por meio da portaria Nº 540, de 27 de outubro de 1997, a qual foi a primeira legislação acordada entre os países do Mercosul no que concerne aos aditivos alimentares.

Atualmente, as resoluções Nº 382 a 388 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA 1999; DAMASCENO, 1988) permitem o uso para fins de aditivo alimentar de onze corantes artificiais orgânicos explicitados na Tabela 1 a seguir. Estes corantes também são regulamentados para uso em todos os países do Mercosul, conforme a Resolução GMC nº 52/98 que trata dos critérios para determinar funções de aditivos e seus limites máximos para todas as categorias de alimentos.

O regulamento técnico de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia que fala sobre seus principais usos, classificação e definições é a Portaria MS 540/1997 e a resolução CNNPA Nº17 de 1977. Essa portaria do ministério da saúde foi alterada pela RDC 239/2018 “Aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em suplementos alimentares” e pela RDC 466/2021 que estabelece os coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso na produção de alimentos e ingredientes na função de solventes de extração e processamento.

Já o regulamento vigente acerca dos aditivos alimentares aprovados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF) é a RDC 46/2010 que foi alterada pela RDC 588/2021 a qual autoriza o uso de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia em diversas categorias de alimentos e lista apenas aditivos alimentares que não possuem Ingestão Diária Máxima Aceitável (IDA).

Tabela 1 – Corantes artificiais orgânicos permitidos no Brasil.

Corante	INS	IDA	Limite máximo RDC
Amaranto	123	0,5	0,01 (*)
Eritrosina	127	0,1	0,005 (*)
Vermelho 40	129	7	0,01 (*)
Ponceau 4R	124	4	0,01 (*)
Amarelo Crepúsculo	110	4	0,01 (*)
Tartrazina	102	7,5	0,01 (*)
Azul de Indigotina	132	5	0,01 (*)
Azul Brilhante	133	12,5	0,01 (*)
Azorrubina	122	4	0,01 (*)
Verde Rápido	143	25	0,01 (*)
Azul Patente V	131	Não alocado	0,01 (*)
Acid Yellow 3	104	5	0,03 (**)
Negro Brilhante BN	151	1	0,02 (***)
Marrom HT	155	1,5	0,02 (***)

INS (Sistema de Numeração internacional). IDA (Ingestão Diária Aceitável) em (mg Kg⁻¹ PC).

(*) RDC N° 239, de 26 de julho de 2018. (**) De acordo com RDC N° 7, de 20 de fevereiro de 2008 (g/100g). Não consta na lista atual de corantes autorizados. (***) Resolução n° 41, de 10 de agosto de 2009 (g/100g ou g/100 mL). Não consta na lista atual de corantes autorizados.

Fonte: Adaptado de Martins (2016).

Os corantes alimentícios são inofensivos à saúde humana desde que sejam obedecidos os percentuais máximos estabelecidos pela ANVISA e/ou *Codex Alimentarius* os quais determinam, para cada aditivo, uma Ingestão Diária Aceitável (IDA) a qual já está estabelecida para todos os corantes artificiais permitidos pela Legislação Brasileira. Tais valores estão sujeitos a alterações contínuas a depender dos resultados de estudos toxicológicos desenvolvidos (PRADO; GODOY, 2007).

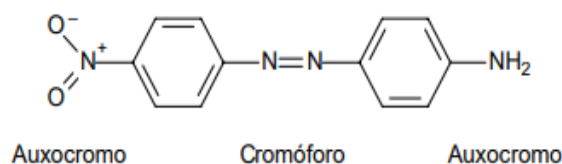
Entretanto, é importante destacar que, de acordo com Zanoni e Yamanaka (2016), vários países os quais possuem legislação mais rigorosa excluem algum desses corantes para o

consumo humano devido a estudos que associam alguns desses corantes a atividade mutagênica. Dentre eles, pode-se citar o Azul Patente V e Amaranto que não são permitidos nos Estados Unidos e a Tartrazina e a Azorrunima que têm o seu uso restrito em sopas e caldos de acordo com o Codex Alimentarius (2015). Já a Comissão Europeia Reguladora permite apenas 9 dos 11 corantes permitidos no Brasil (EUROPEAN COMMISSION, 2008, 2011a).

3.1.2 Classificação

Os corantes azo (Figura 1) têm em sua estrutura o grupo cromóforo azo ($-N=N-$) e, em geral, apresentam moléculas aromáticas ligadas aos 2 átomos de nitrogênio desse grupo. Entretanto, a molécula corante pode ter somente um grupo aromático e outro composto que configura comoceptor de elétrons. O substituinte aromático se comporta como auxocromo o qual constitui o grupo funcional que altera a capacidade da estrutura de absorver luz. Os grupos $-OH$ e $-NH_2$ são os exemplos mais comuns de auxocromos (HUNGER *et al.*, 2003, TUNÇ; GÜRKAN DUMAN; 2012).

Figura 1 – Estrutura química geral de um azo corante.



Fonte: Adaptado de Cegarra *et al.* (1981).

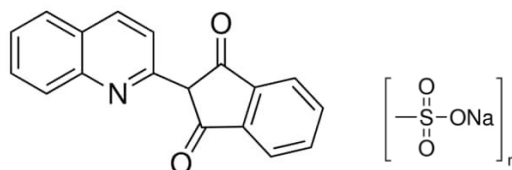
Em geral os corantes azoicos são resistentes às condições aeróbias, em contrapartida, podem ser facilmente reduzidos pela flora intestinal formando aminas aromáticas (YAMJALA *et al.*, 2016). Essas aminas são frequentemente mais tóxicas que as moléculas de corantes originais (AZBAR *et al.*, 2004).

Um ponto a ser destacado sobre os corantes azo é que eles são os corantes sintéticos mais utilizados industrialmente, principalmente no setor têxtil. Outro fato que os coloca em destaque é que eles podem ser precursores de intermediários com alto potencial carcinogênico e mutagênico durante a sua metabolização (MENDONÇA, 2011). Na indústria de alimentos e de bebidas o seu uso é restrito a espécies não tóxicas e/ou que não apresentam efeito nocivo à saúde humana.

Os corantes quinolínicos são estruturas derivadas da quinolina (Figura 2) contendo de 1 até 3 grupos sulfonatos que lhes conferem solubilidade em água. Neste grupo particular de

corantes os principais representantes são o Quinoline Yellow SS e o Quinoline Yellow WS. O uso desses corantes é permitido em bebidas e em alimentos como molhos e massas para coberturas, sendo também utilizados em fármacos e cosméticos. O corante Quinoline Yellow WS possui baixíssima toxicidade significativa a longo prazo e, por conta disso, não é considerado genotóxico ou carcinogênico.

Figura 2 – Estrutura geral de um corante quinolínico solúvel.



Fonte: Adaptado de Merck (2023).

3.2 Tecnologias de Tratamento de Efluentes

As tecnologias de tratamento de águas residuárias são classificadas pela Organização Mundial de Saúde como primárias, secundárias, terciárias e avançadas de tratamento (WHO, 2018). Dentre estas tecnologias se incluem os processos biológicos (NGUYEN *et al.*, 2020; WAQAS *et al.*, 2020), os processos de adsorção (WAZIR *et al.*, 2020); os processos físicos (HOLKAR *et al.*, 2016) e os sistemas de oxidação avançada (GIWA *et al.*, 2020; BABU *et al.*, 2019).

As águas residuárias contendo moléculas corantes se caracterizam como de difícil tratamento ambiental, pois as matérias-primas usadas e os produtos gerados apresentam elevada estabilidade e, por vezes, toxicidade que tornam os tratamentos convencionais pouco eficientes por via biológica e/ou por lodos ativados (YUSUF, 2018).

3.2.1 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA são sistemas reacionais em que o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) participa como principal agente com elevado poder oxidativo ($E^0 = 2,8 \text{ V}$). Esta espécie, produzida *in situ*, pode permitir a completa mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental em tempos relativamente curtos (MIKLOS *et al.*, 2018). Os radicais $\bullet\text{OH}$ podem ser gerados através de reações utilizando oxidantes fortes como ozônio (O_3) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como o dióxido de titânio (TiO_2), o óxido de ferro (III) (Fe_2O_3), o sulfeto de cádmio (CdS), o óxido de zinco (ZnO) ou por radiação ultravioleta (UV) (BABU *et al.*, 2019).

Os radicais $\bullet\text{OH}$ são muito reativos e fortes agentes oxidantes (Tabela 2), podendo levar à completa mineralização dos substratos orgânicos (MOUSSET; DOUDRICK, 2020).

Tabela 2 – Potencial de oxidação para várias diferentes espécies oxidantes.

Oxidante	Potencial de oxidação (V)
F_2	3,00
$\bullet\text{OH}$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
MnO_4^-	1,68
HBrO	1,59
ClO_2	1,57
HClO	1,49
$\text{HO}_2\bullet$	1,42
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Fonte: Adaptado de Parsons (2004) e Shin *et al.* (2008).

Os POA podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos nos quais os radicais são gerados com ou sem radiação. Os processos que recorrem a catalisadores sólidos são denominados heterogêneos enquanto os restantes (uma única fase) são ditos homogêneos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FREITAS, 2008).

Sistemas oxidativos têm sido descritos como uma alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária (AMORIM *et al.*, 2009). Nestes casos os contaminantes orgânicos podem ser oxidados pelo radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$) por diferentes mecanismos. Os principais mecanismos, dependendo da estrutura do contaminante orgânico, envolvem: a) abstração de átomo de hidrogênio; b) transferência eletrônica e c) adição eletrofílica (BRITO, SILVA, 2012; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Dentre os processos oxidativos, destaca-se o sistema Fenton, no qual o radical $\bullet\text{OH}$ em uma reação espontânea oxida várias classes de compostos orgânicos (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Além desse, uma diversidade de outros métodos têm sido desenvolvida nos últimos anos, tais como: ozonização, oxidações fotoquímica e eletroquímica, fotocatálise, sonólise, além dos respectivos sistemas combinados (ARAÚJO *et al.*, 2016).

A Tabela 3 apresenta os principais POA descritos na literatura.

Tabela 3 – Principais processos oxidativos avançados usados no tratamento de efluentes.

Sistema	Fotoquímico	Não fotoquímico
	UV	O ₃
	UV/H ₂ O ₂	O ₃ /H ₂ O ₂
Homogêneo	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Foto-Fenton)	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton)
	UV/O ₃	
	UV/O ₃ /H ₂ O ₂	
	UV/TiO ₂	Eletro-Fenton
Heterogêneo	UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	Eletrocatalíticos com anodos seletivos

Fonte: Dezotti (2008).

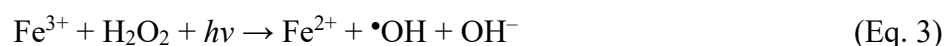
3.2.1.1 O processo Fenton

A reação de Fenton consiste na reação redox de decomposição do H₂O₂ catalisada por Fe³⁺ (Equação 1), que leva à geração de um radical hidroxil para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio (ZHANG *et al.* 2019; BRITO, SILVA, 2012).



O processo de Fenton utiliza íons ferrosos (Fe²⁺) ou íons férricos (Fe³⁺), em meio ácido (pH entre 2 e 3), como catalisadores para promover a decomposição do H₂O₂ e assim produzir os radicais fortemente oxidantes do tipo •OH. A partir de pH 4,5 a taxa de geração de radicais •OH já é bastante prejudicada (FARSHCHI *et al.* 2019; PARSON, 2004).

Quando um sistema Fenton é assistido por radiação ultravioleta (UV), a reação passa a ser denominado de foto-Fenton, o qual tem como característica o aumento da produção dos radicais hidroxila quando comparado ao processo Fenton convencional (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). No processo foto-Fenton ocorrem as reações de fotólise do H₂O₂ (Equação 2) e a redução dos íons férricos (Fe³⁺) (Equação 3), além da reação principal de Fenton (Equação 1).



A potencialidade de uso do processo Fenton para o tratamento de efluentes se deve principalmente à sua simplicidade uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes e se aplica a uma grande variabilidade de compostos. Além disso o ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, o que reduz os custos (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Complexos orgânicos de ferro também têm sido empregados na degradação de contaminantes em reações tipo foto-Fenton devido a estabilização do ferro em uma faixa mais ampla de pH, além do fato de que os complexos contribuem para o aumento da eficiência de absorção da luz, uma vez que estendem a banda de absorção na região do visível (ZUO; HOIGNÉ, 1992).

Outro sistema Fenton importante emprega óxidos de ferro como catalisadores para a oxidação, constituindo o processo Fenton heterogêneo. Em geral, estes óxidos apresentam fácil síntese e custo relativamente baixo (KHATAEE; GHOLAMI; SHEYDAEI, 2016). As principais formas óxidas apresentadas na literatura envolvem a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4 , magnética), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goetita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), conforme relatado por Cornell e Schwertmann (2003).

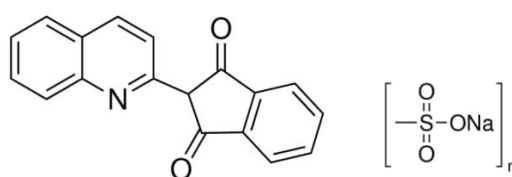
A magnetita (Fe_3O_4), por sua vez, pode ser considerada a espécie mais eficiente para aplicação Fenton. Na forma de nanopartículas apresentam grande aplicabilidade no tratamento de corantes e outras moléculas halogenadas e nitrogenadas (SUN; LEMLEY, 2011). Neste caso a elevada área superficial proporciona aumento da atividade catalítica e a sensibilidade a campos magnéticos, o que favorece a separação do meio reacional e promove o reuso em bateladas consecutivas (ZHOU *et al.*, 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

O corante quinolínico Acid Yellow 3 ($C_{18}H_8NNa_3O_{11}S_3$, CAS N° 8004-92-0; $579,42 \text{ g mol}^{-1}$), conhecido como Quinoline yellow WS e C.I. Food Yellow 13 (Figura 3) foi fornecido pela Sigma-Aldrich e utilizado sem qualquer processo prévio de purificação.

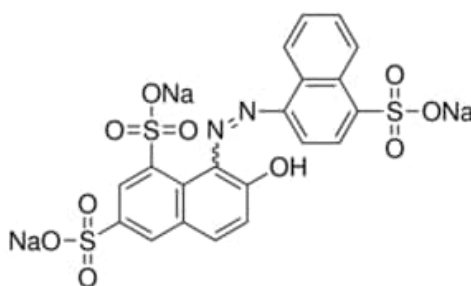
Figura 3 – Estrutura química do corante quinolínico Acid Yellow 3 (AY3, $n = 3$).



Fonte: Adaptado de Merck (2023).

O azo corante Ponceau 4R ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$, CAS N° 2611-82-7, $604,47 \text{ g mol}^{-1}$), Figura 4, também conhecido como New Coccine ou Acid Red 18 foi fornecido pela Acros Organics e utilizado sem qualquer processo adicional de purificação.

Figura 4 – Estrutura química do azo corante Ponceau 4R (P4R).



Fonte: Adaptado de Merck (2023).

Ambos os corantes são do tipo trissulfonados, apresentando esta similaridade química estrutural. O sulfato de ferro II ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$; 99% p/p; 278 g mol^{-1}) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 ; 30% p/p; 34 g mol^{-1}) usados na reação Fenton foram fornecidos pela Vetec e Êxodo Científica, respectivamente, e usados como recebido. O H_2O_2 30% (p/p) foi submetido à avaliação do teor de peróxido de hidrogênio antes do seu uso. Hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) de grau analítico da Vetec foram usados no ajuste do pH das soluções aquosas quando requeridos. A água usada na preparação dos efluentes foi do tipo destilada.

4.2 Estudos de Oxidação Fenton

4.2.1 Otimização e modelagem da degradação

Nos estudos de degradação de corantes individuais foi avaliado o efeito das variáveis experimentais de concentração do corante, da fonte de ferro e de oxidante no tratamento Fenton homogêneo dos corantes Ponceau 4R e Acid Yellow 3 segundo um planejamento fatorial expandido do tipo estrela com 3 variáveis em dois níveis de investigação.

Um planejamento fatorial estrela origina um modelo quadrático de interação entre as variáveis e a resposta de interesse a partir de um delineamento composto central de três partes: uma fatorial (ou cúbica), uma axial (ou estrela) e uma contendo pontos centrais.

Para a codificação de variáveis visando a descrição do planejamento os valores foram calculados a partir da Equação 4:

$$VC = \frac{VR - VR(PC)}{\Delta VR} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: VC é o valor codificado das variáveis, VR é o valor real, $VR(PC)$ é o valor da variável no ponto central (média dos pontos -1 e $+1$) e ΔVR é a amplitude de variação das variáveis.

$$\Delta VR = \frac{VR_{\text{máximo}} - VR_{\text{mínimo}}}{2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde: $VR_{\text{máximo}}$ e $VR_{\text{mínimo}}$ são os valores da variável nos níveis $(+1)$ e (-1) , respectivamente.

Particularmente no estudo de degradação individual dos corantes, as variáveis escolhidas para a oxidação Fenton foram a concentração de corante (x_1), a concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (x_2) e a concentração de H_2O_2 (x_3). A rotação utilizada foi de 150 rpm e o pH inicial foi mantido em $3 \pm 0,2$; tendo em vista que o processo Fenton tende a ser mais eficiente em pH de 2 a 3, conforme descrito por Farshchi *et al.* (2019) e Silva *et al.* (2021).

A eficiência de descoloração (Y %) no comprimento de onda máximo de cada corante foi escolhida inicialmente como a resposta experimental de interesse. Soluções estoques a 1000 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e de H_2O_2 foram empregadas na composição do meio reacional. H_2SO_4 5 M foi utilizado para o ajuste do pH inicial da reação.

A eficiência de descoloração ($Y\%$) foi calculada a partir das concentrações inicial e residual (pós-tratamento) de cada molécula corante (Equação 6), as quais foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis usando a curva de calibração a 415 nm para o corante AY3 (Apêndice A) e 505 nm para o corante P4R (Apêndice B).

$$Y\% = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde: $Y\%$ é a eficiência de degradação (descoloração) do corante e C_0 e C_f (mg L^{-1}) são as concentrações inicial e final da molécula.

Testes preliminares a temperatura ambiente (25°C) para diferentes concentrações de corante e diversas razões molares de Fe e H_2O_2 foram conduzidos de forma a definir o domínio experimental das variáveis em estudo. As concentrações de corante investigadas compreenderam a faixa de 70 mg L^{-1} a 250 mg L^{-1} dos compostos enquanto as concentrações de H_2O_2 e de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se apresentaram, ambas, entre 25 mg L^{-1} e 120 mg L^{-1} . Os ensaios foram conduzidos sob pH ácido ($3,0 \pm 0,2$) e rotação de 150 rpm.

Estas condições experimentais foram selecionadas a partir dos resultados de Fu *et al.* (2010), Kumar *et al.* (2012), Thiam *et al.* (2016), Karimi *et al.* (2019) e Macías-Quiroga *et al.* (2020), que usaram azo corantes, corantes quinolínicos e outras estruturas similares em estudos de degradação oxidativa avançada por diferentes tecnologias. O tempo de reação adotado inicialmente foi de 60 min, o qual se mostrou suficiente para uma degradação efetiva da descoloração na maioria dos ensaios reacionais.

A matriz de experimentos codificada empregada no tratamento Fenton individual das moléculas corantes está disposta na Tabela 4 a seguir. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e as respostas de degradação correspondente a cada teste são apresentadas como médias aritméticas das determinações.

Tabela 4 – Matriz de experimentos utilizada na oxidação Fenton a 25°C das moléculas individuais dos corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R.

Ensaio	Variável		
	x_1 , Corante (mg L ⁻¹)	x_2 , FeSO ₄ .7H ₂ O (mg L ⁻¹)	x_3 , H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)
01	-1,0	-1,0	-1,0
02	+1,0	-1,0	-1,0
03	-1,0	+1,0	-1,0
04	+1,0	+1,0	-1,0
05	-1,0	-1,0	+1,0
06	+1,0	-1,0	+1,0
07	-1,0	+1,0	+1,0
08	+1,0	+1,0	+1,0
09	-1,682	0,0	0,0
10	+1,682	0,0	0,0
11	0,0	-1,682	0,0
12	0,0	+1,682	0,0
13	0,0	0,0	-1,682
14	0,0	0,0	+1,682
15	0,0	0,0	0,0
16	0,0	0,0	0,0
17	0,0	0,0	0,0

Fonte: Autora (2022).

Neste trabalho a partir do planejamento fatorial, o qual admitiu-se como desprezíveis os fatores de interação cúbica, a resposta experimental (eficiência de degradação, $Y\%$) pode ser calculada pela Equação 7, conforme referenciado por Wu e Hamada (2009).

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde: β_0 é o intercepto da função e β_i , β_{ii} , β_{ij} são os coeficientes dos fatores lineares, quadráticos e de interação dupla entre as variáveis.

Para os estudos de degradação em mistura dos corantes, as variáveis escolhidas para o estudo de oxidação Fenton a princípio foram a concentração equivalente de cada corante na solução bicomponente dos mesmos (x_4) e uma concentração (x_5) de H_2O_2 ou $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os valores de x_4 e x_5 serão definidos a partir dos resultados do tratamento Fenton individual dos corantes. Notadamente, as condições de pH, temperatura, rotação e tempo reacional que foram empregadas foram as mesmas usadas nos estudos de degradação individual dos corantes.

Destacadamente, pelo fato de os corantes possuírem pesos moleculares muito próximos (diferença máxima de 4%) a razão molar das espécies pode ser considerada praticamente 1,0; o que permite uma comparação de reatividade das mesmas segundo o mecanismo Fenton de oxidação.

Para um domínio de duas variáveis sob interação o planejamento experimental estrela assume a configuração da Tabela 5, a qual foi utilizada nessa parte do trabalho.

Tabela 5 – Matriz de experimentos utilizada na oxidação Fenton a 25°C das moléculas em mistura dos corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R.

Ensaio	Variável	
	x_4 , Corantes (mg L ⁻¹)	x_5 , H_2O_2 ou $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (mg L ⁻¹)
01	-1,0	-1,0
02	-1,0	+1,0
03	+1,0	-1,0
04	+1,0	+1,0
05	-1,41	0
06	+1,41	0
07	0	-1,41
08	0	+1,41
09	0	0
10	0	0
11	0	0

Fonte: Autora (2022).

A análise dos dados foi realizada com o auxílio do pacote computacional *Statistica* StatSoft Inc. versão 10, além dos programas OriginPro versão 9.5.1.195 e planilha Excel.

4.2.2 Cinética da degradação

Os perfis cinéticos de descoloração das soluções aquosas dos corantes AY3 e P4R segundo tratamento Fenton foram obtidos nas temperaturas de 25°C, 50°C e 75°C. Os dados levantados foram interpretados prioritariamente pelo modelo de pseudo primeira ordem descrito por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007), o qual está apresentado nas Equações 8a e 8b:

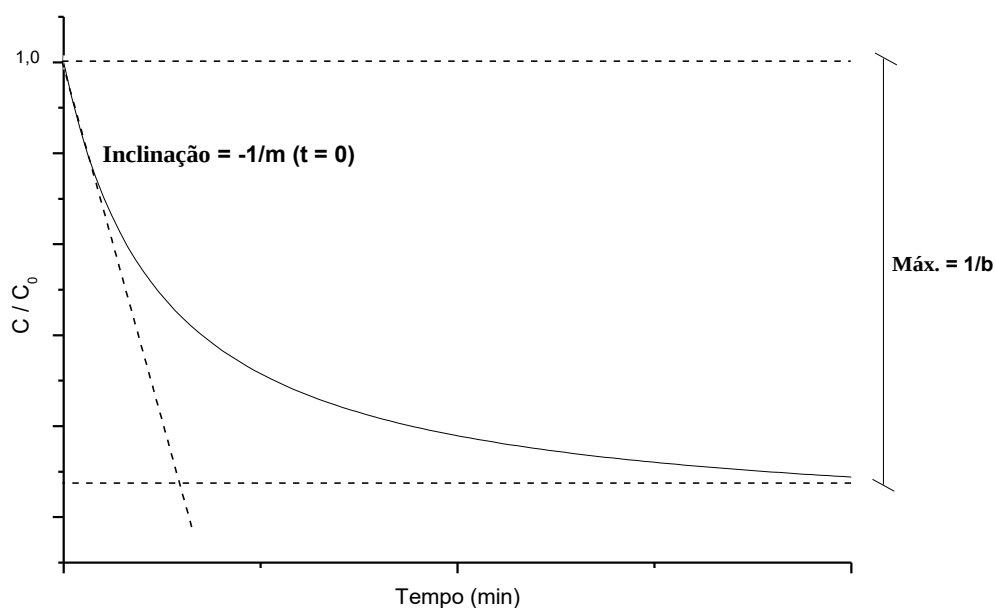
$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{m + b \cdot t} \quad (\text{Eq. 8a})$$

$$\frac{t}{1 - \frac{C_t}{C_0}} = m + b \cdot t \quad (\text{Eq. 8b})$$

Onde: C_t corresponde à concentração (mg L^{-1}) da solução remanescente após tratamento oxidativo no tempo reacional t (min), C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}) do corante, $1/b$ é uma constante relacionada à capacidade oxidativa do sistema e $1/m$ (min^{-1}) é a constante cinética de pseudo primeira ordem.

A partir do gráfico $t/(1-C_t/C_0)$ versus t , o valor da constante cinética ($1/m$) é estimado (intercepto da reta obtida), enquanto a inclinação da reta obtida fornece o valor da capacidade oxidativa ($1/b$) do sistema. A expressão geral do modelo em sua forma linear e não linear está apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Interpretação gráfica para o modelo não linear de pseudo primeira ordem.



Fonte: Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007).

Em tempo, as energias de ativação da reação (E_a) para os sistemas de tratamento Fenton dos corantes em soluções individuais e em mistura foram estimadas a partir da Equação de Arrhenius (Equação 9), conforme Ahmadi, Behin e Mahnam (2016).

$$k = Ae^{(-\frac{E_a}{RT})} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde: A é a constante de Arrhenius, k é a constante cinética, T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). k é idêntico a $1/m \text{ (min}^{-1}\text{)}$ que é a constante cinética de pseudo primeira ordem da reação.

4.3 Caracterização Físico-Química

As soluções após tratamento foram caracterizadas quanto a degradação de corante, pH final, DQO (demanda química de oxigênio) e residual de H_2O_2 . A medição de peróxido residual foi feita seguindo o método espectrofotométrico do metavanadato de amônio adaptado de Nogueira *et al.* (2005). A análise da concentração de corante foi feita a partir da absorbância final da solução e o pH foi determinado em potenciômetro Thermo Scientific Orion Dual Star. As absorbâncias das soluções de corante foram lidas em espectrofotômetro Evolution 60S da Thermo Scientific® no comprimento de onda máximo de cada corante, a saber, 415 nm para o Acid Yellow 3 e 505 nm para o Ponceau 4R. A análise de DQO foi realizada conforme o método oficial 5220 D (refluxo fechado e análise colorimétrica) descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

A análise qualitativa de possíveis intermediários e coprodutos de degradação foi realizada a partir de varreduras da absorção molecular no UV-Vis das soluções após os tratamentos oxidativos realizados. Os espectros no UV-Vis foram coletados em um espectrofotômetro Evolution 60S® Thermo Scientific para uma faixa espectral 190-1000 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes Preliminares

Os testes preliminares foram realizados para determinar as condições iniciais a serem utilizadas no planejamento fatorial de otimização da degradação dos corantes em estudo. As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados obtidos nesta fase do trabalho.

Tabela 6 – Ensaios preliminares de oxidação Fenton do corante Acid Yellow 3.

Ensaio	AY3 (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	FeSO ₄ .7H ₂ O (mg L ⁻¹)	Razão molar (H ₂ O ₂ /FeSO ₄ .7H ₂ O)	Degradação (%)
1	70	40	40	8,2	97,8
2	70	40	60	5,3	94,2
3	70	30	100	2,5	98,7
4	70	60	100	4,9	97,2
5	70	120	100	9,8	98,9
6	113	36	25	11,8	94,7
7	113	48	25	15,7	99,2
8	113	25	50	3,9	99,2
9	113	48	50	7,8	99,4
10	113	60	50	9,8	99,1
11	113	108	90	8,8	99,3
12	113	108	108	9,8	99,2
13	150	48	35	11,2	77,4
14	150	42	40	8,6	79,5
15	150	72	50	11,8	81,5
16	150	60	60	8,2	84,2
17	188	42	40	8,6	70,9
18	188	60	60	8,2	83,4
19	190	25	25	7,8	63,8
20	200	42	40	8,6	71,6
21	200	60	60	8,2	60,7

Fonte: Autora (2022).

Como pode ser observado na Tabela 6, para o corante quinolínico AY3, a maior eficiência de degradação foi alcançada no ensaio 9, o qual atingiu 99,4 % de remoção quando se empregou 113 mg L⁻¹ de AY3 sob razão molar H₂O₂/FeSO₄.7H₂O de 7,8 para 48 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 50 mg L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O. A menor degradação (60,7%) foi observada para 200 mg L⁻¹ de corante, razão H₂O₂/FeSO₄ de 8,2; 60 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 60 mg L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O.

Nos ensaios preliminares, para concentrações mais baixas de H₂O₂ e FeSO₄.7H₂O e numa faixa ampla da razão molar destas espécies (2,5 a 15,7), a degradação manteve-se elevada e, em geral, superior a 94% para concentrações de corante até 120 mg L⁻¹. Uma moderada inibição da degradação foi observada entre 150 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹ de corante, como também relatado por Tunç, Gürkan e Duman (2012). Nos ensaios 13 a 21 para razões molares de 7,8 a 11,8 e concentrações altas de corante (150 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹) as degradações variaram entre 60,7% e 84,2% (média de 74,8%).

Tabela 7 – Ensaio preliminares de oxidação Fenton do corante Ponceau 4R.

Ensaio	P4R (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	FeSO ₄ .7H ₂ O (mg L ⁻¹)	Razão molar (H ₂ O ₂ /FeSO ₄ .7H ₂ O)	Degradação (%)
1	70	40	40	7,8	97,8
2	70	40	60	3,9	98,3
3	70	60	60	2,5	99,1
4	113	36	25	11,8	89,3
5	113	48	50	7,8	80,4
6	113	48	25	15,7	78,7
7	113	60	50	9,8	99,1
8	113	84	60	11,4	82,3
9	113	96	70	11,2	82,9
10	113	108	70	12,6	87,1
11	113	120	70	14	81,3
12	113	108	50	17,7	80,3
13	113	108	80	11	94,1
14	113	108	90	9,8	95,5
15	150	42	50	6,9	71,1
16	150	60	60	8,2	88,9
17	150	72	50	11,8	89,2
18	188	42	40	8,6	70,9
19	188	60	60	8,2	81,4
20	200	42	40	8,6	64,4
21	250	60	60	8,2	64,7

Fonte: Autora (2022).

Nos ensaios com o corante P4R (Tabela 7) o maior valor de degradação (99,1%) foi observado nos ensaios 3 e 7 para concentrações de corante entre 70 mg L⁻¹ e 133 mg L⁻¹ e razões H₂O₂/FeSO₄ de 2,5 e 9,8 (H₂O₂ de 60 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O entre 50 mg L⁻¹ e 60 mg L⁻¹). Já o menor percentual de degradação (64,4%) foi obtido para o uso de 250 mg L⁻¹ de P4R e razão H₂O₂/FeSO₄ igual a 8,6; o que pode ser atribuído ao excesso de corante no meio reacional.

Particularmente foram observadas reduções de eficiência de degradação quando se utilizou H₂O₂ em excesso no sistema oxidativo (testes 6 e 12). Conforme relatado na literatura esse comportamento pode ser atribuído a atuação de radicais menos oxidantes de peróxido (•OOH e •O₂), formados nesta condição (RUSEVOVA; KOPINKE; GEORGI, 2012).

A partir dos resultados encontrados nas Tabelas 5 e 6 optou-se pela escolha dos níveis mínimos e máximos de corante de 70 mg L⁻¹ (menor nível, -1) e de 130 mg L⁻¹ (maior nível, +1) que é um valor médio entre uma degradação alta limite (113 mg L⁻¹) e a onde se observou efeito inibidor de corante (150 mg L⁻¹).

Para o H₂O₂, de forma semelhante, as concentrações de 40 mg L⁻¹ (nível -1) e 60 mg L⁻¹ (nível +1) se mostraram suficientes, haja vista um efeito inibidor em níveis superiores a 70 mg L⁻¹. Por fim, para o FeSO₄.7H₂O, os níveis foram definidos em 40 mg L⁻¹ (nível -1) e 60 mg L⁻¹ (nível +1), os quais se mostraram eficientes na degradação (> 80 %) de ambos os corantes, mesmo para uma concentração inicial elevada de 150 mg L⁻¹.

Em tempo, vale destacar que as concentrações máximas de H₂O₂ (60 mg L⁻¹) e FeSO₄.7H₂O (60 mg L⁻¹) escolhidas neste trabalho para a degradação dos corantes AY3 (quinolínico trissulfonado) e P4R (azo trissulfonado) são bem inferiores as relatadas por Deshannvar *et al.* (2020), que usaram concentrações de 139 mg L⁻¹ e 278 mg L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O mg L⁻¹ e de 170 mg L⁻¹ e 340 mg L⁻¹ de H₂O₂ para a degradação dos corantes Acid Violet 49 (triarilmetano dissulfonato) e Acid Red 88 (azo monossulfonato) nas concentrações de 100 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹, respectivamente.

5.2 Degradação Fenton dos Corantes Individuais

5.2.1 Oxidação do corante AY3

A partir das condições pré-determinadas nos testes preliminares foram executados dois planejamentos fatoriais para investigação da degradação Fenton dos corantes. Ao todo foram executados 17 ensaios em condições experimentais diferentes. A Tabela 8 apresenta os resultados de eficiência de degradação encontrados para cada molécula corante.

Tabela 8 – Eficiência de degradação a 25°C dos corantes Acid Yellow 3 (AY3) e Ponceau 4R (P4R) usando o processo Fenton. pH = 3, rotação = 150 rpm e tempo de reação = 60 min.

Ensaio	Variável			Eficiência de degradação individual (Y, %)	
	x_1 , Corante (mg·L ⁻¹)	x_2 , FeSO ₄ ·7H ₂ O (mg·L ⁻¹)	x_3 , H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	AY3	P4R
1	70 (-1)	40 (-1)	40 (-1)	90,5	89,4
2	130 (+1)	40	40	72,9	84,1
3	70	60 (+1)	40	92,1	94,1
4	130	60	40	74,8	89,6
5	70	40	60 (+1)	93,2	93,8
6	130	40	60	70,1	87,1
7	70	60	60	95,5	97,9
8	130	60	60	83,2	87,3
9	50 (-1,682)	50 (0)	50 (0)	98,1	98,1
10	150 (1,682)	50	50	75,3	90,1
11	100 (0)	33 (-1,682)	50	86,4	90,1
12	100	67 (+1,682)	50	88,5	93,1
13	100	50	33 (-1,682)	76,9	88,5
14	100	50	67 (+1,682)	92,1	96,8
15	100	50	50	88,6	93,5
16	100	50	50	87,3	95,1
17	100	50	50	87,9	96,9

Fonte: Autora (2022).

Na Tabela 8, a maior degradação para os corantes (98,1%) ocorreu no ensaio 9 onde se empregou a menor concentração de corante (50 mg L⁻¹) e iguais concentrações das fontes de Fe e H₂O₂ (50 mg L⁻¹). Já as menores eficiências de degradação foram observadas no ensaio 6 para o AY3 (130 mg L⁻¹ de corante, 60 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 40 mg L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O) e no ensaio 2 para o P4R (130 mg L⁻¹ de corante, 40 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 40 mg L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O).

Gupta *et al.* (2005) avaliaram a remoção de corante Quinoline Yellow (10 a 40 mg L⁻¹) via adsorção entre 30° C e 50°C sobre cinzas de termoeletricas e resíduos vegetais tratados com H₂O₂. As maiores remoções de corante (90 a 100%) foram conseguidas a 50°C sobre o material orgânico a pH = 2,0 e em cerca de 6 h de contato. Estas condições são bem mais complexas e onerosas que as observadas neste trabalho usando o sistema Fenton de degradação o que mostra a vantagem do processo avançado empregado.

A fotodegradação catalítica de Quinoline Yellow a temperatura ambiente (30° C) foi estudada por Gupta *et al.* (2012). Os autores empregaram uma lâmpada UV de 6 W e TiO₂ em pó (0,02 a 0,10 g L⁻¹) para a remoção, em pH de 4 a 12, de 25 mg L⁻¹ a 40 mg L⁻¹ do corante. Degradações completas do corante foram obtidas a pH = 10 usando uma dosagem ótima de 0,06 g L⁻¹ após 30 min de reação. Estes resultados são semelhantes aos observados neste trabalho, embora o uso de luz UV e a separação de catalisador indiquem uma maior complexidade operacional para a execução do tratamento.

Macías-Quiroga *et al.* (2020) estudaram a descoloração catalítica a 25°C e pH = 8,3 de Ponceau 4R usando um sistema homogêneo de Co²⁺/H₂O₂/NaHCO₃. Os autores usaram uma metodologia de superfície de resposta para avaliar os efeitos da dosagem de H₂O₂, concentração de catalisador homogêneo (Co²⁺) e da razão molar H₂O₂/NaHCO₃ sobre a eficiência de degradação da molécula. Seus resultados mostraram uma descoloração máxima de 96,3% para 20 mg/L do corante nas condições ótimas de 270 mg L⁻¹ de H₂O₂ (4,73 vezes a dosagem estequiométrica), razão molar de H₂O₂/NaHCO₃ de 1,7 e concentração de cobalto de 11,16 µM (0,7 mg L⁻¹). Notadamente, os valores empregados de dosagens muito baixas do cátion, altas concentrações do oxidante (H₂O₂) e baixa concentração inicial do corante, contrastam com os utilizados neste estudo.

Thiam *et al.* (2016) investigaram a eletro oxidação avançada a 25° C de Ponceau 4R sobre anodo de diamante dopado com boro segundo os processos eletro-Fenton e foto eletro-Fenton. Os experimentos foram conduzidos a pH = 3,0 usando 0,50 mM de Fe²⁺ (28 mg L⁻¹), lâmpada a 360 nm (5 W m⁻²) e eletrodo com área de 3 cm². A concentração inicial de corante foi de 254 mg L⁻¹ e uma solução 0,05 M de Na₂SO₄ foi usada para composição do eletrólito suporte. O processo foto eletro-Fenton se mostrou mais eficiente com total abatimento do carbono orgânico total (COT) após 360 min sob intensidade de corrente de 33,3 mA cm⁻². A despeito das elevadas taxas de descoloração e remoção de COT, as eficiências de mineralização variaram entre 10% e 50% durante o estudo. Estes resultados, embora mais promissores que os deste estudo, foram obtidos em condições mais severas e onerosas.

Comparativamente, as degradações a cada ensaio para o corante P4R foram maiores ou muito próximas àquelas observadas para o corante AY3, quando se considera que a razão molar dessas espécies químicas é praticamente 1.0, o que lhes conferem concentrações molares praticamente iguais para a mesma interação reacional frente aos reagentes Fenton, podendo-se inferir que a maior complexidade estrutural da molécula quinolínica determina a menor reatividade reacional frente a estrutura azo.

Este comportamento pode ser ratificado nas condições menos favoráveis dos ensaios 2 e 6 em que para 130 mg L^{-1} de corante e 40 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mesmo para uma concentração de H_2O_2 de 60 mg L^{-1} a degradação de AY3 alcançada foi de apenas 70,1% frente aos 84,1% de conversão de P4R com 40 mg L^{-1} de oxidante.

Na Tabela 9 a seguir está apresentado a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) para a análise dos dados experimentais das variáveis (x_1 , x_2 e x_3) e resposta experimental Y (AY3) na degradação do corante Acid Yellow 3 segundo o planejamento experimental escolhido. Notadamente, as variáveis significativas estão marcadas em negrito.

Tabela 9 – Anova para a degradação Fenton do corante Acid Yellow 3 (AY3) a 25°C.

Fatores	Estatísticas				
	SS	Df	MS	F	P
(1) Corante (L)	864,294	1	864,2935	73,14369	0,000059
Corante (Q)	9,062	1	9,0623	0,76693	0,410212
(2) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (L)	36,842	1	36,8425	3,11792	0,120782
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Q)	4,495	1	4,4949	0,38040	0,556910
(3) H_2O_2 (L)	101,681	1	101,6810	8,60509	0,021917
H_2O_2 (Q)	31,604	1	31,6038	2,67458	0,145977
1L $\times$ 2L	15,401	1	15,4013	1,30338	0,291141
1L $\times$ 3L	0,031	1	0,0312	0,00264	0,960423
2L $\times$ 3L	17,701	1	17,7012	1,49803	0,260568
Erro	82,715	7	11,8164		
SS Total	1152,289	16			

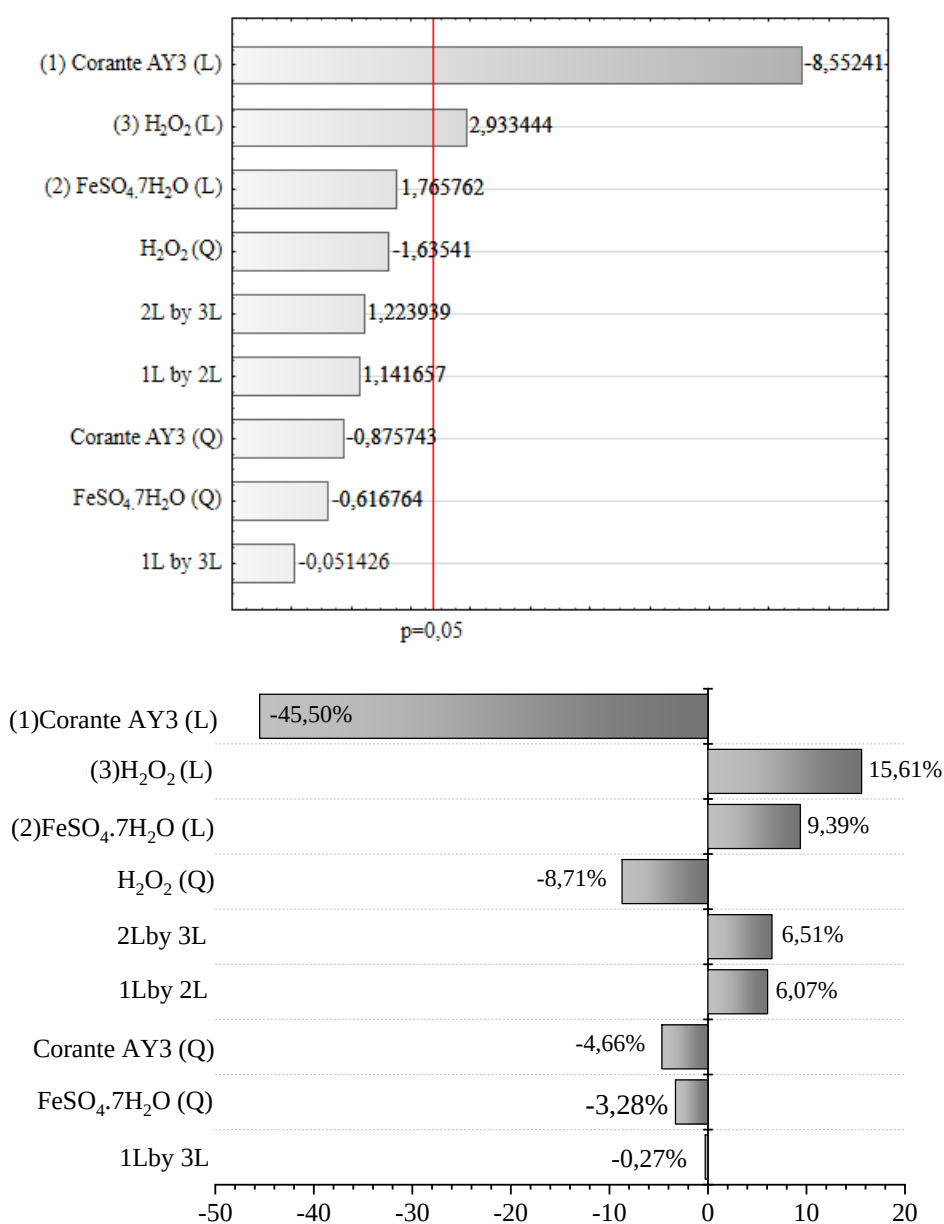
SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = quadrado médio; F = estatística do teste de Snedecor; p = probabilidade de significância; L: interação linear; Q: interação quadrática.

Fonte: Autora (2022).

Para o corante AY3, os resultados de ANOVA evidenciaram que apenas os fatores lineares da concentração de corante e da concentração de peróxido de hidrogênio revelaram-se significantes para a degradação Fenton da molécula corante na faixa de concentrações utilizada. Em termos, o sistema oxidativo se mostrou independente da concentração de ferro na faixa de valores utilizada.

O diagrama de Pareto com os efeitos e suas contribuições à resposta experimental no tratamento Fenton do corante AY3 está apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial de degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton.



L: interação linear; Q: interação quadrática.
 Fonte: Autora (2022).

Na Figura 6, em uma análise global, 61% da resposta experimental se mostra dependente dos parâmetros de concentração inicial do corante (45,5%) e da concentração de H_2O_2 (15,6%). Quando consideramos somente a participação das variáveis significativa no processo, esses valores aumentam significativamente, sendo que a concentração do substrato corante tem um elevado efeito negativo (74,5%) sobre a eficiência de degradação.

A Tabela 10 apresenta os coeficientes estimados do modelo para a predição e otimização da eficiência de degradação do corante AY3 em estudo.

Tabela 10 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton.

Parâmetro	Coeficiente	Erro padrão	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.	<i>t</i> (7)	<i>p</i>
Intercepto	88,06657	1,980788	44,46037	92,75039	83,3827	0,000000
(1) Corante (L)	-7,95487	0,930132	-8,55241	-5,75546	-10,1543	0,000059
Corante (Q)	-0,89644	1,023635	-0,87574	1,52407	-3,3170	0,410212
(2) FeSO₄.7H₂O (L)	1,64239	0,930132	1,76576	3,84181	-0,5570	0,120782
FeSO ₄ .7H ₂ O (Q)	-0,63134	1,023635	-0,61676	1,78917	-3,0519	0,556910
(3) H₂O₂ (L)	2,72849	0,930132	2,93344	4,92790	0,5291	0,021917
H ₂ O ₂ (Q)	-1,67407	1,023635	-1,63541	0,74645	-4,0946	0,145977
1L × 2L	1,38750	1,215338	1,14166	4,26132	-1,4863	0,291141
1L × 3L	-0,06250	1,215338	-0,05143	2,81132	-2,9363	0,960423
2L × 3L	1,51187	1,215439	-1,3622	0,253578	1,24389	4,38592
<i>R</i> ²	0,9282					
<i>R</i> ² ajustado	0,8359					

L: interação linear; Q: interação quadrática.

Fonte: Autora (2022).

De acordo com o modelo otimizado, a eficiência de degradação (*Y*, %) do corante AY3 pelo processo Fenton homogêneo a partir das variáveis: concentração de corante (x_1), concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (x_2) e concentração de H_2O_2 (x_3) pode ser calculada com nível de confiabilidade de 95% segundo a Equação 10 a seguir:

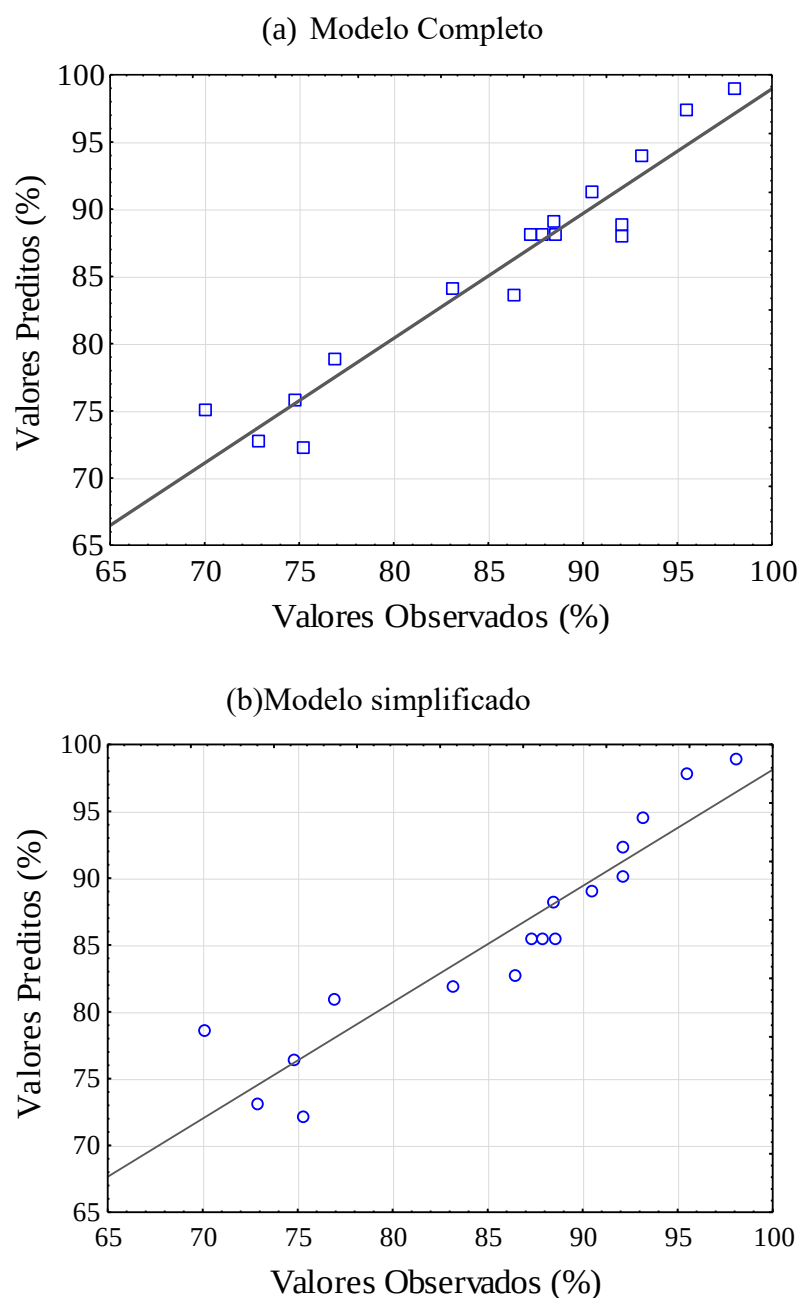
$$Y(\text{AY3 individual}) = 88,06657 - 7,95487x_1 + 2,72849x_3 \quad (\text{Eq. 10})$$

Caso seja considerado o modelo matemático completo, a eficiência de degradação pode ser calculada a partir da Equação 11:

$$\begin{aligned} Y(\text{AY3 individual}) = & 88,06657 - 7,95487x_1 + 1,64239x_2 + 2,72849x_3 \\ & - 0,89644x_1^2 - 0,63134x_2^2 - 1,67407x_3^2 \\ & + 1,38750x_1x_2 - 0,06250x_1x_3 + 1,51187x_2x_3 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 11})$$

A curva dos valores preditos *versus* valores observados na degradação de AY3 utilizando o processo Fenton homogêneo está plotada na Figura 7 para os modelos matemáticos completo e otimizado. O coeficiente de correlação encontrado ($R^2 = 0,9282$) pode ser considerado muito bom para este tipo de estudo, justificando a sua aplicação na interpretação dos dados experimentais obtidos.

Figura 7 – Valores preditos *versus* valores observados na degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton ($R^2 = 0,9282$).



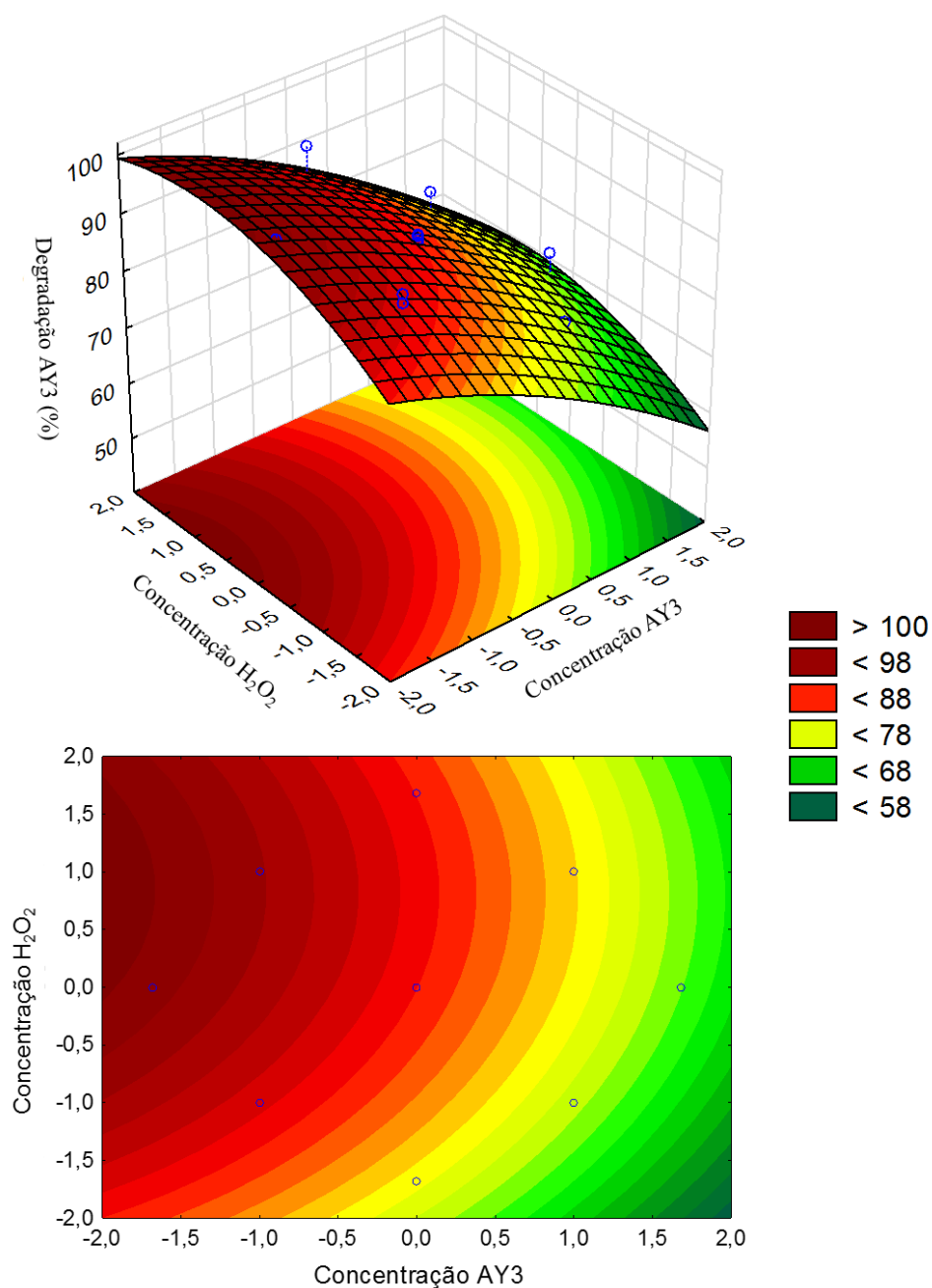
Fonte: Autora (2022).

A distribuição dos pontos experimentais em torno da linha de tendência mostra uma fraca dispersão dos resultados, principalmente quando da aplicação do modelo completo.

A Figura 8 mostra as superfícies de resposta para os efeitos da concentração de corante (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_3) sobre a eficiência de degradação do corante AY3 para uma concentração constante de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (x_2) de 40 mg L^{-1} . Esse valor foi escolhido por ser a concentração de menor nível (nível -1) desta variável, a qual não é significativa no modelo experimental proposto.

Na Figura 8 observa-se que a degradação do corante se mostra elevada em valores superiores a 90% para concentrações inferiores a 85 mg L^{-1} ($x_1 \leq 0,50$) do corante. Eficiências entre 95% e 100% podem ser obtidas para uma ampla faixa (40 mg L^{-1} a 70 mg L^{-1}) das quantidades de H_2O_2 e para concentrações iniciais de corante entre 50 mg L^{-1} e 55 mg L^{-1} .

Figura 8 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante Acid Yellow 3 segundo o processo Fenton. Concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($x_2 = -1$).



Fonte: Autora (2022).

5.2.2 Oxidação do corante P4R

A Tabela 11 a seguir apresenta a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) para a análise dos dados experimentais das variáveis (x_1 , x_2 e x_3) e resposta experimental Y (P4R) na degradação do corante Ponceau 4R segundo o planejamento experimental empregado neste trabalho. Notadamente, as variáveis significativas estão marcadas em negrito.

Tabela 11 – ANOVA para a degradação Fenton do corante Ponceau 4R (P4R) a 25°C.

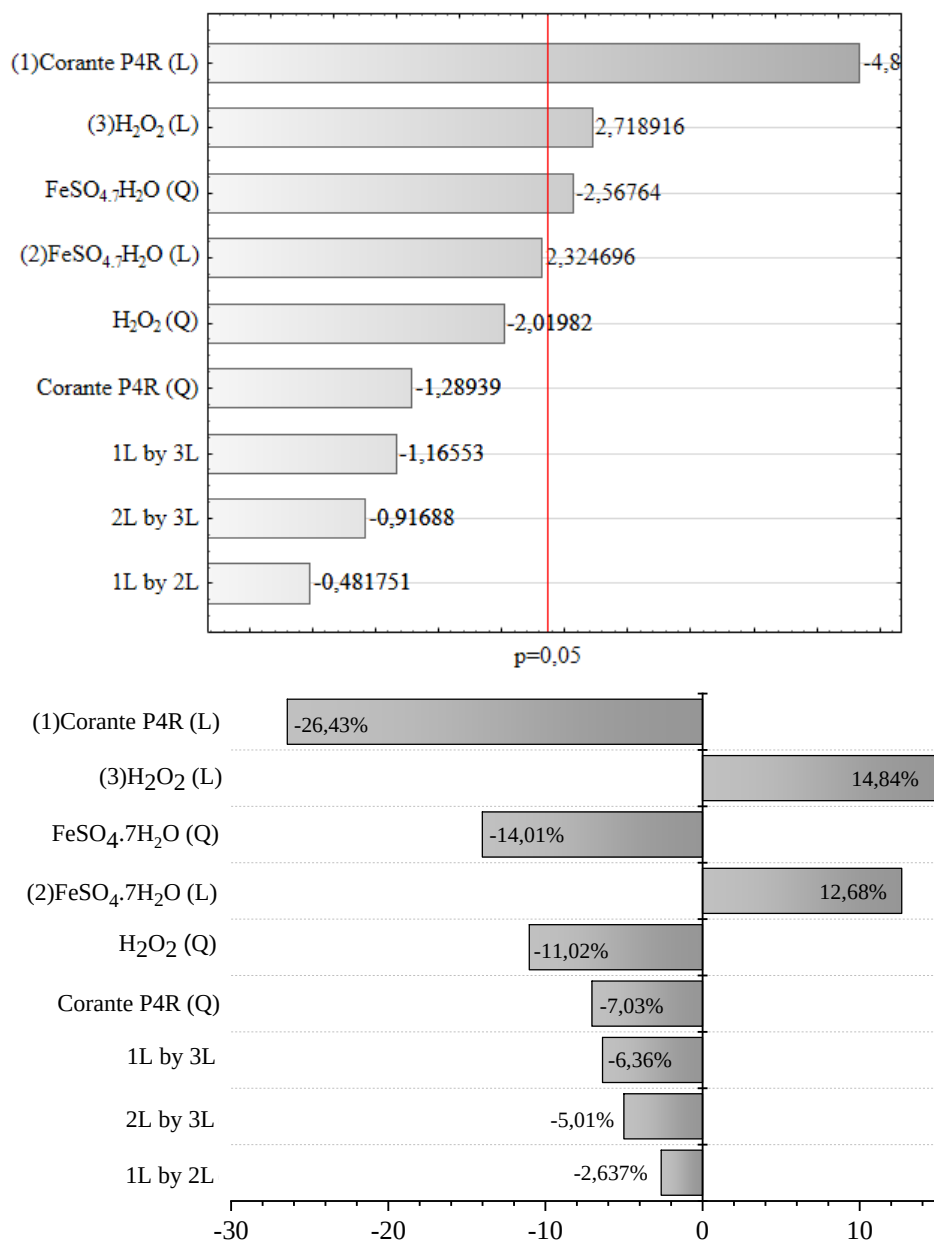
Fatores	Estatísticas				
	SS	df	MS	<i>F</i>	<i>p</i>
(1) Corante (L)	121,4256	1	121,4256	23,45965	0,001870
Corante (Q)	8,6051	1	8,6051	1,66253	0,238229
(2) FeSO₄.7H₂O (L)	27,9718	1	27,9718	5,40421	0,053026
FeSO₄.7H₂O (Q)	34,1239	1	34,1239	6,59280	0,037135
(3) H₂O₂ (L)	38,2631	1	38,2631	7,39251	0,029812
H ₂ O ₂ (Q)	21,1162	1	21,1162	4,07968	0,083152
1L × 2L	1,2012	1	1,2012	0,23208	0,644680
1L × 3L	7,0312	1	7,0312	1,35845	0,281980
2L × 3L	4,3512	1	4,3512	0,84067	0,389701
Erro	36,2315	7	5,1759		
SS Total	279,9706	16			
<i>R</i> ²	0,8706				
<i>R</i> ² ajustado	0,7042				

SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = quadrado médio; *F* = estatística do teste de Snedecor; *p* = probabilidade de significância; L: interação linear; Q: interação quadrática.
 Fonte: Autora (2022).

Para o corante P4R, os resultados da ANOVA evidenciam que os fatores lineares da concentração de corante e da concentração de peróxido de hidrogênio e o fator quadrático da concentração de FeSO₄.7H₂O revelaram-se significantes para a degradação Fenton da molécula corante na faixa de concentrações utilizadas.

O diagrama de Pareto com os efeitos e suas contribuições à resposta experimental no tratamento Fenton do corante P4R está apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Gráficos de Pareto para o planejamento fatorial de degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton.



L: interação linear; Q: interação quadrática.
Fonte: Autora (2022).

Na Figura 9 cerca de 55,2% da resposta experimental se mostra dependente dos parâmetros de concentração inicial do corante (26,4%), da concentração de H₂O₂ (14,8%) e da variação quadrática da concentração de FeSO₄.7H₂O (14%). Quando se considera somente a participação das variáveis significativas, esses valores aumentam significativamente, sendo que o aumento da concentração do substrato corante tem, assim como observado para o corante AY3, um elevado efeito negativo (47,8%) sobre a eficiência de degradação.

Comparativamente, o efeito positivo da concentração de corante (26,4%) na degradação de P4R é menor do observado na degradação do corante AY3 (45,5%). Este efeito menor da contribuição negativa da concentração de P4R sobre a eficiência de degradação ratifica a maior reatividade deste corante, em condições operacionais idêntica, quando comparado a molécula quinolínica do corante AY3.

A Tabela 12 apresenta os coeficientes estimados pelo modelo a partir dos quais é possível fazer a predição matemática e otimização da eficiência de degradação do corante P4R.

Tabela 12 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton.

Parâmetro	Coeficiente	Erro padrão	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.	<i>t</i> (7)	<i>p</i>
Intercepto	95,27528	1,310962	72,67585	98,37521	92,17535	0,000000
(1) Corante (L)	-2,98166	0,615597	-4,84352	-1,52600	-4,43731	0,001870
Corante (Q)	-0,87354	0,677481	-1,28939	0,72845	-2,47553	0,238229
(2) FeSO₄.7H₂O (L)	1,43108	0,615597	2,32470	2,88673	-0,02458	0,053026
FeSO₄.7H₂O (Q)	-1,73953	0,677481	-2,56764	-0,13754	-3,34152	0,037135
(3) H₂O₂ (L)	1,67376	0,615597	2,71892	3,12941	0,21810	0,029812
H ₂ O ₂ (Q)	-1,36839	0,677481	-2,01982	0,23360	-2,97038	0,083152
1L × 2L	-0,38750	0,804358	-0,48175	1,51450	-2,28950	0,644680
1L × 3L	-0,93750	0,804358	-1,16553	0,96450	-2,83950	0,281980
2L × 3L	-0,73750	0,804358	-0,91688	1,16450	-2,63950	0,389701
<i>R</i> ²	0,8706					
<i>R</i> ² ajustado	0,7042					

L: interação linear; Q: interação quadrática.
Fonte: Autora (2022).

De acordo com o modelo otimizado, a eficiência de degradação (*Y*, %) do corante P4R pelo processo Fenton homogêneo a partir das variáveis concentração de corante (*x*₁), concentração de FeSO₄.H₂O (*x*₂) e concentração de H₂O₂ (*x*₃) pode ser calculada com nível de confiabilidade de 95% segundo a Equação 12 a seguir:

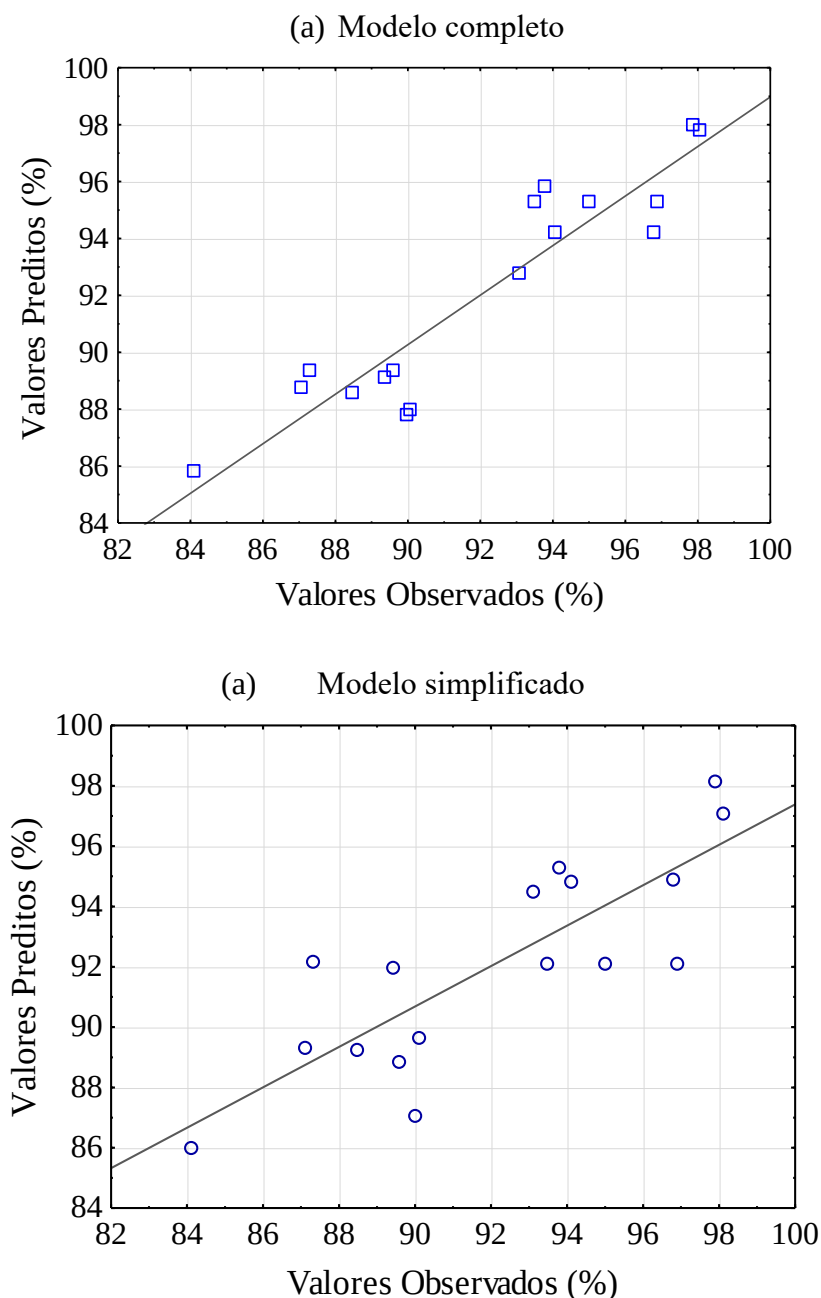
$$Y(P4R \text{ individual}) = 95,27528 - 2,98166x_1 - 1,73953x_2^2 + 1,67376x_3 \quad (\text{Eq. 12})$$

Caso seja considerado o modelo matemático completo, a eficiência de degradação pode ser calculada pela Equação 13:

$$\begin{aligned} Y(P4R \text{ individual}) = & 95,27528 - 2,98166x_1 + 1,43108x_2 + 1,67376x_3 \\ & - 0,87354x_1^2 - 1,73953x_2^2 - 1,36839x_3^2 \\ & - 0,38750x_1x_2 - 0,93750x_1x_3 - 0,73750x_2x_3 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 13})$$

A curva dos valores preditos *versus* valores observados na degradação de P4R foi apresentada na Figura 10 a partir dos modelos matemáticos completo e otimizado.

Figura 10 – Valores preditos *versus* valores observados na degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton ($R^2 = 0,8706$).

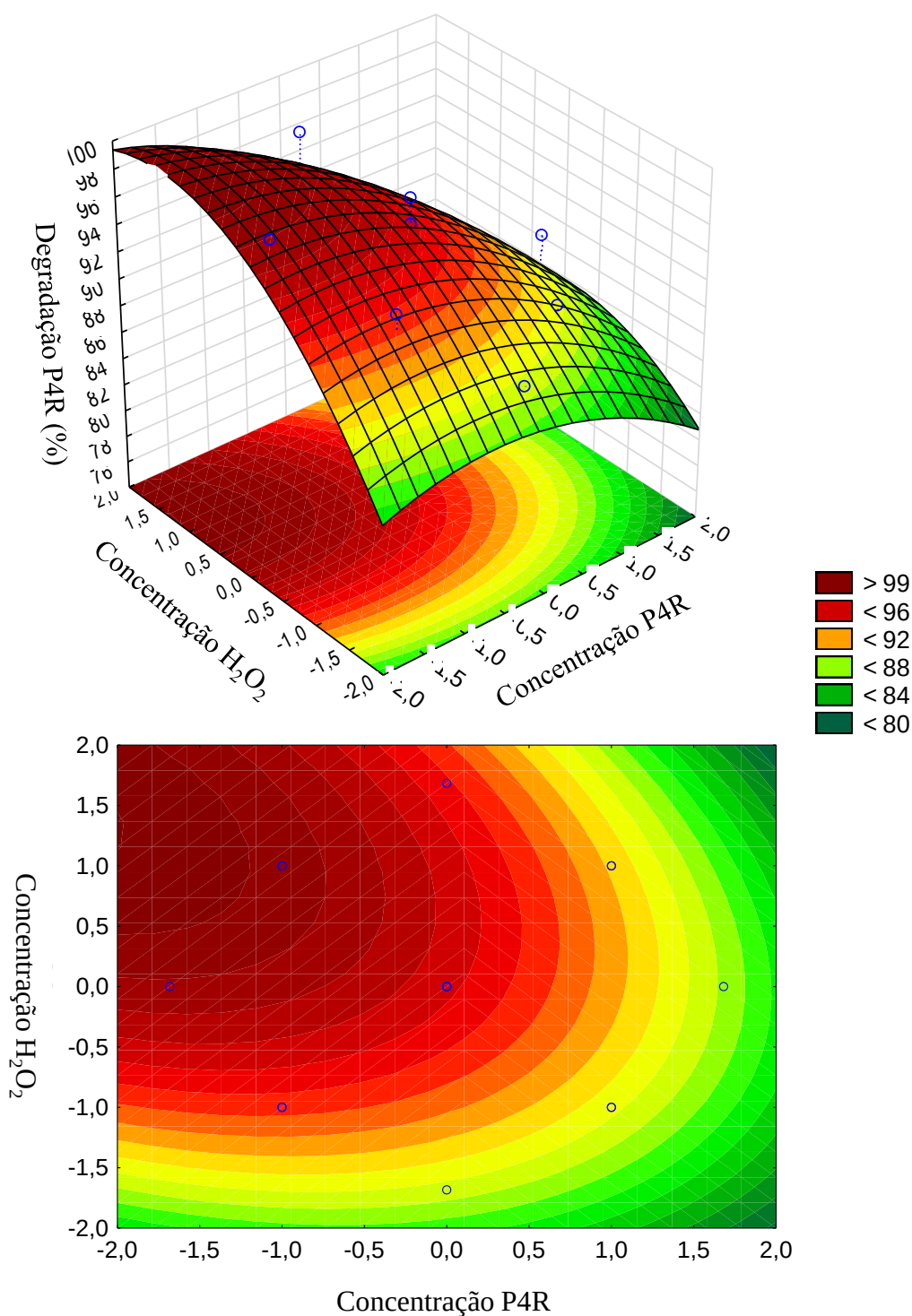


Fonte: Autora (2022).

O coeficiente de correlação encontrado ($R^2 = 0,8706$) pode ser considerado bom para este tipo de estudo, o que justifica sua utilização na descrição dos dados experimentais levantados. A distribuição dos pontos experimentais em torno da linha de tendência mostra uma moderação dispersão dos resultados, principalmente quando da aplicação do modelo completo.

A Figura 11 apresenta as superfícies de resposta para os efeitos da concentração de corante (x_1) e da concentração de H_2O_2 (x_3) sobre a eficiência de degradação do corante P4R a uma concentração constante de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (x_2) de 40 mg L^{-1} .

Figura 11 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante Ponceau 4R segundo o processo Fenton. Concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($x_2 = -1$).



Fonte: Autora (2022).

A Figura 11 mostra que a degradação do corante se apresenta elevada em valores superiores a 85% para uma ampla faixa de concentrações do corante ($-1,687 < x_1 < 1,5$) o que confirma a reatividade muito maior dessa molécula. Eficiências de degradação entre 95% e 100% podem ser obtidas para quantidades de H_2O_2 (x_3) entre +0,50 e +1,68 (55 mg L^{-1} a 70 mg L^{-1}) para concentrações de corante entre 50 mg L^{-1} e 70 mg L^{-1} , a qual é mais ampla que os valores entre 50 mg L^{-1} e 55 mg L^{-1} observados para o corante AY3.

5.3 Degradação Fenton para os Corantes em Mistura

Nesta etapa da pesquisa levou-se em conta que a degradação isolada dos corantes se manteve independente da concentração inicial de ferro empregada. Assim essa variável foi mantida constante para os estudos em mistura no nível de 40 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o qual foi adotado nos estudos individuais e representa uma condição mais adequada quando se consideram os aspectos de economia e sustentabilidade ambiental do processo oxidativo. A dosagem de 40 mg L^{-1} de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ equivale a uma quantidade de ferro dissolvido de 8 mg L^{-1} que se apresenta inferior ao limite de 15 mg L^{-1} estabelecido para o lançamento de efluentes pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011).

Em relação a faixa de concentração inicial de corante foram escolhidos os níveis de 50 mg L^{-1} (-1) e 100 mg L^{-1} (+1), os quais representam concentrações ótimas e de elevada degradação individual sem inibição ao mecanismo Fenton que se mostra desfavorecido a 130 mg L^{-1} , conforme observado na oxidação isolada de cada molécula.

Para os níveis de concentração de peróxido a faixa de concentração adotada foi 20 mg L^{-1} (-1) a 50 mg L^{-1} (+1). O nível de 50 mg L^{-1} escolhido corresponde a uma dosagem ótima desse oxidante para degradações superiores a 90-95 % dos corantes individuais, o que foi considerado promissor nesta pesquisa. A partir dessas considerações foi definido o domínio experimental para o tratamento Fenton da mistura dos corantes AY3 e P4R.

A Tabela 13 apresenta os resultados de degradação via sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ para os corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R.

Tabela 13 – Eficiência de degradação a 25°C da mistura dos corantes Acid Yellow 3 (AY3) e Ponceau 4R (P4R) usando o processo Fenton. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ = 40 mg L⁻¹, pH = 3,0; rotação = 150 rpm e tempo de reação = 60 min.

Ensaio	Variável		Degradação em mistura (Y,%)	
	x_4 , Corantes* (mg·L ⁻¹)	x_5 , H ₂ O ₂ (mg·L ⁻¹)	AY3	P4R
1	50 (-1)	20 (-1)	85,2	89,3
2	50	50 (+1)	95,9	95,8
3	100 (+1)	20	25,2	40,3
4	100	50	60,6	61,6
5	40 (-1,41)	35 (0)	97,2	96,9
6	110 (+1,41)	35	23,8	55,9
7	75 (0)	14 (-1,41)	42,1	62,1
8	75	56 (+1,41)	79,6	86,3
9	75	35	79,2	86,9
10	75	35	77,2	86,8
11	75	35	78,4	86,8

Observação: * A concentração indicada refere-se à concentração de cada corante na mistura.

Fonte: Autora (2022).

Na Tabela 12, para o estudo da degradação dos corantes em mistura observa-se que a maior degradação de ambas as moléculas - 97,2% (AY3) e 96,9% (P4R) - ocorreu no ensaio 5 para uma concentração de corante de 40 mg L⁻¹, 35 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 40 mg L⁻¹ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Por outro lado, as menores eficiências (entre 25,2% e 40,3 %) foram observadas nos ensaios 3 e 6 onde se empregaram as maiores cargas iniciais de cada corante (100 mg L⁻¹ e 110 mg L⁻¹) reagindo com 35 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 40 mg L⁻¹ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Observa-se ainda que, mesmo aumentando a dosagem de oxidante de 35 mg L⁻¹ para 50 mg L⁻¹ e mantendo as concentrações de corante entre 100-110 mg L⁻¹, as degradações só aumentaram para valores de 60,6% para o AY3 (aumento relativo de 155%) e 61,6% para o P4R (aumento relativo de 10%). Isso evidenciou a menor eficiência Fenton em concentrações elevadas de corante, como já observado nos estudos de degradação individual. Em geral os resultados de reação competitiva confirmam ensaio a ensaio a maior reatividade do corante azo P4R, com destaque para as eficiências nas condições dos ensaios 3, 6 e 7.

5.3.1 Oxidação do corante AY3 (em mistura com P4R)

A Tabela 14 apresenta a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) para a degradação do corante AY3 na mistura de corantes (AY3 e P4R) segundo o processo Fenton.

Tabela 14 – ANOVA para a degradação Fenton a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.

Fatores	Estatísticas				
	SS	Df	MS	F	P
(1) Corante (L)	4958,961	1	4958,961	265,1824	0,000016
Corante (Q)	305,554	1	305,554	16,3396	0,009901
(2) H_2O_2 (L)	1231,874	1	1231,874	65,8750	0,000461
H_2O_2 (Q)	290,828	1	290,828	15,5521	0,010920
1L $\times$ 2L	153,791	1	153,791	8,2240	0,035086
Erro	93,501	5	18,700		
SS Total	6900,007	10			
R^2	0,9865				
R^2 ajustado	0,9720				

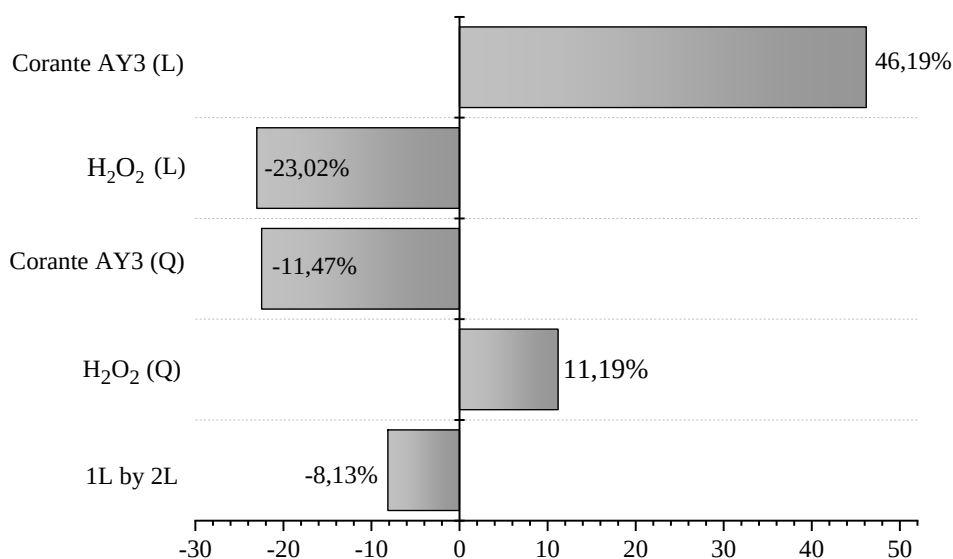
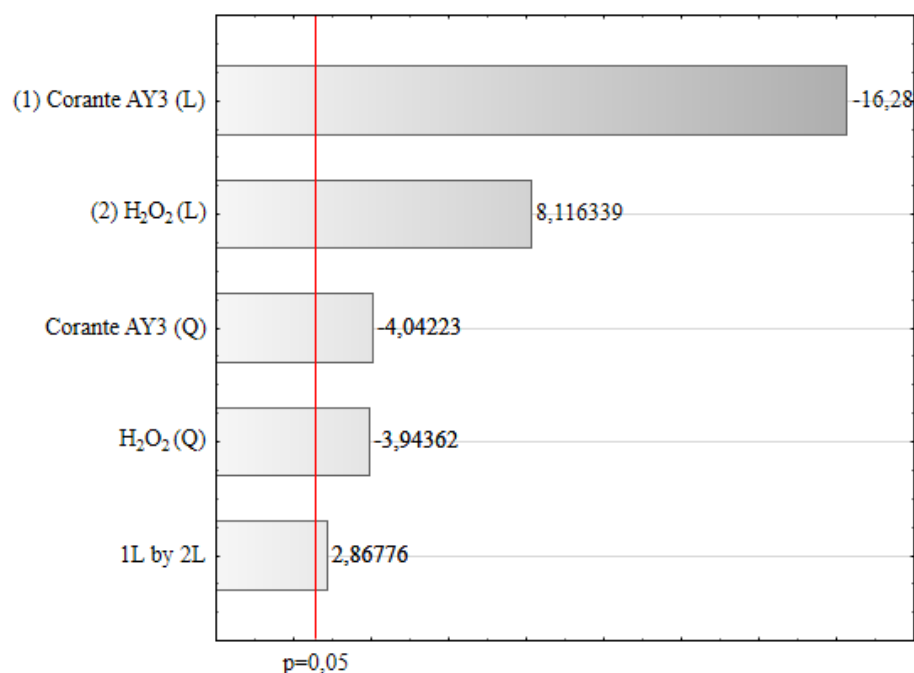
SS = soma dos quadrados; df = graus de liberdade; MS = quadrado médio; F = estatística do teste de Snedecor; p = probabilidade de significância; L: interação linear; Q: interação quadrática.

Fonte: Autora (2022).

Para o corante AY3 em mistura com o corante P4R, os resultados da ANOVA mostraram que todos os fatores do modelo (linear, quadrático e de interação) para as concentrações de corante em mistura e de H_2O_2 se mostraram significantes para a degradação Fenton da molécula. Este resultado mostra a relevância das variáveis na resposta experimental e que a múltipla interação química entre as moléculas tem influência na reatividade do corante AY3.

O diagrama de Pareto com os efeitos e contribuições à resposta experimental no tratamento por mecanismo Fenton do corante AY3 em mistura com o corante P4R está apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Diagrama de Pareto para a degradação em mistura do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.



L: interação linear; Q: interação quadrática.
Fonte: Autora (2022).

Na Figura 12 observa-se que todas as variáveis se mostraram significativas para o processo. Em geral, aproximadamente da resposta experimental se mostra dependente dos efeitos lineares das concentrações iniciais de corante em mistura e de H_2O_2 , sendo a contribuição negativa da quantidade de corante o dobro do efeito da concentração positiva da dosagem de oxidante sobre a eficiência de degradação da molécula AY3 em mistura segundo o processo Fenton.

A Tabela 15 apresenta os valores dos coeficientes do modelo de representação da degradação da molécula de corante AY3 em mistura com o corante P4R pelo processo Fenton.

Tabela 15 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.

Parâmetro	Coeficiente	Erro padrão	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.	<i>t</i> (7)	<i>p</i>
Intercepto	78,2510	2,496648	31,3424	84,6688	71,8331	0,000001
(1) Corante (L)	-24,9343	1,531176	-16,2844	-20,9983	-28,8703	0,000016
Corante (Q)	-7,3855	1,827091	-4,0422	-2,6888	-12,0822	0,009901
(2) H_2O_2 (L)	12,4275	1,531176	8,1163	16,3636	8,4915	0,000461
H_2O_2 (Q)	-7,2054	1,827091	-3,9436	-2,5087	-11,9020	0,010920
$1\text{L} \times 2\text{L}$	6,2006	2,162186	2,8678	11,7587	0,6426	0,035086
R^2	0,9865					
R^2 ajustado	0,9720					

L: interação linear; Q: interação quadrática.

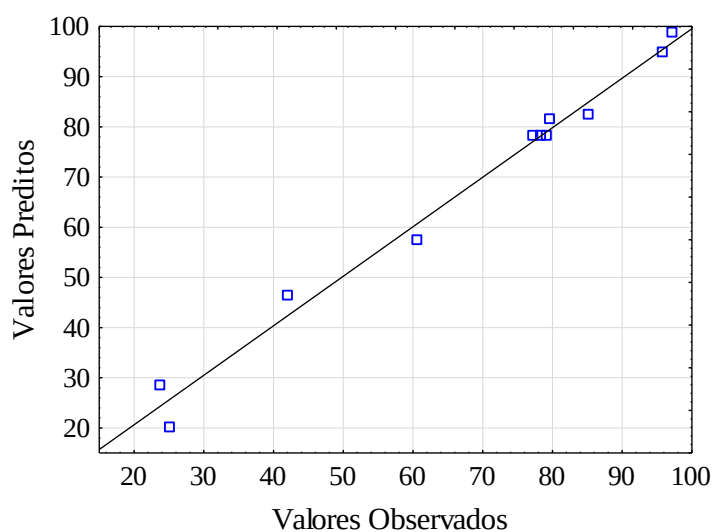
Fonte: Autora (2022).

De acordo com o modelo, a eficiência de degradação (*Y*, %) do corante AY3 (em mistura) pelo processo Fenton homogêneo ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) a partir das variáveis: concentração de corante em mistura (x_1) e concentração de H_2O_2 (x_2) pode ser calculada com nível de confiabilidade de 95% segundo a Equação 14 a seguir:

$$\begin{aligned}
 Y(\text{AY3 mistura}) = & 78,2510 - 24,9343x_1 + 12,4275x_2 \\
 & - 7,3855x_1^2 - 7,2054x_2^2 \\
 & + 6,2006x_1x_2
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 14}$$

A curva dos valores preditos *versus* valores observados na degradação do AY3 em mistura usando o mecanismo Fenton homogêneo está plotada na Figura 13. O coeficiente de correlação encontrado ($R^2 = 0,9865$) pode ser considerado ótimo para esse tipo de estudo, validando a sua aplicação na interpretação dos valores experimentais encontrados. A distribuição dos pontos experimentais em volta da linha de tendência mostra que houve uma fraca dispersão dos dados, justificando a qualidade do modelo proposto.

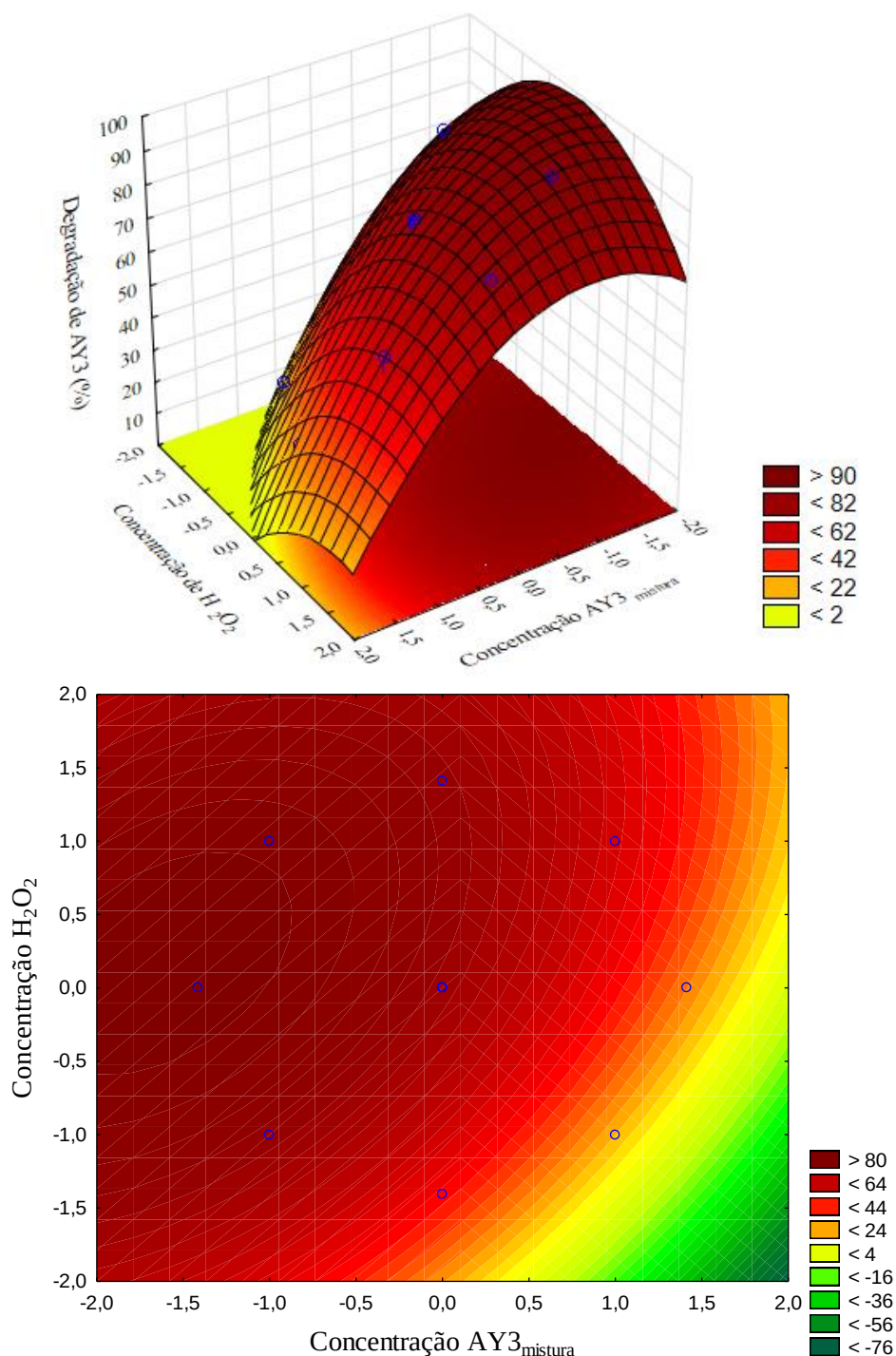
Figura 13 – Valores preditos *versus* valores observados na degradação a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9865$).



Fonte: Autora (2022).

A Figura 14 apresenta as superfícies de resposta para os efeitos de concentração do corante (x_4) e da concentração de H_2O_2 (x_5) sobre a eficiência de degradação do corante AY3 em mistura com o corante P4R sob concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 40 mg L^{-1} . Particularmente, a superfície de resposta gerada não permitiu identificar as condições ótimas de degradação do corante AY3 em mistura via processo Fenton.

Figura 14 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante AY3 em mistura com o corante P4R. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2022).

5.3.2 Oxidação do corante P4R (em mistura com AY3)

A Tabela 16 a seguir apresenta a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 95% ($p < 0,05$) para a degradação do corante P4R na mistura de corantes (AY3 e P4R) segundo o processo Fenton.

Tabela 16 – Anova para a degradação Fenton a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.

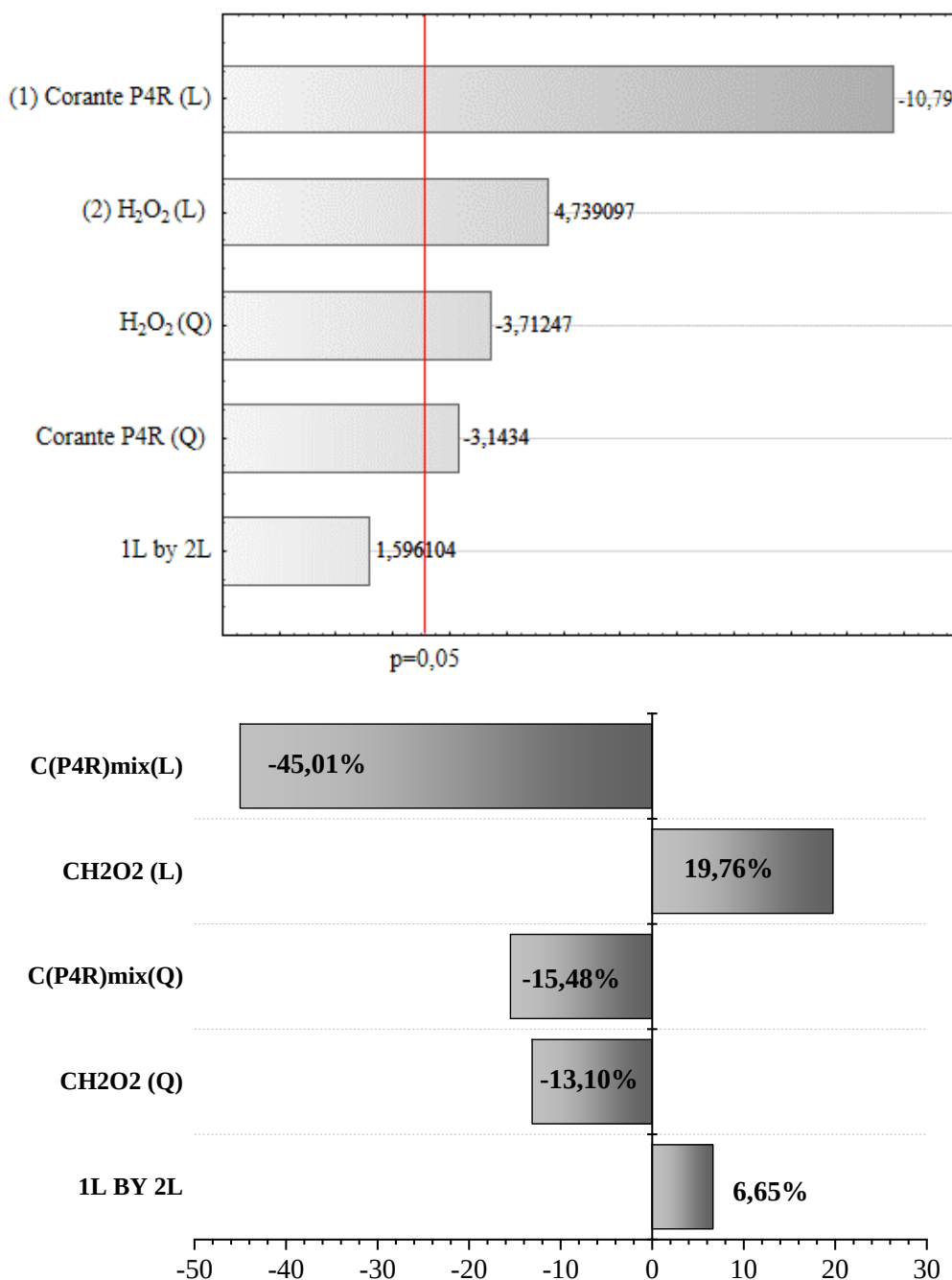
Fatores	Estatísticas				
	SS	df	MS	F	p
(1) Corantes (L)	2495,991	1	2495,991	116,5863	0,000118
Corantes (Q)	211,541	1	211,541	9,8809	0,025568
(2) H₂O₂ (L)	480,825	1	480,825	22,4590	0,005154
H₂O₂ (Q)	295,068	1	295,068	13,7824	0,013819
1L x 2L	54,540	1	54,540	2,5475	0,171353
Erro	107,045	5	21,409		
SS Total	3532,911	10			
R ²	0,9697				
R ² ajustado	0,9394				

Fonte: Autora (2022).

Para o corante P4R em mistura com o corante AY3, os resultados da ANOVA mostraram que os fatores linear e quadrático das concentrações de corante em mistura e de H₂O₂ se mostraram significantes para a degradação Fenton da molécula corante na faixa de concentrações utilizadas. Apenas a variável de interação não foi considerada significativa. Diferentemente do observado para o comportamento em mistura do corante AY3, o efeito de interação não foi definido como “significativo”, o que pode relatar a menor dependência de reatividade do corante P4R na presença ou por interação com o corante AY3 para a reação com os radicais $\bullet\text{OH}$ e demais formas oxidantes presentes no meio reacional.

O diagrama de Pareto com os efeitos e contribuições à resposta experimental no tratamento do tipo Fenton do corante P4R em mistura com o corante AY3 está apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Diagrama de Pareto para a degradação do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 15 observa-se que todas as variáveis se mostraram significativas para o processo. Em uma análise global cerca de 65% da resposta experimental é dependente das concentrações inicial do corante em mistura e do H_2O_2 . Assim, como observado na degradação da molécula de AY3, o efeito negativo da concentração de corante (P4R) é o dobro do aumento produzido pelo incremento de oxidante. Estes valores similares de efeitos sobre a eficiência de reação podem denotar mecanismos semelhantes de conversão das espécies poluentes.

A Tabela 17 apresenta os valores dos coeficientes do modelo de representação da degradação da molécula de corante P4R em mistura com o corante AY3 pelo processo Fenton.

Tabela 17 – Coeficientes do modelo para a otimização da degradação a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.

Parâmetro	Coeficiente	Erro padrão	-95% Lim. Conf.	+95% Lim. Conf.	<i>t</i> (7)	<i>p</i>
Intercepto	86,8555	2,671357	32,5136	93,7224	79,9885	0,000001
(1) Corante (L)	-35,3796	3,276648	-10,7975	-26,9568	-43,8025	0,000118
Corante (Q)	-12,2903	3,909894	-3,1434	-2,2396	-22,3410	0,025568
(2) H_2O_2 (L)	15,5284	3,276648	4,7391	23,9512	7,1055	0,005154
H_2O_2 (Q)	-14,5154	3,909894	-3,7125	-4,4647	-24,5661	0,013819
1L $\times$ 2L	7,3851	4,626982	1,5961	19,2792	-4,5089	0,171353
R^2	0,9697					
R^2 ajustado	0,9394					

L: interação linear; Q: interação quadrática.
Fonte: Autora (2022).

De acordo com o modelo otimizado, a eficiência de degradação (*Y*, %) do corante P4R (em mistura) pelo processo Fenton homogêneo ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$) a partir das variáveis: concentração de corante em mistura (x_4) e concentração de H_2O_2 (x_5) pode ser calculada com nível de confiabilidade de 95% segundo a Equação 15 a seguir:

$$Y(\text{P4R mistura}) = 86,8555 - 35,3796x_1 + 15,5284x_2 - 12,2903x_1^2 - 14,5154x_2^2 \quad (\text{Eq. 15})$$

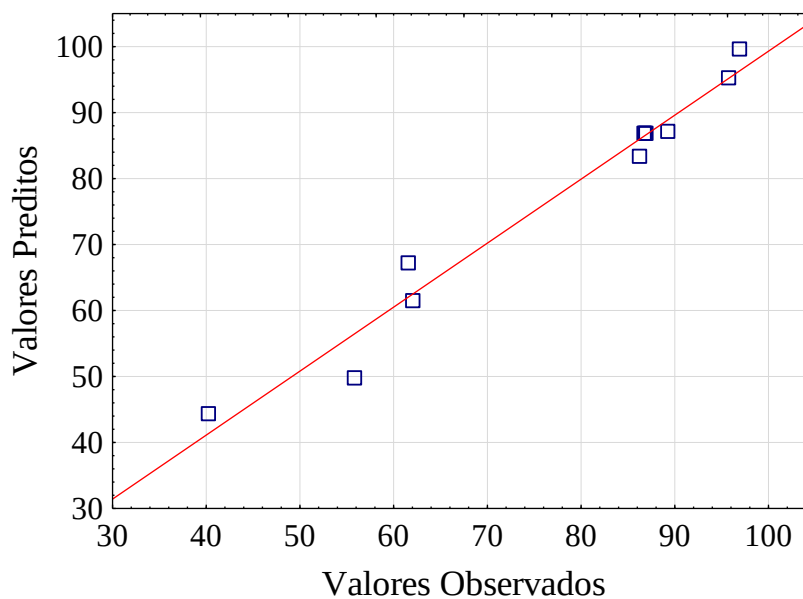
Caso seja considerado o modelo matemático completo, a eficiência de degradação pode ser calculada a partir da Equação 16:

$$\begin{aligned} Y(\text{P4R mistura}) = & 86,8555 - 35,3796x_1 + 15,5284x_2 \\ & - 12,2903x_1^2 - 14,5154x_2^2 \\ & + 7,3851x_1x_2 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 16})$$

A curva dos valores preditos *versus* valores observados na degradação do P4R em mistura com o AY3 utilizando o mecanismo Fenton homogêneo está mostrada na Figura 16.

O coeficiente de correlação encontrado ($R^2 = 0,9697$) pode ser considerado muito bom para esse tipo de estudo, justificando a sua aplicação na interpretação dos dados experimentais encontrados.

Figura 16 – Valores preditos *versus* valores observados na degradação a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ ($R^2 = 0,9697$).

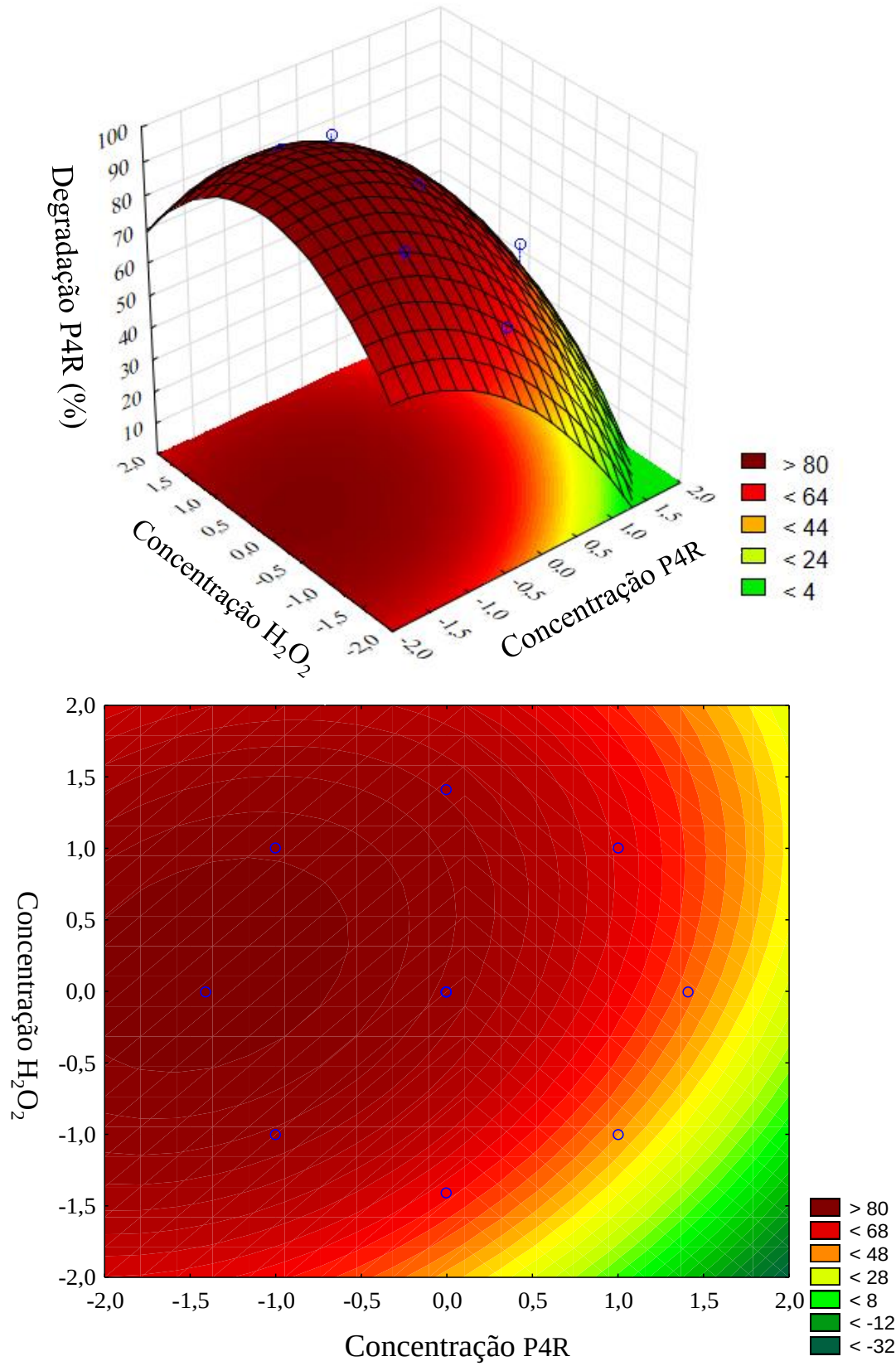


Fonte: Autora (2022).

A distribuição dos pontos experimentais em volta da linha de tendência mostra que houve uma fraca dispersão e um bom ajuste experimental dos dados pelo modelo, como também observado na degradação do corante AY3 em mistura.

A Figura 17 apresenta as superfícies de resposta para os efeitos de concentração do corante (x_4) e da concentração de H_2O_2 (x_5) sobre a eficiência de degradação do corante P4R em mistura com o corante AY3 sob concentração de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ de 40 mg L^{-1} .

Figura 17 – Superfícies de resposta para a eficiência de degradação a 25°C do corante P4R em mistura com o corante AY3. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.



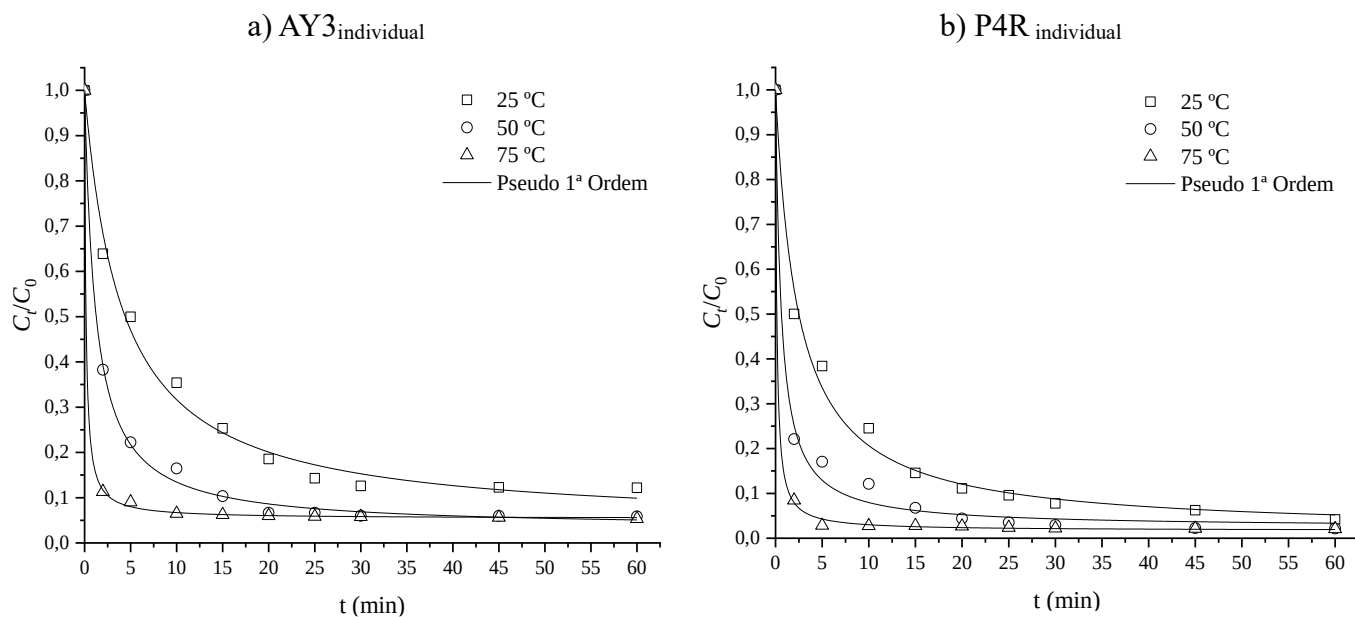
Fonte: Autora (2022).

Em termos, a partir do modelo gerado e diferente do observado na otimização da degradação Fenton individual dos corantes e do corante AY3 em mistura foi possível obter os valores ótimos da degradação do corante P4R em mistura. Assim encontrou-se uma degradação de 99,8% para concentrações iniciais ótimas de corante e de H_2O_2 nos níveis de $-1,3844$ e $+0,1827$ os quais correspondem a $40,4 \text{ mg L}^{-1}$ da molécula e $37,7 \text{ mg L}^{-1}$ do oxidante.

5.3 Cinética de Degradação

Os resultados cinéticos para o tratamento Fenton individual dos corantes P4R e AY3 nas diferentes temperaturas investigadas estão apresentados nas Figura 18 e Tabela 18. Notadamente, nas concentrações de H_2O_2 e corante escolhidas as degradações das moléculas foram próximas a 90%, conforme a Tabela 13, sendo assim possível avaliar os efeitos no equilíbrio e cinética do sistema Fenton na degradação das espécies.

Figura 18 – Cinética de degradação individual dos corantes AY3 e P4R a diferentes temperaturas. Corante = 100 mg L^{-1} , $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 40 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Autora (2022).

A Figura 18 mostra uma forte dependência da degradação e da cinética reacional com a temperatura nas condições investigadas para ambos os corantes. Para o AY3 a 5 min de reação as degradações são de 90,9% a 75°C; 77,7% a 50°C e 50,1% a 25°C e para o P4R são de 97,1%; 82,9% e 61,5% na ordem de temperatura relatada.

Particularmente a cinética reacional para as moléculas de corante individuais é muito rápida e os efeitos negativos de conversão das moléculas ao fim da reação (60 min) para a faixa de temperatura testada são mais relevantes para a molécula de AY3, ratificando a sua menor reatividade para a degradação Fenton. O incremento das degradações com a temperatura entre 25°C e 75°C é de, respectivamente, 87,8% e 94,6% para as moléculas de AY3 e de 95,8% e 99,9 % para o P4R, o que denota o caráter endotérmico da reação nas condições avaliadas.

A Tabela 18 apresenta os valores das constantes dos modelos de pseudo primeira ordem para a degradação individual dos corantes nas diferentes temperaturas investigadas.

Tabela 18 – Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem para a degradação individual dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O = 40 mg L⁻¹.

Temperatura	AY3 _{individual}		
	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
25°C	0,238	0,962	0,991
50°C	0,818	0,968	0,998
75°C	6,613	0,946	0,999
	P4R _{individual}		
	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
25°C	0,411	0,986	0,991
50°C	1,609	0,976	0,994
75°C	7,291	0,983	0,998

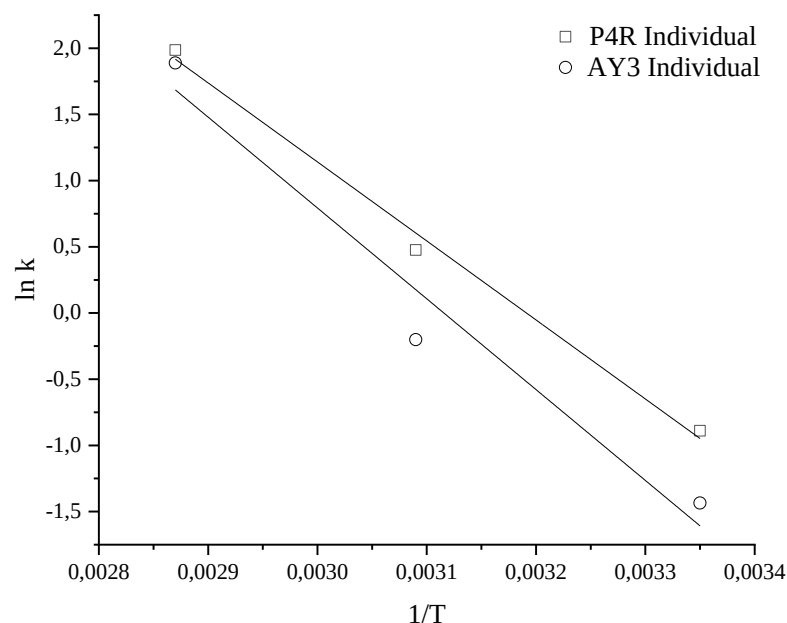
Fonte: Autora (2022).

Na Tabela 18 os valores da constante cinética 1/m (min⁻¹) aumentam com o incremento de temperatura sendo que 75°C a temperatura na qual a degradação se apresenta mais elevada. A 75°C para o corante AY3 os valores de 1/m são 8,1 vezes superiores aos observados a 55°C e até 27,8 vezes superiores ao observado a 25°C. Para o P4R as razões 1/m (75°C/50°C) e (75°C/25°C) são de 4,5 e 17,7, respectivamente.

Em geral, quando se comparam as velocidades na mesma temperatura, as constantes cinéticas para o corante P4R são superiores as observadas para o corante AY3 mostrando a maior reatividade da estrutura azo frente a quinolínica. Em todas as temperaturas os valores de R² são superiores a 0,99 justificando a elevada qualidade de ajuste do modelo utilizado.

A Figura 19 apresenta o perfil de Arrhenius para a determinação da energia de ativação dos corantes AY3 e P4R individuais segundo a reação Fenton nas condições selecionadas.

Figura 19 – Energia de ativação individual para a degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O = 40 mg L⁻¹.

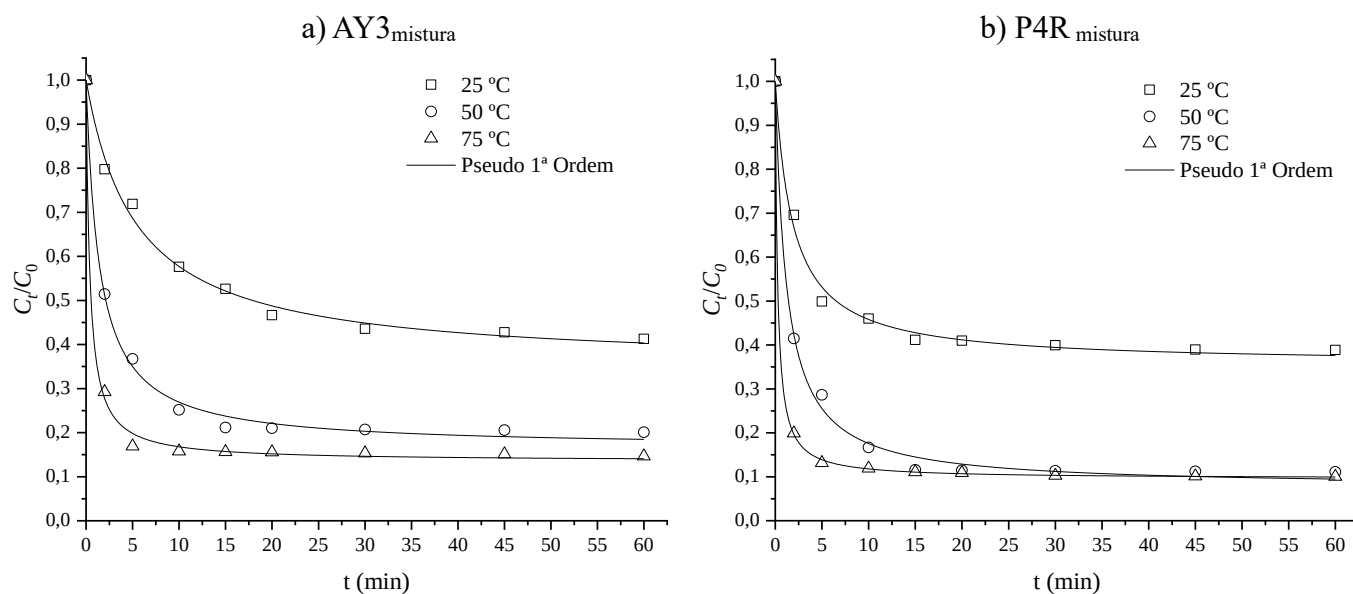


Fonte: Autora (2022).

Na Figura 19 o plot de Arrhenius mostra valores de energia de ativação individuais de 49,5 kJ mol⁻¹ ($y = -5950,3 + 19,012x$, $R^2 = 0,9945$) para o corante P4R e de 56,9 kJ mol⁻¹ ($y = -6843,7 + 21,347x$, $R^2 = 0,9936$) para o corante AY3. A altas temperaturas as energias vibracionais das moléculas aumentam e isso favorece o aumento da frequência das colisões entre as espécies sob reação o que aumenta a eficiência de degradação, conforme também observado por Weng *et al.* (2018). Para fins de comparação, Schuci *et al.* (2021) relataram energias de ativação entre 73 kJ mol⁻¹ e 223 kJ mol⁻¹ na degradação avançada de corante Sudan Black B com persulfato de potássio a pH = 3,0 entre 40 °C e 60 °C.

A Figura 20 e a Tabela 19 mostram os resultados cinéticos para o tratamento Fenton da mistura dos corantes P4R e AY3 nas diferentes temperaturas investigadas.

Figura 20 – Cinética de degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R a diferentes temperaturas. Corante = 100 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O = 40 mg L⁻¹.



Fonte: Autora (2022).

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos de pseudo primeira ordem para a degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O = 40 mg L⁻¹.

Temperatura	AY3 _{mistura}		
	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
25°C	0,121	0,649	0,992
50°C	0,588	0,835	0,997
75°C	2,198	0,865	0,998
	P4R _{mistura}		
	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²
25°C	0,344	0,643	0,993
50°C	0,770	0,923	0,996
75°C	3,615	0,904	0,999

Fonte: Autora (2022).

O incremento das degradações com a temperatura entre 25°C e 75°C é de, respectivamente, 58,7% e 86,3% (aumento relativo de 47%) para as moléculas de AY3 em mistura e de 61,1% e 89,9 % (aumento relativo de 47,1%) para o P4R. Em mistura a cinética reacional é bem mais lenta (Tabela 19) para ambos os corantes quando se observam os valores de 1/m (min⁻¹) dos corantes individuais (Tabela 18). A 75°C, por exemplo, as velocidades individuais são 2 (para o P4R) ou 3 vezes (para o AY3) superiores para os corantes em mistura.

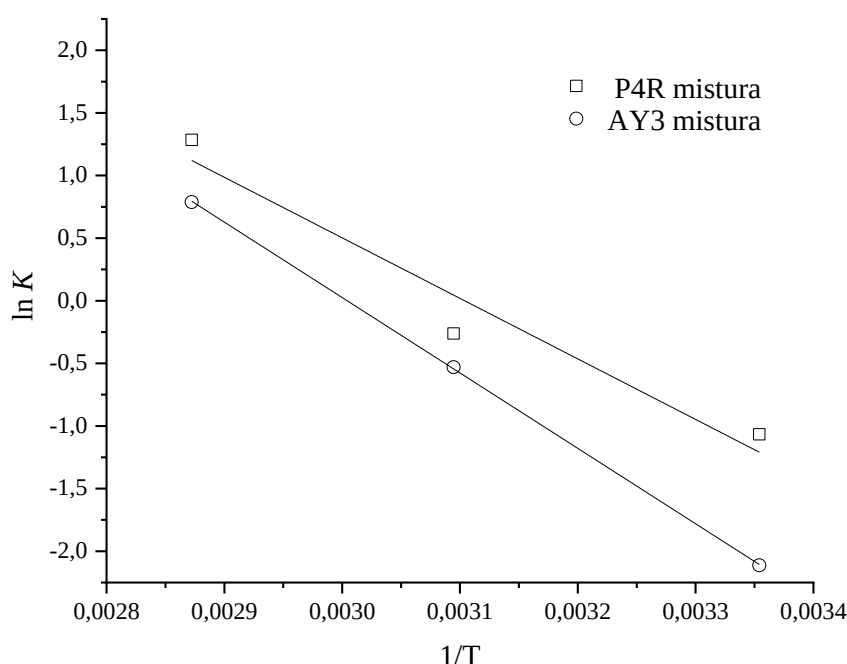
Esses valores confirmam o efeito de competição dos corantes pelos radicais hidroxilas presentes no meio reacional.

A Figura 20 mostra a cinética reacional a diferentes temperaturas nas condições investigadas para ambos os corantes em mistura sendo observado degradações bem inferiores para ambos os corantes quando da reação individual das moléculas (Figura 18).

Comparando-se o decréscimo ocorrido para as moléculas individuais e em mistura observa-se que, em 60 min de reação, as degradações das moléculas de AY3 reduziram na temperatura de 25°C de 87,8% para 58,7%, respectivamente, e de 94,6% para 86,3% para a temperatura de 75°C (variação de 33,1% a 25°C e 1,7% a 75°C). Já para as moléculas de P4R individuais e em mistura esse decréscimo foi de 95,8% para 61,1% a 25°C e de 99,9% para 89,9% a 75°C (variação de 36,2% a 25°C e 10% a 75°C).

A Figura 21 apresenta o perfil de Arrhenius para a determinação da energia de ativação dos corantes AY3 e P4R em mistura segundo a reação Fenton.

Figura 21 – Energia de ativação para a degradação em mistura dos corantes AY3 e P4R. Corante = 100 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O = 40 mg L⁻¹.



Fonte: Autora (2022).

Na Figura 21 o plot de Arrhenius mostra valores de energia de ativação em mistura de 40,2 kJ mol⁻¹ ($y = -4833,9 + 15,004x$; $R^2 = 0,9504$) para o corante P4R e de 50,1 kJ mol⁻¹ ($y = -6021,5 + 18,090x$; $R^2 = 0,9999$) para o corante AY3. Em geral foram observadas reduções de 9 kJ mol⁻¹ para o corante AY3 e de 7 kJ mol⁻¹ para o corante P4R, o que provavelmente está associado ao efeito competitivo entre as moléculas pelos reagentes Fenton.

5.4 Caracterização Físico-Química das Soluções

A caracterização das soluções após tratamento Fenton das soluções aquosas dos corantes está apresentada na Tabela 20. Para fins de comparação foram selecionadas somente as amostras que apresentaram maiores eficiências de degradação.

Tabela 20 – Caracterização físico-química do efluente tratado nos ensaios de melhor desempenho de degradação dos corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R segundo processo Fenton homogêneo. Corante = 50 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄.7H₂O = 50 mg L⁻¹.

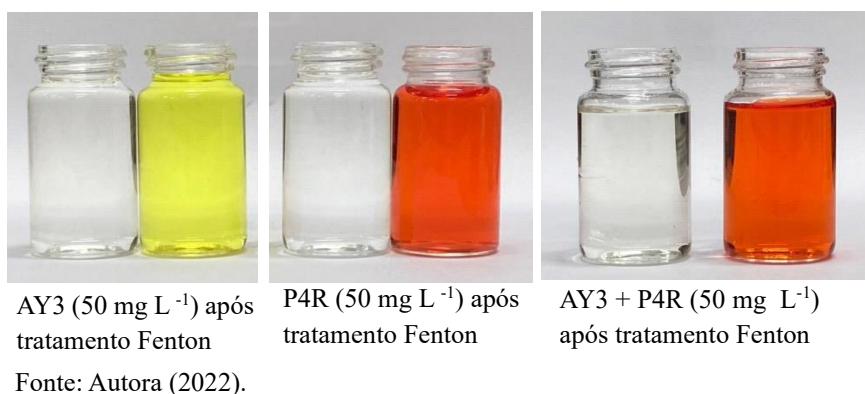
Corante	Remoção de corante	pH	H ₂ O ₂ residual	Remoção de DQO
AY3	98,1 %	2,84	4,5 mg L ⁻¹	82,7%
P4R	98,4%	2,73	2,4 mg L ⁻¹	88,1%

DQO_o (AY3) = 275,5 mg L⁻¹. DQO_o (P4R) = 355,3 mg L⁻¹.

Fonte: Autora (2022).

Os resultados da Tabela 20 mostram uma elevada remoção dos corantes com redução intensa da coloração original das amostras de AY3 e P4R (Figura 22). A degradação é acompanhada pela formação de compostos ácidos que acidificam ligeiramente o meio reacional. Os residuais de peróxido podem ser considerados baixos, mesmo assim sugerem necessidade de um tratamento posterior para eliminação desse reagente.

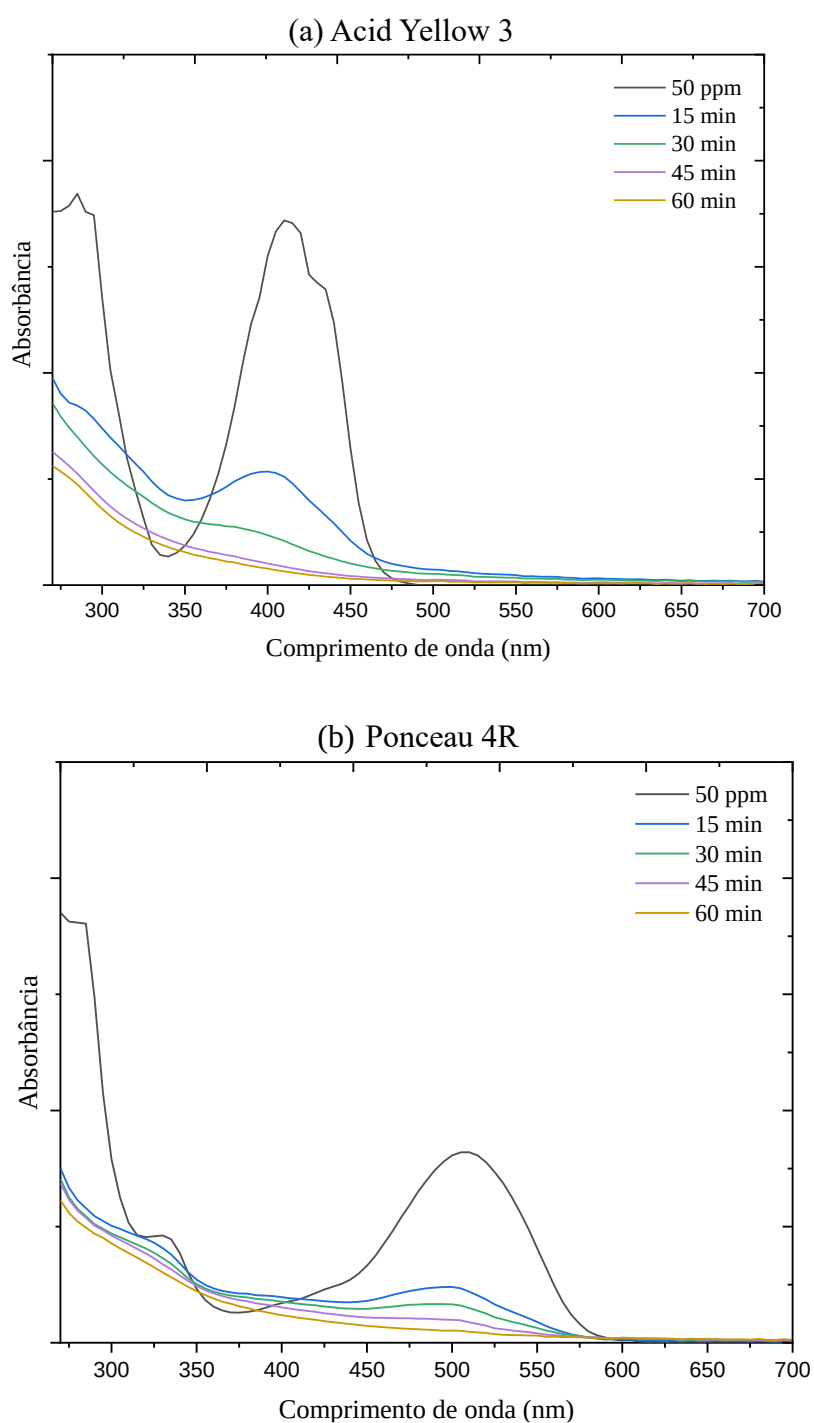
Figura 22 – Aspecto final das soluções após tratamento Fenton dos corantes AY3 e P4R.



A Figuras 23 mostra os espectros de absorção molecular no UV-Vis para as moléculas corantes antes e após a aplicação dos tratamentos oxidativos Fenton. Nela observa-se a forte redução das bandas cromóforas a 415 nm para o corante AY3 e 505 nm para o corante P4R denotando um forte efeito de descoloração/degradação da molécula poluente pelo ataque dos radicais •OH.

As reduções das bandas de absorção no ultravioleta, 225 nm e 290 nm para o AY3 e 215 nm e 335 nm para o P4R, em uma análise preliminar, são também bastante quantitativas, justificando o caráter fortemente oxidativo do processo Fenton quanto aos efeitos de redução da cor e da matéria orgânica.

Figura 23 – Espectros de absorção no UV-Vis para a degradação dos corantes Acid Yellow 3 (a) e Ponceau 4R (b) segundo processo Fenton. Corante = 50 mg L⁻¹, H₂O₂ = 50 mg L⁻¹ e FeSO₄·7H₂O = 50 mg L⁻¹.



Fonte: Autora (2022).

6 CONCLUSÃO

A partir do desenvolvimento da pesquisa foi possível concluir que a degradação dos corantes alimentícios Acid Yellow 3 e Ponceau 4R a temperatura ambiente (25°C) usando o processo Fenton convencional ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) foi muito promissora com remoções praticamente completa de ambos os corantes em meio aquoso. Foram alcançadas degradações superiores a 95% das moléculas poluentes individuais para concentrações até 100 mg L⁻¹ de corante usando concentrações de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e H_2O_2 entre 40 e 70 mg L⁻¹, as quais são consideradas baixas para este tipo de aplicação ambiental.

Além disso, a metodologia de planejamento fatorial com superfície de resposta utilizada se mostrou satisfatória permitindo determinar o efeito das variáveis iniciais de concentração de corante, concentração da fonte de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e concentração de oxidante (H_2O_2) no tratamento individual e em mistura das moléculas poluentes. Particularmente, os modelos propostos, mesmo apresentando bons coeficientes de correlação, não permitiram uma otimização numérica das variáveis de entrada do processo Fenton nas condições empregadas no estudo.

Outro ponto a ser citado são os estudos cinéticos entre 25°C e 75°C os quais mostraram constantes cinéticas de pseudo primeira ordem superior para os tratamentos individuais (0,238 min⁻¹ a 7,291 min⁻¹) em comparação a mistura dos corantes (0,121 min⁻¹ a 3,615 min⁻¹). Tal fato ratificou o efeito de competitividade entre as moléculas, de forma que molécula de Ponceau 4R mostrou mais fácil degradação e maior reatividade. As energias de ativação entre 40,2 kJ mol⁻¹ e 56,1 kJ mol⁻¹ confirmaram o caráter endotérmico do processo Fenton de degradação dos corantes nas condições experimentais empregadas.

No tocante aos possíveis impactos ambientais inerentes ao tratamento, os resultados alcançados mostram uma perspectiva promissora quanto a minimização da geração de resíduos pois as quantidades de ferro empregada, a degradação dos corantes e os residuais de peróxido encontrados podem ser considerados promissores para futuras aplicações no tratamento de efluentes visando disposição no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

AHMADI, M.; BEHIN, J; MAHNAM, A. R. Kinetics and thermodynamics of peroxydisulfate oxidation of Reactive Yellow 84. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 644-650, 2016.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. W.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparison of various advanced oxidation processes of azo dye degradation. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Biblioteca de alimentos**, volume 1. Brasília, 2023. Disponível em:< <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/regulamentacao/legislacao/bibliotecas-tematicas/arquivos/biblioteca-de-alimentos>> Acessado em: 19 de fevereiro de 2023.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Portaria Nº 540 de 27 de outubro de 1997**. Aprova o Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares - definições, classificação e emprego. Diário Oficial da União Nº208, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 de outubro de 1997.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 382 de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 13 - molhos e condimentos. Diário Oficial da União Nº151, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 383 de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 7- Produtos de panificação e biscoitos. Diário Oficial da União Nº151, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 384 de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 3 - Gelados comestíveis. Diário Oficial da União Nº151, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 385 de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 6 - Cereais e produtos de ou a base de cereais. Diário Oficial da União Nº151, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Nº 386 de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico sobre aditivos utilizados segundo as boas práticas de fabricação e suas funções. Diário Oficial da União Nº151, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução N° 387 de 5 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 5 - balas, confeitos, bombons, chocolates e similares. Diário Oficial da União N°151, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução N° 388 de 9 de agosto de 1999**. Regulamento técnico que aprova o uso de aditivos alimentares, estabelecendo suas funções e seus limites máximos para a categoria de alimentos 19 - sobremesas. Diário Oficial da União N°151, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 de agosto de 1999.

APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed. Washington: APHA, 2012.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Água**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.

ARNOLD, L. E.; LOFTHOUSE, N.; HURT, El. Artificial Food Colors and Attention-Deficit/Hyperactivity Symptoms: conclusions to dye for. **Neurotherapeutics**, v. 9, n. 3, p. 599-609, 2012.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.

BABU, D. S.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 133961, 2019.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 2, n. 1 p. 557-572, 2014.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 239**, de 26 de julho de 2018, estabelece os aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso em suplementos alimentares. Diário Oficial da União N°144, Poder Executivo, Brasília, DF, 27 de julho de 2018.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 281**, de 29 de abril de 2019, autoriza o uso de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia em diversas categorias de alimentos. . Diário Oficial da União N°83, Poder Executivo, Brasília, DF, 2 de maio de 2019.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 45**, de 3 de NOVEMBRO de 2010, dispõe sobre os aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). Diário Oficial da União N°212, Poder Executivo, Brasília, DF, 5 de novembro 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 46**, de 03 de novembro de 2010, dispõe sobre limites máximos para aditivos excluídos da lista de "aditivos alimentares autorizados para uso segundo as Boas Práticas de Fabricação (BPF). Diário Oficial da União N°212, Poder Executivo, Brasília, DF, 5 de novembro de 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 466**, de 10 de fevereiro de 2021, estabelece os coadjuvantes de tecnologia autorizados para uso na produção de alimentos e ingredientes na função de solventes de extração e processamento. Diário Oficial da União N°31, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 de fevereiro de 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 588**, de 20 de novembro de 2021, autoriza o uso de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia em diversas categorias de alimentos. Diário Oficial da União N°240, Poder Executivo, Brasília, DF, 22 de dezembro de 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução da Diretoria Colegiada – **RDC N° 740**, de 9 de agosto de 2022, autoriza o uso de aditivos alimentares e coadjuvantes de tecnologia em diversas categorias de alimentos. Diário Oficial da União N°156, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 de agosto de 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Resolução Comissão Nacional de Normas e Padrões de Alimentos (CNNPA) N° 17 de 9 de maio de 1977**, dispõe sobre a autorização para o uso de aditivos intencionais, incluídos os coadjuvantes de tecnologia de fabricação, em alimentos. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 1977.

BRASIL. **Decreto n° 55.871/65 de 26 de março de 1965**. Modifica o Decreto n° 50.040, de 24 de janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimentos, alterado pelo Decreto n° 691, de 13 de março de 1962.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J. **Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Materias Textiles**. Universitat Politècnica de Catalunya Barcelona, 1981.

CODEX ALIMENTARIUS. General Standard for Food Additives, Codex Stan 192-1995. Food and Agriculture Organization of The United States and World Health Organization, 2015.

COLEMAN, M. P. (ed.). **Cancer Risk after Medical Treatment**. New York: Oxford University Press, 1991. 200 p.

CONSTANT, P. B. L.; STRINGHETA, P. C.; SANDI, D. Corantes alimentícios. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 20, n. 2, p. 203-220, 2002.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2.ed. John Wiley & Sons, 2003. 703 p.

DAMASCENO, V. Guerra dos corantes sintéticos ressuscita os naturais. **Química e Derivados**, v. 24, n. 250, p. 10-21, 1988.

DESHANNAVAR, U.B.; SINGA, P. K.; GAONKAR, D.; GAYATHRI, A.; PATIL, A.; MALADE, L. V. Removal of Acid Violet 49 and Acid Red 88 dyes from aqueous solutions using advanced oxidation process. **Materials Today: Proceedings**, v. 24, p. 1011-1019, 2020.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais, 2008. 354p.

DOTTO, G. L. **Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana**. 2010. 99 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência de Alimentos, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 2010.

EUROPEAN COMMISSION. Commission Regulation (EU) n.1129/2011 amending Annex II to Regulation (EC) n.1333/2008 of the European Parliament and of the Council by establishing a Union list of food additives, 2011a.

EUROPEAN COMMISSION. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document n.27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. European Communities, 2011b.

EUROPEAN COMMISSION. Regulation (EC) n.1333/2008 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on food additives, 2008.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Scientific Opinion on the re-evaluation of Quinoline Yellow (E 104) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 9, n. 1, p.1329, 2009.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Scientific. Scientific Opinion on the re-evaluation of Brilliant Blue FCF (E 133) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 8, n. 11, p. 1853, 2010.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY (EFSA) (comp.). Scientific Opinion on the re-evaluation of Ponceau 4R (E 124) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 11, n. 7, p. 1328, 2009.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Scientific. Scientific opinion on the reevaluation of Erythrosine (E 127) as a food additive. **EFSA Journal**, v. 9, n.1, p. 1854, 2011.

EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Scientific. Scientific Opinion on the re-evaluation of Indigo Carmine (E 132) for cats and dogs and ornamental fish. **EFSA Journal** v. 13, n. 5, p. 4108-4124, 2015.

FARSHCHI, M. E.; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Heterogeneous Fenton reaction for elimination of Acid Yellow 36 in both fluidized-bed and stirred-tank reactors: Computational fluid dynamics versus experiments. **Water Research**, v. 151, n. 1, p. 203-214, 2019.

FDA, U.S. Food & Drug Administration (ed.). Summary of Color Additives for Use in the United States in Foods, Drugs, Cosmetics, and Medical Devices. 2022. Disponível em: <https://www.fda.gov/industry/color-additive-inventories/summary-color-additives-use-united-states-foods-drugs-cosmetics-and-medical-devices>. Acesso em: 20 nov. 2022.

FREITAS, A. M. Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianobactérias. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2008, 132p.

FU, F.; WANG, Q; TANG, B. Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 17-22, 2010.

GANIYU, S. O.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: a review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132-492, 2022.

GIWA, A.; YUSUF, A.; HAMMED A.; BALOGUN, H. A.; SAMBUDI, N. S.; BILAD, M. R.; ADEYEMI, I.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: a comprehensive review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 146, p. 220-256, 2021.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V.K.; MITTAL, A.; GAJBE, V. Adsorption and desorption studies of a water-soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284, n. 1, p. 89-98, 2005.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; AGARWAL, S.; NAYAK, A.; SHRIVASTAVA, M. Photodegradation of hazardous dye quinoline yellow catalyzed by TiO₂. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 366, n. 1, p. 135-140, 2012.

HASHEMI-SHAHRAKI, F.; SHAREGHI, B.; FARHADIAN, S. Characterizing the binding affinity and molecular interplay between quinoline yellow and pepsin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 341, p. 117-317, 2021.

HOLKAR, C. R.; ANANDA, J. J.; DIPAK V. P.; NARESH M. M. E.; ANIRUDDHA B. P. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HSUEH, C.L.; HUANG, Y.H.; WANG, C.C.; CHEN, C.Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. **Chemosphere**, v. 58, n. 10, p. 1409-1414, 2005.

HUNGER, K.; BAUER, W.; BERNETH, H.; CLAUSEN, T.; ENGEL, A.; FILOSA, M.; GREGORY, P. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. 1.ed. John Wiley & Sons, 2003. 660 p.

HUSAIN, Q. Potential applications of the oxidoreductive enzymes in the decolorization and detoxification of textile and other synthetic dyes from polluted water: A review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 26, n. 4, p. 201-221, 2006.

HUSSAIN, S.; KHAN, N.; GUL, S.; KHAN, S.; KHAN, H. **Contamination of water resources by food dyes and its removal technologies**. In: EYVAZ, M.; YÜKSEL, E. (ed.). Water Chemistry. London: Intechopen, 250p., 2019.

JAVOID, R.; QAZI, U. Y. Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 11, p. 2-27, 2019.

KARIMI, R.; YOUSEFI, F.; GHAEDI, M.; REZAEI, Z. Comparison the behavior of ZnO–NP–AC and Na, K doped ZnO–NP–AC for simultaneous removal of Crystal Violet and Quinoline Yellow dyes: modeling and optimization. **Polyhedron**, v. 170, p. 60-69, 2019.

KHATAEE, A.; GHOLAMI, P.; SHEYDAEI, M. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: Effect of parameters and intermediate identification. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, n. 1, p. 366-373, 2016.

LACRUZ, N.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S.; GRANDJEAN, D.; ALENCASTRO, L.F.; PULGARÍN, C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1947-1957, 2012.

LI, X.; YANG, H.; PAN, J.; LIU, T.; CAO, X.; MA, H.; WANG, X.; WANG, Y.; LU, S. Variation of the toxicity caused by key contaminants in industrial wastewater along the treatment train of Fenton-activated sludge-advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 858, p. 159-856, 2023.

LI, X.; JIN, X.; ZHAO, N.; ANGELIDAKI, I.; ZHANG, Y. Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 322-329, 2017.

MACÍAS-QUIROGA, I. F.; ROJAS-MÉNDEZ, E. F.; GIRALDO-GÓMEZ, G. I.; SANABRIA-GONZÁLEZ, N. R. Experimental data of a catalytic decolorization of Ponceau 4R dye using the cobalt (II)/NaHCO₃/H₂O₂ system in aqueous solution. **Data in Brief**, v. 30, p. 105-463, 2020.

MARCELINO, R. B. P.; FRADE, P. R.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. Tendências e desafios na aplicação de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis: atuação do grupo de pesquisa POA Control da UFMG. **Revista da Universidade Federal de Minas Gerais**, v. 20, n. 2, p. 358-383, 2016.

MARSON, E. O.; PANIAGUA, C. E.; GOMES JÚNIOR, O.; GONÇALVES, B. R.; SILVA, V. M.; RICARDO, I. A.; STARLING, M. C. V. M.; AMORIM, C. C.; TROVÓ, A. G. A review toward contaminants of emerging concern in Brazil: Occurrence, impact and their degradation by advanced oxidation process in aquatic matrices. **Science of the Total Environment**, v. 836, p. 155-605, 2022.

MCCANN, D.; BARRETT, A.; COOPER, A.; CRUMPLER, D.; DALEN, L.; GRIMSHAW, K.; KITCHIN, E.; LOK, K.; PORTEOUS, L.; PRINCE, E. Food additives and hyperactive behavior in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: A randomized, double-blinded, placebo-controlled trial. **The Lancet**, v. 370, n. 9598, p. 1560-1567, 2007.

MENDONÇA, J. N. **Identificação e isolamento de corantes naturais produzidos por actinobactérias**. Dissertação (Mestrado em Ciências) Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Universidade de São Paulo, 2011, 121p.

MERCK. **Ponceau 4R**. 2023. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/ponceau4r604472611827>. Acesso em: fev. 2023.

MERCK. **Quinoline Yellow**. 2023. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/309052?gclid=CjwKCAiA19efBhAkEiwA4Torih7TnPjowBb_Udy5LISd3UvGEcPINMdyuBo8i1sUKFdYnu0hWg12PxoCmWcQAvD_BwE&gclidsrc=aw.ds. Acesso em: fev. 2023.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MOUSSET, E.; DOUDRICK, K. A review of electrochemical reduction processes to treat oxidized contaminants in water. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 22 p. 221-227, 2020.

NGUYEN, P Y; GILDA CARVALHO, M. A M R.; OEHMEN, A. A review of the biotransformations of priority pharmaceuticals in biological wastewater treatment processes. **Water Research**, v. 188, p. 116-446, 2021.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, S. J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PRADO, M.A.; GODOY, H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 268-273, 2007.

PARSONS, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. 1.ed. IWA Publishing, 356 p, 2004.

RAUF, M.A.; ASHRA, S. S. Radiation induced degradation of dyes - An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 6-16, 2009.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. . Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SARAVANAN, A.; DEIVAYANAI, V.C.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G.; HEMAVATHY, R.V.; HARSHANA, T.; GAYATHRI, N.; ALAGUMALAI, K. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, p. 136-524, 2022.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. **Catalysis Communications** v. 10, n. 2, p. 178-182, 2008.

SHUCHI, S. B.; SUHAN, B. K.; HUMAYUN, S. B.; HAQUE, M. E.; ISLAM, S. Heat-activated potassium persulfate treatment of Sudan Black B dye: Degradation kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101-690, 2021.

SILVA, A.M.; SANTOS, T. N.; SANTOS, R.; PESSOA, T. S.; ANJOS, L. C. A.; SILVA SOBRINHO, N. A.; SALES, P. B. P. Low-cost flow photoreactor for degradation of Reactive Black 5 dye by UV/H₂O₂, Fenton and photo-Fenton processes: A performance comparison. **Ambiente e Água**, v. 16, n. 3, p. 1-17, 2021.

SILVA, J. G. S.; MENDES JUNIOR, R. S.; LOBATO, A. K. C. L. Coagulantes naturais utilizados no tratamento de efluentes em indústrias têxteis. **Cadernos de Prospecção**, v. 13, n. 5, p. 1450-1460, 2020.

SILVA, L. D.; DANTAS, P. R.; PEREIRA NETO, L. M.; ARRUDA, V. C. M.; TAVARES, R. G.; SILVA, V. P. Eficiência da coagulação, floculação e decantação como tratamento primário de efluente têxtil. **Revista Geama**, v. 1, n. 5, p. 36-40, 2019.

SUN, S. P.; LEMLEY, A. T. p-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: Process optimization, kinetics and degradation pathways. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 349, n. 1-2, p. 71-79, 2011.

TARR, M. A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications**. New York: Marcel Dekker, 341p, 2003.

TEIXEIRA, C. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno Temático Volume 03. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos teóricos**. Campinas: UNICAMP, 2004, 83p.

THIAM, A.; BRILLAS, E.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; SIRÉS, I. Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 227-236, 2016.

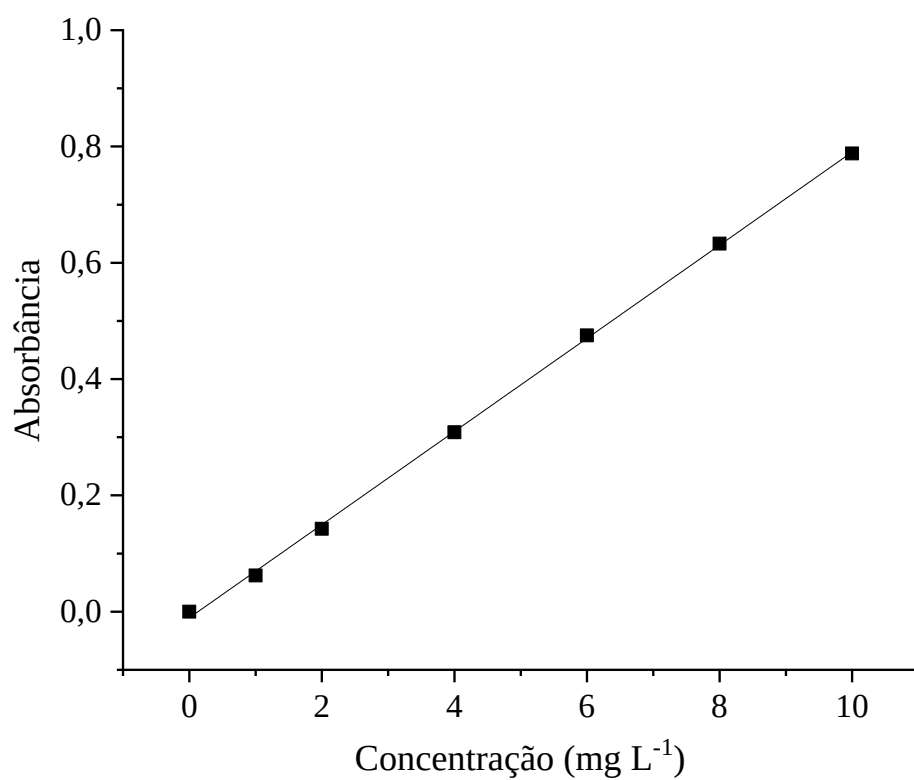
TUNÇ, S.; GÜRKAN, T.; DUMAN, O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton Process. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, n. 1, p. 431-432, 2012.

WANG, Y.; WANG, H.; WANG, X.; XIAO, Y.; ZHOU, Y.; SU, X.; CAI, J.; SUN, F. Resuscitation, isolation and immobilization of bacterial species for efficient textile wastewater treatment: A critical review and update. **Science of the Total Environment** v. 730, p. 1-11, 2020.

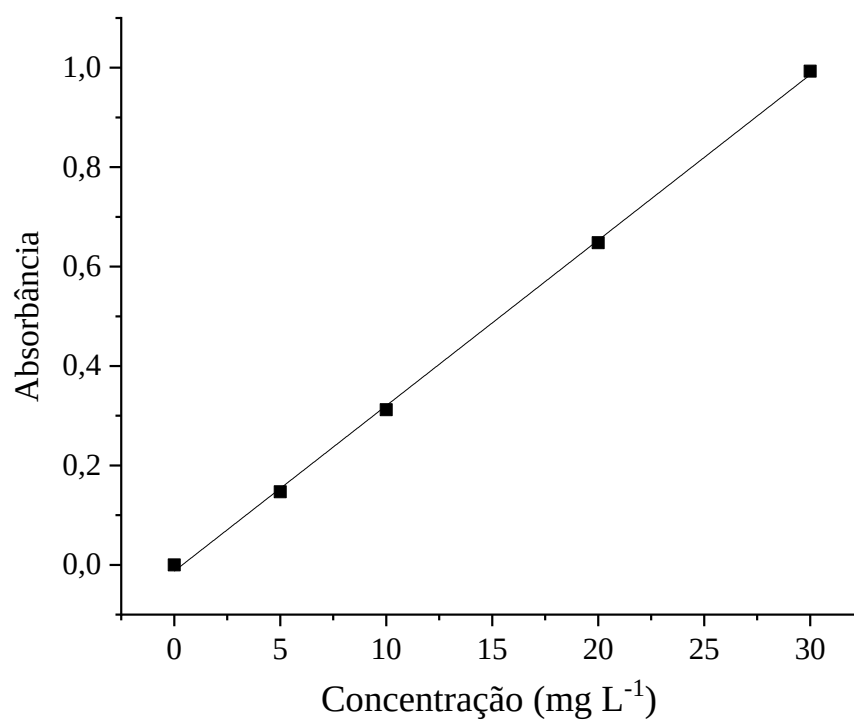
- WAQAS, S.; BILAD, M. R.; MAN, Z.; WIBISONO, Y.; JAAFAR, J.; MAHLIA, T. M. I.; KHAN, A. L.; ASLAM, M. Recent progress in integrated fixed-film activated sludge process for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 268, p. 1-18, 2020.
- WAZIR, M. B.; DAUD, M.; ALI, F.; AL-HARTHI, M. A. Dendrimer assisted dye-removal: A critical review of adsorption and catalytic degradation for wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**. v. 315, p. 1-18, 2020.
- WENG, C. H.; TAO, H. Highly efficient persulfate oxidation process activated with Fe^0 aggregate for decolorization of reactive azo dye Remazol Golden Yellow. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1292-1300, 2018.
- WOJNÁROVITS, L.; TAKÁCS, E. Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, p. 225-244, 2008.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION; UN-HABITAT. Progress on wastewater treatment - Piloting the monitoring methodology and initial findings for SDG indicator 6.3.1, 2018.
- WU, C. F. J.; HAMADA, M. S. **Experiments: Planning, analysis and optimization**. 2.ed. John Wiley & Sons, 716 p, 2009.
- YAMJALA, K.; NAINAR, M.S.; RAMISETTI, N.R. Methods for the analysis of azo dyes employed in food industry - A review. **Food Chemistry**, v. 192, n. 1, p. 813-824, 2016.
- YUSUF, M. **Handbook of textile Effluent Remediation**. 1.ed. Pan Stanford Publishing, 454 p, 2018.
- ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. (org.). **Corantes. Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 347p. 2016.
- ZHANG, M.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 110-121, 2019.
- ZHOU, L.; MA, J.; ZHANG, H.; SHAO, Y.; LI, Y. Fabrication of magnetic carbon composites from peanut shells and its application as a heterogeneous Fenton catalyst in removal of methylene blue. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 490-498, 2015.
- ZIEMBOWICZ, S.; KIDA, M. Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 296, p. 134041, 2022.
- ZUO, Y.; HOIGNÉ, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalate complexes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 26, p. 1014-1022, 1992.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curva de calibração do corante Acid Yellow 3 em água.



APÊNDICE B – Curva de calibração do corante Ponceau 4R em água.



APÊNDICE C – Espectro de absorção no UV-Vis para a degradação dos corantes Acid Yellow 3 e Ponceau 4R em mistura.

