



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE *CAMPUS* FORTALEZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

FABIANO CAETANO DA SILVA

**DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DOS CORANTES ACID RED 27 E QUINOLINE
YELLOW VIA PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO**

FORTALEZA

2025

FABIANO CAETANO DA SILVA

DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DOS CORANTES ACID RED 27 E QUINOLINE
YELLOW VIA PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO

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. Área de concentração: Gestão e Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

FORTALEZA

2025

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)

C127d Caetano da Silva, Fabiano.
DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DOS CORANTES ACID RED 27 E QUINOLINE YELLOW VIA
PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO / Fabiano Caetano da Silva. - 2026.
86 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2026.

Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo..

1. foto-Fenton heterogêneo. 2. Acid Red 27. 3. Quinoline Yellow. 4. Oxidação competitiva. 5. Avaliação
ecotoxicológica. I. Título.

CDD 628



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
Av. 13 de maio, 2081 - Bairro Benfica - CEP 60040-531 - Fortaleza - CE - www.ifce.edu.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Processo: 23256.000110/2026-12

Interessado: Coordenadoria do Curso de Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental
(PGTGA) - Campus Fortaleza

FABIANO CAETANO DA SILVA

DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DOS CORANTES ACID RED 27 E QUINOLINE YELLOW VIA
PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO

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

Aprovada em: 16/01/2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Documento assinado digitalmente
gov.br RINALDO DOS SANTOS ARAUJO
Data: 16/01/2026 10:11:47 -0300
Verifique em <https://validar.id.gov.br>

Profa. Dra. Daniele de Oliveira Bezerra de Sousa

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Documento assinado digitalmente
gov.br DANIELE DE OLIVEIRA BEZERRA DE SOUSA
Data: 17/01/2026 13:20:43 -0300
Verifique em <https://validar.id.gov.br>

Dra. Débora Aline Soares Maia

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Documento assinado digitalmente
gov.br DEBORA ALINE SOARES MAIA
Data: 17/01/2026 10:37:59 -0300
Verifique em <https://validar.id.gov.br>

Dedico esta dissertação aos meus pais Ana Caetano e Francisco Assis, a minha irmã Fabiene Caetano, ao meu irmão Diego Caetano, aos meus sobrinhos Gabriel e Ana Evelly, pelo amor e apoio incondicional; aos amigos que conquistei ao longo do curso e, em especial, ao meu orientador Rinaldo Araújo que sempre esteve presente. Minha gratidão a todos que fizeram parte dessa conquista.

Não sabendo que era impossível, foi lá e fez.

Jean Cocteau.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ana Caetano e Francisco Assis, minha base e meu alicerce. Obrigado por acreditarem em mim mesmo nos momentos em que eu duvidei, por cada gesto de carinho, cada palavra de incentivo e por me ensinarem, com o exemplo, o valor da persistência e da honestidade.

Aos amigos que ganhei ao longo do curso, que tornaram os dias mais leves e os desafios mais suportáveis. Cada conversa, cada risada e cada troca de ideias contribuíram para que essa caminhada fosse mais rica e significativa.

Aos vigilantes, porteiros e zeladores do IFCE *Campus* Fortaleza, registro meu sincero agradecimento pelo trabalho diário, muitas vezes silencioso, mas essencial para o bom funcionamento da instituição, além disso, a amizade construída ao longo desse período tornou o ambiente mais leve e humano, e o companheirismo demonstrado em todos os momentos foi fundamental para superar as adversidades enfrentadas ao longo dessa caminhada.

Agradeço, de forma muito especial, ao meu irmão Diego Caetano, pela proteção, pelo cuidado constante e por sempre ser uma base firme nos momentos em que as dificuldades pareciam maiores. Sua presença, apoio e confiança foram fundamentais para que eu pudesse seguir em frente, mesmo diante dos desafios, tornando esta conquista também um reflexo da sua força e do seu apoio incondicional

A todos, minha eterna gratidão.

RESUMO

Efluentes industriais contendo corantes causam sérios impactos ambientais devido à sua persistência e toxicidade, reduzindo a transparência da água e afetando organismos aquáticos. Neste contexto, este trabalho avaliou a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo na degradação dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow utilizando magnetita (Fe_3O_4) como catalisador. Experimentalmente, a magnetita foi sintetizada pelo método hidrotérmico e os efeitos das variáveis operacionais como pH, concentrações iniciais de corante e de oxidante (H_2O_2), taxa de irradiação UV e dosagem de catalisador foram avaliados. Em adição, estudos cinéticos e termodinâmicos da oxidação fotocatalítica foram conduzidos a temperaturas de 25, 40 e 60 °C. Os resultados indicaram como condições ótimas de degradação uma dosagem de 1,4 g.L⁻¹ de Fe_3O_4 , concentração de H_2O_2 de 60 mg.L⁻¹; pH = 3,0 e taxa de irradiação UV de 27,1 W.cm⁻². A modelagem cinética foi tipicamente de primeira ordem e o aumento da temperatura favoreceu significativamente a eficiência de degradação, o que confirma a natureza endotérmica e espontânea do processo oxidativo tanto em solução individual como em mistura dos corantes (0,165 mmol.L⁻¹). O Acid Red 27 apresentou maior reatividade e menor energia de ativação em comparação a Quinoline Yellow em ambas as configurações reacionais investigadas, sugerindo maior afinidade do azo corante pelos sítios de ferro do catalisador e maior suscetibilidade ao ataque oxidativo. A análise por espectroscopia molecular no UV-Vis não mostrou a formação de coprodutos de degradação, o que ratifica o caráter promissor da magnetita no tratamento de efluentes aquosos contendo diferentes tipos de corantes. Ensaios ecotoxicológicos com sementes de alface (*Lactuca sativa* L) indicaram menor toxicidade residual nos tratamentos foto-Fenton heterogêneos em comparação ao Fenton homogêneo. De modo geral, o processo foto-Fenton heterogêneo mostrou-se eficiente para a degradação de ambos os corantes de forma isolada, e, quando em mistura, observou-se um favorecimento da degradação do Acid Red 27 em detrimento do Quinoline Yellow. Ademais, a análise de ecotoxicidade evidenciou que o Quinoline Yellow apresenta toxicidade residual mais elevada em comparação ao Acid Red 27, mesmo após o tratamento fotocatalítico. Em geral, o processo foto-Fenton heterogêneo com magnetita mostrou-se promissor para a degradação dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow.

Palavras-Chaves: Processo foto-Fenton heterogêneo, Acid Red 27, Quinoline Yellow, Degradação, Oxidação competitiva, Avaliação ecotoxicológica.

ABSTRACT

Industrial effluents containing dyes cause serious environmental impacts due to their persistence and toxicity, reducing water transparency and affecting aquatic organisms. In this context, this work evaluated the efficiency of the heterogeneous photo-Fenton process in the degradation of Acid Red 27 and Quinoline Yellow dyes using magnetite (Fe_3O_4) as a catalyst. Experimentally, magnetite was synthesized by the hydrothermal method, and the effects of operational variables such as pH, initial dye and oxidant (H_2O_2) concentrations, UV irradiation rate, and catalyst dosage were evaluated. In addition, kinetic and thermodynamic studies of photocatalytic oxidation were conducted at temperatures of 25, 40, and 60 °C. The results indicated optimal degradation conditions with a dosage of 1.4 g.L⁻¹ of Fe_3O_4 , H_2O_2 concentration of 60 mg.L⁻¹, pH 3.0, and a UV irradiation rate of 27.1 W.cm⁻². The kinetic modeling was typically first order, and the increase in temperature significantly favored the degradation efficiency, which confirms the endothermic and spontaneous nature of the oxidative process in both individual solutions and mixtures of the dyes (0.165 mmol.L⁻¹). Acid Red 27 showed greater reactivity and lower activation energy compared to Quinoline Yellow in both reaction configurations investigated, suggesting a greater affinity of the azo dye for the iron sites of the catalyst and greater susceptibility to oxidative attack. UV-Vis molecular spectroscopy analysis did not show the formation of degradation byproducts, which confirms the promising nature of magnetite in the treatment of aqueous effluents containing different types of dyes. Ecotoxicological assays with lettuce (*Lactuca sativa* L) seeds indicated lower residual toxicity in heterogeneous photo-Fenton treatments compared to homogeneous Fenton. Overall, the heterogeneous photo-Fenton process proved efficient for the degradation of both dyes individually, and, when in mixture, a preferential degradation of Acid Red 27 over Quinoline Yellow was observed. Furthermore, ecotoxicity analysis evidenced that Quinoline Yellow exhibits higher residual toxicity compared to Acid Red 27, even after photocatalytic treatment. In general, the heterogeneous photo-Fenton process with magnetite has shown promise for the degradation of Acid Red 27 and Quinoline Yellow dyes.

Keywords: Heterogeneous photo-Fenton process, Acid Red 27, Quinoline Yellow, Degradation, Competitive oxidation, Ecotoxicological assessment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Estrutura química do corante Acid Red 27.....	18
Figura 2 — Estrutura química da Quinoline Yellow.....	21
Figura 3 — Sistema reacional usado para síntese da magnetita.....	33
Figura 4 — Sistema reacional usado na reação foto-Fenton heterogênea.....	35
Figura 5 — Expressão do modelo empírico de primeira-ordem de Chan e Chu.....	38
Figura 6 — Efeito da concentração inicial na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	42
Figura 7 — Efeito do pH na degradação dos corantes AR27 e QY a 25°C. $I_0=27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	43
Figura 8 — Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação dos corantes AR27 e QY a 25°C. pH = 3,0; $I_0= 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	45
Figura 9 — Efeito da dosagem de catalisador na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	46
Figura 10 — Efeito do tempo de reação na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	48
Figura 11 — Efeito da taxa de irradiação na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min	49
Figura 12 — Comparação entre processos oxidativos na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	51
Figura 13 — Cinética da degradação de AR27 via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	53

Figura 14 — Cinética da degradação de QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	53
Figura 15 — Perfis de Arrhenius para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	56
Figura 16 — Perfis de van't Hoff para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	58
Figura 17 — Cinética da degradação de AR27 em mistura com QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	60
Figura 18 — Cinética da degradação de QY em mistura com AR27 via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	60
Figura 19 — Perfis de Arrhenius para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	60
Figura 20 — Perfis de van't Hoff para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	62
Figura 21 — Espectros moleculares da degradação do AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1$ W.cm ⁻² , [AR27] = [QY] = 0,165 mM, [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	64
Figura 22 — Imagens da solução inicial (1) e após tratamento (2) a 25 °C dos corantes (0,165 mM) via processo foto-Fenton heterogêneo com magnetita.....	65
Figura 23 — Ciclos de reuso do catalisador na degradação dos corantes AR27 e QY a 25°C. pH = 3,0; [AR27] = [QY] = 100 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 60 mg.L ⁻¹ , [Fe ₃ O ₄] = 1,4 g.L ⁻¹ e tempo = 120 min.....	66

Figura 24 — Crescimento radicular nos ensaios de ecotoxicidade para as soluções de Acid Red 27 segundo os processos foto-Fenton heterogêneo e Fenton homogêneo.....	66
Figura 25 — Crescimento radicular nos ensaios de ecotoxicidade com para as soluções de Quinoline Yellow segundo os processos foto-Fenton heterogêneo e Fenton homogêneo.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	— Classificação dos processos oxidativos avançados.....	22
Tabela 2	— Principais tipos de POA e suas características.....	24
Tabela 3	— Vantagens e desvantagens do processo foto Fenton no tratamento de efluentes.....	30
Tabela 4	— Propriedades físico-químicas do catalisador sintetizado.....	34
Tabela 5	— Constantes cinéticas e energias de ativação para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, [AR27] = [QY] = 0,165 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	54
Tabela 6	— Parâmetros termodinâmicos para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, [AR27] = [QY] = 0,165 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	58
Tabela 7	— Constantes cinéticas e energias de ativação para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, [AR27] = [QY] = 0,165 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	61
Tabela 8	— Parâmetros termodinâmicos para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, [AR27] = [QY] = 0,165 mM, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.....	63
Tabela 9	— Germinação % e comprimento médio das radículas de <i>Lactuca sativa</i> nos ensaios com as soluções tratadas dos corantes após tratamento Foto-Fenton heterogêneo com Fe_3O_4 e Fenton homogêneo com Fe^{2+} aquoso.....	67
Tabela 10	— Índice de inibição do crescimento radicular de <i>Lactuca sativa</i> nos ensaios com as soluções tratadas dos corantes após tratamento Foto-Fenton heterogêneo com Fe_3O_4 e Fenton homogêneo com Fe^{2+} aquoso.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AR27	Acid Red 27
QY	Quinoline Yellow
CA	Carbono Ativado
C	Concentração residual ou remanescente
C_0	Concentração inicial
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GO	Grafeno Oxidado
IDA	Ingestão Diária Aceitável
I_0	Intensidade luminosa
k	Constante cinética de primeira-ordem
min	Minutos
MON	Matéria Orgânica Natural
pH	Potencial Hidrogeniônico
PS	Persulfato
PMS	Peroximonossulfato
POA	Processos Oxidativos Avançados
S_{BET}	Área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller
t	Tempo reacional
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda máximo
$1/\rho$	Constante cinética de pseudo-primeira-ordem do modelo de Chan e Chu

$1/\sigma$

Constante de capacidade oxidativa do modelo de Chan e Chu

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	Geral.....	17
2.2	Específicos.....	17
3.	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
3.1	O corante Acid Red 27.....	18
3.2	O corante Quinoline Yellow.....	20
3.3	Os processos oxidativos avançados.....	22
3.3.1	<i>O processo Fenton homogêneo.....</i>	25
3.3.2	<i>O processo foto-Fenton.....</i>	26
3.4	Avaliação da toxicidade em processos oxidativos	30
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1	Reagentes.....	33
4.2	Preparação e propriedades do catalisador.....	33
4.3	Sistema reacional de fotodegradação.....	34
4.4	Otimização das variáveis operacionais.....	35
4.5	Estudos de degradação foto-Fenton heterogênea.....	36
4.6	Estudos cinéticos de degradação.....	36
4.6.1	<i>Modelagem cinética.....</i>	37
4.6.1.1	<i>Modelo de primeira ordem.....</i>	37
4.6.1.2	<i>Modelo de Chan e Chu</i>	38
4.7	Estudos termodinâmicos de degradação.....	39
4.8	Análise química dos coprodutos de degradação.....	40
4.9	Ensaio de ecotoxicidade.....	40
4.10	Análise estatística e modelagem dos dados.....	41

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1	Otimização das variáveis operacionais.....	42
5.1.1	<i>Influência da concentração inicial dos corantes.....</i>	42
5.1.2	<i>pH.....</i>	43
5.1.3	<i>Concentração de H₂O₂.....</i>	44
5.1.4	<i>Dosagem de catalisador.....</i>	46
5.1.5	<i>Tempo de reação.....</i>	47
5.1.6	<i>Potência de irradiação UV.....</i>	49
5.1.7	<i>Comparação entre processos oxidativos.....</i>	50
5.2	Estudos cinéticos e termodinâmicos.....	53
5.2.1	<i>Estudos de oxidação monocomponente.....</i>	53
5.2.2	<i>Estudos de oxidação competitiva.....</i>	59
5.3	Análise de coprodutos e reuso do catalisador.....	64
5.4	Avaliação da ecotoxicidade das soluções tratadas.....	66
6	CONCLUSÃO.....	70
	REFERÊNCIAS.....	71
	APÊNDICES.....	80

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a contaminação hídrica devido ao descarte inadequado de corantes industriais tem impulsionado a busca por métodos eficientes de remoção desses poluentes. Efluentes industriais contendo corantes se destacam-se por sua alta toxicidade e persistência ambiental, representando desafios significativos para os processos tradicionais de tratamento (Saraiva et al., 2025).

Entre os diversos corantes industriais, o azo corante Acid Red 27 (AR27) apresenta risco potencial principalmente por meio da biotransformação de seu grupo azo em aminas aromáticas, categoria de compostos amplamente associados à genotoxicidade e carcinogenicidade. Gopi et al. (2025) relataram efeitos neurotóxicos e alterações de marcadores celulares após exposição a AR27 em modelos experimentais. Estudos com tratamento de efluentes têxteis reforçam a necessidade de avaliar não apenas o corante original, mas também os metabólitos resultantes da degradação (Periyasamy, 2024).

No caso do corante Quinoline Yellow (QY), estudos indicam sinais de genotoxicidade, como dano ao DNA em ensaios *in vitro* e efeitos embriotóxicos e reprodutivos em modelos animais (Majdan; Maciąg; Rogalska, 2025). Revisões sistemáticas de segurança de corantes alimentares apontam que QY continua a demandar monitoramento rigoroso, dado o histórico de uso alimentar e a presença de estudos que trazem evidência adicional de risco (Amchova; Siska; Ruda-Kucerova, 2024).

Os corantes AR27 e QY são amplamente utilizados em setores alimentícios, farmacêuticos, cosméticos e têm atraído atenção por sua resistência aos tratamentos convencionais, como os processos físicos e biológicos. Na literatura o uso de processos oxidativos avançados (POA), em especial, os fotoassistidos como o processo foto-Fenton heterogêneo, tem se mostrado uma alternativa promissora devido à sua alta eficiência e capacidade de degradação de poluentes complexos (Papadopoulou; Eigenvidou; Lampropoulou, 2025).

A foto-oxidação Fenton que utiliza peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}) sob radiação UV para gerar radicais hidroxila ($\cdot OH$) é um dos processos mais estudados para a degradação de corantes, tanto em fase homogênea como heterogênea. Particularmente, a aplicação do processo foto-Fenton em sistemas heterogêneos, onde o catalisador se apresenta disperso na solução, tem ganhado relevância devido à possibilidade de reutilização do sólido e à minimização da geração de resíduos tóxicos (Pinedo-Hernández; Diaz-Nava, 2024).

Em geral, o uso de óxidos metálicos (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 , CeO_2 etc.) como catalisadores tem mostrado um desempenho promissor, aumentando a eficiência na degradação de corantes industriais (Joshi; Gururani; Gairola 2022).

Notadamente, o uso de processos avançados heterogêneos de oxidação pode ser influenciado por fatores como pH, temperatura, natureza e concentração do catalisador e substrato, interações competitivas entre as espécies presentes, taxa de irradiação etc., o que pode resultar em uma diminuição da eficiência do processo de degradação (Lama et al., 2022; Khader et al., 2024).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a oxidação em meio aquoso dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow utilizando o processo foto-Fenton heterogêneo sobre magnetita. Para tanto, foram analisados os comportamentos cinético e termodinâmico dos corantes em diferentes temperaturas, bem como a influência de diversas variáveis operacionais sobre a eficiência de degradação. Ademais, ensaios ecotoxicológicos foram conduzidos para avaliar a toxicidade das soluções tratadas, visando a perspectiva de possíveis aplicações de reuso.

Particularmente, a pesquisa busca fornecer dados que possam contribuir para o aprimoramento das tecnologias de tratamento de efluentes industriais contendo misturas de corantes, com foco na sustentabilidade e na eficiência dos processos de purificação da água.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo na oxidação individual e simultânea (em mistura) dos corantes Acid Red 27 (AR27) e Quinoline Yellow (QY) usando magnetita (Fe_3O_4) como catalisador.

2.2 Específicos

- Avaliar o uso da magnetita (Fe_3O_4) na degradação individual e em mistura dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow segundo o processo foto-Fenton heterogêneo.
- Determinar o efeito das condições operacionais como: pH, tempo de reação, concentração de H_2O_2 , dosagem de catalisador e intensidade de radiação UV sobre a degradação dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow sobre a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo.
- Investigar os aspectos cinéticos e termodinâmicos da degradação dos corantes nos sistemas de oxidação isolada e em mistura (oxidação competitiva).
- Avaliar a formação de coprodutos reacionais a partir da espectroscopia de absorção molecular UV-Vis nas soluções tratadas após a degradação fotocatalítica.
- Investigar a ecotoxicidade do efluente tratado pelo processo Foto-Fenton heterogêneo usando ensaio biológico padronizado.

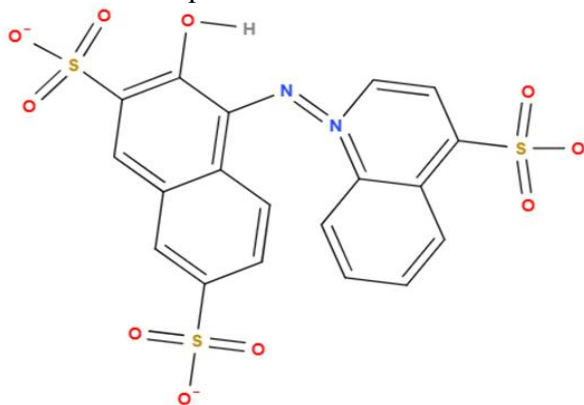
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O corante Acid Red 27

O corante Acid Red 27, também conhecido como Amaranth, é um composto sintético da classe dos corantes azo, amplamente utilizado em formulações cosméticas, farmacêuticas, têxteis e, em alguns países, alimentícias. Sua estrutura molecular é caracterizada por um sistema aromático conjugado com ligações azo ($-N=N-$) e grupos sulfonatos ($-SO_3^-$), conferindo alta solubilidade em água e estabilidade química frente à luz e ao calor (Silva et al., 2014).

A Figura 1 apresenta a fórmula estrutural do Acid Red 27 (AR27), destacando os grupos funcionais responsáveis por sua intensa coloração e resistência à degradação química.

Figura 1 — Estrutura química do corante Acid Red 27



Fonte: MolView (2025).

O azo corante Acid Red 27 (CI 16185) apresenta elevada polaridade e solubilidade em água devido à presença de grupos sulfonato em sua estrutura molecular. A fórmula química $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ apresenta como grupos funcionais característicos: (i) uma ligação azo ($-N=N-$) unindo anéis aromáticos naftalênicos; (ii) três grupos sulfonato ($-SO_3^-$), responsáveis pela elevada solubilidade; (iii) um grupo hidroxila ($-OH$) e (iv) extensiva conjugação eletrônica decorrente do sistema aromático condensado (ECHA, 2023).

A estrutura química do AR27 resulta em absorção máxima na região do visível, em torno de 520 nm, característica atribuída à deslocalização eletrônica da conjugação $-N=N-$ (Wu et al., 2024). O corante é encontrado como sólido vermelho-escuro e apresenta elevada estabilidade térmica, com ponto de fusão superior a 300 °C (ECHA, 2023).

Um aspecto relevante é o tautomerismo azo-hidrazona, comum em corantes com grupos hidroxila orto direcionadas ao grupo azo. Estudos de ressonância magnética nuclear aliados a cálculos de DFT demonstraram que no Acid Red 27 a forma hidrazona é predominante, tanto em solução quanto no estado sólido, indicando impacto direto sobre propriedades ópticas e reatividade da molécula (Hillel et al., 2025).

A presença de múltiplos grupos sulfonato faz com que o AR27 apresente carga negativa em ampla faixa de pH, interagindo fortemente com superfícies protonadas em processos de adsorção. Estudos mostram que a remoção do AR27 em adsorventes naturais, como folhas de aguapé ou quitosana, é mais eficiente em pH ácido, sobretudo próximo de pH = 2 (Ramírez-Rodríguez et al., 2023; Wu et al., 2024).

Do ponto de vista regulatório, o corante Acid Red 27 apresenta um histórico controverso. Embora esteja proibido como aditivo alimentar nos Estados Unidos desde a década de 1970, permanece autorizado em países como o Brasil e possui regulamentação diferenciada na União Europeia, com restrições específicas quanto à concentração e aplicação (Dilgin, 2025; Jabeen et al., 2013). Essa divergência reflete interpretações distintas dos dados toxicológicos disponíveis, sobretudo no que diz respeito à genotoxicidade e ao potencial de bioacumulação. Estudos indicam que corantes azo, incluindo o Amaranth, podem induzir danos ao DNA, afetar a divisão celular e provocar distúrbios metabólicos em modelos biológicos sob exposição prolongada (Oliveira et al., 2024; Rodrigues; Oliveira; Cladera-Olivera, 2022). Tais evidências reforçam a necessidade de reavaliação toxicológica e harmonização regulatória internacional.

Estudos na literatura mostram que o processo foto-Fenton heterogêneo é altamente eficaz na descoloração e degradação de corantes industriais como o Acid Red 27, alcançando taxas superiores a 90% de remoção de cor e redução significativa da demanda química de oxigênio (DQO) (Silva, 2014).

No entanto, a eficiência físico-química do processo não garante, por si só, a segurança ambiental dos efluentes tratados. Diversos trabalhos apontam que subprodutos gerados durante a degradação podem manter ou até intensificar a toxicidade residual, especialmente quando estruturas aromáticas parcialmente oxidadas permanecem na solução (Shi et al., 2023; Minakata; von Gunten, 2023).

3.2 O corante Quinoline Yellow

O corante sintético Quinoline Yellow (QY, CI 47005) é uma molécula do tipo quinofitalona di e trissulfonada, amplamente empregada em alimentos, cosméticos e farmacêuticos, caracterizada por alta solubilidade aquosa e forte absorção na região do visível. Reavaliações recentes destacam preocupações relacionadas a efeitos comportamentais em crianças e à adequação de limites de ingestão diária aceitável (IDA), reforçando o interesse em tecnologias de remoção que evitem subprodutos nocivos (Amchova; Siska; Ruda-Kucerova, 2024).

Do ponto de vista de tratamento, estudos reportam a elevada fotossensibilidade do QY em fotocatalise no visível quando em contato com semicondutores de banda estreita e/ou heterojunções que suprimem a recombinação de cargas (Tab et al., 2020). Em particular, Ag_3PO_4 mostrou capacidade de degradar QY sob iluminação visível com identificação de vias de dessulfonização, abertura de anel e posterior parcial mineralização. A discussão mecanística inclui a participação da banda de valência h^+ e espécies como O_2^- e O_2 , além de reações de adsorção/ativação governadas por interações eletrostáticas π - π e π -cátion (Tab et al., 2020).

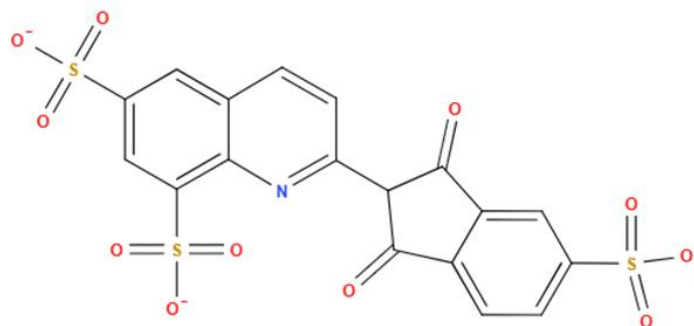
Em soluções reais, a presença de íons como Cl^- e HCO_3^- pode reduzir a velocidade de degradação por sequestro de radicais e formação de espécies menos reativas. A MON (matéria orgânica natural) pode simultaneamente competir por radicais e mediar rotas não radicalares, alterando seletividade e perfil de subprodutos (Dilgin, 2025). Tais efeitos de matriz reforçam a necessidade de estudos multicomponentes, nos quais misturas de QY com outros corantes e coadjuvantes, podem afetar tanto a via de transformação quanto a cinética reacional.

A estrutura molecular do Quinoline Yellow apresenta características que dificultam sua degradação por processos naturais, tornando-o um contaminante potencial em ambientes aquáticos. Essa resistência está relacionada à presença de anéis aromáticos e grupos sulfonatos, que reduzem sua biodegradabilidade e aumentam sua persistência ambiental (Jabeen et al., 2013).

Bousalah et al. (2022) relataram que QY pode ser degradada por ozonização e radiação UV combinada com peróxido de hidrogênio e sistema Fenton, promovendo a quebra da estrutura aromática e a formação de subprodutos menos tóxicos.

A Figura 2 apresenta a estrutura molecular típica da Quinoline Yellow, evidenciando os grupos funcionais responsáveis por sua estabilidade química.

Figura 2 — Estrutura química do corante Quinoline Yellow



Fonte: MolView (2025).

Do ponto de vista toxicológico, a Quinoline Yellow tem sido objeto de diversas avaliações. Embora não haja evidências conclusivas de genotoxicidade ou carcinogenicidade em humanos, estudos em modelos animais indicam possíveis efeitos adversos em exposições prolongadas, como alterações comportamentais e imunológicas (Souza et al., 2023). A Quinoline Yellow apresenta ainda baixa adsorção em solos e sedimentos, elevada mobilidade em ambientes aquáticos e baixa taxa de biodegradação

Chequer et al. (2023) demonstraram que a QY, mesmo em concentrações moderadas, é capaz de modular a expressão de genes relacionados à reparação do DNA, apoptose e ciclo celular em células HepG2, sugerindo ativação de vias de resposta ao dano genético.

Regulamentações internacionais divergem quanto à autorização do uso da Quinoline Yellow. Na União Europeia e Austrália, o corante é permitido em alimentos, enquanto nos Estados Unidos e Canadá seu uso é restrito a cosméticos e medicamentos (Jabeen et al., 2013). Essa disparidade reflete diferentes abordagens quanto à interpretação dos dados toxicológicos e à aplicação do princípio da precaução. A Autoridade Europeia para a Segurança Alimentar (EFSA) revisou a ingestão diária aceitável (ADI) da QY, reduzindo-a de 10 para 0,5 mg.kg⁻¹ de peso corporal, com base em estudos que associam o consumo de corantes artificiais à hiperatividade infantil (Rodrigues et al., 2022).

Na indústria cosmética, o corante QY é utilizado em produtos como shampoos, sabonetes líquidos, loções corporais e cremes depilatórios, sendo aprovado por regulamentações como o Regulamento Europeu 1223/2009. Sua forma WS (*water-soluble*) é preferida em formulações aquosas, enquanto a forma SS (*spirit-soluble*) é utilizada em produtos com base alcoólica ou oleosa (Bousalah et al. 2022).

3.3 Os processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) compreendem um conjunto de tecnologias que geram espécies reativas de oxigênio (ERO) de alto potencial redox a partir de ativação de oxidantes (p.ex., H_2O_2 , perssulfatos), excitação fotônica de semicondutores, processos eletroquímicos ou combinações híbridas (Cui et al., 2023; Bracamontes-Ruelas et al., 2023).

Em perssulfato (PS) e peroximonossulfato (PMS), rotas heterogêneas com metais de transição (Co, Fe, Mn, Cu) e materiais carbonáceos dopados ativam $\text{SO}_4^{\cdot-}$ e $\cdot\text{OH}$, enquanto mecanismos não radicalares (O_2 , transferência direta de elétrons) têm sido crescentemente reconhecidos, sobretudo em catalisadores contendo defeitos/lacunas ou dopagens específicas (Cui et al., 2023). Na fotocatalise, semicondutores (TiO_2 , g- C_3N_4 , ZnO, Ag_3PO_4) geram pares e^-/h^+ sob radiação, seguido de reações de superfície que formam $\cdot\text{OH}/\text{O}_2^-/\text{O}_2$, possibilitando mineralização parcial ou total (Bracamontes-Ruelas et al., 2023; Tab et al., 2020).

Os POA podem ser divididos em dois grupos principais: aqueles que envolvem reações homogêneas com H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta (UV) e outros que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais fotoativos.

Na Tabela 1 é apresentada a classificação dos principais processos oxidativos empregados na degradação de diversos compostos orgânicos.

Tabela 1 — Classificação dos processos oxidativos avançados

Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\cdot\text{OH}$
	O_3/UV	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Heterogêneo	Metal ou óxido	
	semicondutor/UV	
	Metal ou óxido	
	semicondutor/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	

Fonte: Adaptado de Araújo et al. (2016).

As reações que envolvem agentes oxidantes como H_2O_2 são geralmente espontâneas, porém apresentam barreiras cinéticas que tornam sua velocidade relativamente lenta. Em

contraste, na presença de radicais livres altamente oxidantes, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ou O_3 , as taxas de reação podem ser milhões a bilhões de vezes maiores do que com oxidantes convencionais em condições aquosas ou atmosféricas (Nguyen et al., 2021).

As reações envolvendo radicais hidroxila em sistemas contendo substratos orgânicos podem ocorrer por três mecanismos principais: (i) abstração de hidrogênio, (ii) adição eletrofílica e (iii) transferência de elétrons. A rota de abstração de hidrogênio (Equação 1) é típica em processos que envolvem hidrocarbonetos alifáticos. Estudos recentes mostram que, nesse mecanismo, os radicais hidroxila removem átomos de hidrogênio das moléculas orgânicas, originando radicais intermediários que participam de etapas subsequentes de oxidação (Luo et al., 2023).



A seguir, o oxigênio molecular é incorporado, originando radicais peróxidos ($\text{RO}_2\cdot$). Esses intermediários passam então a desencadear reações em cadeia de caráter exotérmico, as quais promovem a degradação dos compostos até a formação de substâncias minerais mais simples, como CO_2 , água e certos sais inorgânicos.

O mecanismo de adição eletrofílica ocorre, predominantemente, em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos, quando o radical se liga à dupla ligação, originando um radical intermediário orgânico (Equação 2).



Já o mecanismo de transferência de elétrons manifesta-se em situações nas quais a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica não são favorecidas, como acontece nos hidrocarbonetos halogenados (Equação 3).



A Tabela 2 apresenta uma síntese dos principais tipos de POA, incluindo os reagentes ou catalisadores utilizados, as espécies oxidantes geradas, as condições operacionais típicas (como faixa de pH e fonte de ativação) e as vantagens e limitações de cada processo. Essa classificação contribui para uma melhor compreensão das estratégias aplicáveis a diferentes tipos de poluentes, especialmente em sistemas complexos contendo misturas de corantes.

A comparação entre os métodos auxilia na seleção do processo mais adequado conforme os requisitos de eficiência, custo, sustentabilidade e aplicabilidade em escala real.

Tabela 2 — Principais tipos de POA e suas características

Classe de POA	Exemplo de Processo	Espécies oxidantes	Características/observações
Baseados em ozônio	O ₃ ; O ₃ /UV; O ₃ /H ₂ O ₂	[•] OH, O ₃	Alta eficiência para moléculas aromáticas; limitações em pH ácido e custo elevado.
Processos Fenton e foto-Fenton homogêneos	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ; Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	[•] OH	Alta eficiência em pH ~ 3; formação de lodo férrico; aplicável em efluentes reais.
Fotólise e fotocatalises homo e heterogênea	UV/H ₂ O ₂ ; UV/TiO ₂ ; Vis/TiO ₂ dopado	e ⁻ , [•] OH	Uso de semicondutores; possibilidade de ativação por luz visível; requer recuperação de catalisador.
Processos eletroquímicos avançados	Eletro-Fenton; oxidação anódica; fotoeletro-Fenton	[•] OH, espécies ativadas em eletrodos	Elevada eficiência mineralizante; demanda energética significativa; depende do eletrodo.
Ativação de perssulfatos (PS) e peroximonossulfatos (PMS)	PS/UV; PS/Fe ²⁺ ; PS/carbono; PMS ativado	SO ₄ ^{•-} , [•] OH	Maior estabilidade em pH variado; radicais de sulfato seletivos; aplicado a diversos corantes.
Processos híbridos (adsorção + POA)	TiO ₂ /carbono ativado (AC); ZnO/óxido de grafeno (GO)	SO ₄ ^{•-} , [•] OH	Combina adsorção rápida com degradação oxidativa; recuperação de catalisador facilitada.

Fonte: Adaptado de Sun, Chen e Wang (2017).

A literatura enfatiza diretrizes para pesquisa sistemática e avaliação comparativa de desempenho, destacando a necessidade de relatar parâmetros operacionais (pH, concentração de oxidante, dose de catalisador, irradiância), trabalhar com efeitos de matriz (íons inorgânicos, MON) e caracterizar estabilidade/reativação catalítica (Hübner et al., 2024; Luo et al., 2023).

A MON, por exemplo, pode sequestrar radicais via reações de varredura, mas também participar de vias produtoras de O₂ (rotas não radicalares) e atuar como sensibilizadora sob luz, com implicações na seletividade de ataque e na formação de subprodutos (Khan et al., 2023).

Em soluções multicomponente de poluentes orgânicos, a competição por sítios ativos e por espécies oxidantes, o sombreamento e as diferenças de coeficientes de extinção molar levam a cinéticas aparentes distintas das obtidas em sistemas monocomponentes. Por isso, modelos que integrem adsorção competitiva e reatividade (p.ex., Langmuir-Hinshelwood competitivo) são mais aderentes ao comportamento observado, e a interpretação mecanística deve considerar o emparelhamento entre propriedades eletrônicas dos corantes e estados de superfície dos catalisadores (Bracamontes-Ruelas et al., 2023).

Apesar do potencial, desafios técnicos e econômicos ainda limitam a implementação dos POA em larga escala. Entre eles, destacam-se o elevado custo energético e de reagentes, a geração de resíduos secundários, como lodos ricos em ferro nos processos Fenton e foto-Fenton, a necessidade de operar em pH ácido em diversas reações e a sensibilidade à presença de íons interferentes, como carbonatos e cloretos (Guan et al., 2024).

A despeito destes problemas, os POA permanecem como uma das tecnologias mais promissoras para o enfrentamento da poluição por compostos orgânicos recalcitrantes, com tendências de pesquisas focadas em processos híbridos, uso de energias renováveis e novos catalisadores mais seletivos e sustentáveis.

3.3.1 O processo Fenton homogêneo

Em 1894, o químico britânico H. J. H. Fenton publicou um trabalho mostrando que o sulfato ferroso catalisava a oxidação do ácido málico por peróxido de hidrogênio. Estudos subsequentes demonstraram que o par Fe²⁺/H₂O₂ constitui um meio oxidante eficaz para várias substâncias orgânicas (Hübner et al., 2024).

Na oxidação da matéria orgânica pelo método Fenton, radicais hidroxila são gerados a partir da decomposição de H₂O₂ catalisada por íons ferrosos (Fe²⁺), conforme descrito na Equação 4.



Os íons Fe²⁺ podem ser regenerados por reações entre íons férricos (Fe³⁺) e H₂O₂, permitindo a continuidade do processo Fenton, como mostram as Equações 5 a 7 .



Devido ao efeito coagulante dos íons Fe^{3+} , o processo Fenton pode desempenhar funções duplas de: oxidação e coagulação. Normalmente, o tratamento Fenton convencional envolve quatro etapas: ajuste do pH, oxidação, neutralização e precipitação, removendo compostos orgânicos em duas fases (oxidação e coagulação) (Prates et al., 2023).

Apesar de eficaz, a oxidação Fenton nem sempre promove a mineralização completa dos poluentes, pois podem se formar intermediários resistentes às reações subsequentes, devido à complexação com Fe^{3+} e à competição por radicais $^\bullet\text{OH}$ (Friedrich et al., 2012).

O processo Fenton tem sido aplicado com sucesso em efluentes têxteis, de papel e celulose e em soluções aquosas contendo diversos contaminantes (Li et al., 2023; Prates et al., 2023). A eficiência do processo depende das concentrações de Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 , do pH, da temperatura e da composição orgânica e inorgânica do sistema, que influenciam a produção e consumo de radicais hidroxila (Zhang; Sun; Yin 2024).

O pH é um fator crítico: valores ácidos próximos a 3 são geralmente ótimos, enquanto pH elevado ($> 6,0$) diminui a eficiência devido à formação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e à decomposição do H_2O_2 , reduzindo a atividade do catalisador (Jaimes-López et al., 2021; Friedrich et al., 2012). Modificações recentes do processo, como o Fenton heterogêneo ou foto-Fenton, permitem aumentar a faixa de pH e reduzir a geração de lodo (Prates et al., 2023).

3.3.2 O processo foto-Fenton

O processo foto-Fenton é uma das tecnologias mais estudadas dentro dos chamados processos oxidativos avançados (POAs), voltados para a degradação de poluentes orgânicos persistentes em efluentes industriais. O princípio reacional baseia-se na geração de radicais hidroxila ($^\bullet\text{OH}$), altamente reativos, a partir da reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons férricos (Fe^{2+}), potencializada pela presença de luz UV ou solar (Kavitha; Palanivelu, 2021). Em complementação à Equação 4, no sistema foto-Fenton, a luz UV atua regenerando o íon Fe^{2+} a partir do Fe^{3+} , aumentando a produção de radicais, conforme a Equação 8.



Além disso, reações secundárias podem ocorrer, como a interação entre $^\bullet\text{OH}$ e H_2O_2 , formando radicais $\text{HO}_2^\bullet$ e água, ou entre $^\bullet\text{OH}$ e Fe^{2+} , que regeneram Fe^{3+} e OH^- , podendo reduzir a eficiência do processo. A dosagem excessiva de H_2O_2 , por exemplo, pode atuar como sequestradora de radicais, comprometendo a taxa de degradação (Guan et al., 2024).

Em solução aquosa, íons férricos existem como aquo-complexos, como por ex. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $\text{pH} = 1,0$; quando na ausência de outros ligantes. Com o aumento do pH , ocorre hidrólise e formação de espécies hidroxiladas, cuja proporção depende das quantidades de H^+ disponíveis. O equilíbrio de hidrólise está representado na Equação 9:



Complexos de Fe^{3+} , quando irradiados, favorecem a promoção de um elétron de um orbital do ligante para um orbital do metal, fenômeno denominado de Transferência de Carga Ligante-Metal (LMCT), o que implica na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} e oxidação do ligante, formando radical hidroxila ($^\bullet\text{OH}$). Além disso, o Fe^{2+} regenerado por irradiação, quando em presença de peróxido de hidrogênio, retoma a reação. A utilização cíclica de Fe^{2+} e Fe^{3+} na presença de H_2O_2 sob irradiação caracteriza o processo conhecido como foto-Fenton.

Estudos demonstram que processos LMCT com complexos de ferro permitem ampliar a faixa de pH de operação para valores próximos à neutralidade, superando limitações do sistema clássico que exige pH ácido ($\sim 2,5-3,0$) para máxima eficiência.

Xu et al. (2022) propuseram um processo heterogêneo tipo Fenton-like (Substrato- Fe^{3+} -PS- TiO_2 visível), em que a redução de Fe^{3+} via LMCT sob luz visível melhora a ativação de persulfato (PS) para degradação de diversos poluentes orgânicos, operando em condições neutras graças ao controle da precipitação de Fe^{3+} e à circulação rápida de Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Yavad et al. (2024) mostraram que materiais dopados com molibdênio substituem parte de Fe na estrutura, facilitando a regeneração de Fe durante o processo foto-Fenton visível, o que melhora a cinética de degradação de *p*-nitrofenol em pH próximo a 7,0.

Complementarmente, processos foto-Fenton modificado com quelantes como EDDS (ácido etilenodiamino- N' , N' -dissuccínico) e NTA (ácido nitrilotriacético) mantêm Fe^{3+} solúvel em pH neutro, prolongam a circulação $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e permitem a degradação eficiente de microcontaminantes com menor toxicidade associada ao quelante (López-Vinent et al., 2021).

Por outro lado, o uso de compósitos heterogêneos de Fe_2O_3 manifestou desempenho superior em uma gama de pH que vai de 3,1 até 7,1, com taxas de reação muito maiores que os materiais não modificados, indicando efetiva geração de radicais hidroxila sob luz visível e faixa estendida de pH (Xu et al. 2024; Magomedova et al. 2023).

A presença de turbidez e coloração intensa em efluentes também interfere de forma negativa no desempenho do processo, uma vez que a absorção e o espalhamento da radiação limitam a penetração da luz e diminuem a eficiência de fotólise do H_2O_2 (Cuerda-Correa, Alexandre-Franco; Fernández-González et al., 2020). Essa limitação é particularmente relevante em águas residuárias industriais, nas quais pigmentos, sólidos suspensos e aromáticos absorvem fortemente no espectro UV.

Os processos oxidativos avançados fotoinduzidos tais como UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , foto-Fenton e suas variantes heterogêneas têm sido amplamente estudados pela elevada eficiência na degradação de contaminantes emergentes e compostos recalcitrantes. A principal vantagem desses sistemas é a geração *in situ* de espécies altamente oxidantes ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$, $^1\text{O}_2$) a partir de reações fotolíticas, permitindo o uso de diferentes fontes de radiação, desde lâmpadas de vapor de mercúrio até luz solar concentrada (Kulišťáková, 2023; Brillas, 2023).

No processo foto-Fenton a reação fotoquímica mais característica é a fotorredução de Fe^{3+} , que ocorre preferencialmente a pH ácido, onde o íon férrico se encontra na forma de complexos hidroxilados como o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Ademais, sob incidência luminosa, esta espécie absorve fótons e é reduzida a Fe^{2+} , com geração simultânea de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), conforme a Equação (10):



Essa reação é considerada a etapa chave do processo foto-Fenton homogênea, uma vez que acelera a regeneração do Fe^{2+} e mantém o ciclo catalítico ativo, aumentando significativamente a taxa global de oxidação (Pignatello; Oliveros; Mackay, 2006).

Além da fotorredução férrica, a fotólise direta do peróxido de hidrogênio também pode ocorrer quando o sistema é irradiado com luz UV de comprimento de onda inferior a 300 nm, promovendo sua clivagem homolítica e formação de dois radicais hidroxila (Equação 11):



Essa reação complementa a geração de oxidantes e contribui para o processo de degradação quando o sistema é operado com lâmpadas UV de alta intensidade (Kulišťáková, 2023). Outra rota importante é a formação do radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), que ocorre pela redução do oxigênio molecular, geralmente induzida por elétrons fotogerados ou por intermediários redutores no meio reacional (Equação 12):



O radical superóxido participa de reações em cadeia, podendo regenerar Fe^{3+} ou produzir peróxidos secundários, como o hidroperóxil ($HO_2^{\cdot}$) via reação com H_2O_2 (Equação 13):



Em condições específicas, particularmente em sistemas fotossensibilizados ou contendo substâncias orgânicas complexantes pode haver formação de oxigênio singlete (1O_2), espécie excitada eletronicamente do O_2 , por transferência de energia a partir de um sensibilizador ativado pela luz (Equação 16):



O oxigênio singlete apresenta papel relevante no mecanismo de oxidação indireta de poluentes, especialmente em sistemas onde ocorre acoplamento do foto-Fenton com fotocatalise heterogênea (Brillas, 2023). Por outro lado, reações secundárias também ocorrem e podem reduzir a eficiência global do processo. Íons inorgânicos presentes na matriz aquosa, como cloreto ou nitrito, podem atuar como escavadores de radicais hidroxila, formando espécies menos reativas, conforme a Equação (15):



Além disso, espécies férricas podem interagir com matéria orgânica natural, formando complexos $Fe^{3+}-L$ (onde L representa um ligante orgânico), os quais modificam o espectro de absorção e a reatividade fotoquímica do ferro (Equação 18):



Essas interações afetam tanto a absorção de luz quanto a regeneração do Fe^{2+} , influenciando diretamente o desempenho do sistema catalítico (Chacón et al., 2004).

No mecanismo foto-Fenton outro aspecto importante envolve a concentração de H_2O_2 . Doses insuficientes reduzem a disponibilidade de oxidante e, portanto, a produção de $\cdot\text{OH}$, enquanto concentrações excessivas de H_2O_2 podem atuar como sequestrantes de radicais, promovendo a formação de espécies menos reativas, como o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) e o ânion superóxido (O_2^-), os quais apresentam cinética de oxidação significativamente inferior (Kulišťáková, 2023).

A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens do processo foto Fenton no tratamento de efluentes.

Tabela 3 — Vantagens e desvantagens do processo foto Fenton no tratamento de efluentes

Vantagens	Desvantagens
Alta eficiência na degradação de micropoluentes	Altas concentrações de reagentes são necessárias no tratamento de efluentes complexos com alto teor de matéria orgânica
Reagente oxidante comum, relativamente barato, fácil obtenção, manuseio e armazenamento	Possível necessidade de remoção de H_2O_2 residual
Ampla gama de compostos degradados por $\cdot\text{OH}$	Eficiência do processo altamente dependente da composição dos efluentes
Sem transferência para a fase sólida (não há geração de lodo)	Penetração limitada de luz em efluentes com elevados valores de turbidez
Fácil de aplicação em maiores escalas	Potencial formação de subprodutos tóxicos

Fonte: Adaptado de Kulšťáková et al (2023).

3.4 Avaliação da toxicidade em processos oxidativos

A crescente aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes industriais tem levantado preocupações quanto à formação de subprodutos tóxicos. Por isso, a avaliação ecotoxicológica tornou-se uma etapa essencial para validar a segurança ambiental desses tratamentos.

Dessa forma, a incorporação de análises ecotoxicológicas é fundamental para a avaliação integrada da eficiência ambiental dos POAs (Singh et al., 2024); Liwarska-Bizukojc, 2022).

A avaliação da ecotoxicidade de efluentes tratados por POAs tem sido realizada por meio de bioensaios padronizados que utilizam organismos representativos de diferentes níveis tróficos, incluindo microrganismos, produtores primários, invertebrados e vertebrados aquáticos. Ensaios com a bactéria *Vibrio fischeri*, baseados na inibição da bioluminescência, são amplamente empregados devido à sua rapidez, sensibilidade e baixo custo operacional, sendo úteis para a detecção de toxicidade global associada a misturas complexas de contaminantes e subprodutos oxidativos (Liwarska-Bizukojc, 2022).

Ensaios ecotoxicológicos com microalgas, como *Raphidocelis subcapitata* e com microcrustáceos, como *Daphnia magna*, também são frequentemente utilizados para avaliar efeitos tóxicos em diferentes níveis tróficos. Testes com algas permitem identificar impactos sobre o crescimento celular e a atividade fotossintética, enquanto os ensaios com *Daphnia magna* são considerados ferramentas consolidadas para avaliação de toxicidade aguda e crônica em consumidores primários. Estudos indicam que efluentes submetidos a POAs podem apresentar respostas ecotoxicológicas contrastantes dependendo do organismo avaliado, reforçando a necessidade do uso de baterias de bioensaios para uma avaliação ambiental mais abrangente (Liwarska-Bizukojc, 2022).

Por outro lado, ensaios com organismos vertebrados, como testes de toxicidade embrionária de peixes (Fish Embryo Toxicity – FET), têm sido empregados em estudos mais avançados devido à sua elevada relevância ecológica e capacidade de detectar efeitos subletais e crônicos. No entanto, o uso desses organismos impõe importantes limitações de ordem ética e regulatória, uma vez que tais ensaios exigem aprovação prévia por Comitês de Ética no Uso de Animais, além de conformidade com legislações específicas de bem-estar animal. Essas exigências aumentam a complexidade burocrática, o tempo de execução e os custos dos estudos, o que pode dificultar sua aplicação rotineira em avaliações de tratamentos por POAs (Klüver et al., 2016).

Diante dessas limitações, bioensaios com organismos vegetais têm se destacado como alternativas viáveis para a avaliação ecotoxicológica de efluentes tratados. Nesse contexto, o ensaio de germinação e alongamento radicular de *Lactuca sativa* se destaca por se tratar de uma ferramenta sensível, reprodutível e amplamente utilizada em estudos ambientais. Esse método permite a avaliação de efeitos fitotóxicos por meio da análise de parâmetros simples, como percentual de germinação e comprimento da raiz, fornecendo dados significativos sobre a

toxicidade residual do efluente tratado. Além disso, o ensaio com *Lactuca sativa* apresenta baixa complexidade analítica, reduzido custo operacional e mínima exigência burocrática, uma vez que não envolve o uso de organismos vertebrados, dispensando a necessidade de aprovação por Comitês de Ética em Pesquisa Animal (USEPA, 2002).

Entre as principais dificuldades associadas à análise ecotoxicológica de efluentes tratados por POAs destacam-se a formação de produtos de transformação cuja identificação química é complexa, a variabilidade de respostas entre diferentes organismos-teste e a ausência de protocolos universalmente padronizados para integração dos resultados ecotoxicológicos em processos regulatórios. Nesse cenário, o uso de bioensaios simples, como o teste de germinação de *Lactuca sativa*, representa uma estratégia adequada para triagens ecotoxicológicas iniciais e para o monitoramento comparativo da eficiência ambiental de tratamentos oxidativos avançados (Singh et al., 2024).

Oliveira et al. (2024) realizaram uma avaliação ecotoxicológica de amostras de água e efluente utilizando *Lactuca sativa*, e mostraram que mesmo após tratamento por Foto-Fenton, alguns resíduos ainda apresentavam fitotoxicidade significativa, evidenciada pela inibição da germinação e redução do crescimento radicular das sementes. Esses resultados indicam que a degradação química dos poluentes não garante, por si só, a eliminação dos efeitos tóxicos sobre organismos vivos.

Cavalcanti et al. (2025) também utilizaram *Lactuca sativa* para avaliar a toxicidade de efluentes da indústria têxtil tratados por processo Foto-Fenton heterogêneo. O estudo mostrou que, embora o processo tenha sido eficiente na remoção de cor e carga orgânica, a toxicidade residual variou conforme as condições operacionais, como concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de exposição. Isso reforça a importância de otimizar o processo não apenas para eficiência química, mas também para segurança ambiental.

Napoleão et al. (2015) destacam que o uso de *Lactuca sativa* em ensaios de toxicidade aguda permite detectar rapidamente a presença de compostos intermediários tóxicos formados durante o tratamento, sendo uma alternativa prática para monitoramento ambiental em tempo real.

4 MATERIAL E MÉTODOS

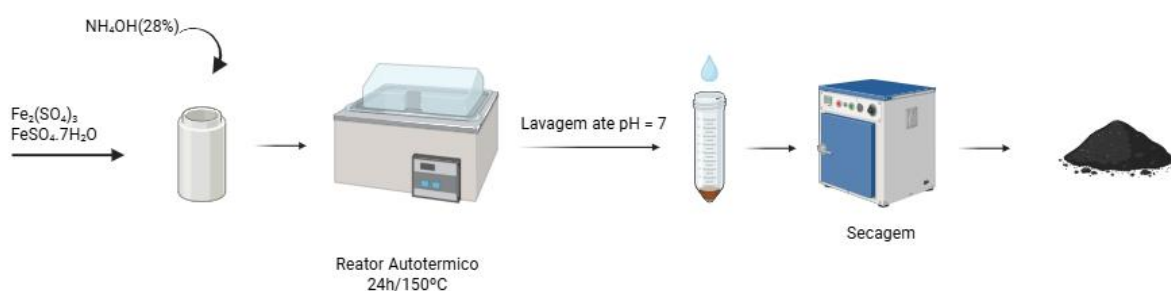
4.1 Reagentes

Os corantes Acid Red 27 (AR27), de fórmula molecular $C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$ ($604,4 \text{ g.mol}^{-1}$) e Quinoline Yellow (QY), de fórmula molecular $C_{18}H_8NNa_3O_{11}S_3$, ($579,4 \text{ g.mol}^{-1}$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, ambos com grau analítico. As soluções de trabalho foram preparadas em água destilada. O agente oxidante, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 35 % (m/m) foi fornecido pela Êxodo Científica ($34,0 \text{ g.mol}^{-1}$). HCl e NaOH usados na neutralização das soluções foram fornecidos pela Neon Ltda. A magnetita (catalisador) usada nos estudos de degradação foi cedida por Paz (2019).

4.2 Preparação e propriedades do catalisador

A preparação da magnetita usada está descrita esquematicamente na Figura 3. Resumidamente, foram utilizados sais de ferro como precursores (sulfatos ferrosos e férrico), submetidos a uma rota hidrotérmica em meio alcalino ($pH = 10$), seguida por etapas de lavagem, separação magnética e secagem. O procedimento contemplou a hidrólise controlada dos sais férricos e ferrosos, possibilitando a formação de nanomateriais contendo diferentes espécies de ferro. Após a etapa de síntese, o material obtido foi lavado sucessivamente com água ultrapura até neutralidade do filtrado, separado magneticamente e submetido a secagem em estufa. Essa rota de síntese foi selecionada por promover elevada dispersão das fases magnéticas, boa estabilidade do material e facilidade de recuperação magnética após o uso, conforme relatado por Paz et al. (2020).

Figura 3 — Sistema reacional usado para a síntese da magnetita



Fonte: Adaptado de Paz (2019).

A caracterização físico-química do catalisador foi realizada por difração de raios-X (DRX), área superficial BET (S_{BET}), diâmetro e volume de poros, potencial zeta, análise de tamanho de partículas, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e magnetização. Tipicamente, o catalisador de ferro apresenta aproximadamente 70% de contribuição cristalina correspondente a magnetita e o restante (30%) atribuídos as fases da hematita, maghemita e goetita, confirmando a formação de outras estruturas ferríticas.

A Tabela 4 apresenta resumidamente as principais propriedades físico-químicas do catalisador sintetizado e utilizado no sistema foto-Fenton heterogêneo em estudo. Detalhes da caracterização da magnetita empregada podem ser encontrados em Paz et al. (2020).

Tabela 4 — Propriedades físico-químicas do catalisador utilizado

Propriedade	Resultado
Fases cristalinas identificadas por DRX	Magnetita, (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e goetita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$)
Contribuição cristalina total da Magnetita	~ 70%
Bandas principais no FTIR e respectivos grupos funcionais	~3400–3200 cm^{-1} (água adsorvida e/ou OH ligado a Fe); ~ 1100–900 cm^{-1} (OH de goetita); 550 cm^{-1} (ligações Fe–O)
Área superficial BET (S_{BET})	163 m^2/g
Volume de poros	0,23 cm^3/g
Tamanho médio de poros	27 Å
Magnetização	58 emu.g^{-1}
Potencial Zeta	–5,56 mV
Tamanho médio de partículas	298,7 nm

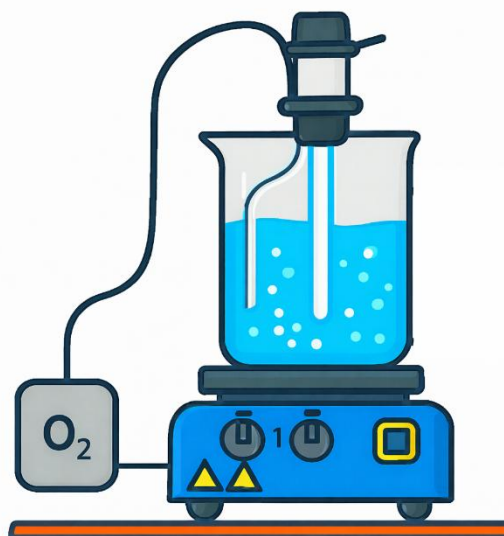
Fonte: Adaptado de Paz et al. (2020).

4.3 Sistema reacional de fotodegradação

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico de bancada (volume útil de 45 mL e área superficial de 332 cm^2), equipado com uma lâmpada Philips UV TUV PL-L (emissão predominante em 254 nm) e bomba de aeração (0,5 mL/min), responsável pela

aeração contínua (Figura 4), assegurando oxigenação e movimentação por convecção natural, sem a utilização de agitação magnética. A intensidade de radiação incidente (I_0) na zona de reação foi considerada constante e a temperatura foi mantida em 25 °C, 40 °C e 60 °C por meio de banho termostatzado.

Figura 4 — Sistema reacional usado na reação foto-Fenton heterogênea



Fonte: Autor (2026).

4.4 Otimização das variáveis operacionais

Inicialmente, foram conduzidos ensaios preliminares com o objetivo de determinar as condições operacionais mais adequadas para o processo. Nessa etapa, foram primeiramente realizados os ensaios UV/H₂O₂, sem adição de catalisador, a fim de avaliar a taxa de degradação associada apenas à fotólise assistida pelo oxidante. Ensaios em branco também foram conduzidos para determinar a contribuição isolada de cada fator, sendo avaliadas as condições: somente radiação UV (luz), somente H₂O₂, e radiação UV na presença de Fe²⁺, sem adição de oxidante.

Oportunamente, o efeito da concentração inicial de corante (25 a 150 mg.L⁻¹), da dosagem de peróxido de hidrogênio (30, 60 e 100 mg.L⁻¹), da dosagem de catalisador (1,0; 1,2 e 1,4 g.L⁻¹), da potência de irradiação UV (5, 7 e 9 W), do pH inicial da solução (3, 6 e 9) e tempo de reação (30 a 150 min) foram avaliados. Os valores previamente escolhidos foram selecionados a partir de outros trabalhos similares descritos na literatura por Fang et al. (2017), Quiñones-Murillo et al. (2019), Zhou et al. (2020), Zanchettin et al. (2021), Wang et al. (2022), Maruthupandy et al. (2022) e Ribeiro et al. (2024).

A etapa de otimização é fundamental para compreender a influência das variáveis independentes e das contribuições individuais dos componentes do sistema sobre a eficiência de degradação, considerando que o processo foto-Fenton é altamente dependente da concentração de oxidante, do catalisador, do pH e da energia luminosa.

As fontes de ferro utilizadas nesta pesquisa variaram conforme o tipo de processo empregado. Para o sistema foto-Fenton heterogêneo, a fonte de Fe^{2+} foi a magnetita (Fe_3O_4) sintetizada por Paz et al. (2019), sendo aplicada como catalisador sólido. Para testes comparativos usando o sistema Fenton homogêneo, o sal de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fornecido pela Neon Ltda foi utilizado como fonte de metal.

4.5 Estudos de degradação foto-Fenton heterogênea

Após a definição das condições ótimas de operação envolvendo as dosagens ideais de H_2O_2 e Fe_3O_4 e pH e de potência de irradiação UV procedeu-se à etapa subsequente de investigação dos sistemas foto-Fenton heterogêneos, com o objetivo de avaliar as condições de degradação em modos individuais e em mistura (oxidação competitiva). O sistema heterogêneo em relação ao processo homogêneo, apresenta a possibilidade de reutilização do catalisador, a menor geração de lodo férrico e a desnecessidade de ajuste de pH, tornando o tratamento mais sustentável e economicamente viável (Amado-Pina et al., 2024; Ribeiro et al., 2024).

Os ensaios foram conduzidos por 120 minutos em regime batelada, sendo esse o intervalo temporal suficiente para uma degradação efetiva dos corantes. Inicialmente, foram avaliados os sistemas contendo cada corante isoladamente (AR27 e QY), e em seguida foi realizado o tratamento da mistura binária. A concentração usada em mistura foi de 0,165 mM de cada corante, correspondente a 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de AR27 e 95 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de QY.

O processo foi iniciado com a adição de H_2O_2 e Fe_3O_4 à solução ácida ($\text{pH} = 3$) contendo os corantes, seguido de irradiação com a lâmpada UV (27,1 $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), sendo a homogeneidade da solução mantida por bomba de aeração. Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Processos Químicos e Ambientais (LPQA) do IFCE *Campus* de Fortaleza.

4.6 Estudos cinéticos de degradação

A cinética de degradação foi monitorada a partir de coletas de alíquotas em intervalos de tempo pré-definidos. Após cada coleta, o catalisador foi removido magneticamente e o excesso de peróxido de hidrogênio neutralizado para interrupção da reação.

A quantificação dos corantes residuais foi realizada por espectrofotometria UV-Vis nos respectivos comprimentos de onda máximos de absorção. A partir das curvas de calibração, foram obtidas as concentrações residuais, permitindo o cálculo da eficiência de degradação.

As análises espectrofotométricas foram realizadas para o monitoramento das absorbâncias nos comprimentos de onda característicos de cada corante, 525 nm para o Acid Red 27 e 415 nm para a Quinoline Yellow. Os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ foram previamente determinados a partir de varreduras espectrais na faixa de 200 a 1000 nm das soluções iniciais e finais dos corantes.

As eficiências de degradação foram definidas de acordo com a Equação 17 a seguir:

$$\text{Degradação (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad \text{Eq. 17}$$

Onde: C_0 é a concentração inicial dos corantes nas soluções a serem degradadas e C é a concentração dos corantes em um tempo reacional pré-definido.

4.6.1 Modelagem cinética

A modelagem cinética da degradação das soluções aquosas dos corantes para todos os processos estudados foi realizada a partir de dois modelos cinéticos distintos de primeira ordem, a fim de se verificar qual melhor correlaciona os dados experimentais obtidos.

4.6.1.1 Modelo de primeira-ordem

Inicialmente realizou-se a modelagem cinética segundo o modelo clássico de primeira-ordem, representado na Equação 18.

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Eq. 18}$$

Onde: C é a concentração da espécie química em um dado tempo t (min) reacional, C_0 é a concentração inicial dos corantes e k é a constante cinética (min^{-1}) de primeira-ordem.

Realizando o procedimento de linearização da Equação 18 obtém-se o valor de k , conforme a Equação 19:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad \text{Eq. 19}$$

4.6.1.2 Modelo de Chan e Chu

Paralelamente, também se realizou a modelagem cinética dos dados de degradação segundo o modelo matemático empírico de primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003), o qual, em sua forma integrada, obedece a Equação 20:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma \cdot t} \quad \text{Eq. 20}$$

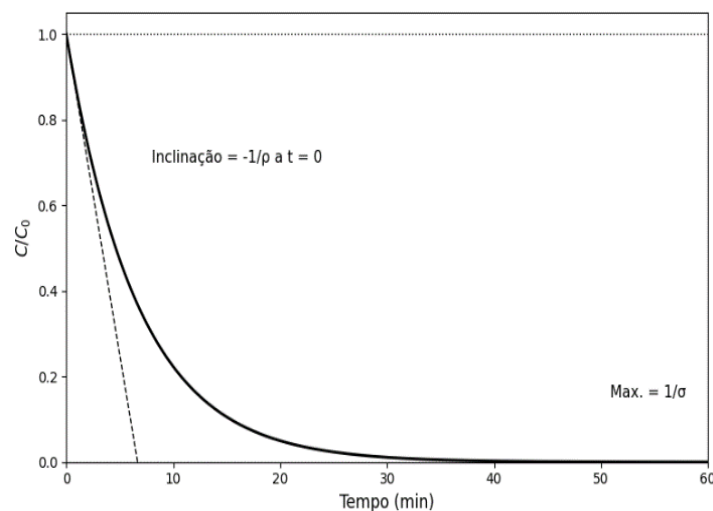
Onde: C é a concentração que permaneceu do composto após um certo tempo t (min) reacional e C_0 é a concentração inicial do mesmo. Os parâmetros ρ (min) e σ (adimensional) são constantes relacionadas à cinética e a capacidade oxidativa do sistema, respectivamente.

Para se obter os valores das constantes (ρ e σ), procede-se a linearização da Equação 20, tendo-se a forma final apresentada na Equação 21:

$$\frac{t}{1 - C/C_0} = \rho + \sigma \cdot t \quad \text{Eq. 21}$$

Ao se construir um gráfico $t/(1 - C/C_0)$ versus t , os dados experimentais se comportarão de maneira linear, de modo que o valor da constante cinética ($1/\rho$, min^{-1}) é fornecido a partir da interceptação da reta obtida por regressão linear no eixo y , enquanto a inclinação da reta obtida fornece o valor da capacidade oxidativa ($1/\sigma$) do sistema. A expressão geral do modelo e sua forma linear estão representados na Figura 5.

Figura 5 — Expressão do modelo empírico de primeira-ordem de Chan e Chu



Fonte: Autor (2026).

Desta forma, quanto maior o valor de $1/\rho$, mais rápida será o decaimento da concentração do composto. Quando t é grande e tende ao infinito, a reciprocidade da constante σ é a fração máxima de remoção teórica do composto, a qual é equivalente a capacidade de oxidação máxima do sistema ao final da reação.

Adicionalmente a partir dos valores da constante de velocidade obtidos em cada temperatura foi estimada a energia de ativação (E_a) do processo, utilizando-se a equação de Arrhenius (Equação 22) (Raheb; Manlla, 2021).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. 22}$$

Onde: k (min^{-1}) é a constante cinética de primeira ordem equivalente $1/\rho$ (min^{-1}), A é o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

4.7 Estudos termodinâmicos da degradação

Os estudos termodinâmicos foram realizados com o objetivo de compreender a natureza energética e a espontaneidade das reações envolvidas no processo de degradação foto-Fenton heterogênea. A determinação das variações de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) permite avaliar se o processo de oxidação é endotérmico ou exotérmico, bem como sua viabilidade termodinâmica em diferentes temperaturas (Li et al., 2023).

Para a determinação dos parâmetros termodinâmicos considerou-se os valores finais e iniciais de concentração da molécula corante, análogo a uma constante de equilíbrio termodinâmico (k_e), possibilitando o uso da relação de van't Hoff. Assim, construiu-se o gráfico de $\ln(k_e)$ versus $1/T$, que segue as Equações 23 e 24, conforme relatado por Shuchi et al. (2021).

$$k_e = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}} \quad \text{Eq. 23}$$

$$\ln k_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. 24}$$

Onde: k_e é a constante de equilíbrio, C_{Ae} e C_{Se} são as concentrações iniciais e residual de corante, respectivamente.

Por fim o valor de energia livre de Gibbs (ΔG°) foi calculado a partir da Equação 25.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. 25}$$

Valores negativos de ΔG° indicam que o processo de degradação é termodinamicamente espontâneo sob as condições avaliadas, enquanto ΔH positivo indica comportamento endotérmico, característico de reações dependentes de radiação ou com aumento de mobilidade radicalar. Por outro lado, valores negativos de ΔH indicam caráter exotérmico, sugerindo que a geração de radicais hidroxila é favorecida termicamente (Umbrajkar et al., 2022).

O parâmetro ΔS reflete a mudança de ordem molecular durante a degradação. Valores positivos sugerem aumento da desordem, relacionado à fragmentação das moléculas orgânicas e liberação de espécies de menor peso molecular; já valores negativos de ΔS indicam uma estruturação intermediária das espécies durante a oxidação (Zhang; Sun; Yin 2024).

A correlação entre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos fornece uma visão integrada do mecanismo reacional do processo foto-Fenton. Em geral, sistemas com menores energias de ativação e ΔG negativo indicam que a degradação ocorre de forma espontânea e energeticamente favorável, com eficiência dependente da disponibilidade de radiação e da concentração de H_2O_2 (Li et al., 2023).

4.8 Análise química dos coprodutos de degradação

A formação de coprodutos durante o processo de degradação foto-Fenton foi monitorada por absorção molecular no UV-Vis usando um espectrofotômetro Evolution 60S[®] da Thermo Scientific. Amostras da solução foram coletadas e os espectros de absorbância foram registrados na faixa de 200 a 1000 nm. Alterações nos perfis de absorbância ao longo do tempo indicam a formação de intermediários e subprodutos, refletindo mudanças na cromoforicidade da molécula original.

4.9 Ensaios de ecotoxicidade

O ensaio de ecotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa* L) foi conduzido em sala de germinação localizada pertencente ao Laboratório de Metabolismo de Plantas (LABPlant) do Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Ceará (UFC).

As sementes foram mantidas sob fotoperíodo controlado de 16/8 h (luz/escuro), utilizando lâmpadas fluorescentes de 40W e taxa de irradiância elétrica de 160 W.m^{-2} e à temperatura ambiente controlada de $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, condições adequadas para a germinação e o desenvolvimento inicial da espécie vegetal usada.

O ensaio foi conduzido em placas de Petri (90 mm de diâmetro) previamente esterilizadas. Em cada placa, foi disposto um disco de papel filtro qualitativo, umedecido com volume fixo da amostra (3 mL), suficiente para manter o papel saturado sem excesso de líquido (Zucchini et al., 2004).

Os testes foram realizados em duplicata para os tratamentos: AR27 Fe₃O₄ (Acid Red 27 tratado por processo foto-Fenton heterogêneo), AR27 Fe²⁺ (Acid Red 27 tratado por processo Fenton homogêneo), QY Fe₃O₄ (Quinoline Yellow tratado por processo foto-Fenton heterogêneo) e QY Fe²⁺ (Quinoline Yellow tratado por processo Fenton homogêneo), utilizando água potável como controle positivo (CP) e solução de NaCl 1 M como controle negativo (CN). Nesta etapa do estudo, os resultados foram expressos como índice de germinação (IG %) e índice de inibição do crescimento radicular (IICR %), calculados pelas Equações 26 e 27:

$$IG (\%) = \left(\frac{G_s \cdot R_s}{G_c \cdot R_c} \right) \times 100 \quad (26)$$

Onde: G_s é a germinação da amostra (%), R_s é o comprimento médio da raiz na amostra, G_c é a germinação do controle (%) e R_c é o comprimento médio da raiz no controle.

$$IICR (\%) = \left(\frac{L_{CP} - L_{Trat}}{L_{CP}} \right) \times 100 \quad (27)$$

Onde: L_{CP} é o comprimento médio da radícula no controle positivo e L_{Trat} é o comprimento médio da radícula no tratamento avaliado.

4.10 Análise estatística e modelagem numérica dos dados

Os dados experimentais foram relacionados usando as estatísticas básicas de média e correlação de Pearson (R^2). As curvas descritivas pelos modelos e demais gráficos pertinentes foram construídos usando a linguagem de programação Python. Os resultados apresentados são médias das determinações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

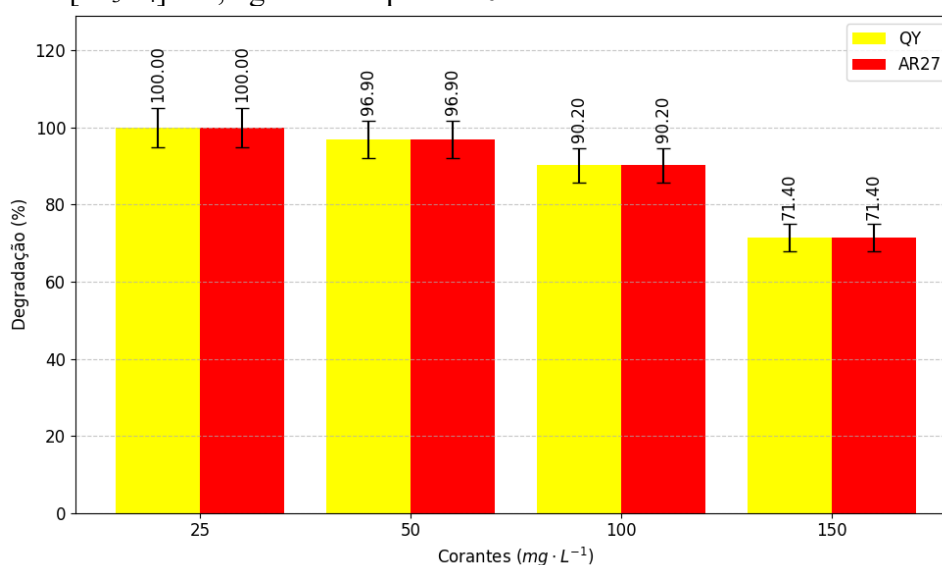
5.1 Otimização das variáveis operacionais

Nesta etapa do trabalho investigou-se a influência de diferentes condições operacionais sobre a eficiência do processo de degradação dos corantes. Para tanto foram realizados ensaios variando sistematicamente os valores da concentração inicial dos corantes, pH, concentração de H_2O_2 (oxidante), dosagem de Fe_3O_4 (catalisador) e potência luminosa UV. A escolha desses fatores se deu em função de suas relevâncias na cinética de geração de espécies reativas responsáveis pela oxidação.

5.1.1 Influência da concentração inicial dos corantes

A concentração inicial do corante é um dos parâmetros mais determinantes na eficiência do processo foto-Fenton, influenciando diretamente a cinética de degradação. Nos ensaios realizados, soluções contendo diferentes concentrações iniciais do corante (25, 50, 100 e 150 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram submetidas às mesmas condições experimentais, relacionadas as dosagens de H_2O_2 e Fe_3O_4 , ao pH, a potência luminosa UV, temperatura e tempo de reação (Figura 6).

Figura 6 — Efeito da concentração inicial na degradação dos corantes AR27 e QY a 25°C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

A Figura 6 apresenta a eficiência de degradação dos corantes QY e AR27 em diferentes concentrações iniciais após tratamento catalítico, evidenciando valores elevados de remoção das moléculas até concentrações próximas a 100 mg.L^{-1} , os quais são superiores a 90%, com destaque para a concentração de 100 mg.L^{-1} , onde os corantes QY e AR27 atingem respectivamente 90,2% e 93,7% de remoção. A concentração inicial de 150 mg.L^{-1} , por sua vez, mostrou significativo efeito inibidor na ação dos radicais $\cdot\text{OH}$, determinando remoções de apenas 77,3% para o AR27 e 71,4% para a QY.

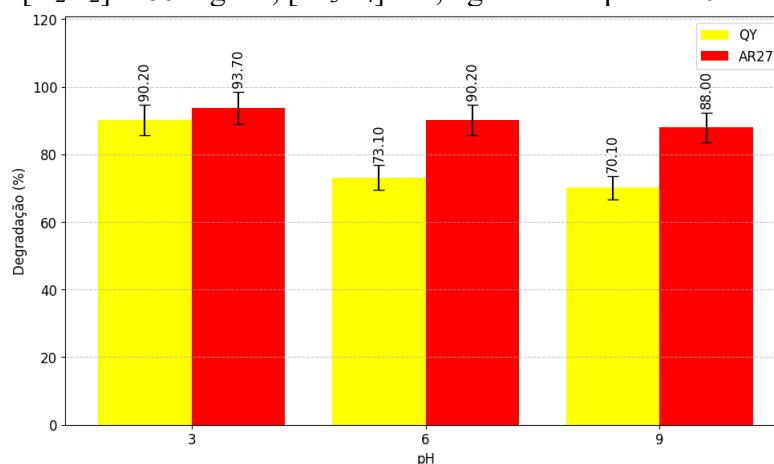
Embora as concentrações mais baixas apresentem degradações ligeiramente superiores, a dosagem de 100 mg.L^{-1} foi escolhida para o desenvolvimento do trabalho, pois permite avaliar o desempenho do sistema em condições mais poluentes, simulando cenários reais de maior carga contaminante. Além disso, reforça a robustez do processo aplicado e justifica sua escolha como base para os estudos cinéticos e termodinâmicos subsequentes.

A diminuição da degradação com o aumento da concentração inicial pode ser explicada pela competição entre moléculas de corante pelo número limitado de radicais $\cdot\text{OH}$, característica dos processos oxidativos avançados, bem como pela redução da absorção da radiação UV pelas próprias moléculas de corante, que impede a penetração da luz e, consequentemente, a eficiência do processo (Li et al., 2023; Brillas, 2023).

5.1.2 pH

A influência do pH inicial sobre a eficiência de degradação dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow está apresentada na Figura 7.

Figura 7 — Efeito do pH na degradação dos corantes AR27 e QY a 25°C . $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

Na Figura 7 os resultados apresentados evidenciam a influência do pH sobre a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo na degradação dos corantes AR27 e QY. Notadamente para ambos os corantes, as eficiências máximas de degradação ocorreram em $\text{pH} = 3$, atingindo 97,3 % para o AR27 e 90,1 % para o QY. À medida que o pH foi elevado para 6 houve uma leve queda de eficiência (90,2 %) para o AR27 e uma significativa redução (73,1%) para a QY. Em $\text{pH} = 9,0$ os valores de degradação variaram pouco, com valores de 88,1% para AR27 e 70,1% para QY.

Esse comportamento é consistente com o mecanismo clássico do processo foto-Fenton, no qual o meio ácido favorece a estabilidade e a solubilidade do Fe^{2+} , essencial para a ativação do peróxido de hidrogênio e consequente geração dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos. Em pH próximo a 3, o equilíbrio químico entre as espécies de ferro ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) é mantido, maximizando a regeneração fotoquímica do Fe^{2+} a partir do Fe^{3+} sob irradiação UV-Vis (Pignatello; Oliveros; Mackay, 2006).

Por outro lado, o aumento do pH reduz a disponibilidade dos íons de Fe^{2+} superficial, devido a possível formação de oxi-hidróxidos de Fe que se depositam sobre a superfície do catalisador. Essa precipitação limita o ciclo redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e, consequentemente, a formação de radicais livres. Em meio alcalino típico, além da precipitação de outras formas iônicas de Fe, o H_2O_2 sofre decomposição não catalítica, gerando O_2 molecular em detrimento das espécies reativas desejadas, o que explica a redução nas taxas de degradação (Cohen et al., 2025).

Comparativamente, o corante AR27 apresentou maior resistência à variação de pH, mantendo eficiências superiores a 88 % mesmo a $\text{pH} = 9$, o que sugere uma maior afinidade do corante pela superfície catalítica e/ou uma cinética de degradação mais rápida. Já QY demonstrou uma sensibilidade mais acentuada, com queda expressiva de eficiência próximo a neutralidade e em meio alcalino, o que indica menor interação com os sítios ativos em condições menos ácidas ou uma estrutura molecular menos suscetível à oxidação radicalar.

Os resultados encontrados indicam que o pH é um fator crítico na otimização do processo de degradação, sendo o $\text{pH} = 3$ a condição mais favorável para a degradação de ambos os corantes.

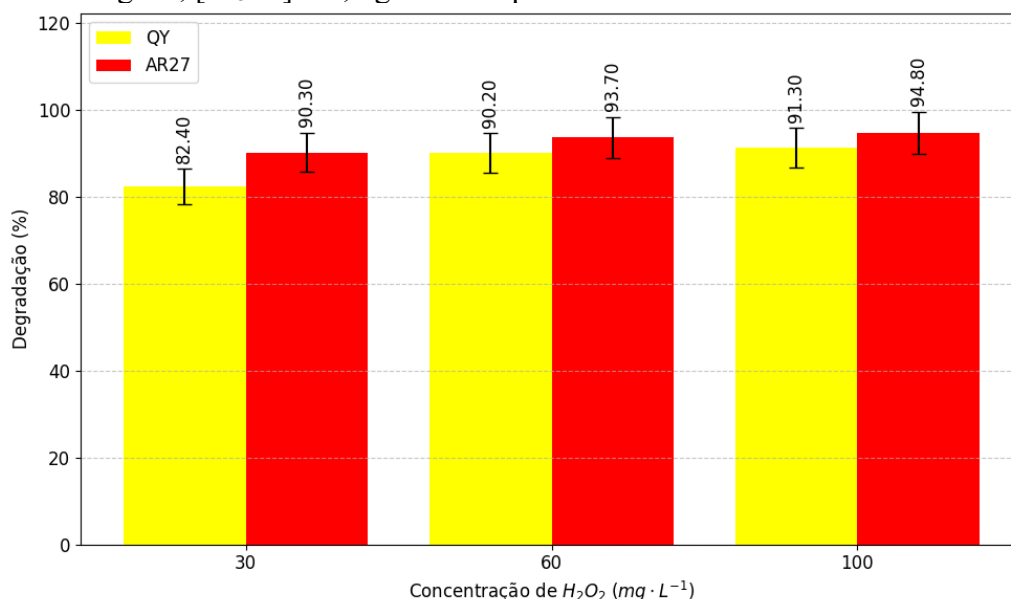
5.1.3 Concentração de H_2O_2

A concentração de oxidante deve ser cuidadosamente ajustada, uma vez que quantidades insuficientes podem limitar a formação de radicais, reduzindo a taxa de degradação, enquanto dosagens excessivas podem levar ao consumo não produtivo de $\cdot\text{OH}$ e à formação de espécies

secundárias menos reativas, além de aumentar o custo e o impacto ambiental do processo (Gogate; Pandit, 2004; Escalona-Durán et al., 2025).

A Figura 8 apresenta o efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sobre a eficiência de degradação dos corantes AR27 e QY no sistema foto-Fenton heterogêneo em estudo.

Figura 8 — Efeito da concentração de H_2O_2 na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[AR27] = [QY] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[Fe_3O_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

Na Figura 8 observa-se que o aumento da concentração de H_2O_2 de 30 mg.L^{-1} para 60 mg.L^{-1} resultou em incremento expressivo na degradação de ambos os corantes, atingindo 93,7% para o AR27 e 90,2 % para o QY, enquanto a menor dosagem apresentou valores de 90,3 % e 82,4 % de degradação, respectivamente. Esse comportamento deve-se à maior disponibilidade de peróxido de hidrogênio, que atua como precursor dos radicais hidroxila ($\cdot OH$), espécies oxidantes responsáveis pela quebra das ligações azo ($-N=N-$) e das estruturas aromáticas dos corantes (Gogate; Pandit, 2004; Nidheesh, 2015). Assim, em dosagens moderadas, ocorre o equilíbrio entre o H_2O_2 e o Fe^{2+} , favorecendo a geração contínua de $\cdot OH$ e elevando a taxa de oxidação das moléculas orgânicas (Ribeiro et al., 2024). Por outro lado, o aumento da concentração de H_2O_2 para 100 mg.L^{-1} não proporcionou ganhos significativos de eficiência, mantendo os valores próximos ao patamar alcançado a 60 mg.L^{-1} de oxidante.

Esse resultado indica que, em concentrações elevadas, o peróxido pode agir como *scavenger* (sequestrador) de radicais hidroxila, reagindo com essas espécies para formar

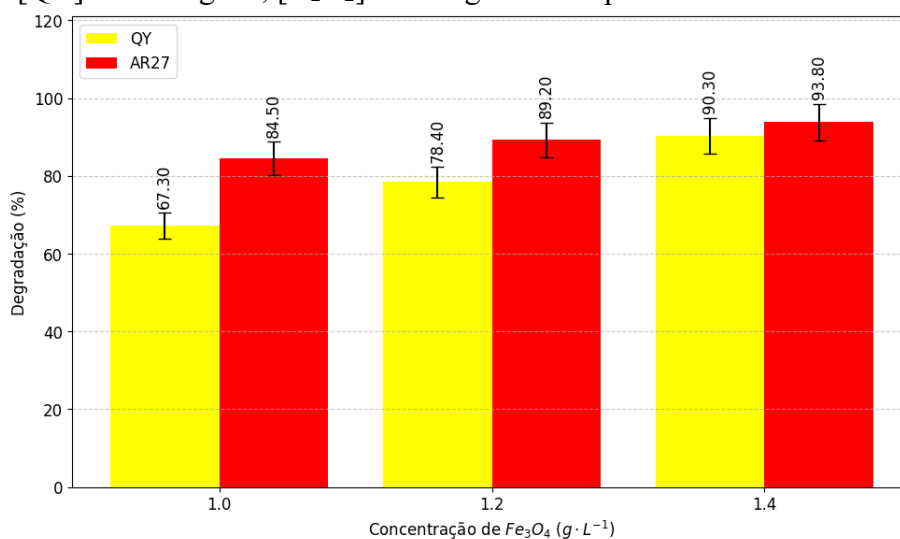
radicais hidroperoxilas ($\text{HO}_2^\bullet$) menos reativos. Além disso, o uso excessivo de peróxido pode acarretar impactos ambientais negativos, como aumento da carga residual de oxidante no efluente e formação de intermediários orgânicos parcialmente oxidados e potencialmente tóxicos (Escalona-Durán et al., 2025; Amado-Pina et al., 2024).

Do ponto de vista ambiental e operacional, a concentração de 60 mg.L^{-1} de H_2O_2 mostra-se mais adequada e sustentável, pois oferece alta eficiência de degradação com menor consumo de reagente, reduzindo custos e evitando o descarte de oxidante residual.

5.1.4 Dosagem de catalisador

A Figura 9 mostra a influência da dosagem de Fe_3O_4 utilizada como fase catalítica sobre a eficiência de degradação dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow no processo foto-Fenton heterogêneo em estudo.

Figura 9 — Efeito da dosagem de catalisador na degradação dos corantes AR27 e QY a 25°C . $\text{pH} = 3,0$; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

Na Figura 9 observa-se que o aumento da concentração de Fe_3O_4 de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ para $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ resultou em elevação gradual das eficiências de degradação, atingindo valores de 93,8 % para o AR27 e 90,3 % para o QY, respectivamente. Em contrapartida, na menor dosagem de catalisador ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$), as degradações foram de 84,5 % para o AR27 e apenas de 67,3 % para o QY, demonstrando que a concentração de ferro exerce influência direta sobre a geração de radicais hidroxila ($^\bullet\text{OH}$) e, portanto, sobre o desempenho global do processo.

O aumento da quantidade de Fe_3O_4 favorece a formação de complexos férricos e ferrosos na superfície, intensificando o ciclo catalítico de Fenton, conforme as reações de oxirredução entre $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e H_2O_2 . Esse equilíbrio garante a produção contínua de radicais $\cdot\text{OH}$, responsáveis pela oxidação das moléculas orgânicas (Gogate; Pandit, 2004).

Em baixas concentrações de ferro, a quantidade de Fe^{2+} disponível é insuficiente para sustentar a decomposição efetiva do peróxido de hidrogênio, o que reduz a geração de radicais $\cdot\text{OH}$ e limita a taxa de degradação dos corantes (Ribeiro et al., 2024).

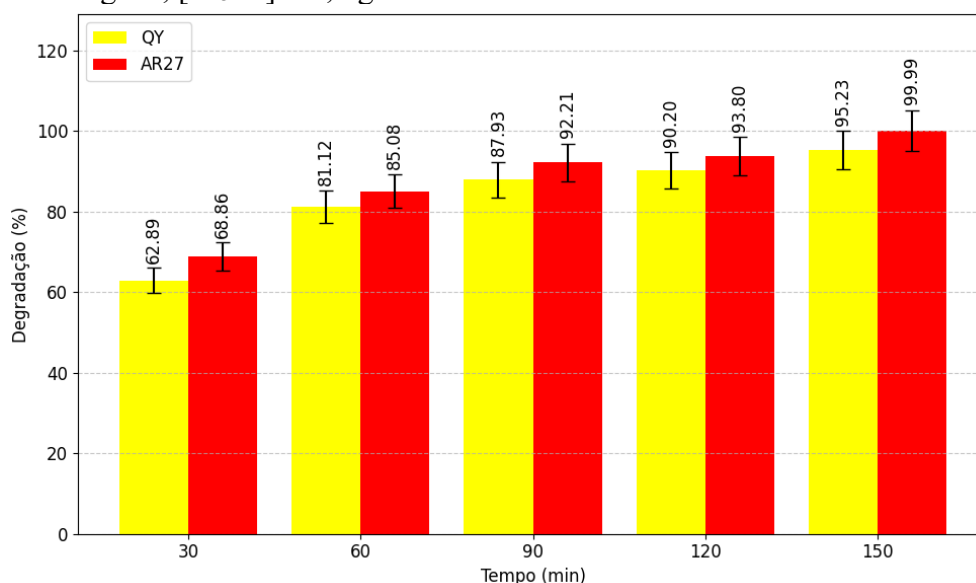
A comparação entre os corantes mostra que o AR27 apresentou ligeiramente maior eficiência em todas as condições testadas, comportamento já observado nos testes anteriores e associado à maior suscetibilidade das ligações azo à oxidação por $\cdot\text{OH}$. Já o QY, cuja estrutura quinofitalônica apresenta maior estabilidade aromática, requer níveis mais elevados de radicais para alcançar degradações equivalentes (Foko et al., 2025).

Em síntese, a análise da Figura 9 evidencia que a dosagem de Fe_3O_4 desempenha papel determinante na cinética e na eficiência da degradação foto-Fenton. A faixa ótima de atuação situa-se em torno de 1,2 a 1,4 g.L^{-1} , intervalo no qual o sistema alcança degradações próximas a 100 % sem excesso de catalisador e com reduzido impacto ambiental. Para fins de continuidade do desenvolvimento experimental, a dosagem de 1,4 g.L^{-1} foi adotada.

5.1.5 Tempo de reação

A avaliação da influência do tempo de reação sobre a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo esta apresentada na Figura 10 a seguir.

Figura 10 — Efeito do tempo de reação na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$



Fonte: Autor (2026).

A análise da Figura 10 revela uma tendência clara de aumento na eficiência de degradação dos corantes AR27 e QY com a extensão do tempo de reação. Inicialmente, aos 30 minutos, as degradações são moderadas com valores de 63% para QY e 69% para AR27, mas evoluem significativamente até 120 minutos, atingindo cerca de 90% para QY e 94% para o AR27. Após esse tempo, o ganho adicional é irrelevante, com o AR27 alcançando 100% e o QY 95% aos 150 minutos de tratamento oxidativo.

Esse comportamento está alinhado com achados recentes na literatura. Escalona-Durán et al. (2025) destacam que tempos superiores a 120 min podem favorecer reações paralelas indesejáveis, como a recombinação de radicais hidroxila ou a decomposição não catalítica do H_2O_2 , reduzindo a eficiência global do processo. Da mesma forma, Amado-Pina et al. (2024) indicam que tempos excessivos podem aumentar o consumo de reagentes sem ganhos proporcionais na degradação, além de elevar o risco de formação de subprodutos oxidativos.

Em aplicações práticas, o tempo de 120 min tem sido considerado ideal por diversos autores. Um estudo publicado por Filho et al. (2021) sobre tratamento de lixiviados por foto-Fenton solar identificou que a eficiência máxima de degradação foi atingida entre 100 e 130 min, com estabilização dos parâmetros físico-químicos após esse intervalo.

Além disso, o comportamento diferencial entre os corantes reforça a escolha desse tempo. O corante AR27, com estrutura azo mais suscetível à oxidação por $\cdot\text{OH}$, apresenta

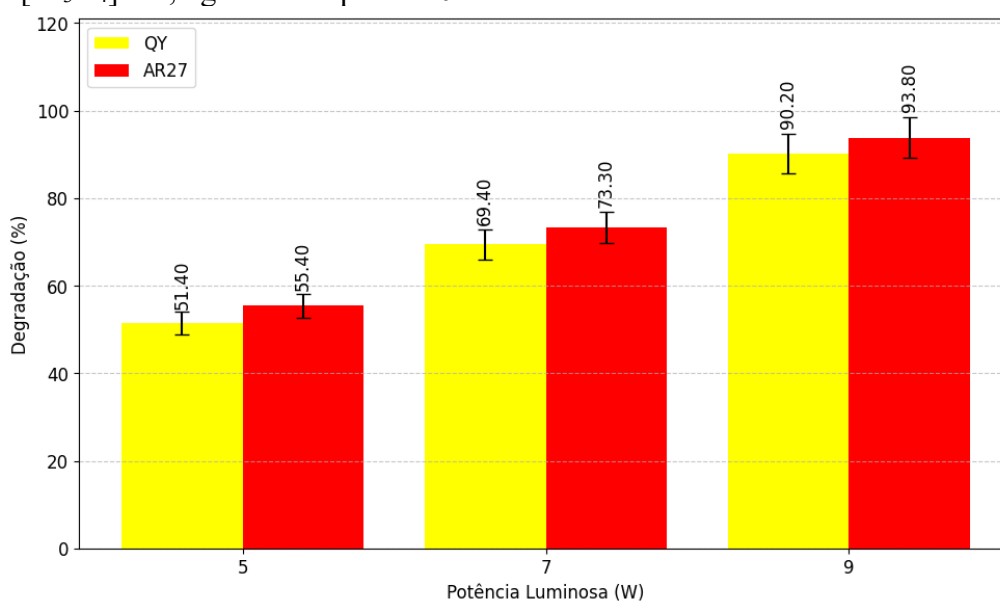
degradação mais rápida e completa, enquanto a QY, de estrutura quinofitalônica mais estável, exige maior tempo de exposição para atingir níveis equivalentes.

5.1.6 Potência de irradiação UV

A Figura 11 mostra um aumento consistente na degradação dos corantes Quinoline Yellow (QY) e Acid Red 27 (AR27) com o incremento da intensidade de irradiação UV de 5 W.cm⁻² para 9 W.cm⁻². Os valores de degradação de QY aumentaram de aproximadamente 51% para cerca de 90% nesta faixa de irradiação, enquanto os valores de AR27 variam de 55% até cerca de 94%.

Esse comportamento indica que a intensidade de radiação exerce um papel preponderante no processo de degradação fotoquímica dos corantes, uma vez que aumentos na energia incidente proporcionam maior disponibilidade de fótons capazes de excitar o meio reativo, gerando espécies altamente reativas que promovem a oxidação e decomposição das moléculas dos corantes. O efeito positivo da intensidade de radiação sobre a eficiência de degradação de corantes foi relatado de forma similar em estudos que investigaram processos fotocatalíticos e foto-oxidativos, nos quais se constatou que maior intensidade de luz melhora a geração de radicais livres e outras espécies oxidantes responsáveis pela quebra das ligações cromóforas nos corantes (Khan et al., 2024; Ramesh et al., 2024).

Figura 11 — Efeito da taxa de irradiação na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; [AR27] = [QY] = 100 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 60 mg.L⁻¹, [Fe₃O₄] = 1,4 g.L⁻¹ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

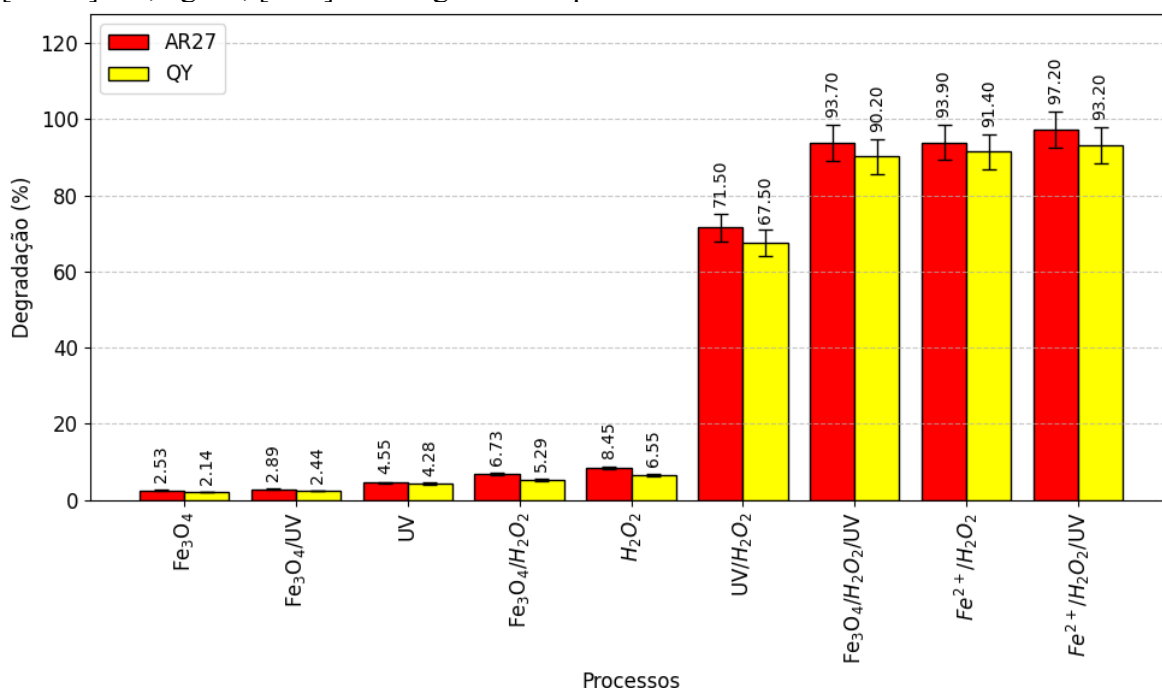
Ademais, os dados sugerem que AR27 exibe valores de degradação ligeiramente superiores aos de QY sob as mesmas intensidades de radiação, o que pode refletir diferenças na estrutura molecular e nas propriedades fotoquímicas intrínsecas que influenciam a absorção de energia e a susceptibilidade à oxidação. Estudos mostram que a resposta de diferentes classes de corantes à radiação UV ou visível pode variar conforme características como grupos funcionais, capacidade de absorção no espectro relevante da fonte luminosa e afinidade com catalisadores ou mediadores reativos (Bouddouch et al., 2022).

A partir da análise integrada dos parâmetros operacionais de pH, dosagem de H_2O_2 , concentração de Fe_3O_4 , concentração inicial dos corantes e tempo de reação foi possível identificar as condições ótimas para o desempenho do processo foto-Fenton heterogêneo na degradação dos corantes Acid Red 27 e Quinoline Yellow, sendo eles: pH = 3,0; concentração de H_2O_2 de 60 mg.L^{-1} , dosagem de catalisador de catalisador (Fe_3O_4) de $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo de reação de 120 minutos sob potência de irradiação UV de 9 W ($27,1 \text{ W.cm}^{-2}$).

5.1.7 Comparação entre processos oxidativos

A Figura 12 apresenta uma comparação abrangente entre os diferentes POA associados ao sistema oxidativos foto-Fenton, desde os sistemas isolados (UV, Fe_3O_4 , H_2O_2), passando pelos tratamentos homogêneos (UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton) até os heterogêneos (Fenton e foto-Fenton com catalisadores sólidos).

Figura 12 — Comparação entre processos oxidativos na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

Os resultados apresentados na Figura 12 indicam que a eficiência de degradação dos corantes AR27 e QY aumenta progressivamente conforme há a associação entre o agente oxidante (H_2O_2), o catalisador (Fe_3O_4) e a radiação UV.

Nos processos homogêneos, especialmente no sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi encontrada uma taxa de degradação elevada (90 a 95%) para ambos os corantes, o que pode ser atribuído à intensa formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da reação de Fenton convencional, cuja regeneração de Fe^{2+} é acelerada pela fotólise do Fe^{3+} sob radiação ultravioleta (Herney-Ramírez; Vicente; Madeira, 2010). Essa eficiência elevada, contudo, está associada a desvantagens ambientais relevantes, como a permanência de ferro solúvel no meio e a formação de subprodutos orgânicos intermediários durante a oxidação parcial dos corantes (Cuerda-Correa; Alexandre-Franco; Fernández-González, 2020). O acúmulo de ferro no efluente demanda etapas complementares de neutralização e separação de lodo, aumentando ainda o custo e a complexidade operacional do tratamento.

O processo UV/ H_2O_2 , por sua vez, apresentou desempenho intermediário, com degradações próximas a 70%, evidenciando a contribuição da fotólise direta do peróxido de hidrogênio na geração de radicais $\cdot\text{OH}$ (Kulišťáková, 2023). Por outro lado, esse sistema pode

deixar resíduo de H_2O_2 não reagido, o qual representa um potencial risco ecotoxicológico se o efluente tratado for descarregado sem controle (Brillas, 2023).

A oxidação via reação Fenton convencional (Fenton homogêneo) apresentou cinética extremamente rápida, com tempos de contato inferiores a 10 minutos, alcançando elevadas taxas de degradação dos corantes Acid Red 27 (AR27) e Quinoline Yellow ($> 90\%$). Para este processo, ensaio realizado na concentração de 15 mg.L^{-1} de Fe^{2+} , correspondente ao limite máximo de ferro dissolvido permitido para lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores segundo a legislação ambiental brasileira (BRASIL, 2011), observou-se uma degradação de apenas 56,5% para o AR27, valor significativamente inferior ao obtido no processo Fenton heterogêneo avaliado neste estudo.

O uso de uma concentração de Fe^{2+} de 30 mg.L^{-1} resultou em uma degradação consideravelmente superior, atingindo aproximadamente 91% de remoção dos corantes, e confirmando a forte dependência da eficiência do processo Fenton homogêneo em relação à disponibilidade de Fe^{2+} aquoso para a catálise. Em tempo, a despeito da alta degradação, nessa concentração foi observada a formação visível de lodo ferruginoso e o escurecimento da solução ao final do tratamento, fenômenos associados à precipitação de hidróxidos férricos no meio reacional. Esses efeitos são relatados na literatura como uma das principais desvantagens operacionais do Fenton homogêneo, uma vez que demandam etapas adicionais de separação sólido-líquido e manejo adequado do resíduo gerado (Babuponnusami; Muthukumar, 2014)

Quando a concentração de Fe^{2+} foi elevada para 45 mg.L^{-1} alcançou-se a degradação praticamente total dos corantes (99,8%), evidenciando o elevado potencial oxidativo do sistema Fenton convencional, entretanto, essa condição intensificou significativamente a formação de lodo ferruginoso, bem como a geração de coprodutos de oxidação parcialmente degradados, decorrentes do excesso de ferro no meio reacional. Estudos indicam que altas concentrações de Fe^{2+} podem atuar como sequestrantes dos radicais $\cdot\text{OH}$, além de favorecer reações paralelas que reduzem a eficiência oxidativa global e aumentam a complexidade do tratamento posterior do efluente (Nidheesh; Gandhimathi, 2012).

Por outro lado, os sistemas heterogêneos baseados em Fe_3O_4 apresentaram desempenho satisfatório, destacando-se o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em estudo. Notadamente, o uso de magnetita como catalisador sólido evita a solubilização do ferro e possibilita a recuperação magnética do catalisador, reduzindo a geração de lodo e o impacto ambiental (Pérez-Poyatos et al., 2022; González-Fernández et al., 2024).

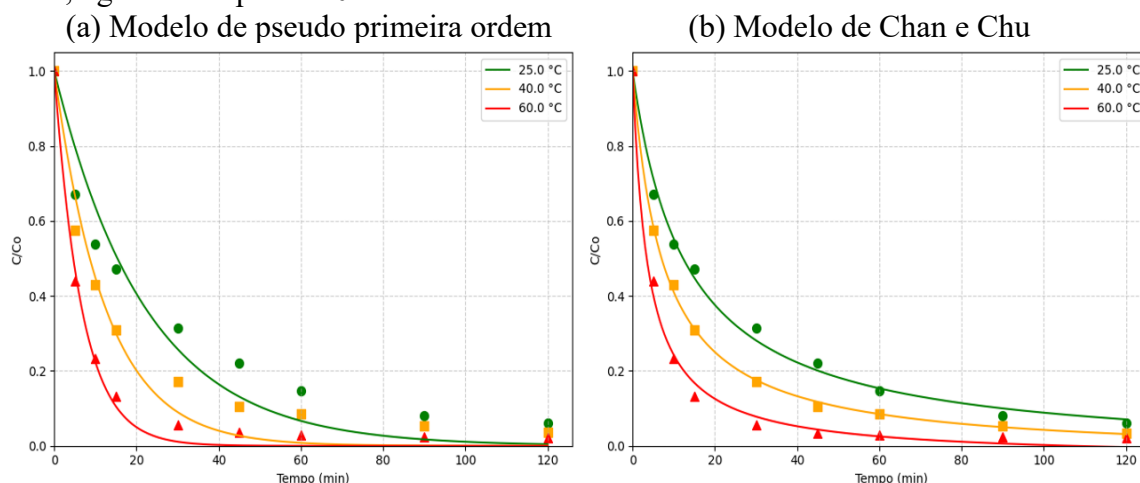
5.2 Estudos cinéticos e termodinâmicos

5.2.1 Estudos de oxidação monocomponente

A investigação cinética foi conduzida nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C, possibilitando avaliar o efeito da temperatura sobre a taxa de degradação. Essa abordagem é fundamental para identificar o mecanismo predominante sobre a conversão dos corantes e fornecer subsídios para a otimização do processo, tanto em sistemas individuais quanto em mistura binária.

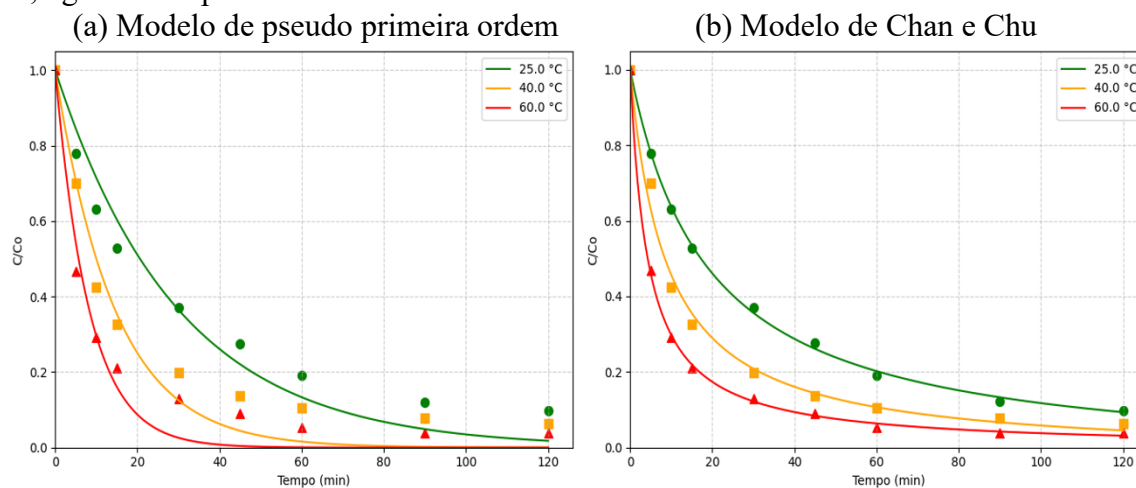
As Figuras 13 e 14 ilustram os ajustes cinéticos realizados com base nos dados experimentais obtidos nos ensaios de degradação de AR27 e QY isolados, aplicando o modelo clássico de primeira ordem e o modelo reacional de Chan e Chu.

Figura 13 — Cinética da degradação de AR27 via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

Figura 14 — Cinética da degradação de QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 5 apresenta os dados da análise cinética dos corantes AR27 e QY obtidos a partir dos ajustes pelos modelos de primeira ordem e racional de Chan e Chu. Esses resultados incluem os parâmetros cinéticos estimados, como as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação (R^2), permitindo uma comparação direta entre os modelos quanto à sua capacidade de representar os dados experimentais.

Tabela 5 — Constantes cinéticas e energias de ativação para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min

Temperatura	AR27					
	1ª Ordem		Chan e Chu		Arrhenius	
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	R^2
25 °C	0,045	0,933	0,079	0,994		
40 °C	0,080	0,960	0,138	0,999	30,1	0,999
60 °C	0,150	0,992	0,284	0,995		

Temperatura	QY					
	1ª Ordem		Chan e Chu		Arrhenius	
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	R^2
25 °C	0,034	0,955	0,056	0,999		
40 °C	0,069	0,954	0,116	0,999	33,9	0,996
60 °C	0,122	0,959	0,234	0,999		

Fonte: Autor (2026).

Os ajustes dos dados experimentais pelos modelos utilizados revelam diferenças significativas na capacidade de representação dos perfis cinéticos. No caso do modelo de primeira ordem, embora os coeficientes de correlação (R^2) sejam elevados, variando de 0,933 a 0,999; observa-se que as curvas ajustadas não acompanham com precisão os dados experimentais, especialmente nos primeiros minutos de reação. Essa limitação é mais evidente nas temperaturas de 25 °C e 40 °C, onde há maior dispersão entre os pontos e as curvas teóricas, indicando que o modelo pode não capturar adequadamente os fenômenos iniciais da degradação, como reações rápidas ou efeitos de saturação.

Por outro lado, o modelo de Chan e Chu apresentou coeficientes de correlação superiores ($> 0,994$) para todas as temperaturas, com curvas que se ajustam de forma mais fiel aos dados experimentais ao longo de todo o intervalo de tempo. A abordagem de Chan e Chu permite maior flexibilidade na modelagem cinética, sendo capaz de representar sistemas complexos como o foto-Fenton, onde múltiplos mecanismos podem estar atuando

simultaneamente. Tran et al. (2022) demonstraram que modelos não-lineares, como o de Chan e Chu, são mais eficazes na descrição da fotodegradação de compostos orgânicos em sistemas oxidativos avançados. Da mesma forma, Zhang, Sun e Yin (2024) observaram que o modelo de primeira ordem tende a subestimar a velocidade inicial de degradação em sistemas com elevada reatividade, como os que envolvem radiação solar e catalisadores férricos.

Oportunamente, o modelo de Chan e Chu se mostrou mais adequado para descrever a cinética de degradação do AR27 nas condições avaliadas. Essa constatação é fundamental para a compreensão do mecanismo reacional e para a otimização do processo Foto-Fenton, especialmente em aplicações que exigem maior precisão na modelagem cinética.

Os ajustes cinéticos realizados para a degradação da QY seguiram a mesma abordagem aplicada anteriormente aos dados do corante AR27, utilizando os modelos de primeira ordem e de Chan e Chu, e assim como observado para o AR27, o modelo de Chan e Chu apresentou desempenho superior na representação dos dados experimentais da QY, com coeficientes de correlação mais elevados e curvas que se ajustam de forma mais precisa ao comportamento observado ao longo do tempo.

A análise dos dados cinéticos apresentados na Tabela 5 evidencia que o aumento da temperatura exerce influência direta e positiva sobre a taxa de degradação dos corantes Acid Red 27 (AR27) e Quinoline Yellow (QY) no processo foto-Fenton heterogêneo. Em ambos os modelos avaliados, observa-se um incremento da constante cinética com a elevação da temperatura, típica de sistemas ativados termicamente e de natureza endotérmica.

Para o AR27, os valores de $1/\rho$ do modelo de Chan e Chu evoluem de $0,079 \text{ min}^{-1}$ a 25°C para $0,284 \text{ min}^{-1}$ a 60°C . Já o QY, mostra o mesmo comportamento, com $1/\rho$ variando de $0,056 \text{ min}^{-1}$ para $0,243 \text{ min}^{-1}$ na mesma faixa térmica.

Chan et al. (2015) mostraram que o aumento da temperatura em sistemas foto-Fenton heterogêneos com hematita como catalisador promove maior mobilidade molecular e intensifica a decomposição do H_2O_2 , favorecendo a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$).

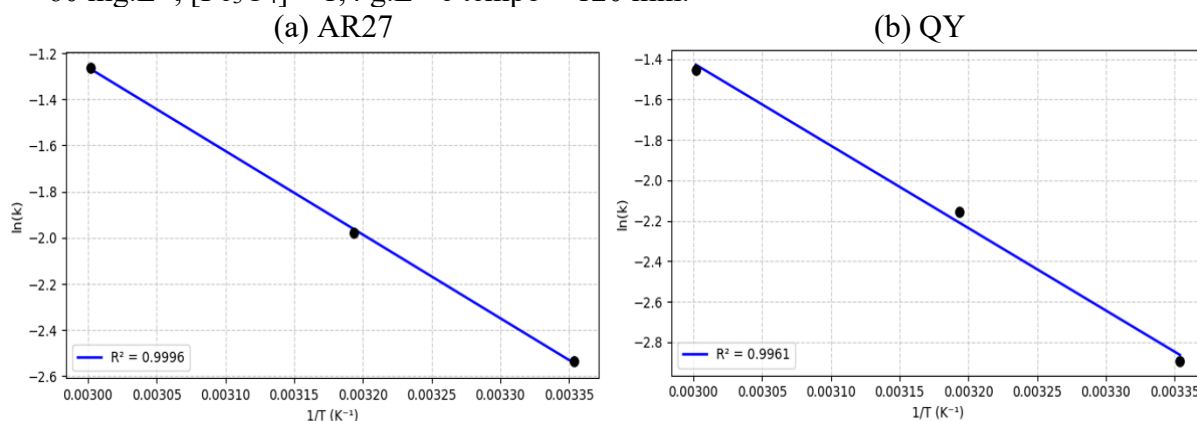
A diferença de comportamento cinéticos entre os corantes também é relevante. O AR27, de estrutura azo, apresenta maior suscetibilidade à oxidação por radicais $\cdot\text{OH}$, o que se reflete em constantes cinéticas mais elevadas e degradações superiores em todas as temperaturas. Por outro lado, o QY, cuja estrutura quinofitalônica é mais estável e aromática, exige maior disponibilidade de radicais para alcançar degradações equivalentes, o que justifica seus valores de taxa reacional mais baixos. Essa diferença estrutural foi discutida por Sannino et al. (2013), que observou que corantes com núcleos aromáticos mais complexos apresentam resistência maior à oxidação, exigindo condições mais agressivas para degradação eficiente.

Sob a ótica mecanística, o desempenho superior do AR27 pode estar relacionado à natureza eletrônica de seu cromóforo e à presença de grupos substituintes que facilitam o ataque eletrofílico dos radicais $\cdot\text{OH}$.

Hameed e Ismail (2018) mostraram que corantes azo simples, contendo grupos amino ou hidroxila ativadores, são mais suscetíveis à oxidação, apresentando menor energia de ativação e rápida clivagem das ligações $-\text{N}=\text{N}-$. No caso do AR27, a conjugação linear do sistema azo, associada a grupos doadores de elétrons, tende a aumentar a densidade eletrônica nos anéis aromáticos, tornando-os mais reativos frente a espécies oxidantes. Já o corante QY, de estrutura reativa mais complexa, contendo unidades heterocíclicas e aromáticas, apresenta distribuição eletrônica que estabiliza o cromóforo, conferindo-lhe maior resistência inicial ao ataque oxidativo, o que justifica sua energia de ativação ligeiramente mais alta e a degradação mais lenta a baixas temperaturas.

Os perfis de Arrhenius (Figura 15) para os corantes AR27 e QY mostram que a degradação no processo foto-Fenton heterogêneo é fortemente dependente da temperatura, e a energia de ativação (E_a) foi calculada a partir da inclinação das retas ajustadas, conforme a interpretação de Arrhenius.

Figura 15 — Perfis de Arrhenius para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min.



Fonte: Autor (2026).

A energia de ativação representa a barreira energética necessária para que a reação ocorra. Os valores obtidos indicam que QY exige mais energia para ser degradado do que AR27, o que está de acordo com sua estrutura química mais estável e aromática. Isso reforça os dados cinéticos anteriores, nos quais o AR27 apresentou maiores constantes de velocidade em todas as temperaturas testadas.

Catalisadores à base de óxidos de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4), apresentam comportamento cinético compatível com o modelo de Arrhenius, com energias de ativação (E_a) geralmente entre 25 e 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, dependendo do tipo de contaminante e das condições operacionais. Esses valores refletem a natureza termicamente ativada do processo e a influência da estrutura cristalina do catalisador sobre a disponibilidade de sítios ativos (Ribeiro et al. 2024). Da mesma forma, análises termodinâmicas indicam que valores de E_a acima de 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em sistemas heterogêneos sugerem forte dependência térmica, porém ainda dentro da faixa considerada eficiente para aplicações ambientais (Li et al., 2023).

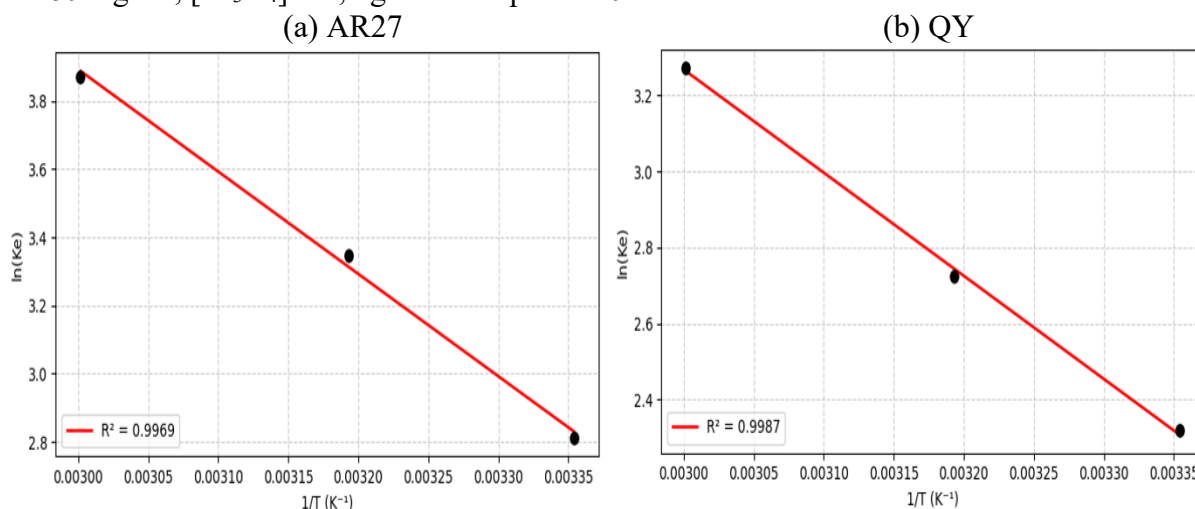
Oliveira et al. (2023) destacam que, em sistemas heterogêneos com magnetita, o aumento da temperatura entre 40 °C e 60 °C favorece a adsorção dos corantes na superfície catalítica e intensifica a geração de espécies reativas, resultando em maior eficiência cinética, comportamento claramente refletido nos dados da Tabela 5.

A diferença nas energias de ativação também pode estar associada ao controle parcial por adsorção ou interação superficial, principalmente se os corantes apresentarem diferentes graus de afinidade pela matriz catalítica ou pela superfície das partículas de ferro.

Kouhail et al. (2020) mostraram que a adsorção prévia do corante sobre o adsorvente ou catalisador pode reduzir a energia de ativação aparente e favorecer a degradação por aumentar a concentração local do substrato. Assim, a menor E_a do AR27 pode refletir uma adsorção mais eficiente, enquanto QY, menos hidrofílico e carregado negativamente, teria menor interação com a superfície catalítica, exigindo maior energia para iniciar o processo oxidativo.

Em termos termodinâmicos, os parâmetros de energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e entalpia da reação (ΔH) foram estimados a fim de compreender a espontaneidade da degradação foto-Fenton heterogêneo dos corantes AR27 e QY. Os valores de ΔH , ΔS e ΔG estimados a partir do plot de van't Hoff estão apresentados na Figura 16 e Tabela 6.

Figura 16 — Perfis de van't Hoff para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

Tabela 6 — Parâmetros termodinâmicos para a degradação dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min

Temperatura	AR27		
	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
25 °C	24,9	107,3	-7,02
40 °C			-8,62
60 °C			-10,8
Temperatura	QY		
	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
25 °C	22,6	94,9	-5,72
40 °C			-7,14
60 °C			-9,04

Fonte: Autor (2026).

Os resultados termodinâmicos obtidos para os corantes AR27 e QY mostram que o processo foto-Fenton heterogêneo apresenta caráter endotérmico e espontâneo nas condições estudadas, sendo favorecido pelo aumento da temperatura. A variação de entalpia (ΔH) positiva, observada para o AR27 ($24,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e para o QY ($22,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$), indica que a degradação requer absorção de energia térmica para ocorrer de forma mais eficiente. Esse comportamento é característico de sistemas fotoinduzidos, nos quais o aumento da temperatura intensifica a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e promove maior mobilidade das espécies reativas, favorecendo as etapas de oxidação (Li et al., 2023; Umbrajkar et al., 2025).

A variação positiva de entropia (ΔS), de $107,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para o AR27 e $94,9 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para o QY, sugere um aumento da desordem do sistema à medida que a reação progride. Esse resultado está associado à fragmentação das moléculas orgânicas complexas em subprodutos menores e mais simples, implicando maior número de microestados possíveis e, consequentemente, um ganho entrópico (Zhang; Sun; Yin 2024). O valor ligeiramente superior de ΔS para o AR27 indica que sua degradação resulta em maior dispersão energética e geração de espécies intermediárias em comparação ao QY, refletindo possíveis diferenças estruturais entre os compostos.

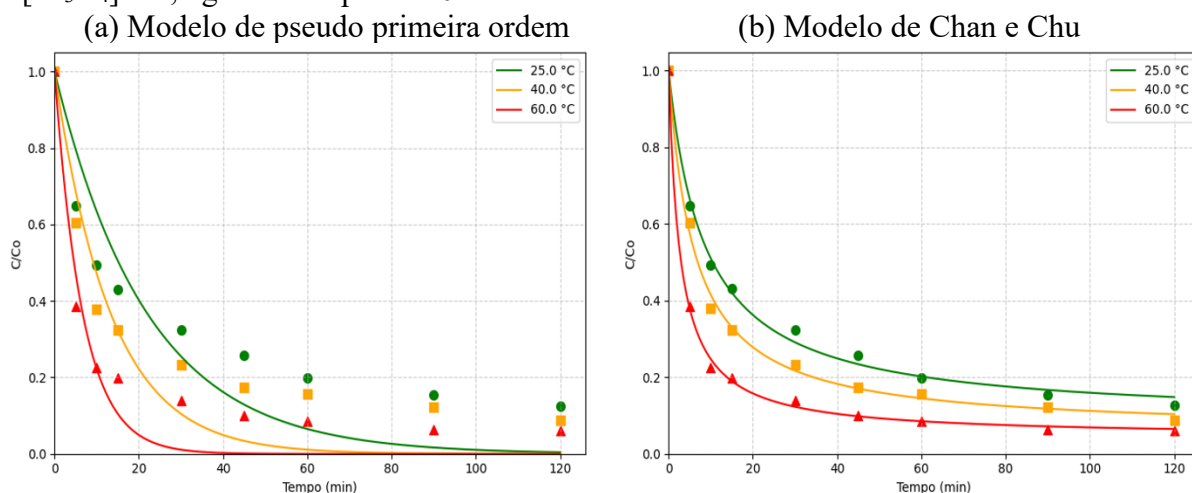
Por fim, os valores negativos de energia livre de Gibbs (ΔG) confirmam a espontaneidade termodinâmica do processo em todas as temperaturas avaliadas. Para o AR27, ΔG variou de $-7,02$ a $-10,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ entre 25°C e 60°C ; enquanto para QY, os valores variaram de $-5,72$ a $-9,04 \text{ kJ.mol}^{-1}$ no mesmo intervalo de temperaturas. A redução progressiva de ΔG com o aumento da temperatura evidencia que o processo é entropicamente controlado, uma vez que o termo $-T\Delta S$ passa a contribuir de forma mais significativa para a espontaneidade global (Kulišťáková, 2023).

De modo geral, os resultados indicam que o corante AR27 apresenta leve vantagem termodinâmica em relação a QY, o que se reflete nos seus valores de ΔH e ΔS mais altos e ΔG mais negativo. Isso sugere que sua estrutura molecular é mais suscetível à fragmentação sob irradiação na presença dos radicais, levando a uma degradação mais espontânea e eficiente.

5.2.2 Estudos da oxidação competitiva

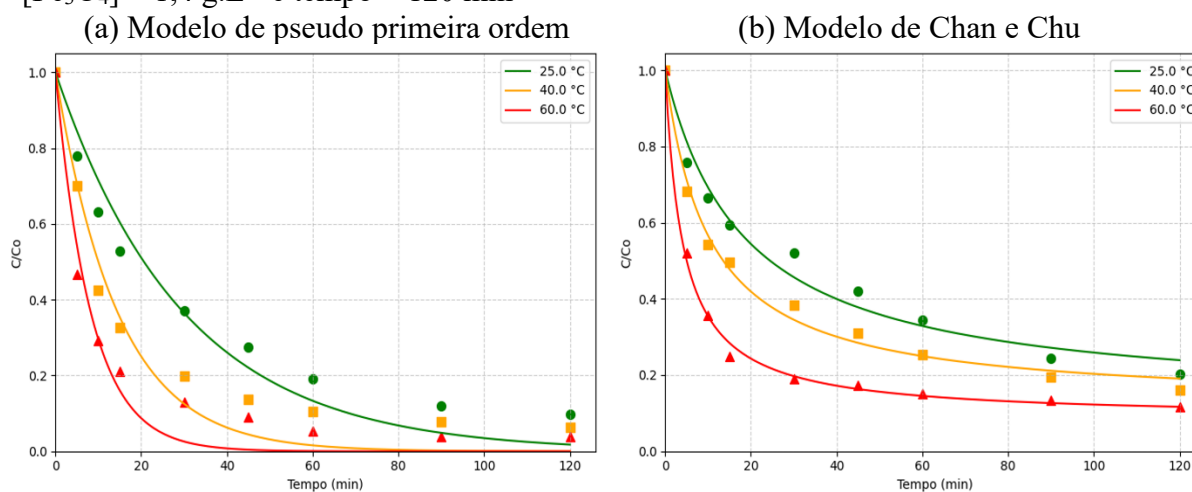
As Figuras 17 e 18 apresentam as modelagens cinética aplicadas ao sistema bicomponente contendo a mistura dos corantes AR27 e QY nas mesmas condições operacionais da avaliação monocomponente.

Figura 17 — Cinética da degradação de AR27 em mistura com QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

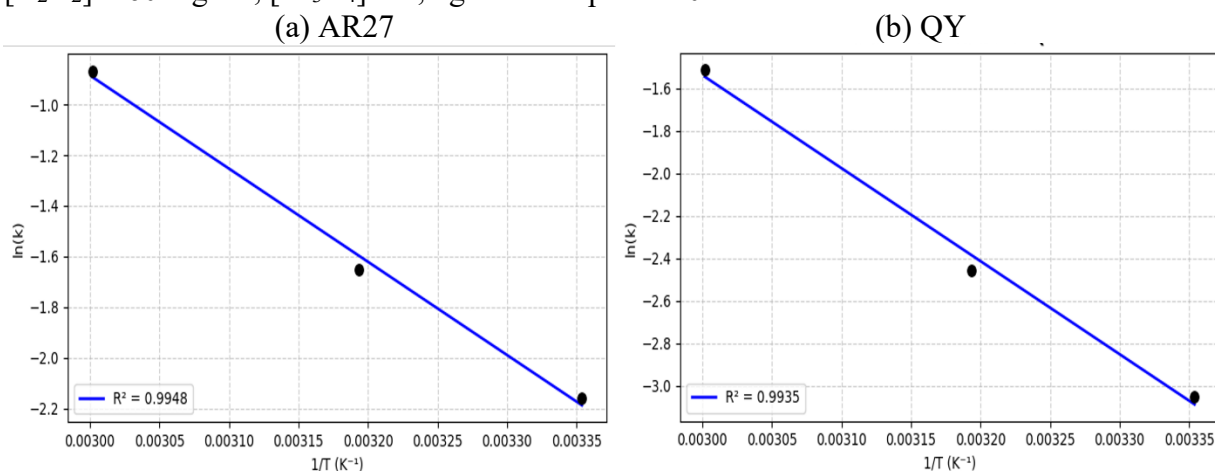
Figura 18 — Cinética da degradação de QY em mistura com AR27 via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte Autor (2026).

A Figura 19 apresenta os perfis de Arrhenius para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY.

Figura 19 — Perfis de Arrhenius para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

A Tabela 7 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos na degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton.

Tabela 7 — Constantes cinéticas e energias de ativação para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min

Temperatura	AR27 (em mistura com QY)					
	1ª Ordem		Chan e Chu			
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	R^2
25 °C	0,049	0,801	0,115	0,995		
40 °C	0,090	0,865	0,191	0,999	30,6	0,994
60 °C	0,169	0,927	0,420	0,999		
Temperatura	QY (em mistura com AR27)					
	1ª Ordem		Chan e Chu			
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	$E_a \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	R^2
25 °C	0,020	0,834	0,047	0,977		
40 °C	0,033	0,771	0,086	0,991	36,4	0,996
60 °C	0,096	0,834	0,106	0,997		

Fonte: Autor (2026).

A partir da Figura 19 é possível observar que sob mistura há um aumento da taxa de reação ($1/\rho$, min^{-1}) com o aumento da temperatura para ambos os corantes, sendo os incrementos, em geral, inferiores aos observados na degradação das moléculas isoladas, corroborando com o efeito competitivo dos radicais $\cdot\text{OH}$ pelos substratos moleculares.

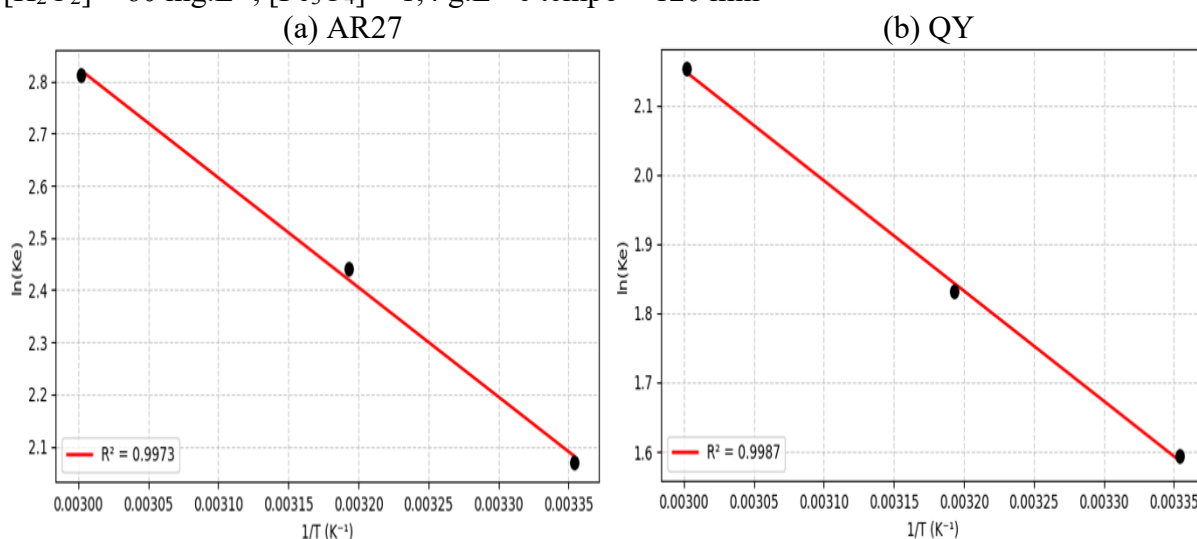
O corante AR27 apresentou maiores constates de velocidade para a degradação em mistura quando comparado à reação em solução individual. Os incrementos de 38% a 48% verificados nos valores de $1/\rho$ para este corante ratificam mostram a maior reatividade da estrutura azo em relação a estrutura quinofitalônica da QY, a qual mostrou decréscimos das velocidades de reação (16% a 55%) em mistura quando relacionada à degradação individual.

Do ponto de vista da energia de ativação, como esperado, o aumento da complexidade molecular sob mistura produziu aumento nos valores de E_a nesta configuração reacional, principalmente para a molécula de QY, menos reativa, ficando praticamente inalterada para o AR27 (Tabela 7). Em um sistema binário, a competição pelo oxidante altera a energia de ativação necessária para cada molécula, porque a etapa limitante pode transformar-se, presumidamente da clivagem química do cromóforo no modo individual para fenômenos de disponibilidade eletrônica, transferência de massa ou adsorção nos sítios do catalisador pelas espécies competitivas (Hameed; Ismail, 2018; Wang, 2007).

De forma prática, esses efeitos parecem mais efetivos para o AR27, que embora possua maior massa molar, apresenta uma estrutura estericamente menos impedida e maior reatividade eletrônica em função do arranjo tautomérico azo-hidrazônico derivado dos grupos azo e hidroxil de sua estrutura molecular (Ball; Nicholls, 1982).

A Figura 20 e Tabela 8 apresentam as estimativas ΔH , ΔS e ΔG para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY.

Figura 20 — Perfis de van't Hoff para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

Tabela 8 — Parâmetros termodinâmicos para a degradação em mistura dos corantes AR27 e QY via processo foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min

Temperatura	AR27		
	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
25 °C			-5,16
40 °C	17,5	75,9	-6,30
60 °C			-7,82

Temperatura	QY		
	$\Delta H \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	$\Delta G \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
25 °C			-3,93
40 °C	13,2	57,6	-4,80
60 °C			-5,95

Fonte: Autor (2026).

Os parâmetros termodinâmicos obtidos na degradação de mistura dos corantes AR27 e QY (Tabela 8) mostram que a presença simultânea dos dois compostos afeta de forma significativa a energética e a espontaneidade do processo foto-Fenton heterogêneo em estudo.

Experimentalmente foi observado uma redução nos valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) em comparação aos sistemas monocomponentes, sugerindo uma competição entre as moléculas dos corantes pelos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e sítios ativos do catalisador, o que reduz a eficiência global da degradação (Umbrajkar et al., 2025; Li et al., 2023).

Em termos, as reduções de ΔH podem estar associadas à interferência espectral e cinética provocada pela presença das diferentes configurações moleculares, que competem pela absorção de luz, pelos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados e pela superfície do catalisador. Segundo Kulišťáková (2023), a queda de entalpia sugere que a coexistência dos dois compostos leva a um consumo parcial da energia disponível, reduzindo a taxa de ativação efetiva. Os valores menores de ΔS indicam que a degradação em mistura dos corantes ainda promove aumento da desordem molecular, porém em menor magnitude do que nos sistemas isolados, o que pode ser atribuído a uma limitação de competição pelos radicais $\cdot\text{OH}$ associada a efeitos estéricos e eletrônicos na superfície ativa da magnetita.

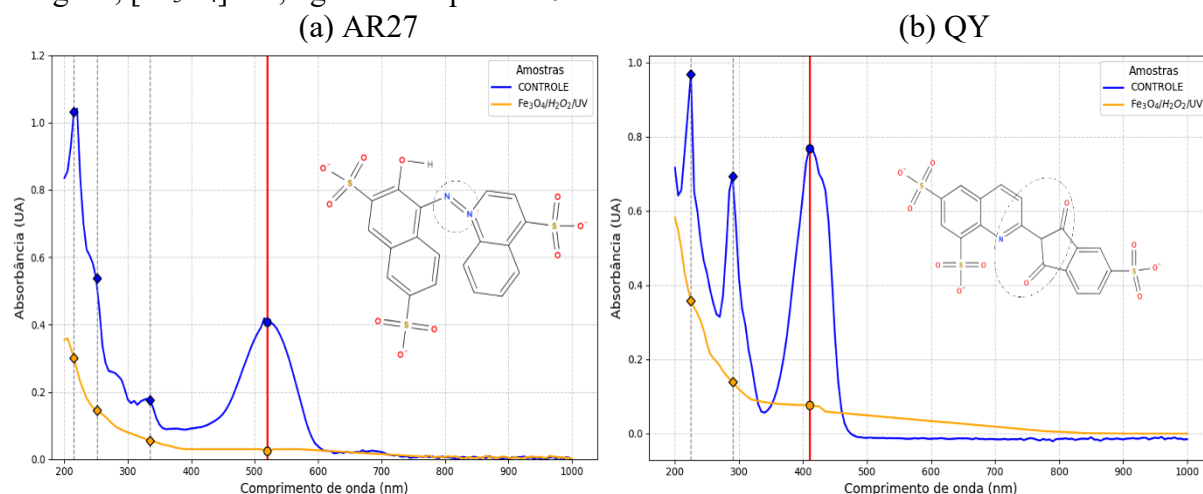
A energia livre de Gibbs permaneceu negativa em todas as temperaturas, confirmando que o processo continua espontâneo, embora menos favorecido energeticamente. O decréscimo gradual de ΔG com a temperatura reafirma que o processo é favorecido termicamente, e que o

aumento da temperatura contribui para superar a competição entre os corantes pelos radicais $\cdot\text{OH}$ na superfície catalítica (Li et al., 2023).

5.3 Análise de coprodutos e reuso do catalisador

Esta etapa do estudo teve como objetivo avaliar de forma preliminar a eventual formação de coprodutos de degradação dos corantes AR27 e QY após a execução do processo foto-Fenton usando a magnetita como catalisador (Figura 21).

Figura 21 — Espectros moleculares da degradação do AR27 e QY após tratamento foto-Fenton heterogêneo. pH = 3,0; $I_0 = 27,1 \text{ W.cm}^{-2}$, $[\text{AR27}] = [\text{QY}] = 0,165 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{Fe}_3\text{O}_4] = 1,4 \text{ g.L}^{-1}$ e tempo = 120 min



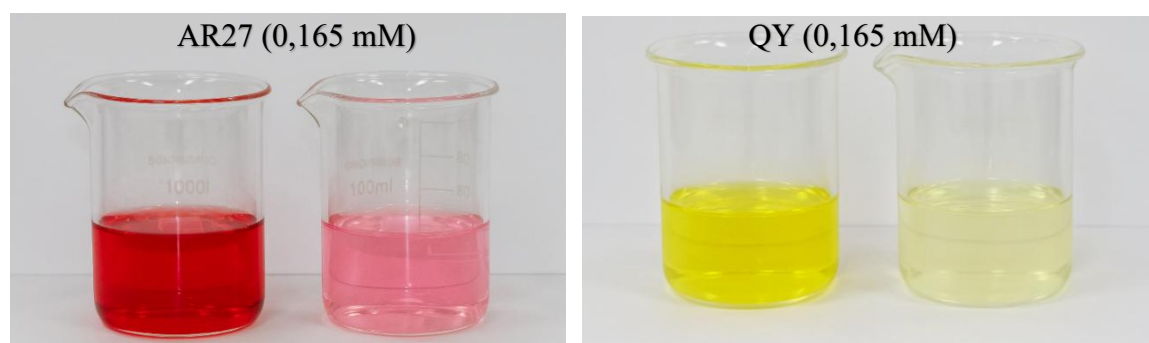
Fonte: Autor (2026).

Os espectros apresentados nas Figuras 21a e 21b evidenciam os perfis de degradação dos diversos grupos funcionais associados as moléculas dos corantes AR27 e QY. Em geral observa-se, em ambos os casos, uma redução significativa das bandas de absorção características dos corantes, indicando a ruptura das estruturas cromóforas azo e quinofitalônicas responsáveis pela coloração. Na Figura 21a, referente ao AR27, a banda cromófora em 510 nm apresenta redução de $\sim 94\%$ após o tratamento fotocatalítico. Adicionalmente as bandas a 215 nm e 320 nm associadas aos anéis benzênicos e naftalênicos (Lucas et al., 2013) também apresentaram reduções significativas de intensidade, correspondentes a $\sim 58\%$ e $\sim 62\%$. Esses perfis absorciométricos indicam que, embora o processo Foto-Fenton heterogêneo é eficaz na degradação cromática inicial, porém não elimina completamente os resíduos orgânicos, o que limita a aplicabilidade ambiental direta a altas concentrações e requer etapas complementares de pós-tratamento, como biodegradação ou adsorção.

Para o corante QY (Figura 21b) a banda cromófora a 410 nm associada à conjugação entre o núcleo quinolínico e grupos carbonílicos apresenta redução de $\sim 90\%$, enquanto as bandas características a 224 nm e 290 nm associadas as transições de alta energia nos anéis aromáticos e grupos carbonílicos em compostos aromáticos conjugados apresentaram reduções de absorbância correspondentes a $\sim 63\%$ e $\sim 80\%$, respectivamente.

A Figura 22 apresenta de forma ilustrativa a redução de cor após o tratamento fotocatalítico oxidativo, reforçando as evidências espectrais observadas nas Figuras 22a e 22b.

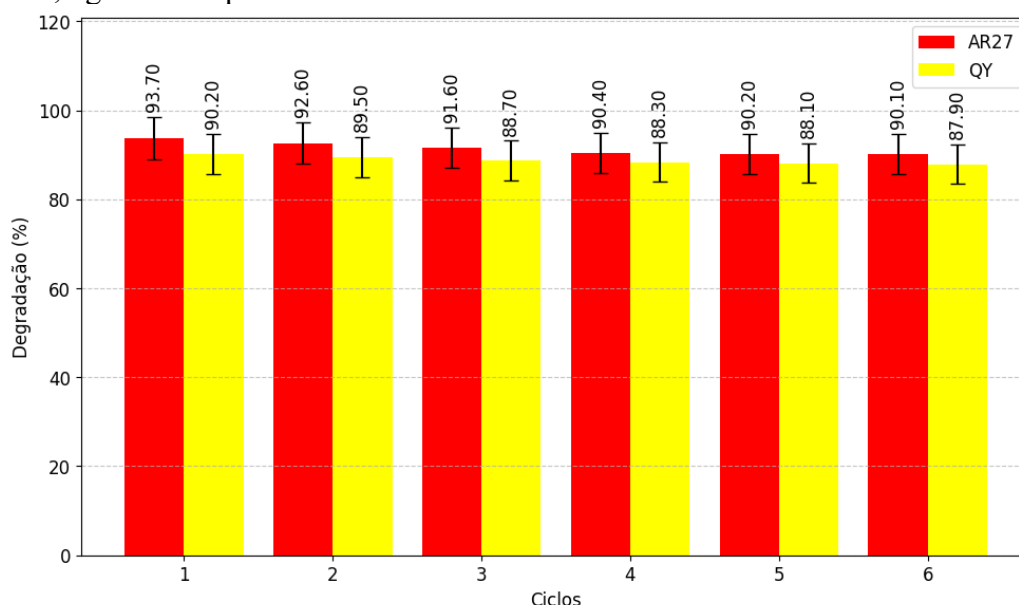
Figura 22 — Imagens da solução inicial (a esquerda) e após tratamento (a direita) a 25 °C dos corantes via processo foto-Fenton heterogêneo com magnetita



Fonte: Autor (2026).

Por fim, a Figura 23 apresenta os testes de reuso para até 6 ciclos consecutivos de degradação foto-Fenton heterogênea do corante AR27. Em tempo, os resultados alcançados mostraram degradações variando entre 93,7% e 90,1%, as quais revelam a elevada estabilidade superficial da magnetita utilizada.

Figura 23 — Ciclos de reuso do catalisador na degradação dos corantes AR27 e QY a 25 °C. pH = 3,0; [AR27] = [QY] = 100 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 60 mg.L⁻¹, [Fe₃O₄] = 1,4 g.L⁻¹ e tempo = 120 min



Fonte: Autor (2026).

5.4 Avaliação da ecotoxicidade das soluções tratadas

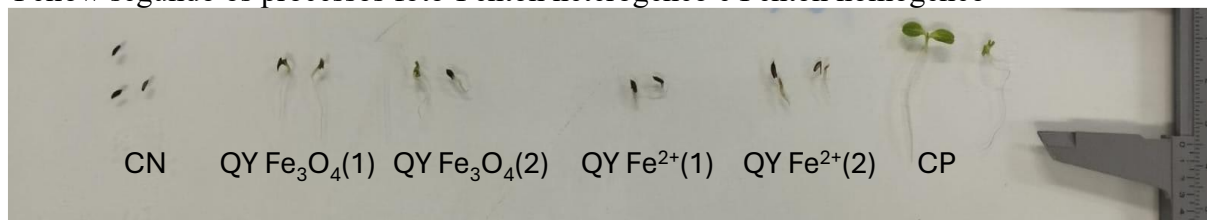
As Figuras 24 e 25 apresentam imagens da germinação obtida nos ensaios de ecotoxicidade com *Lactuca sativa* com os corantes estudados. Particularmente o processo Fenton homogêneo foi inserido para efeito de comparação nesta etapa da pesquisa.

Figura 24 — Crescimento radicular nos ensaios de ecotoxicidade para as soluções de Acid Red 27 segundo os processos foto-Fenton heterogêneo e Fenton homogêneo



Fonte: Autor (2026).

Figura 25 — Crescimento radicular nos ensaios de ecotoxicidade para as soluções de Quinoline Yellow segundo os processos foto-Fenton heterogêneo e Fenton homogêneo



Fonte: Autor (2026).

Os resultados do índice de germinação (IG%) nos ensaios ecotoxicológicos com sementes de *Lactuca sativa* como organismo-teste estão sumarizados na Tabela 9. Os ensaios foram conduzidos com o objetivo de avaliar a toxicidade residual das soluções após os diferentes tratamentos oxidativos, permitindo uma análise integrada dos efeitos dos processos aplicados não apenas sob a ótica da remoção de cor e de degradação, mas também quanto ao potencial impacto ambiental dos efluentes tratados.

Tabela 9 – Germinação % e comprimento médio das radículas de *Lactuca sativa* nos ensaios com as soluções tratadas dos corantes após tratamento Foto-Fenton heterogêneo com Fe₃O₄ e Fenton homogêneo com Fe²⁺ aquoso

Tratamento	Comprimento da radícula (mm) – D1	Comprimento da radícula (mm) – D2	Comprimento da radícula Média (mm)	IG (%) Médio
CP (Água destilada)	36,2	34,8	35,5	97,5
CN (NaCl 1 M)	4,1	4,8	4,5	17,5
AR27 Fe ₃ O ₄	31,4	29,8	30,6	87,5
AR27 Fe ²⁺	17,2	14,8	16	62,5
QY Fe ₃ O ₄	14,6	12,9	13,8	57,5
QY Fe ²⁺	9,8	8,6	9,2	47,5

CP: controle positivo (água potável). CN: controle negativo (NaCl 1 M). AR27 Fe₃O₄: solução tratada de AR27 após tratamento foto-Fenton heterogêneo. QY Fe₃O₄: solução tratada de QY após tratamento foto-Fenton heterogêneo. AR27 Fe²⁺: solução tratada de AR27 após tratamento Fenton homogêneo. QY Fe²⁺: Solução tratada de QY após tratamento Fenton homogêneo.

Fonte: Autor (2026).

O controle positivo (CP) apresentou elevada taxa de germinação (95–100%) e crescimento médio das radículas de 35,5 mm; confirmando a viabilidade das sementes e a adequação às condições experimentais. Em contraste, o controle negativo (CN) apresentou IG inferior a 20% e crescimento radicular inferior a 5 mm, evidenciando o efeito inibitório severo da solução salina concentrada. Valores de IG inferiores a 80% indicam efeito tóxico, enquanto valores abaixo de 50% sugerem alta ecotoxicidade (Azevedo et al., 2025).

Os resultados indicaram comportamento diferenciado entre os tratamentos avaliados. O tratamento foto-Fenton heterogêneo com AR27 (AR27 Fe₃O₄) apresentou desempenho semelhante ao controle positivo com taxa média de germinação em torno de 85–90% e comprimento médio das radículas variando entre 29 e 32 mm, indicando baixa toxicidade residual após o tratamento. Já o tratamento Fenton homogêneo com AR27 (AR27 Fe²⁺) apresentou redução significativa no crescimento radicular, com germinação próxima de 60-65% e comprimento médio das radículas entre 14 e 18 mm, caracterizando moderada toxicidade.

Para os tratamentos contendo Quinoline Yellow observou-se maior efeito inibitório. O tratamento foto-Fenton heterogêneo com AQY (QY Fe_3O_4) apresentou germinação média de 55–60% e crescimento radicular entre 12 e 15 mm, enquanto o tratamento Fenton homogêneo (QY Fe^{2+}) apresentou os resultados mais críticos, com germinação inferior a 50% e radículas curtas, geralmente abaixo de 10 mm. Esses dados indicam elevada toxicidade para ambos os tratamentos com QY, especialmente no sistema homogêneo.

Os dados referentes ao índice de inibição do crescimento radicular (IICR%) obtidos a partir dos ensaios ecotoxicológicos com *Lactuca sativa* estão apresentados na Tabela 10. Esse índice foi utilizado como um parâmetro complementar e sensível para a avaliação da toxicidade residual das amostras, uma vez que a inibição do crescimento radicular reflete diretamente os efeitos subletais dos compostos remanescentes após os tratamentos aplicados.

Tabela 10 — Índice de inibição do crescimento radicular de *Lactuca sativa* nos ensaios com as soluções tratadas dos corantes após tratamento Foto-Fenton heterogêneo com Fe_3O_4 e Fenton homogêneo com Fe^{2+} aquoso

Tratamento	Comprimento médio (mm)	IICR (%)	Classificação ecotoxicológica
CP (Água destilada)	35,5	0	Não tóxico
CN (NaCl 1 M)	4,5	87,3	Extremamente toxico
AR27 Fe_3O_4	30,6	13,8	Baixa toxicidade
AR27 Fe^{2+}	16	54,9	Toxicidade moderada
QY Fe_3O_4	13,8	61,1	Toxicidade moderada
QY Fe^{2+}	9,2	74,1	Toxicidade alta

CP: controle positivo (água potável). CN: controle negativo (NaCl 1 M). AR27 Fe_3O_4 : solução tratada de AR27 após tratamento foto-Fenton heterogêneo. QY Fe_3O_4 : solução tratada de QY após tratamento foto-Fenton heterogêneo. AR27 Fe^{2+} : solução tratada de AR27 após tratamento Fenton homogêneo. QY Fe^{2+} : Solução tratada de QY após tratamento Fenton homogêneo.
Fonte: Autor (2026).

Segundo Morales (2004), a interpretação dos resultados do índice de inibição do crescimento radicular pode ser realizada com base em faixas percentuais de inibição, permitindo a classificação do grau de toxicidade das amostras avaliadas. De acordo com esse critério, valores de inibição iguais ou inferiores a 10% indicam ausência de toxicidade, enquanto inibições entre 10 e 50% são associadas à baixa toxicidade, valores entre 51 e 70% caracterizam toxicidade moderada, enquanto valores entre 71 e 80% indicam alta toxicidade. Inibições superiores a 81% são classificadas como extremamente tóxicas, refletindo efeitos severos sobre o crescimento radicular das plântulas.

Os tratamentos com Quinoline Yellow apresentara toxicidade de moderada a elevada, o que pode estar relacionado à formação de subprodutos parcialmente oxidados, um fenômeno já observado em outros processos oxidativos quando a mineralização não é completa (Oturán; Aaron, 2014). Por outro lado, para o Acid Red 27 as soluções tratadas mostraram toxicidade de baixa a moderada. Palácio et al. (2023) relatam que processos Fenton heterogêneos tendem a gerar menores efeitos ecotoxicológicos, possivelmente por ocorrer degradação mais eficiente e formação de radicais $\cdot\text{OH}$ de forma controlada, reduzindo a persistência de intermediários tóxicos.

A literatura também aponta que os bioensaios com *Lactuca sativa* L são sensíveis à presença de subprodutos formados em tratamentos de oxidação, podendo refletir aumentos de toxicidade após fases intermediárias de processos oxidativos que ainda não alcançaram mineralização completa (García et al., 2009). Essa observação se coaduna com mais altos índices de inibição observados nos tratamentos Fenton homogêneo com ambos os corantes e no tratamento foto-Fenton heterogêneo com QY, reforçando a necessidade de se integrar análises químicas e ecotoxicológicas para avaliar o efeito real dos processos usados nos tratamentos de efluentes.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo permitiram avaliar a eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo na oxidação individual e em mistura dos corantes Acid Red 27 (AR27) e Quinoline Yellow (QY) empregando magnetita como catalisador. O sistema catalítico foto-Fenton heterogêneo apresentou-se muito eficaz na degradação de ambos os corantes.

A investigação cinética foi tipicamente de primeira ordem para ambos os corantes, sendo que o Acid Red 27 apresentou maiores valores da constante cinética em todas as temperaturas investigadas, denotando sua maior reatividade.

Na oxidação individual dos corantes, o AR27 apresentou maior taxa de degradação e menor energia de ativação aparente em comparação a QY, ratificando sua maior facilidade de oxidação e interação com o catalisador. Do ponto de vista termodinâmico, a reação de oxidação catalítica foi endotérmica e espontânea.

A maior afinidade do AR27 pelos sítios ativos de ferro da magnetita neste caso pode ser atribuída a maior transferência eletrônica na superfície catalítica em função do arranjo tautomérico azo-hidrazônico. Já a Quinoline Yellow apresentou-se menos reativa, o que pode ser atribuído à sua estrutura molecular mais complexa e à menor tendência de adsorção sobre o catalisador, o que limita sua interação com o oxidante.

Na oxidação competitiva, o comportamento reacional foi semelhante, porém as moléculas apresentaram uma degradação levemente inferior. Devido a interação competitiva pelo oxidante e superfície catalítica os valores da constante cinética, energia de ativação e parâmetros termodinâmicos foram moderadamente inferiores para QY e superiores para AR27 quando comparados a oxidação individual.

O perfil por absorção molecular na região do UV-Vis mostrou uma diminuição significativa das bandas cromóforas de ambos os corantes (> 90%) e reduções moderadas dos grupos benzênicos e naftalênicos (entre 57% e 80%). Notadamente não houve formação de novas bandas, indicando, possivelmente a ausência de formação de coprodutos reacionais.

Em geral, do ponto de vista ecotoxicológico, o processo foto-Fenton heterogêneo aplicado ao corante Acid Red 27 resultou em baixa toxicidade residual, enquanto os sistemas homogêneos para ambos os corantes e o tratamento foto-Fenton heterogêneo com Quinoline Yellow apresentaram toxicidade residual de moderada a elevada.

REFERÊNCIAS

- AMADO-PINA, D. et al. Photo-Fenton treatment under uv and vis light reduces pollution and toxicity in wastewater. **Catalysts**, v. 14, 620, 2024.
- AMCHOVA, P.; SISKÁ, F.; RUDA-KUCEROVÁ, J. Food safety and health concerns of synthetic food colors: an update. **Toxics**, v. 12, 466, 2024.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.; MALPASS, G. R. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 377–392, 2016.
- AZEVEDO, T. et al. Valorization of vineyard by-products through vermicomposting: a comparative pilot-scale study with *Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*. **Agronomy**, v. 15, 1340, 2025.
- 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.
- BALL, P.; NICHOLLS, C. H. Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo compounds – a review. **Dyes Pigment**, v. 3, p. 5-26, 1982.
- BOUDDOUC, A. et al. Photodegradation under UV light irradiation of various types and systems of organic pollutants in the presence of a performant BiPO₄ photocatalyst. **Catalysts**, v. 12, 691, 2022.
- BOUSALAH, D. et al. Enhanced reactivity of the CuO–Fe₂O₃ intimate heterojunction for the oxidation of Quinoline Yellow dye (E104). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 46, p. 69988-69999, 2022.
- BRACAMONTES-RUELAS, A. et al. Simultaneous oxidation of emerging pollutants in real wastewater by the advanced Fenton oxidation process. **Catalysts**, v. 13, 748, 2023.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília, DF, 2011.
- BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton: a very effective and cost-efficient electrochemical advanced oxidation process for the removal of organic pollutants from synthetic and real wastewaters. **Chemosphere**, v. 327, 138532, 2023.
- CAVALCANTI, V. O. M. et al. Treatment and study of the effluent toxicity of the process-based textile industry (Fenton heterogeneous). **Revista DAE**, n. 222, p. 1854–1862, 2025.
- CHACÓN, J. M.; LEAL, M. T.; SÁNCHEZ, M. L.; BANDALA, E. R. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 2, p. 144–150, 2006.

- CHAN, J. Y. T.; ANG, B. S. Y.; YE, B. E. Y.; SULLIVAN, Y. M.; ZHANG, J.; LIN, M. Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) {104}, {113} and {001} surface facets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 38, p. 25333–25341, 2015.
- CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305–311, 2003.
- CHEQUER, F. et al. Erythrosine B and Quinoline Yellow dyes regulate DNA repair gene expression in human HepG2 cells. **Toxicology Research**, v. 6, n. 6, p. 814–823, 2017.
- COHEN, L.; WILLIS, M. D.; WILSON, K. R. Iron (IV) formation and the pH dependent kinetics of the Fenton reaction. **Angew. Chem. Int.**, v. 64, n. 49, e17261, 2025.
- CUERDA-CORREA, E. M.; ALEXANDRE-FRANCO, M. F.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An Overview. **Water**, v. 12, 102, 2020.
- CUI, M.; CUI, K.; LIU, X.; CHEN, X.; HU, Z. Carbon fragments incorporated carbon nitride for selective activation of peroxymonosulfate into singlet oxygen towards water decontamination. **Separation and Purification Technology**, v. 332, 125967, 2023.
- DILGIN, D. G. A review on the simultaneous electrochemical determination of azo dyes used as colorants in foods and beverages. **Akademik Gıda**, v. 23, n. 3, p. 231–245, 2025.
- ECHA. European Chemicals Agency. **Substance Information**: Trisodium 3-hydroxy-4-(4'-sulfonatophenylazo)naphthalene-2,7-disulphonate (Acid Red 27; CI 16185).
- ESCALONA-DURÁN, F. et al. Evaluating the synergistic effect of UVC/e- H_2O_2 applied for benzotriazole degradation in water matrices using catalyst-free Printex L6 carbon-based gas diffusion electrode. **Chemosphere**, v. 370, 144016, 2025.
- FANG, Z. D.; ZHANG, K.; LIU, J.; FAN, J.Y.; ZHAO, Z. W. Fenton-like oxidation of azo dye in aqueous solution using magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ nanocomposites as catalysts. **Water Science and Engineering**, v. 10, p. 326–333, 2017.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Compendium of food additive specifications: Quinoline Yellow**. Roma: FAO, 2021. Disponível: <https://www.fao.org/food/food-safety-quality/scientific-advice/jecfa/jecfa-additives/detail/ru/c/181/>
- FILHO, H. E. et al. Solar photo-Fenton oxidation of mature landfill leachate: empirical model and chemical inferences. **Environmental Technology**, v. 43, n. 19, p. 2891–2898, 2022.
- FOKO, R. U.; FOTSOP, C. G.; TCHUIFON, D. R.; BANENZOUÉ, C.; AZEBAZE, A. G. Green synthesis of magnetic type zeolites 4A as catalyst for the elimination of Quinoline Yellow by the Fenton process: optimization and kinetic investigation. **Hybrid Advances**, v. 9, 100401, 2025.

FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L.; MACHULEK Jr., A.; SILVA, V.; QUINA, F. H. Interference of inorganic ions on phenol degradation by the Fenton reaction. **Scientia Agricola**, v. 69, n. 6, p. 347–351, 2012.

GARCÍA, J. C. *et al.* Evolutive follow-up of the photocatalytic degradation of real textile effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ systems and their toxic effects on *Lactuca sativa* seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589–1597, 2009.

GE, F.; LI, X.; WU, M.; DING, H.; LI, X. A type II heterojunction α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ for the heterogeneous photo-Fenton degradation of phenol. **RSC Advances**, v. 12, p. 8300–8309, 2022.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; BRINGAS, E.; RIVERO, M. J.; ORTIZ, I. Revealing the role of magnetic materials in light-driven advanced oxidation processes: enhanced degradation of contaminants and facilitated magnetic recovery. **Frontiers in Chemical Engineering**, v. 6, 1430773, 2024.

GOPI, S. *et al.* Synthetic azo dye amaranth disrupts neuronal plasticity causing alpha-synuclein aggregation and cognitive disability in an in vivo zebrafish model. **Food and Chemical Toxicology**, v. 204, 115669, 2025.

GUAN, J.; HUANG, H.; CHU, W.; YANG, X. Far UVC photolysis of PDS and H₂O₂ in saline water generates disinfection by-products. **Water Research**, v. 245, 120655, 2024.

HAMEED, B. B.; ISMAIL, Z. Z. Ismail. Decolorization, biodegradation and detoxification of reactive red azo dye using non-adapted immobilized mixed cells. **Biochemical Engineering Journal**, v. 137, p. 71–77, 2018.

HERNEY-RAMÍREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1–2, p. 10–26, 2010.

HILLEL, C. *et al.* Solid state NMR and DFT studies of azo–hydrazone tautomerism in azo dyes and chitosan-dye films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 27, p. 5228–5237, 2025.

HÜBNER, U. *et al.* Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – guidance for systematic future research. **Heliyon**, v. 10, n. 9, e30402, 2024.

JABEEN, H. S.; RAHMAN, S.; MAHMOOD, S.; ANWER, S. F. Genotoxicity assessment of Amaranth and Allura Red using *Saccharomyces cerevisiae*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, n. 1, p. 22–26, 2013.

JAMES-LÓPEZ, R.; JIMÉNEZ-VÁZQUEZ, A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, S. L.; ESTUDILLO-WONG, L. A.; ALONSO-ZUÑIGA, N. Catalyst for the generation of OH radicals in advanced electrochemical oxidation processes: present and future perspectives. **Catalysts**, v. 14, n. 10, 703, 2024.

JOSHI, N. C.; GURURANI, P.; GAIROLA, S. P. Metal oxide nanoparticles and their nanocomposite-based materials as photocatalysts in the degradation of dyes. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 5, p. 6557–6579, 2022.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, n. 9, p. 1235–1243, 2021.

KHADER, E. H. et al. Recent advances in photocatalytic advanced oxidation processes for wastewater remediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 381, n. 1, 100384, 2024.

KHAN, S.; NOOR, T.; IQBAL, N. YAQOOB, L. Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: a review. **ACS Omega**, v. 9, p. 21751–21767, 2024.

KHAN, Z. U. H. et al. Removal of organic pollutants through hydroxyl radical based advanced oxidation processes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 267, 115564, 2023.

KLÜVER, Nils; VOGS, Carolina; ALTENBURGER, Rolf; ESCHER, Beate I.; SCHOLZ, Stefan. Development of a general baseline toxicity QSAR model for the fish embryo acute toxicity test. *Chemosphere*, v. 164, p. 164-173, 2016.

KOUHAIL, M.; ELAHAMDANI, Z.; BENAYADA, A.; DEWIL, R. Adsorption of reactive dyes and their mixtures on activated carbon: Kinetic, equilibrium and thermodynamic evaluation. **Environment Protection Engineering**, v. 46, n. 2, p. 1–17, 2020.

KULIŠŤÁKOVÁ, A. Removal of pharmaceutical micropollutants from real wastewater matrices by means of photochemical advanced oxidation processes – a review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, 103727, 2023.

LAMA, G.; MEJIDE, J.; SANROMAN, A.; PAZOS, M. Heterogeneous advanced oxidation processes: current approaches for wastewater treatment. **Catalysts**, v. 12, n. 3, 344, 2022.

LI, L. et al. Insights into reactive species generation and organics selective degradation in Fe-based heterogeneous Fenton-like systems: a critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 454, n. 3, 140126, 2023.

LÓPEZ-VINENT, N.; CRUZ-ALCALDE, A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Mixtures of chelating agents to enhance photo-Fenton process at natural pH: influence of wastewater matrix on micropollutant removal and bacterial inactivation. **Science of The Total Environment**, v. 786, 147416, 2021.

LUCAS, M. S.; ALGARRA, M.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; PERES, J. A. Catalytic activity of porous phosphate heterostructures-Fe towards Reactive Black 5 degradation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2013, 658231, 2013.

LIWARSKA-BIZUKOJC, Ewa. Evaluation of Ecotoxicity of Wastewater from the Full-Scale Treatment Plants. *Water*, v. 14, n. 3345, 2022

LUGO, L. et al. Ecotoxicology evaluation of a Fenton-type process catalyzed with lamellar structures impregnated with Fe or Cu for the removal of amoxicillin and glyphosate. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 20, n. 24, 7172, 2023.

LUO, H. et al. Formation of highly oxygenated organic molecules from the oxidation of limonene by OH radical: significant contribution of H-abstraction pathway. **Atmospheric Chemistry & Physics**, v. 23, n. 13, p. 7297–7319, 2023.

MAGOMEDOVA, A. et al. Magnetically separable mixed-phase α/γ -Fe₂O₃ catalyst for photo-Fenton-like oxidation of Rhodamine B. **Catalysts**, v. 13, n. 5, p. 1–17, 2023.

MAJDAN, M.; MACIĄG, P. S.; ROGALSKA, A. Assessment of embryotoxic effects of quinoline yellow using attention-based convolutional neural network and machine learning in zebrafish model. **Frontiers in Pharmacology**, v. 16, 1606214, 2025.

MARUTHUPANDY, M.; MUNESWARAN, T.; VENNILA, T.; ANAND, M.; CHO, W.; QUERO, F. Development of chitosan decorated Fe₃O₄ nanospheres for potential enhancement of photocatalytic degradation of Congo Red dye molecules. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 267, 120511, 2022.

MINAKATA, D.; von GUNTEN, U. Predicting transformation products during aqueous oxidation processes: current state and outlook. **Environmental Science & Technology**, v. 57, p. 18410–18419, 2023.

MOLVIEW. Online molecular editor and visualizer. Disponível em: <https://molview.org/>. Acesso em: 4 nov. 2025.

MORALES, G. C (ed.). **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas**: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. 1 ed. Mexico: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), 2004.

NAPOLEÃO, D. C. et al. Avaliação de toxicidade após submissão de efluente oriundo de ETE ao processo Foto-Fenton Like frente à semente de *Lactuca Sativa* e ao grão *Americano Hard*. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, p. 9282-9289, 2015.

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

NIDHEESH, P. V. Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 52, p. 40552–40577, 2015.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, v. 299, p. 1–15, 2012.

OLIVEIRA, D. L. et al. Avaliação ecotoxicológica de amostras de água e efluente utilizando a espécie *Lactuca sativa* (*Plantae, Magnoliophyta*). **Ensaio USF**, v. 8, n. 1, p. 1–22, 2024.

OLIVEIRA, M. A. S. et al. Degradation of a textile dye mixture via heterogeneous photo-Fenton process using magnetite as a catalyst. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 22, n. 7, p. 1305–1315, 2023.

OLIVEIRA, Z. B. et al. Synthetic colors in food: a warning for children's health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 21, n. 6, 682, 2024.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PALÁCIO, S. M. et al. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 127–134, 2023.

PAPADOPOULOU, G.; EIGENVIDOU, E.; LAMPROPOULOU, D. Homogeneous and heterogeneous photo-Fenton-based photocatalytic techniques for the degradation of Nile Blue dye. **Applied Sciences**, v. 15, n. 14, 7917, 2025.

PAZ, C. B. Síntese e caracterização de nanocompósitos de ferro e carbono para uso na adsorção do azo corante Acid Red 66. 2019. 82 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental) – Instituto Federal do Ceará, Fortaleza, Ce, 2019.

PAZ, C. B. et al. Acid Red 66 Dye Removal from aqueous solution by Fe/C-based composites: adsorption, kinetics and thermodynamic studies. **Materials**, v. 13, n. 5, p. 1107, 2020.

PÉREZ-POYATOS, L. T.; MORALES-TORRES, S.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M. Magnetite nanoparticles as solar photo-Fenton catalysts for the degradation of the 5-fluorouracil cytostatic drug. **Nanomaterials**, v. 12, n. 24, 4438, 2022.

PERIYASAMY, A. P. Recent advances in the remediation of textile-dye-containing wastewater: prioritizing human health and sustainable. **Sustainability**, v. 16, n. 2, 495, 2024.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PINEDO-HERNÁNDEZ, S.; M. C. Diaz-Nava. Heterogeneous photo-Fenton using sustainable catalysts for the decolorization of red dye 6. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 21, p. 7881–7896, 2024.

PRATES, M. P. et al. Fenton: a systematic review of its application in wastewater treatment. **Processes**, v. 11, n. 8, 2466, 2023.

QUIÑONES-MURILLO, D. H.; ARIZA-REYES, A. A.; ARDILA-VÉLEZ, L. J. Some kinetic and synergistic considerations on the oxidation of the azo compound Ponceau 4R by solar-mediated heterogeneous photocatalytic ozonation. **Desalination and Water Treatment**, v. 170, p. 61–74, 2019.

RAHEB, I.; MANLLA, M. S. Kinetic and thermodynamic studies of the degradation of methylene blue by photo-Fenton reaction. **Heliyon**, v. 7, n. 6, e07427, 2021.

RAMESH, N. et al. Progress in photocatalytic degradation of industrial organic dye by utilising the silver doped titanium dioxide nanocomposite. **Heliyon**, v. 10, n. 24, e40998, 2024.

RAMÍREZ-RODRÍGUEZ, A.; CRISTIANI-URBINA, E.; MORALES-BARRERA, L.; ARANDA-GARCÍA, E. Continuous successive cycles of biosorption and desorption of Acid Red 27 dye using water hyacinth leaves as an effective, economic, and ecofriendly biosorbent. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 46, n. 2, p. 183–193, 2023.

RIBEIRO, J. A. S et al. Heterogeneous photo-Fenton degradation of azo dyes over a magnetite-based catalyst: kinetic and thermodynamic studies. **Catalysts**, v. 14, n. 9, 591, 2024.

RODRIGUES, P. S., OLIVEIRA, R. A., CLADERA-OLIVERA, F. Can the intake of synthetic food colour Amaranth (INS 123) put the health of Brazilian consumers at risk?. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 39, n. 7, p. 1222–1238, 2022.

SANNINO, D.; VAIANO, V.; CIAMBELLI, P.; ISUPOVA, L. A. Mathematical modelling of the heterogeneous photo-Fenton oxidation of acetic acid on structured catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 53–58, 2013.

SARAIVA, B. et al. Treatment of natural dye wastewaters by electrochemical oxidation: Comparative analysis of anode materials and optimization for reuse. **Journal of Environmental Management**, v. 395, 127908, 2025

SHI, Y.; CHEN, J. N.; XIAO, S.; ZHANG, Y.; ZHOU, X. Revisiting the mineralization of organic contaminants in advanced oxidation processes. **ACS EST Water**, v. 3, p. 3449–3451, 2023.

SHUCHI, S. B.; SUHAN, M. B. K.; HUMAYUN, S. B.; HAQUE, M. E.; ISLAM, M. S. Heat-activated potassium persulfate treatment of Sudan Black B dye: degradation kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, p. 101690, 2021.

SILVA NETO, I. F.; SOUZA, M. N. C.; ALMEIDA, S. C. X. Degradação de corantes por processos fotocatalíticos no tratamento de efluentes industriais: uma revisão integrativa. **Journal of Biology & Pharmacy and Agricultural Management**, v. 16, n. 4, p. 365–373, 2020.

SILVA, F. A. R.; SALGADO, B. C. B.; PESSOA, K. A. R.; SILVA, G. M. M.; ARAÚJO, R. S. Estudos de descoloração oxidativa do azo corante Acid Red 27 em meio aquoso via processo UV/H₂O₂. **Conexões – Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 1, p. 1–15, 2023.

SINGH, Adarsh et al., Oxidative treatment of micropollutants present in wastewater: A special emphasis on transformation products, their toxicity, detection, and field-scale investigations. **Journal of Environmental Management**, v. 354, p. 120339, 2024

SOUZA, P. M. S.; SOMMAGGIO, L. R. D.; MARIN-MORALES, M. A.; MORALES, A. R. P. Biodegradable mulch films: Study of ecotoxicological impacts using *Allium cepa*, *Lactuca sativa* and HepG2/C3A cell culture. **Chemosphere**, v. 343, 140002, 2023.

SUN, W. CHEN, L. WANG, J. Degradation of PVA (polyvinyl alcohol) in wastewater by advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 20, n. 2, 20170018, 2017

TAB, A. et al. Photocatalytic degradation of Quinoline Yellow over Ag_3PO_4 . **Catalysts**, v. 10, n. 12, p. 1–11, 2020.

TRAN, H.; NGUYEN, D. Q.; PHUONG T. D. TRAN, U. N. P. Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. **RSC Advances**, v. 13, 16915, 2023.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ecological effects test guidelines: seed germination/root elongation toxicity test. Washington, DC, 2002.

UMBRAJKAR, V.; KALADAGI, M.; MANDAWADE, A.; KHATER, S.; GHOLAP, H.; KHATER, M. Efficient photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants using CZTS nanoparticles. **Materials Science & Engineering B**, v. 317, 118239, 2025.

WANG, S. A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 1, p. 156–162, 2007.

WANG, W. M.; LI, X.; DU, X.; WU, Q. Y. A feasible approach for azo dye degradation using natural magnetite in heterogeneous Fenton oxidation. **Water Cycle**, v. 3, p. 100-105, 2022.

WU, H. et al. A Comparative study of removal of Acid Red 27 by adsorption on four different chitosan morphologies. **Polymers**, v. 16, n. 7, 1019, 2024.

XU, L. et al. Efficient Fe(III) reduction and persulfate activation induced by ligand-to-metal charge transfer under visible light enhances degradation of organics. **Chemical Engineering Journal**, v. 446, 137052, 2022.

XU, Q. et al. Enhanced photo-Fenton degradation of dyes under visible light with recyclable $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CQDs}$: Catalyst preparation, performance and mechanism insight. **Environmental Pollution**, v. 347, 123634, 2024.

YADAV, M.; KUMAR, U.; KUMAR, A.; SINHA, I. Neutral pH Fenton and photo-Fenton activity of Mo-doped iron-pyrite particles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 26, 22442, 2024.

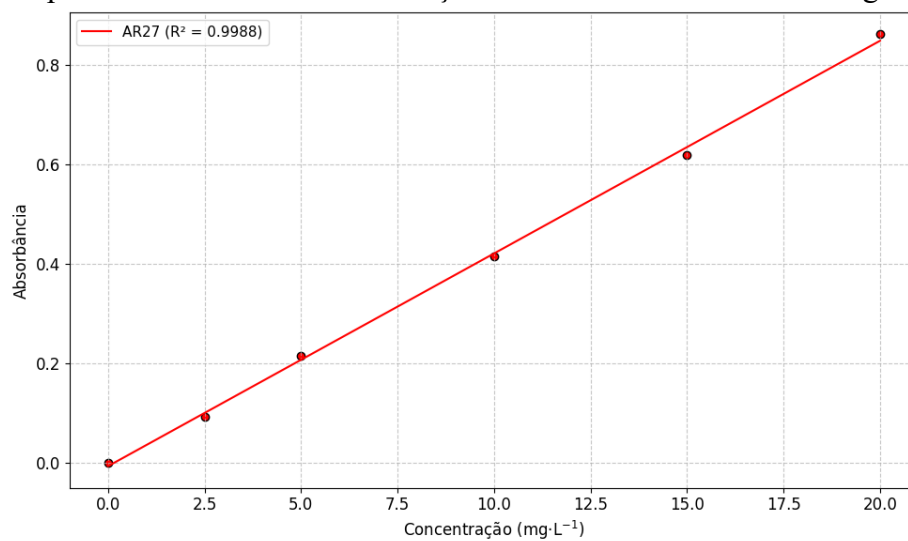
ZANCHETTIN, G.; FALK, G. S.; GONZÁLEZ, S. Y. G.; HOTZA, D. High performance magnetically recoverable Fe₃O₄ nanocatalysts: fast microwave synthesis and photo-Fenton catalysis under visible-light. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 166, 108438, 2021.

ZHANG, Y.; SUN, W.; YIN, W. Precise regulation of UV/H₂O₂ processes: [•]OH generation/reaction and DOM transformation as the main free radical scavenger. **Water Research**, v. 277, 123282, 2025.

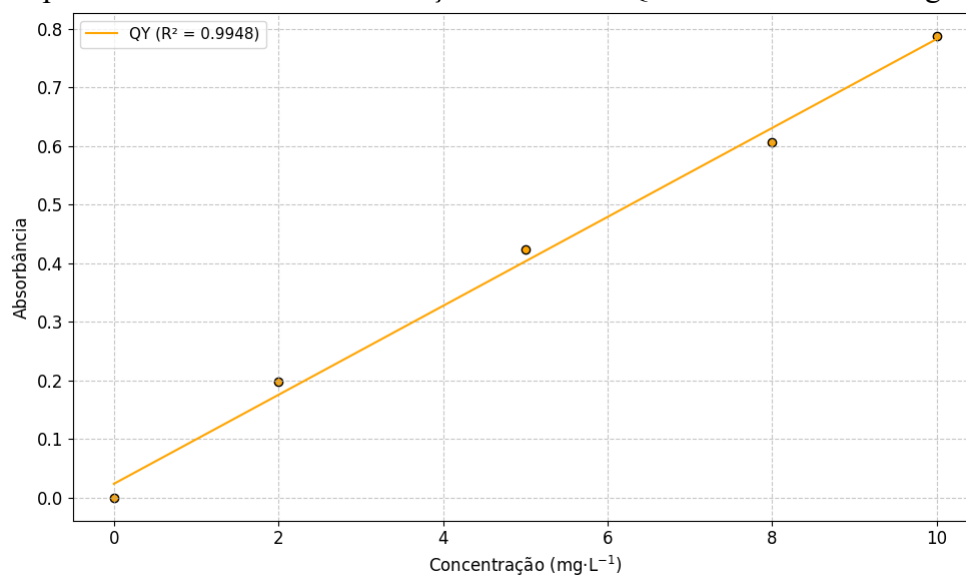
ZHOU, Y.; SHEN, J.; BAI, Y.; LI, T.; XUE, G. Enhanced degradation of Acid Red 73 by using cellulose-based hydrogel coated Fe₃O₄ nanocomposite as a Fenton-like catalyst. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 152, p. 242–249, 2020.

APÊNDICES

Apêndice A — Curva de calibração do corante Acid Red 27 em água



Apêndice B — Curva de calibração do corante Quinoline Yellow em água



Apêndice C — Espectro no UV-Vis da mistura dos compostos evidenciando os comprimentos de ondas máximo do corantes Quinoline Yellow a 415 nm e do corante Acid Red 27 a 515 nm

