



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUIMICA
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM QUIMICA

RODRIGO DE JESUS ARAÚJO

**OTIMIZAÇÃO DE SISTEMA EM LINHA PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES
TÊXTEIS EM ÁGUAS RESIDUAIS**

Salvador
2025

RODRIGO DE JESUS ARAÚJO

**OTIMIZAÇÃO DE SISTEMA EM LINHA PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES
TÊXTEIS EM ÁGUAS RESIDUAIS**

Orientador: Prof. Dr. Sergio Luis Costa Ferreira

Tese apresentada ao colegiado de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica

SALVADOR

2025

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e
Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

A663 Araújo, Rodrigo de Jesus

Otimização de sistema em linha para degradação de
corantes têxteis em águas residuais/ Rodrigo de Jesus Araújo.
– Salvador, 2025.

69 f.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2025.

1. Águas Residuais. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3.
Peróxido de Hidrogênio. 4. Planejamento Fatorial. I. Ferreira,
Sérgio Luis Costa. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU: 547:628.38



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



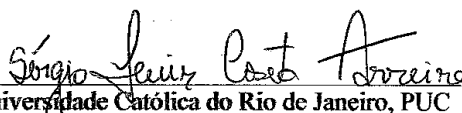
TERMO DE APROVAÇÃO

RODRIGO DE JESUS ARAÚJO

“OTIMIZAÇÃO DE SISTEMA EM LINHA FECHADO PARA DEGRADAÇÃO DE CORANTES
TÊXTEIS EM ÁGUAS RESIDUAIS”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Sergio Luis Costa Ferreira


Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC
Universidade Federal da Bahia

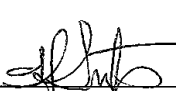
Leonardo Sena Gomes Teixeira


Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA
Universidade Federal da Bahia

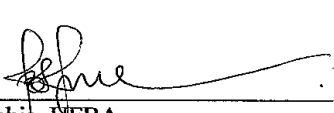
Prof. Dr. Valfredo Azevedo Lemos


Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Profª Drª Ivanice Ferreira dos Santos


Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof. Dr. Jucelino Balbino da Silva Júnior


Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia, UFBA
Universidade Federal do Vale do São Francisco

Salvador, 26 de setembro de 2025

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus irmãos, que sempre estiveram comigo. E claro, à Jaqueline e Cecília, que chegaram para trilhar novos caminhos comigo.

“Um belo dia resolvi mudar
E fazer tudo o que eu queria fazer
Me libertei daquela vida vulgar
Que eu levava estando junto a você”

(Rita Lee / Luiz Sérgio Carlini)

Agradecimentos

Ser grato de verdade é algo que só faz bem. É difícil acreditar que ainda existam pessoas tão ingratas neste mundo. Agradecer é reconhecer o que o outro fez. Ainda que seja parte do trabalho do outro, agradeça, pois a gratidão muda significativamente a vida de uma pessoa.

Não me considero uma pessoa religiosa, tenho várias divergências com as religiões, mas respeito a fé de cada um, desde que haja reciprocidade, e que a fé seja verdadeira. Agradeço àqueles que fizeram oração, trabalho espiritual, e outras formas de manifestação a meu favor. Toda ajuda bem-intencionada é bem-vinda.

Agradeço àqueles que passaram pela minha vida e já partiram, e que sempre torceram por mim.

Agradeço a meu pai (Iramir) e a minha mãe (Nilzete), por tudo que fizeram e fazem por mim, e principalmente por eu poder me referir a eles como pai e mãe, tendo em vista que infelizmente ter pai e mãe ainda é privilégio.

Agradeço aos meus irmãos (Marcelo e Gustavo), que estão comigo desde sempre, e às minhas cunhadas (Lorena, Gabriela e Débora), que chegaram ao longo desta caminhada e vieram para somar.

Um dos agradecimentos mais especiais vai para Jaqueline, hoje minha esposa, que chegou na minha vida em um período de baixa, e vem desde sempre me ajudando a crescer, me trazendo paz, amor, motivação e sorte.

Este agradecimento é muito especial: Cecília! Minha filha maravilhosa, que semeia o amor por onde passa, e que também me motiva a sempre fazer o melhor na vida. Sei que tenho muito o que aprender como pai, mas ela vai me ensinar bastante. É por ela também que eu faço este trabalho.

Agradeço aos meus amigos do GRPQQ, que hoje posso dizer que é minha casa científica, que fui acolhido antes mesmo de fazer a seleção, local que tem pesquisadores, mas acima de tudo, pessoas, cidadãos! Não posso esquecer também dos membros dos outros grupos de pesquisa, que também me ajudaram muito.

Aos órgãos de fomento pelo suporte financeiro durante o trabalho, principalmente nos períodos de desgoverno, em que o principal alvo de cortes e ataques foram a pesquisa e a educação.

E claro, um agradecimento mais que sincero e especial ao meu grande orientador, Sergio Luis Costa Ferreira, que abriu a porta deste maravilhoso grupo de pesquisa (GRPQQ), após eu ter passado um período nada feliz no mestrado. Não é apenas um orientador, é um pai para todos que fazem parte daquele grupo, sabendo cobrar sem ser desrespeitoso e ofensivo, e sempre nos motivando e ajudando a fazer o nosso melhor.

RESUMO

Este trabalho propõe um sistema fechado em linha para degradação dos corantes têxteis azul índigo, verde 347 e vermelho 343. O sistema foi construído utilizando um tubo de PTFE com diâmetro de 0,8 mm e uma lâmpada UV de 15 W. As soluções contendo os corantes circularam pelo sistema após a adição de 30% de peróxido de hidrogênio. A otimização foi realizada utilizando um planejamento fatorial completo de dois níveis 2^3 envolvendo as variáveis fluxo das soluções de corantes no sistema, tempo de degradação e comprimento da bobina na região de degradação UV. Triplicatas do ponto central foram realizadas para determinar o erro puro e o teste de curvatura. A eficiência do sistema foi avaliada através das descolorações das soluções, medidas pela absorbância nos comprimentos de onda específicos para cada corante. O sistema apresentou resultados satisfatórios para os três corantes com uma taxa mínima de descoloração de 96%. A dose de energia UV necessária para a descoloração foi calculada.

Também foi desenvolvido um sistema contando colunas de carvão ativo para retenção de corantes têxteis. A otimização foi realizada empregando um planejamento fatorial completo 2^3 , tendo como fatores o comprimento da coluna, fluxo de corante e a massa de carvão ativado. A resposta foi observada pela absorbância das soluções resultantes.

Palavras-chave: águas residuais, processos oxidativos avançados, peróxido de hidrogênio, planejamento fatorial, corantes, carvão ativado.

ABSTRACT

This work proposes a closed inline system for degrading the indigo blue 7.5, green 347, and red 343 textile dyes. The system was constructed using a PTFE tube with a diameter of 0.8 mm and a UV lamp of 15 W. The solutions containing the dyes circulated through the system after adding 30% hydrogen peroxide. The optimization was carried out using a 2^3 two-level full factorial design involving the variables flow rate of the dye solutions in the system, degradation time, and the coil length in the UV degradation region. Triplicates of the central point were performed to determine the pure error and the curvature test. The system's efficiency was evaluated through the discolorations of the solutions, measured by the absorbance in the specific wavelengths for each dye. The system showed satisfactory results for the three dyes with a minimum discoloration rate of 96%. The UV energy dose required for discoloration was calculated.

A system counting activated carbon columns for textile dye retention was also developed. Optimization was performed using a 2^3 full factorial design, with column length, dye flow rate, and activated carbon mass as factors. The response was observed through the absorbance of the resulting solutions.

Keywords: wastewater, advanced oxidation processes, hydrogen peroxide, factorial design, dyes, activated carbon.

LISTA DE SIGLAS E ABREVEIATURAS

UV	Ultravioleta
Vis	Visível
POA	Processo Oxidativo Avançado
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
LED	Diodo emissor de luz
WAO	Oxidação a ar úmido
WPO	Oxidação com peróxido úmido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
COT	Compostos orgânicos traço
FEO	Fotoelétron-oxidação
EF	Eletrofenton
OE	Oxidação Eletroquímica
FEF	Fotoeletro-Fenton
pH	Potencial Hidrogeniônico
US	Ultrassom
PTFE	Politetrafluoretileno
TOC	Carbono Orgânico Total
RFP	Potência de radiofrequência
RSM	Metodologia de superfície de resposta
FCE	Fotocatálise Eletrolítica
OE	Oxidação Eletroquímica
POAE	Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparativo entre tecnologias de tratamento de efluentes.....	20
Tabela 2. Resultados do planejamento fatorial 2^2 com colunas de carvão ativado	43
Tabela 3. Resultados do planejamento fatorial 2^3 com colunas de carvão ativado	44
Tabela 4. Percentual de descoloração de cada corante	46
Tabela 5. Efeitos dos fatores e suas interações	47
Tabela 6. Comparativo dos resultados deste trabalho com outros trabalhos	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos POAs	25
Figura 2. Interação entre a Quimiometria e outras ciências	36
Figura 3. Representação do sistema utilizado na degradação da solução do corante	42
Figura 4. Espectros UV-Vis para o corante Azul Índigo (antes e depois da degradação)	45
Figura 5. Espectros UV-Vis para o corante Verde 347 (antes e depois da degradação)	47
Figura 6. Espectros UV-Vis para o corante Vermelho 343 (antes e depois da degradação).	49
Figura 7. Curvas cinéticas dos corantes	51
Figura 8. Curvas cinéticas de degradação dos corantes, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem.	51
Figura 9. Curvas cinéticas dos corantes (H_2O_2 70 %)	52
Figura 10. Curvas cinéticas de degradação dos corantes, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem (H_2O_2 70%)	53
Figura 11. Decomposição dos corantes com a lâmpada desligada	53
Figura 12. Decomposição dos corantes sem a adição de H_2O_2	54
Figura 13. Curvas cinéticas dos Corantes (Bobina 22 cm)	55
Figura 14. Curvas cinéticas de degradação dos corantes, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem (Bobina 22 cm)	55

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
1. Introdução	14
2. Fundamentação Teórica	17
2.1 Processos Oxidativos Avançados	17
2.1.1. Integração com Tecnologias Complementares	21
2.1.2. Tendências de Publicações e Considerações Econômicas sobre POAs	21
2.1.3. Tipos de Processos Oxidativos Avançados (POAs)	24
2.1.4. Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos	32
2.2. Planejamento Fatorial	36
2.2.1 Planejamento Fatorial Completo a Dois Níveis	37
2.2.2 Metodologia de Superfície de Resposta	39
3. Objetivos	40
3.1. Objetivo Geral	40
3.2. Objetivos Específicos	40
4. Materiais e métodos	41
4.1. Reagentes e Soluções	41
4.2. Sistema fechado com colunas de carvão ativado	41
4.3. Sistema fechado online de digestão de amostras	41
4.4. Estratégia de otimização	42
5. Resultados e Discussão	43
5.1 Uso do sistema fechado com colunas de carvão ativado	43
5.2. Uso de radiação UV para degradação dos corantes azul, verde e vermelho	44
5.2.1. Estudo da degradação do corante azul utilizando H ₂ O ₂ e radiação UV	45
5.2.2. Estudo da degradação do corante verde utilizando H ₂ O ₂ e radiação UV	47
5.2.3. Estudo da degradação do corante vermelho utilizando H ₂ O ₂ e radiação UV	48
5.2.4. Condições ótimas para a degradação das cores azul, verde e vermelho	50
5.3. Estudo cinético da degradação dos três corantes	50
5.4. Comprovação da eficiência do sistema em linha para a degradação de corantes	56
5.5. Cálculo da dose de Energia UV	57
6. Considerações Finais	59
7. Referências	61

1. Introdução

A indústria têxtil destaca-se como um dos setores industriais que mais geram efluentes aquosos, em decorrência dos múltiplos processos produtivos que demandam grandes volumes de água [1-3]. Durante essas etapas, são gerados resíduos líquidos contendo corantes, ácidos, bases, peróxido de hidrogênio, amido e agentes dispersantes surfactantes. As substâncias empregadas nos processos de tingimento intensificam significativamente essa problemática, configurando-se como uma preocupação de escala global. Do ponto de vista químico, a toxicidade dos corantes têxteis decorre da presença de múltiplos anéis aromáticos, ligações nitrogenadas e grupos sulfonados em suas estruturas moleculares [1 e 2]. Em ambientes aquáticos, os corantes impedem a penetração da radiação solar e provocam depleção de oxigênio dissolvido, comprometendo os ecossistemas. A presença dessas substâncias em corpos hídricos afeta atividades turísticas, recreativas, de higienização e o abastecimento de água potável [1 e 3].

O parque industrial têxtil brasileiro compreende aproximadamente 5.000 unidades produtivas, caracterizando-se pelo elevado consumo hídrico e expressivo impacto ambiental. Para exemplificar, a produção de uma única camiseta requer cerca de 3.000 litros de água, enquanto a confecção de uma calça jeans demanda aproximadamente 5.000 litros. Esses valores evidenciam não apenas a pressão exercida sobre recursos hídricos limpos, mas também a geração volumosa de efluentes e o alto consumo energético inerente ao setor. No processo produtivo têxtil, a água desempenha dupla função: atua como veículo de transporte dos diversos produtos químicos utilizados nas etapas de beneficiamento e possibilita a remoção dessas substâncias por enxágue. Estima-se que entre 17% e 20% da poluição hídrica industrial global seja proveniente de processos de tingimento e acabamento têxtil. Em escala mundial, aproximadamente 8.000 produtos químicos sintéticos são empregados na transformação de matérias-primas em produtos têxteis acabados, sendo que parcela significativa desses compostos é descartada em recursos hídricos, agravando a contaminação ambiental [4].

Dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) revelam que, em 2010, apenas 45,4% da população brasileira dispunha de acesso à rede de coleta de esgoto. Naquele ano, foram registradas 603,6 mil internações por doenças

de veiculação hídrica no Sistema Único de Saúde (SUS), correspondendo a uma taxa de incidência de 31,6 casos por 10 mil habitantes. Em 2021, a cobertura de coleta de esgoto alcançou 55,8% da população, enquanto o número de internações decresceu para 128,9 mil, resultando em uma taxa de incidência de 6 casos por 10 mil habitantes. Essa redução expressiva evidencia a relevância do tratamento adequado de efluentes na prevenção de agravos à saúde pública [5].

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) fundamentam-se na geração de radicais altamente reativos, predominantemente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), para promover a oxidação de poluentes orgânicos em solução aquosa. Esses processos podem ser ativados por diferentes mecanismos, incluindo fotólise ultravioleta, processos de Fenton, oxidação eletroquímica, processos sonoquímicos, micro-ondas, água supercrítica e oxidação por ar úmido, frequentemente combinados com oxidantes químicos (como O_3 e H_2O_2) e/ou catalisadores (como TiO_2). O radical hidroxila constitui um dos oxidantes mais potentes aplicáveis em tratamento de águas, capaz de oxidar seletivamente praticamente qualquer composto suscetível mediante diferentes vias reacionais: adição radicalar, abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e combinação de radicais. As cadeias reacionais subsequentes resultam na geração de espécies reativas adicionais, tais como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radical superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$). Os POAs promovem a degradação de compostos orgânicos em moléculas mais simples, convertendo substâncias não biodegradáveis em intermediários biodegradáveis ou mineralizando-os completamente, além de destruir microrganismos patogênicos [6-8]. Esses processos têm sido aplicados no tratamento de efluentes das indústrias têxtil, agroquímica, de papel e celulose e farmacêutica, apresentando como vantagem adicional a ausência de geração de lodo [9, 10].

Dentre os POAs disponíveis, o sistema UV/ H_2O_2 destaca-se por sua simplicidade operacional, eficiência na geração de radicais hidroxila e viabilidade de implementação em configurações de fluxo contínuo. A fotólise do peróxido de hidrogênio pela radiação ultravioleta ($\lambda < 280 \text{ nm}$) gera radicais $\bullet\text{OH}$ de acordo com a reação: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet\text{OH}$. Este sistema apresenta vantagens significativas em relação a outros POAs, incluindo a ausência de formação de lodo, menor complexidade operacional quando comparado aos processos Fenton (que requerem ajuste de pH e remoção de ferro residual), e a utilização de reagentes de baixa

toxicidade residual, uma vez que o H_2O_2 em excesso decompõe-se naturalmente em água e oxigênio.

Sistemas fechados em linha baseados em UV/ H_2O_2 têm demonstrado eficácia em diversas aplicações analíticas e de tratamento. Ferreira et al. propuseram um sistema fechado em linha utilizando radiação UV de 8W e peróxido de hidrogênio 70% para digestão de amostras de vinho, visando a determinação de chumbo por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) [11]. Posteriormente, o sistema foi aprimorado com radiação UV de 15W e empregado na mineralização de cerveja para quantificação de cromo por ETAAS [12]. Esses trabalhos evidenciaram a capacidade do sistema em promover a oxidação completa de matrizes orgânicas complexas em configuração de fluxo contínuo, oferecendo vantagens como redução no tempo de análise, menor consumo de reagentes e maior segurança operacional.

No presente trabalho, um sistema fechado em linha baseado em UV/ H_2O_2 foi adaptado e otimizado para a degradação de soluções aquosas contendo corantes têxteis (azul índigo, verde 347 e vermelho 343), empregando peróxido de hidrogênio 30%. A escolha dessa concentração de H_2O_2 justifica-se pela disponibilidade e custo do reagente. A eficiência de degradação dos corantes foi monitorada com o auxílio de um espectrofotômetro mediante a redução dos valores de absorbância nos comprimentos de onda característicos de cada corante. Para avaliar sistematicamente os efeitos das variáveis operacionais sobre a eficiência do processo, foi implementado um planejamento experimental fatorial 2^3 , permitindo identificar as condições ótimas de operação do sistema e as interações entre os fatores estudados. Além do sistema em linha, foi também desenvolvido um sistema em colunas com carvão ativado, também aplicando planejamento fatorial 2^3 .

2. Fundamentação teórica

2.1 Processos oxidativos avançados

Águas residuais, que incluem tanto resíduos domésticos quanto industriais, impactam significativamente o meio ambiente e a saúde pública [13]. Estima-se que 80% das águas residuais no mundo sejam devolvidas ao meio ambiente sem tratamento. Os diversos contaminantes e toxinas presentes nessas águas não tratadas podem poluir o solo, a água e o ar, o que pode ter um efeito negativo na saúde humana e no ecossistema. A poluição por águas residuais afeta o ambiente ao destruir habitats aquáticos, contaminar fontes de água potável e liberar compostos químicos perigosos na atmosfera. Além disso, a presença de contaminantes orgânicos nas águas residuais — como fenóis, pesticidas, fertilizantes, detergentes e corantes sintéticos — representa uma séria ameaça ao ecossistema. Esses poluentes podem levar ao crescimento excessivo de algas e plantas aquáticas, fenômeno conhecido como eutrofização, que reduz os níveis de oxigênio em corpos d'água e coloca em risco a vida marinha. As águas residuais não apenas causam impactos ambientais adversos, mas também representam sérios riscos à saúde humana. Estima-se que 80% das doenças e 50% das mortes de crianças em todo o mundo estejam relacionadas à má qualidade da água.

Dados indicam que 300 a 400 milhões de toneladas de resíduos são despejados anualmente pelas indústrias, incluindo lodo tóxico, solventes e metais pesados nos oceanos, contribuindo para os graves problemas ambientais causados pela poluição por efluentes. Além dos impactos no meio ambiente, a saúde das comunidades que vivem próximas a essas fontes de água é colocada em risco grave, podendo adquirir problemas de saúde agudos e de longo prazo, como condições neurológicas, problemas respiratórios e diversos tipos de câncer.

A escassez de água representa um dos principais desafios enfrentados pela humanidade atualmente. Devido ao crescimento populacional, há uma demanda crescente por água potável e utilizável no mundo, tornando-se essencial atender a essa necessidade de forma sustentável e ecologicamente correta, sem causar danos ao meio ambiente. O tratamento de efluentes e os métodos de purificação de água estão entre as principais soluções aplicadas em escala industrial.

Os efluentes provenientes de diversas indústrias químicas, como as de pesticidas, farmacêuticos, petroquímicos e outras unidades de processamento, contêm contaminantes orgânicos e inorgânicos perigosos. Esses poluentes incluem moléculas complexas e bio-recalcitrantes, que não podem ser tratadas por processos biológicos convencionais. Por isso, é essencial tratar e neutralizar esses efluentes para que deixem de representar uma ameaça ao meio ambiente.

Existem diversos processos físicos, químicos e biológicos para o tratamento de águas residuais, geralmente classificados em tratamento primário (por exemplo: peneiramento, mistura, floculação, sedimentação, flotação e filtração), tratamento secundário (por exemplo: processos aeróbicos, anaeróbicos, anóxicos e facultativos), e tratamento terciário/avançado (por exemplo: adsorção, troca iônica, filtração por membranas, desinfecção e oxidação química). A maioria desses processos, exceto os químicos e biológicos, apenas transferem os resíduos de uma fase para outra, gerando uma carga secundária de poluição no ambiente. Os processos químicos e biológicos avançados, que promovem a transformação química ou a mineralização completa dos poluentes, são mais ecológicos e eficazes na neutralização dos efluentes. No entanto, eles tendem a ser menos econômicos devido aos altos custos de fabricação e manutenção.

Para atender às crescentes necessidades materiais e demandas da população em expansão, houve um desenvolvimento excessivo em todos os setores industriais, desde a fabricação de bens de consumo até produtos farmacêuticos, químicos industriais e agricultura. Isso não apenas introduziu compostos orgânicos traço (COTs) no ambiente aquático, mas também contaminantes persistentes, como microplásticos, em níveis elevados [14]. Observa-se que, embora estações de tratamento de efluentes (ETEs) sejam instaladas para remover esses compostos orgânicos, os processos físicos e biológicos convencionais podem eliminá-los apenas parcialmente. Como resultado, os COTs permanecem nos efluentes das ETEs e são descarregados em corpos d'água superficiais [15-17]. A maioria desses contaminantes orgânicos encontrados em cursos d'água persiste no ecossistema e representa um risco tanto para a saúde humana quanto para a animal. Diante disso, há uma necessidade urgente de processos de tratamento eficazes para resíduos orgânicos altamente concentrados. No campo do tratamento de águas residuais orgânicas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm ganhando destaque [18, 19].

Os POAs são métodos de tratamento de efluentes nos quais moléculas complexas ou resíduos presentes na água são neutralizados por radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que atuam como agentes oxidantes potentes [20]. Os POAs são frequentemente considerados a abordagem química mais eficaz para o tratamento de resíduos orgânicos [21]. A remoção de compostos orgânicos de efluentes por meio de POAs melhora a biodegradabilidade dessas substâncias [22]. Além disso, os POAs apresentam alta eficiência oxidativa e não geram poluentes secundários [18].

Dependendo do mecanismo de geração dos radicais $\bullet\text{OH}$, existem diferentes tipos de POAs: cavitação hidrodinâmica (gerada por irradiação ultrassônica ou por meio de restrições como válvulas, orifícios e venturi em dispositivos hidráulicos), oxidação fotocatalítica/UV/peróxido (que utiliza radiação ultravioleta/luz UV próxima/luz solar na presença de um catalisador semiconductor ou peróxido de hidrogênio), processo Fenton (baseado na reação entre sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio – H_2O_2), ozonização (na presença de O_3), e oxidação eletroquímica [23,24].

O objetivo principal dos POAs é produzir radicais livres altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), capazes de degradar poluentes orgânicos presentes nos efluentes. O radical $\bullet\text{OH}$ é um dos oxidantes mais fortes, reativos e não seletivos, capaz de degradar rapidamente diversos compostos orgânicos. Como o radical $\bullet\text{OH}$ possui um elétron desemparelhado em sua camada mais externa, ele busca se estabilizar adicionando-se a um composto orgânico ou capturando um elétron dele [25]. Os POAs são altamente eficazes na mineralização completa de resíduos orgânicos presentes em efluentes.

Os processos de oxidação avançados baseados em radicais de sulfato (SR-POAs) também são técnicas viáveis, podendo eliminar contaminantes orgânicos, produzindo espécies oxidantes altamente reativas, principalmente radicais de sulfato ($\text{SO}_4\bullet^-$). Uma variedade de poluentes orgânicos pode ser oxidada e estabilizada absorvendo elétrons de compostos circundantes por processos incluindo adição, substituição, oxidação e clivagem de ligações. Além disso, o $\text{SO}_4\bullet^-$ tem um intervalo de pH mais amplo, um potencial redox mais alto (2,5-3,1 V) do que o $\text{HO}\bullet$ (1,8-2,7 V), produz menos subprodutos indesejáveis e reage com uma variedade de poluentes [26-29]. A oxidação de contaminantes orgânicos ocorre principalmente por meio de reação com radicais $\bullet\text{OH}$. Todos os POAs consistem basicamente em duas etapas:

formação de oxidantes fortes e posterior reação do oxidante com contaminantes orgânicos na água.

A Oxidação a Ar Úmido (WAO) é eficaz na degradação de uma variedade de contaminantes orgânicos resistentes em águas residuais. Este método é um dos POAs mais tecnologicamente e economicamente viáveis para o tratamento de águas residuais. Dependendo da taxa de fluxo e do conteúdo orgânico do efluente a ser tratado, cada POA tem um intervalo de aplicabilidade variado. Em taxas de fluxo baixas e carga orgânica baixa, a ozonização e a oxidação com peróxido úmido (WPO) baseada em POAs são preferíveis. Em contraste com outros POAs, a WAO pode cobrir parcialmente o espectro de aplicação dos processos biológicos e de incineração e é adequada para altas cargas orgânicas em taxas de fluxo altas. A natureza flexível da WAO é demonstrada por sua capacidade de lidar com uma variedade de situações de águas residuais, com um intervalo de demanda química de oxigênio (DQO) inicial de 20 a 200 g/L, atendendo tanto às correntes de águas residuais concentradas quanto diluídas [30].

A aplicabilidade dos diferentes POAs varia significativamente em função da taxa de fluxo e do conteúdo orgânico do efluente a ser tratado. A Tabela 1 apresenta um comparativo entre as principais tecnologias de tratamento, considerando suas faixas operacionais otimizadas:

Tabela 1: Comparativo entre tecnologias de tratamento de efluentes

Tecnologia	Vazão Ideal	Carga Orgânica	Aplicação Típica
Ozonização/WPO	Baixa	Baixa	Efluentes diluídos
Tratamento Biológico	Alta	Baixa	Águas residuais municipais
Incineração	Baixa	Alta	Resíduos industriais concentrados
WAO	Alta	Alta	Efluentes industriais complexos

A WAO distingue-se por sua capacidade de operar eficientemente em condições de alta vazão e elevada carga orgânica, características que a tornam particularmente adequada para o tratamento de efluentes industriais complexos. Esta tecnologia pode cobrir parcialmente o espectro de aplicação dos processos biológicos e de

incineração, posicionando-se como uma alternativa intermediária para situações onde outros POAs apresentam limitações operacionais.

2.1.1. Integração com Tecnologias Complementares:

A versatilidade da WAO é amplificada quando integrada a outras tecnologias de tratamento, formando sistemas híbridos que maximizam a eficiência global do processo. As principais tecnologias complementares incluem:

Processos físicos: filtração, separação magnética, processos de membrana e nano-filtração, que atuam na remoção de sólidos suspensos e contaminantes particulados, preparando o efluente para o tratamento oxidativo subsequente.

Processos químicos: troca iônica, coagulação-floculação e oxidação química, que contribuem para a remoção de espécies iônicas específicas e facilitam a separação de contaminantes através de mecanismos físico-químicos.

Processos biológicos: biodegradação, que pode ser empregada como tratamento complementar para compostos orgânicos mais simples resultantes da oxidação avançada, aproveitando a maior biodegradabilidade dos subprodutos gerados.

Processos físico-químicos: adsorção, que oferece uma etapa de polimento final para remoção de compostos orgânicos residuais e melhoria da qualidade do efluente tratado.

Esta integração tecnológica posiciona a WAO como uma solução intermediária ideal, preenchendo a lacuna entre tratamentos biológicos convencionais (adequados para cargas diluídas) e processos de incineração (destinados a resíduos altamente concentrados). A combinação dessas tecnologias oferece uma alternativa sustentável e eficiente para o tratamento de efluentes industriais complexos, permitindo a adequação do sistema às características específicas de cada tipo de efluente e aos requisitos de qualidade do efluente final.

2.1.2. Tendências de Publicações e Considerações Econômicas sobre POAs

O desenvolvimento dos Processos Oxidativos Avançados como alternativa viável para o tratamento de águas residuais tem mobilizado a comunidade científica e os engenheiros na busca por soluções economicamente viáveis para aplicação em

escala industrial. A evolução temporal das publicações científicas nesta área revela aspectos importantes sobre o estado atual e as perspectivas futuras desta tecnologia.

A análise das tendências de publicação demonstra que, embora haja um crescimento contínuo na produção de artigos de pesquisa sobre POAs, a taxa de crescimento de artigos de revisão não acompanha proporcionalmente este aumento. Esta discrepância evidencia uma lacuna significativa no campo científico, indicando a necessidade urgente de trabalhos de revisão que consolidem e sistematizem as diversas inovações e propostas desenvolvidas no âmbito dos POAs.

Os artigos de revisão desempenham um papel fundamental na consolidação do conhecimento científico, permitindo a generalização e representação coletiva de uma vasta quantidade de pesquisas individuais. Estes trabalhos são essenciais para impulsionar o avanço do campo, uma vez que oferecem perspectivas abrangentes sobre o estado da arte, identificam lacunas de conhecimento e direcionam futuras investigações. Na ausência de revisões adequadas, o campo dos POAs encontraria maiores dificuldades para seu desenvolvimento e consolidação tecnológica.

A viabilidade econômica dos POAs constitui um dos principais desafios para sua implementação em escala industrial. Os custos associados ao consumo energético, reagentes químicos e manutenção dos sistemas têm sido objeto de intensas investigações, visando a otimização dos processos e a redução dos custos operacionais. Neste contexto, os sistemas híbridos e integrados emergem como estratégias promissoras para melhorar a eficiência econômica dos POAs, combinando diferentes tecnologias de tratamento para maximizar a remoção de contaminantes enquanto minimizam os custos globais do processo.

Mehrvar & Ein-Mozaffari estabeleceram parâmetros e procedimentos fundamentais para a seleção de processos oxidativos avançados eficazes que possam ser integrados em sistemas de tratamento de efluentes [31]. A metodologia desenvolvida pelos autores demonstra que a escolha do método mais adequado depende de fatores criteriosos, incluindo a caracterização detalhada do efluente, o atendimento às regulamentações ambientais vigentes e a viabilidade econômica do processo.

Os autores enfatizam que cada processo deve ser otimizado considerando múltiplos parâmetros operacionais, destacando-se o tempo de operação, o custo operacional e o consumo energético como variáveis determinantes para a eficiência global do sistema. O estudo apresenta uma análise abrangente dos avanços e

tendências observados no período de 2003 a 2009 na integração de tecnologias oxidativas avançadas com outras estratégias de remediação ambiental.

Uma contribuição significativa do trabalho foi a introdução de um parâmetro sinérgico quantitativo, definido como a constante de taxa combinada equivalente à soma linear das constantes individuais de cada processo. Este parâmetro refere-se à velocidade de degradação dos poluentes e permite avaliar quantitativamente as combinações de POAs, fornecendo uma base matemática para comparação entre diferentes configurações de tratamento.

A metodologia proposta considera diversos fatores essenciais para a otimização do processo, incluindo as metodologias de tratamento empregadas, a distribuição do tempo de residência no sistema, a análise detalhada de custos, o consumo energético, a cinética de reação e a modelagem matemática dos processos envolvidos. Estes elementos são fundamentais para a compreensão completa do comportamento do sistema e para a tomada de decisões técnicas adequadas.

A integração ideal de processos, segundo os autores, deve resultar na redução do tempo de residência necessário para o tratamento, na minimização dos custos operacionais e na melhoria significativa da eficiência global do tratamento. Para suportar esta abordagem, o trabalho desenvolve equações específicas para o cálculo dos custos operacionais e custos fixos, baseadas em parâmetros como período de depreciação de 40 anos, volume tratado e tempo de residência requerido [31-33].

Embora os POAs tenham demonstrado eficácia comprovada no tratamento de efluentes, algumas abordagens tecnológicas permanecem sub-exploradas em comparação aos métodos biológicos e de adsorção convencionais. Linhas de pesquisa envolvendo integração com micro-ondas, aplicação de microreatores, oxidação por ar úmido e outras tecnologias emergentes ainda não receberam investigação extensiva, apresentando oportunidades significativas para desenvolvimento futuro. A literatura científica tem documentado diversos exemplos de adsorventes eficazes para remoção de corantes orgânicos [34-45], demonstrando a diversidade de materiais e abordagens disponíveis para esta aplicação específica.

Estudos recentes, como o desenvolvido por Tufail et al. [46], destacam que a integração de POAs apresenta resultados superiores em comparação com processos individuais, principalmente devido à maior geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A combinação de processos fotocatalíticos com ultrassom exemplifica esta sinergia, aproveitando o efeito de limpeza sônica para aumentar a mineralização total dos

contaminantes orgânicos. Os autores abordaram de forma abrangente as limitações dos POAs individuais e propuseram uma classificação sistemática dos sistemas integrados, organizando-os em três categorias principais: POAs baseados em radiação UV, POAs baseados em ozonização e Fenton, e POAs eletroquímicos.

Entretanto, a revisão mencionada não incorporou inovações recentes ou integrações com processos convencionais emergentes, como tecnologias de membranas, micro-reatores e sistemas assistidos por micro-ondas. Esta lacuna evidencia a necessidade de investigações mais abrangentes que contemplem as tecnologias híbridas e os desenvolvimentos recentes no campo dos POAs.

Do ponto de vista cinético, observa-se que em baixas concentrações, geralmente abaixo de 100 mg/L, a degradação de impurezas orgânicas segue aproximadamente uma cinética de primeira ordem. Nestas condições operacionais, a energia necessária para o tratamento torna-se diretamente dependente do volume de água a ser processado [47], estabelecendo uma relação linear entre consumo energético e capacidade de tratamento do sistema.

2.1.3. Tipos de Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os Processos Oxidativos Avançados fundamentam-se na capacidade de oxidar compostos orgânicos e, ocasionalmente, inorgânicos presentes em águas e efluentes através da reação com radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) extremamente reativos, gerados in situ. O mecanismo de ação destes processos baseia-se na fragmentação rápida e eficiente dos poluentes, transformando-os em pequenas moléculas inorgânicas através da ação do radical $\text{OH}\cdot$, reconhecido como um dos oxidantes mais potentes disponíveis para aplicações ambientais.

A classificação dos POAs baseia-se fundamentalmente no método de geração dos radicais hidroxila livres, determinando as características operacionais e a eficiência de cada processo. Esta categorização permite a seleção adequada da tecnologia mais apropriada para diferentes tipos de efluentes e condições operacionais específicas. A Figura 1 apresenta uma visão abrangente desta classificação, contemplando tanto os processos individuais quanto as abordagens de integração e combinação de POAs, estratégias estas que visam aumentar significativamente a eficiência do método de tratamento através da exploração de sinergias entre diferentes tecnologias oxidativas.

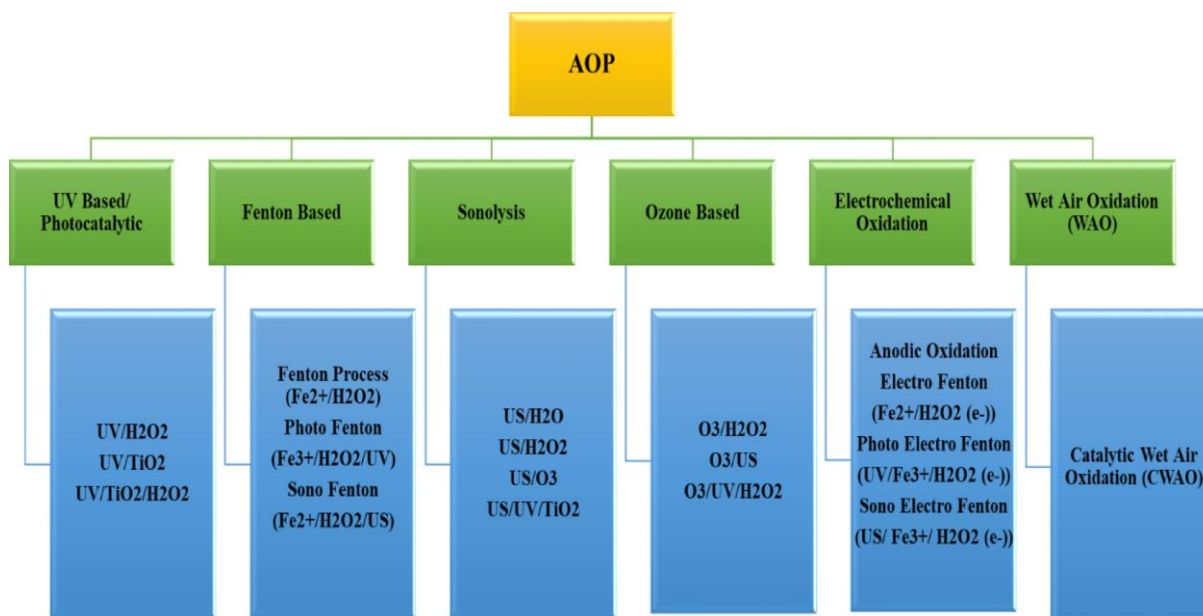


Figura 1: Classificação dos POAs.
Fonte: Dhamorikar e Colaboradores (2024).

2.1.3.1. Processos Baseados em UV/Fotocatálise

Os POAs fundamentados em radiação UV constituem uma categoria tecnológica que envolve irradiação ultravioleta, principalmente na região UV-C do espectro eletromagnético, e a interação sinérgica da luz UV com diversos promotores de radicais. A radiação ultravioleta caracteriza-se por comprimentos de onda menores que os da luz visível (400 nm), porém maiores que os dos raios X (100 nm), posicionando-se em uma faixa espectral altamente energética que permite a ativação de diversas reações fotoquímicas.

Para numerosos contaminantes orgânicos presentes em sistemas de tratamento de efluentes, a luz UV desempenha um papel duplo, atuando simultaneamente como agente desinfetante natural e como ativador de processos oxidativos. A capacidade da radiação ultravioleta de inativar eficazmente diversos microrganismos na água tem sido amplamente documentada, resultando em sua utilização crescente para desinfecção hídrica em sistemas de tratamento de águas residuais e potáveis [48].

A eficiência dos processos UV/fotocatálise depende fundamentalmente da penetração da radiação no meio aquoso, sendo influenciada por fatores como turbidez, cor, concentração de matéria orgânica e presença de substâncias cromóforas. Estes parâmetros determinam a profundidade de penetração da luz UV

e, conseqüentemente, a eficiência de geração dos radicais hidroxila necessários para a oxidação dos contaminantes orgânicos.

2.1.3.2. Fontes de Radiação UV

O desenvolvimento tecnológico na área de fontes de radiação UV tem evoluído significativamente, oferecendo alternativas cada vez mais eficientes para aplicações em tratamento de efluentes. As principais tecnologias disponíveis incluem:

Lâmpadas de Mercúrio Convencionais: As lâmpadas de vapor de mercúrio, tanto de baixa quanto de média pressão, representam a tecnologia tradicionalmente utilizada em aplicações de POAs baseados em UV. Estas fontes caracterizam-se por espectros de emissão monocromáticos ou policromáticos bem definidos, com picos de emissão principalmente em 254 nm e 185 nm. A tecnologia de lâmpadas de mercúrio oferece estabilidade operacional e custos de aquisição relativamente baixos, embora apresente limitações relacionadas ao consumo energético e à necessidade de aquecimento para atingir a eficiência máxima de operação [49].

Tecnologia LED UV Emergente: Recentemente, as fontes de luz LED UV com distribuições de comprimento de onda específicas têm sido intensivamente investigadas e progressivamente aplicadas para desinfecção e processos oxidativos avançados. Esta tecnologia emergente apresenta vantagens significativas em relação às lâmpadas convencionais, incluindo maior eficiência energética, controle preciso do comprimento de onda de emissão, capacidade de modulação instantânea, vida útil estendida e redução substancial da geração de calor. A possibilidade de ajustar precisamente o comprimento de onda permite otimizar a eficiência fotoquímica para contaminantes específicos, maximizando a eficiência de remoção enquanto minimiza o consumo energético [50].

A evolução tecnológica das fontes de radiação UV tem impulsionado significativamente a viabilidade econômica dos POAs baseados em fotocatalise, reduzindo os custos operacionais e melhorando a eficiência global dos processos de tratamento. Esta tendência tecnológica aponta para uma maior adoção industrial destes processos, especialmente em aplicações onde a eficiência energética e a flexibilidade operacional são critérios determinantes para a viabilidade econômica do sistema de tratamento.

2.1.3.3. UV/H₂O₂

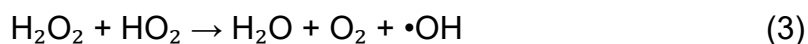
O processo UV/H₂O₂ representa um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) mais amplamente estudados e aplicados no tratamento avançado de águas residuais e de abastecimento. Este sistema fundamenta-se na combinação de dois mecanismos principais de degradação: a fotólise direta pela radiação UV e a fotólise indireta mediada por radicais hidroxila (HO•) para promover a degradação eficaz de poluentes-alvo.

O sistema UV/H₂O₂ tem sido extensivamente validado em escala laboratorial para remoção de poluentes orgânicos em matrizes diversificadas, desde água ultrapura até lixiviado de aterros sanitários, demonstrando sua versatilidade e eficácia em diferentes condições operacionais [51-53]. A aplicação industrial deste processo abrange diversos setores, incluindo a indústria têxtil, setor farmacêutico e processos de remediação de poluentes orgânicos [54-58]. A eficácia do processo UV/H₂O₂ na mineralização completa de contaminantes orgânicos tem sido comprovada em numerosos estudos, estabelecendo-o como uma tecnologia consolidada para o tratamento de efluentes industriais complexos.

A reação principal que governa este sistema é descrita pela seguinte equação:



A radiação ultravioleta promove a decomposição das moléculas de peróxido de hidrogênio, resultando na formação de radicais •OH altamente reativos. De acordo com o mecanismo de Haber-Weiss, a quebra da ligação O-O é responsável por esta decomposição fotoquímica. As seguintes reações secundárias contribuem para a propagação do processo e a geração adicional de radicais OH:



Os poluentes orgânicos podem ser efetivamente mineralizados utilizando o processo UV/H₂O₂, sendo a eficácia das operações influenciada por diversos parâmetros operacionais, incluindo dose de UV, pH da solução, concentração de oxidante e qualidade da água. A combinação sinérgica de UV e H₂O₂ oferece eficiências de remoção superiores para diversos compostos farmacêuticos em comparação com processos individuais. A concentração de H₂O₂, taxa de formação do radical OH•, intensidade da luz UV, constituintes da água, estrutura química do

poluente e pH da solução constituem os principais fatores que governam o desempenho do processo UV/H₂O₂.

2.1.3.4. UV/TiO₂

A degradação de poluentes orgânicos por meio de fotocatalise empregando dióxido de titânio (TiO₂) tem despertado crescente interesse, devido à sua eficiência na mineralização de compostos complexos, simplicidade operacional, baixo custo e não toxicidade [59]. O TiO₂ apresenta excelente estabilidade química e propriedades fotocatalíticas que o tornam um dos semicondutores mais estudados no contexto dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

A aplicação do TiO₂ em processos fotocatalíticos pode ocorrer basicamente de duas formas: (1) imobilizado em suportes sólidos como areia de quartzo, membranas cerâmicas, matrizes de lã de vidro e vidro; ou (2) disperso como suspensão aquosa [60]. O uso do catalisador imobilizado apresenta a vantagem de eliminar etapas adicionais de separação e recuperação de partículas após o tratamento, tornando o processo operacionalmente mais simples [61]. No entanto, essa configuração pode reduzir a eficiência de degradação em função de limitações de transferência de massa e eventual diminuição da atividade fotocatalítica provocada pelo processo de fixação [62].

A fotocatalise heterogênea baseada em UV/TiO₂ tem demonstrado versatilidade não apenas na remoção de compostos orgânicos, mas também na oxidação de espécies inorgânicas tóxicas. Um exemplo significativo é o tratamento de águas contaminadas com arsênio, no qual o TiO₂ promove a conversão de As(III), mais tóxico e móvel, para As(V), menos nocivo e mais facilmente removido [63].

Dutschke et al. investigaram a aplicação de um sistema integrado composto por reator de coluna de bolhas de ozônio (O₃) associado a radiação UV e TiO₂ imobilizado em suporte sólido para degradar contaminantes orgânicos voláteis clorados frequentemente encontrados em águas subterrâneas contaminadas, como cis-dicloroeteno, tricloroeteno, tetracloroeteno e triclorometano. Os resultados demonstraram taxas de degradação superiores a 98% para cis-dicloroeteno, tricloroeteno e tetracloroeteno, e cerca de 85% para triclorometano, sem formação de produtos de transformação detectáveis [64].

Entre as principais vantagens da combinação UV/TiO₂ destacam-se: alta eficiência na degradação de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, potencial de mineralização completa e ausência de necessidade de reagentes adicionais durante o processo. Entretanto, desafios como o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos mais eficientes, otimização do design de reatores e imobilização estável do catalisador permanecem como temas centrais de investigação para viabilizar a aplicação em larga escala.

2.1.3.5. Sonólise

A sonólise é um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) emergentes que utiliza a irradiação ultrassônica para promover a degradação de compostos orgânicos presentes na água, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos. Esta tecnologia é considerada uma estratégia “verde”, pois opera sem a necessidade de adição de reagentes químicos externos ao sistema aquoso, reduzindo a geração de resíduos secundários [65].

O princípio fundamental da sonólise baseia-se no fenômeno da cavitação acústica, caracterizado pela formação, crescimento e implosão violenta de microbolhas no meio líquido. Esse processo é induzido pela aplicação de ondas ultrassônicas de alta intensidade, que interagem com gases dissolvidos na solução, criando regiões de alta compressão e rarefação [65]. O colapso dessas bolhas libera grandes quantidades de energia localmente, resultando em temperaturas aproximadas de até 5000 °C e pressões superiores a 1000 atm, capazes de dissociar moléculas de água em radicais $\bullet\text{OH}$ e outros intermediários reativos [66].

A modulação de parâmetros operacionais, como frequência (tipicamente entre 20 kHz e 1 GHz) e potência do ultrassom, permite controlar a taxa de formação das bolhas cavitacionais e, conseqüentemente, a eficiência na remoção de contaminantes. Procedimentos sonoquímicos são geralmente realizados em frequências mais baixas (até 100–200 kHz), conhecidas como ultrassom de potência, que favorecem a cavitação [66].

Do ponto de vista mecanístico, as reações sonoquímicas podem ser divididas em três zonas distintas:

1. **Interior da bolha**, onde ocorre aquecimento e resfriamento extremamente rápidos, alcançando condições extremas de temperatura ($\sim 5000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e pressão ($\sim 1000\text{ atm}$);
2. **Zona interfacial**, que apresenta uma temperatura intermediária ($\sim 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$) e contém produtos químicos não voláteis formados durante o colapso da bolha;
3. **Fase líquida a granel**, onde se manifestam efeitos mecânicos associados, como microjatos, ondas de choque e forças de cisalhamento, contribuindo adicionalmente para a degradação dos poluentes [66].

Entre os resultados documentados, destaca-se a mineralização de moléculas orgânicas complexas presentes em águas residuais, a degradação de compostos orgânicos voláteis, a oxidação de metais pesados (por exemplo, a conversão de As(III) em formas menos tóxicas), além da redução de corantes têxteis e outros contaminantes recalcitrantes [67].

A geração de espécies oxidantes ocorre principalmente pela dissociação de moléculas de água e oxigênio dissolvido durante a cavitação, podendo ser acompanhada pela emissão de luz (sonoluminescência), evidenciando a formação de radicais intermediários [65]. Essa característica contribui para a elevada reatividade e versatilidade do processo.

Reatores de ultrassom têm sido aplicados no tratamento de efluentes de diferentes origens, incluindo indústrias farmacêuticas e de corantes, beneficiados pela simplicidade operacional e ausência de químicos adicionais. Os sistemas de geração de cavitação podem ser classificados em dois tipos principais: **banho ultrassônico** e **sonda (horn)**, permitindo tanto a sonicação direta, na qual a fonte de ultrassom entra em contato direto com o líquido, quanto a sonicação indireta, onde o recipiente contendo a amostra é imerso em um meio irradiado [65].

Apesar do potencial significativo, desafios como o consumo energético elevado e a necessidade de desenvolvimento de reatores mais eficientes permanecem como barreiras à aplicação em larga escala, motivando novas pesquisas para aprimorar a eficiência energética e a viabilidade econômica do processo.

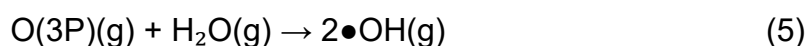
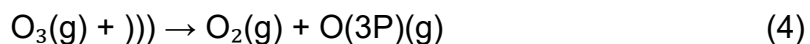
2.1.3.6 US/Ozônio

Processos Oxidativos Avançados (POAs) baseados em ozônio (O_3) destacam-se por sua eficácia na oxidação de compostos orgânicos e têm sido amplamente

utilizados no tratamento de águas residuais devido ao seu elevado potencial desinfetante [68, 69]. A principal diferença entre a ozonização convencional e os POAs está no mecanismo predominante: enquanto a primeira depende majoritariamente da oxidação direta pelo ozônio dissolvido, os POAs baseiam-se na geração e ação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos, que promovem uma degradação mais abrangente e menos seletiva dos contaminantes.

O ozônio pode atuar tanto por oxidação direta, via reação eletrofílica com poluentes orgânicos, quanto por mecanismos indiretos, através da formação de radicais livres em reações em cadeia, cuja eficiência depende significativamente do pH da solução [68, 69]. Apesar da sua alta reatividade, o ozônio isolado apresenta limitações na oxidação de compostos orgânicos complexos e refratários, motivo pelo qual é frequentemente combinado com outros processos para potencializar a geração de $\bullet\text{OH}$ e melhorar a eficiência global do tratamento.

Entre as estratégias de integração, destaca-se a combinação da ozonização com irradiação ultrassônica (US/O_3). A aplicação simultânea de ultrassom promove a cavitação acústica, cujo colapso de microbolhas gera condições extremas de temperatura e pressão na fase gasosa, induzindo reações que intensificam a decomposição termolítica do ozônio:



onde “ $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ” representa a aplicação de ondas ultrassônicas [70].

Esse mecanismo favorece a geração adicional de radicais $\bullet\text{OH}$, resultando em maior taxa de degradação de contaminantes orgânicos. Além do efeito químico, o ultrassom exerce impacto significativo na hidrodinâmica do sistema, aumentando o coeficiente volumétrico de transferência de massa (k_{La}) e promovendo maior transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida [71,72]. O colapso de microbolhas contendo ozônio eleva a área interfacial específica, potencializando o contato entre oxidante e poluentes dissolvidos [73].

Estudos experimentais, como o realizado por Tezcanli-Güyer et al., demonstraram a eficácia da integração O_3/US na degradação de corantes têxteis como o C.I. Acid Orange 7, evidenciando maior remoção de cor e redução de compostos orgânicos persistentes quando comparado ao uso isolado de ozônio ou ultrassom [74].

A principal vantagem do processo combinado US/O₃ reside na sinergia entre os efeitos mecânicos da cavitação (responsáveis pelo aumento da transferência de massa) e os efeitos químicos (geração in situ de radicais •OH adicionais). Essa abordagem possibilita a degradação mais eficiente de contaminantes orgânicos recalcitrantes e redução da necessidade de dosagens elevadas de ozônio, contribuindo para maior sustentabilidade do tratamento.

Apesar disso, a implementação em escala industrial ainda demanda investigações adicionais, especialmente quanto ao consumo energético, otimização de reatores e avaliação econômica, mantendo-se como um campo promissor de pesquisa para o aprimoramento dos POAs aplicados ao tratamento de efluentes complexos.

2.1.4. Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos

Os métodos convencionais de tratamento de águas residuais visam essencialmente à remoção de matéria orgânica e inorgânica, redução parcial de nutrientes e metais pesados, além de promover a desinfecção do efluente. Entretanto, a crescente complexidade dos contaminantes emergentes tem impulsionado a pesquisa de alternativas tecnológicas mais eficazes, entre as quais se destacam os Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAEs).

Entre os anos de 2000 e 2020, verificou-se um aumento expressivo no número de publicações científicas relacionadas aos POAEs, evidenciando o crescente interesse da comunidade acadêmica e industrial na aplicação destas tecnologias para a degradação de contaminantes recalcitrantes, como fármacos, cianotoxinas e produtos de cuidados pessoais [75,76]. Os principais POAEs investigados incluem a eletro-oxidação (EO), fotoeletro-oxidação (FEO), também denominada fotocatalise eletrolítica (FCE), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF). Destes, a oxidação anódica (OA), também conhecida como oxidação eletroquímica (OE), destaca-se pela versatilidade operacional, relativa simplicidade de escalonamento industrial e alta eficiência na degradação de compostos orgânicos complexos [77].

2.1.4.1. Oxidação Eletroquímica (OE)

No contexto dos processos eletroquímicos, as reações redox são exploradas de forma estratégica: enquanto no cátodo ocorrem reações de redução (como redução de íons metálicos), no ânodo têm lugar as reações de oxidação responsáveis pela degradação dos poluentes orgânicos [78]. A OE pode ser operacionalizada segundo duas abordagens principais:

1. **Oxidação eletroquímica direta (OE direta):** caracteriza-se pela transferência direta de elétrons da superfície do ânodo para os poluentes orgânicos, sem necessidade de intermediários químicos adicionais.
2. **Oxidação eletroquímica indireta (OE indireta):** envolve a geração de espécies eletroativas (como radicais $\bullet\text{OH}$ ou outros oxidantes) na superfície do ânodo, que atuam como agentes intermediários de oxidação, promovendo a degradação dos contaminantes [79].

Na OE direta, os poluentes sofrem reações de transferência de carga diretamente sobre o ânodo, operando em potenciais geralmente mais baixos que o potencial da reação de evolução de oxigênio (REO), o que favorece a eficiência do processo [79]. Entre os materiais utilizados como ânodos destacam-se óxidos metálicos como estanho, antimônio, chumbo e especialmente o diamante dopado com boro (DDB), considerado um dos mais eficazes por sua elevada sobrepotencial para evolução de oxigênio e capacidade de geração de radicais $\bullet\text{OH}$ [80].

O mecanismo dominante na OE indireta envolve a oxidação da água adsorvida na superfície do ânodo, resultando na formação de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) fisicamente adsorvidos, que apresentam altíssimo potencial de oxidação ($E^\circ \approx +2,80 \text{ V}$). Estes radicais reagem subsequentemente com os contaminantes presentes no meio líquido, promovendo sua degradação parcial ou mineralização completa até CO_2 , H_2O e espécies inorgânicas estáveis [81].

Entre as vantagens da OE, destacam-se: operação em condições brandas de temperatura e pressão, possibilidade de automação, ausência de adição de reagentes químicos externos, potencial de integração com outros processos (como Fenton e fotocatalise) e elevada eficácia na destruição de poluentes recalcitrantes. Por outro lado, desafios relacionados ao consumo energético, escolha do material do ânodo e otimização dos parâmetros operacionais permanecem temas centrais nas pesquisas voltadas à viabilização industrial desses processos.

2.1.4.2. Fotoeletron-oxidação

As tecnologias fotocatalíticas podem ser classificadas em dois grupos principais: **processos homogêneos** e **processos heterogêneos**. Nos processos homogêneos, o catalisador está dissolvido na fase líquida, o que limita sua aplicabilidade industrial, pois dificulta a separação e inviabiliza o reaproveitamento, comprometendo a operação contínua e a sustentabilidade do sistema [82]. Já nos processos heterogêneos, são utilizados catalisadores sólidos – geralmente semicondutores – que podem ser fixados em diferentes substratos e, quando aplicados em uma célula eletroquímica, funcionam como ânodo fotocatalítico.

Um exemplo relevante dessa abordagem integrada é a **fotoeletron-oxidação (FEO)**, também chamada de **fotocatálise eletrolítica**, que combina três mecanismos simultâneos: oxidação eletroquímica (EO), fotocatalise heterogênea e fotólise direta. Esse processo híbrido potencializa a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) por diferentes rotas, aumentando a eficiência de degradação de poluentes orgânicos complexos. O semicondutor mais utilizado na FEO é o dióxido de titânio (TiO_2), devido à sua alta fotoestabilidade, baixo custo, baixa toxicidade e facilidade de imobilização em superfícies condutoras [83].

2.1.5. Oxidação por Ar Úmido (WAO)

A **Oxidação por Ar Úmido (WAO)** destaca-se como uma das tecnologias mais promissoras entre os Processos Oxidativos Avançados (POAs) para o tratamento de efluentes industriais complexos, especialmente aqueles com alta carga orgânica e elevadas taxas de fluxo. Este processo é particularmente adequado para correntes residuais contendo elevadas concentrações de matéria orgânica (cerca de 20–200 g/L de Demanda Química de Oxigênio – DQO) e/ou contaminantes perigosos, para os quais métodos biológicos convencionais são ineficazes ou inviáveis [84].

O princípio da WAO consiste na exposição dos poluentes orgânicos a condições severas de temperatura (entre 175 e 320 °C) e pressão (2,17 – 20,71 MPa), em presença de um oxidante (tipicamente ar comprimido ou oxigênio puro). Nessas condições, os compostos orgânicos são parcial ou totalmente oxidados, originando intermediários mais biodegradáveis ou sendo mineralizados diretamente em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos estáveis, como haletos, sulfatos e

fosfatos, provenientes da oxidação de halogênios, enxofre e fósforo, respectivamente [84].

Diferentemente de outros processos térmicos, a WAO opera em meio aquoso sob condições úmidas, evitando a formação de poluentes secundários gasosos potencialmente perigosos, como óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), ácido clorídrico (HCl), dioxinas, furanos e cinzas volantes [85]. Esse diferencial reforça a atratividade ambiental do processo.

A viabilidade econômica da WAO está diretamente relacionada à concentração de carga orgânica do efluente tratado. Para concentrações de DQO acima de 30 g/L, o processo pode atingir **autossuficiência térmica**, uma vez que a energia liberada pela oxidação parcial da matéria orgânica é suficiente para manter as condições operacionais necessárias, caracterizando um ponto de virada crítico para tornar o processo economicamente competitivo em comparação com técnicas de incineração [86 – 88].

Além disso, o uso de catalisadores heterogêneos ou homogêneos tem se mostrado eficaz para intensificar as taxas de reação, reduzir temperaturas e pressões de operação, e aumentar o grau de mineralização dos compostos alvo. Essa abordagem contribui para a maior eficiência energética e operacional do processo [86–88].

Diversos fatores influenciam a cinética e eficiência global da WAO, entre os quais se destacam:

- **Temperatura de operação:** determina a velocidade das reações oxidativas;
- **Concentração de matéria orgânica:** influencia diretamente o potencial de autossuficiência térmica;
- **Concentração de oxigênio dissolvido:** essencial como agente oxidante primário;
- **pH da solução:** atua como fator chave na remoção de carbono orgânico total (COT) e DQO, afetando a formação e estabilidade de intermediários oxidativos [89, 90].

A flexibilidade operacional da WAO permite que seja aplicada tanto a efluentes diluídos quanto concentrados, ocupando uma posição estratégica intermediária entre processos biológicos convencionais (mais adequados para baixas cargas orgânicas) e a incineração (indicada para resíduos sólidos ou líquidos altamente concentrados). Essa característica, somada à possibilidade de integração com outras tecnologias

avançadas, consolida a WAO como uma alternativa sustentável e eficaz para o tratamento de efluentes industriais complexos.

2.2. Planejamento Fatorial

A Quimiometria é uma disciplina que manipula dados de processos químicos utilizando fundamentos de matemática e estatística. Os avanços da eletrônica e da ciência da computação permitiram um crescimento constante da Quimiometria, expandindo suas aplicações em praticamente todas as subáreas da química. A figura 2 mostra a interação da Quimiometria com a Estatística, Matemática, Eletrônica e Ciência da Computação. Nela, também se inclui o "Bom Senso", que representa a participação intelectual do operador nas tomadas de decisões durante o desenvolvimento de estudos quimiométricos [91].

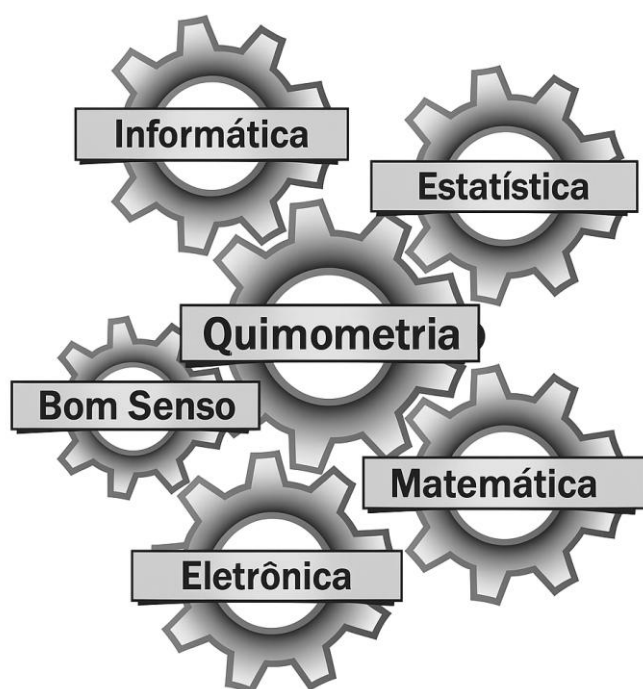


Figura 2: Interação entre a Quimiometria e outras ciências
Fonte: Ferreira (2019)

Esse envolvimento intelectual com "Bom Senso" é indispensável, pois diversas ações desenvolvidas em processos de otimização são estabelecidas pelo operador, incluindo a escolha das variáveis, a definição dos domínios experimentais, a avaliação crítica dos resultados, entre outros. Além disso, todas as informações fornecidas pelos

programas estatísticos devem ser avaliadas com senso crítico, tornando a participação humana essencial em processos de otimização multivariada [91].

2.2.1. Planejamento Fatorial Completo a Dois Níveis

O planejamento fatorial completo de dois níveis é a técnica quimiométrica mais utilizada por químicos. O número de experimentos (N) para essa ferramenta é definido pela expressão $N = 2^k$, onde k é o número de fatores. O planejamento fatorial permite o cálculo dos efeitos dos fatores e de suas interações por meio da Eq. (6), na qual E_A representa o efeito do fator A , e os Y 's são as respostas obtidas durante a realização dos experimentos nos níveis positivo (Y_+) e negativo (Y_-).

$$E_A = \frac{\Sigma(Y_+) - \Sigma(Y_-)}{N/2} \quad (6)$$

Esta ferramenta também permite uma avaliação preliminar dos fatores com base na geração de modelos lineares, que podem ser escritos para dois fatores da seguinte forma:

$$R = a + bA + cB + dAB + \varepsilon \quad (7)$$

onde R é a resposta, A e B são os fatores, ε é o resíduo, e a , b , c e d são os coeficientes do modelo. Para três fatores, o modelo gerado (incluindo C como terceiro fator) é:

$$R = a + bA + cB + dC + eAB + fAC + gBC + \varepsilon \quad (8)$$

Os coeficientes dos fatores e das interações nos modelos correspondem à metade dos valores dos efeitos desses fatores e de suas interações. Por outro lado, o termo independente do modelo “ a ” corresponde à média dos valores de resposta do planejamento fatorial.

2.2.1.1. Significância Estatística dos Efeitos dos Fatores e suas Interações

Os efeitos dos fatores e suas interações devem ser expressos como intervalos de confiança (IC), de acordo com a Equação (9):

$$CI = Effect_F \pm S_{effect} t \quad (9)$$

onde CI representa o intervalo de confiança, $Effect_F$ é calculado pela Equação (6), S_{effect} corresponde ao desvio padrão dos efeitos dos fatores e suas interações, e t é o

coeficiente t de Student, obtido na Tabela *t* considerando os graus de liberdade das réplicas utilizadas para o cálculo da variância estimada do erro experimental.

Um fator ou interação é considerado estatisticamente significativo quando seu efeito, expresso como intervalo de confiança (IC), não inclui o valor zero.

2.2.1.2. Determinação do Desvio Padrão dos Efeitos Utilizando o Ponto Central

O desvio padrão dos efeitos (S_{effect}), calculado pela Equação (10), onde S^2 representa a variância estimada do erro experimental, N corresponde ao número de experimentos distintos (determinado por $N = 2^k$), e k é o número de fatores.

$$S_{effect} = \left(\frac{4S^2}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

A Equação (11) expressa o cálculo da variância estimada do erro experimental, onde x_i representa os valores individuais das respostas obtidas, x_o é a média dos valores dessas respostas e $(rn-1)$ corresponde aos graus de liberdade, considerando rn como o número de réplicas realizadas durante os experimentos.

$$S^2 = \frac{\sum (x_i - x_o)^2}{rn} - 1 \quad (11)$$

2.2.1.3. Os Efeitos Padronizados e o Gráfico de Pareto

O gráfico de Pareto é um diagrama de barras horizontais ou verticais, frequentemente utilizado por químicos para avaliação de resultados provenientes de delineamentos experimentais. Nele, os efeitos dos fatores e suas interações são apresentados como "efeitos padronizados" (SE, do inglês Standardized Effects), calculados pela razão entre o "valor do efeito" e seu desvio padrão obtido durante a otimização. Adicionalmente, uma linha vertical é traçada (em gráficos de barras horizontais) para indicar quais fatores e interações são estatisticamente significativos. Esta linha, no eixo x, corresponde ao valor crítico da distribuição t de Student, determinado considerando-se os graus de liberdade envolvidos no cálculo do desvio padrão dos efeitos e o nível de confiança estabelecido no trabalho experimental.

$$SE = \frac{Effect\ value}{S_{effect}} \quad (12)$$

2.2.1.4. Teste de Curvatura

O teste de curvatura em planejamentos fatoriais a dois níveis envolve a realização de experimentos no ponto central dos fatores para determinar o erro experimental e avaliar a influência dos fatores na resposta nessas condições. Neste teste, a curvatura é calculada utilizando a expressão:

$$Curvature = R_{FD} - R_{CP} \quad (13)$$

onde R_{FD} representa a média das respostas obtidas nos experimentos do planejamento fatorial e R_{CP} a média das respostas obtidas no ponto central. A curvatura só pode ser calculada se essas médias, expressas como intervalos de confiança em 95%, forem diferentes: uma curvatura positiva indica uma condição de resposta mínima na região do ponto central dos fatores, enquanto uma curvatura negativa demonstra uma condição de resposta máxima próxima ao ponto central. Caso as médias de R_{FD} e R_{CP} , expressas como intervalo de confiança, sejam iguais, a curvatura não é estatisticamente significativa, não havendo condição de máximo ou mínimo para a resposta nas condições do ponto central dos fatores [91].

2.2.2. Metodologias de Superfície de Resposta

Os planejamentos de superfície de resposta são ferramentas quimiométricas que permitem a determinação dos valores nominais dos fatores (condições de máximo ou mínimo), também denominadas condições críticas. Para dois fatores, o modelo quadrático gerado é representado pela Equação (14):

$$R = a + bA + cB + dA^2 + eB^2 + fAB + \varepsilon \quad (14)$$

onde R representa a resposta, A e B são os fatores, (b, c, d, e, f) correspondem aos coeficientes dos fatores, ε é o resíduo, e (a) é o termo independente do modelo.

3. Objetivos

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver e otimizar um sistema em linha para a degradação de corantes têxteis através de reações fotolíticas decorrentes da combinação entre o peróxido de hidrogênio e a radiação UV.

3.2. Objetivos específicos

- Criar e Montar um sistema em linha para degradação de corantes;
- Simular um estudo preliminar em batelada usando colunas com carvão ativado para degradação dos corantes investigados;
- Otimizar os parâmetros (tempo de irradiação, fluxo de corante e tamanho da bobina) do sistema em linha desenvolvido utilizando planejamento fatorial completo;
- Realizar o estudo cinético da degradação dos corantes azul índigo, verde 347 e vermelho 343;
- Calcular a dose de energia UV necessária para adequado funcionamento do sistema em linha.

4. Materiais e métodos

4.1. Reagentes e soluções

Toda água deionizada utilizada nos experimentos foi obtida de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) com a resistividade específica de 18,2 MΩ-cm. Foram utilizados corantes têxteis comerciais, comprados em mercados localizados no município de Salvador - BA. Os corantes utilizados foram: azul índigo (Indústria e comércio de Corantes Tupy LTDA), verde 347 (Anilinas Gaúcha LTDA) e vermelho 343 (Anilinas Gaúcha LTDA). As soluções de corantes têxteis foram preparadas, dissolvendo 0,4 g de corante em 100 mL de água deionizada. Com base na quantidade utilizada para tingimento de tecidos (seguindo as instruções dos fabricantes), foi escolhida a quantidade de corante utilizada no preparo das soluções, de modo a ter concentração igual a 10% daquela utilizada para tingimento de tecidos. O reagente utilizado foi peróxido de hidrogênio 30% (m/m) (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Foi utilizada no sistema uma lâmpada UV da OSRAM, modelo PURITECH HNS 15W G13; de potência nominal de 15W e intensidade luminosa de 7800 cd. A potência ultravioleta irradiada possui comprimento de onda no intervalo de 200 a 280 nm, com um valor de 4,9W.

4.2. Sistema fechado com colunas de carvão ativado

Um sistema com colunas de carvão ativado também foi desenvolvido para avaliar a retenção de corante nas colunas de carvão ativado. Para construir as colunas, foram utilizadas mangueiras plásticas, carvão ativado, algodão e ponteiros plásticos. Não foi possível obter informações sobre fabricantes do carvão ativado (ficha do reagente indisponível e frascos sem rótulos legíveis). Os materiais da coluna foram comprados em lojas do comércio do município de Salvador - BA.

4.3 Sistema fechado online de digestão de amostras

O sistema de digestão consiste em uma caixa de madeira, pintada de preto por dentro, cujas dimensões são 50 cm de comprimento, 29 cm de altura e 29 cm de

largura [12]. Durante a degradação, a amostra de corante circulou através de um tubo PTFE de diâmetro 0,8 mm enrolado na lâmpada UV 15 W, de 45 cm, formando uma bobina de 5 cm de comprimento. Uma bomba peristáltica com controle de fluxo foi utilizada para a circulação da solução de corante no sistema. Em cada experimento foram utilizados 5 mL de solução do corante, tendo o volume de H_2O_2 30% fixado em 1 mL. O sistema utilizado é representado na figura 3.

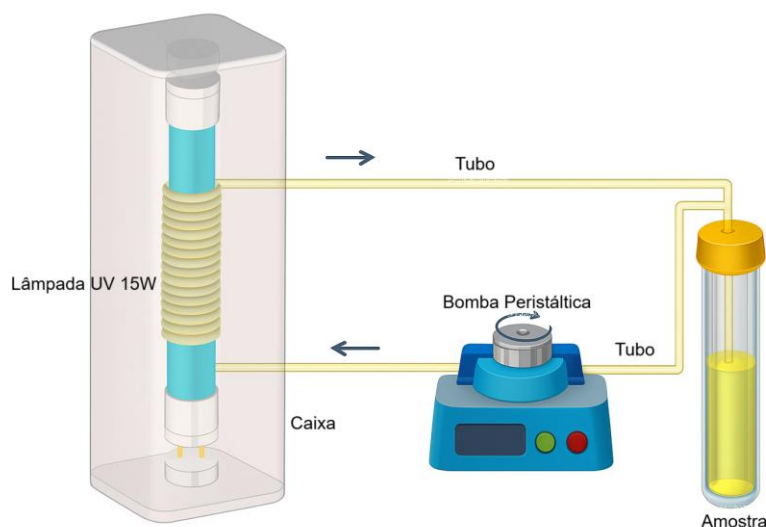


Figura 3: Representação do sistema utilizado na degradação da solução do corante
Fonte: Felix e Colaboradores (2019)

4.4 Estratégia de otimização

O processo foi otimizado através de planejamento fatorial 2^3 , tendo como fatores o tempo de irradiação, o fluxo de solução de corante no tubo PTFE e comprimento da bobina do tubo PTFE. A resposta avaliada foi a absorbância da solução resultante no comprimento de onda de cada corante, 510, 580 e 629 nm para vermelho, azul e verde, respectivamente. Triplicatas no ponto central foram feitas para determinar o erro experimental e o teste de curvatura. Durante os experimentos, o fluxo de corante em torno da lâmpada variou entre 1,5 e 2,5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, o tempo de irradiação variou de 5 a 15 minutos, e o tamanho da bobina variou de 5 a 15 cm. Os dados do planejamento fatorial foram analisados utilizando o software Statística 7.0.

5. Resultados e Discussão

5.1 Uso do sistema fechado com colunas de carvão ativado

Experimentos com colunas de carvão ativado foram realizados com o objetivo de avaliar a retenção de corante. Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , tendo como parâmetros o tamanho da coluna e o fluxo de corante. Foram utilizados 150 mL de solução de corante em cada experimento. A massa de carvão ativado seguiu a proporção de 0,2 g carvão / cm de coluna. Os resultados obtidos para o corante azul índigo são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Resultados do planejamento fatorial 2^2 com colunas de carvão ativado

Experimento	Comprimento Coluna	Fluxo	Comprimento Coluna (cm)	Fluxo (mL.min ⁻¹)	% Corante Retido
1	1	1	6	6,6	100
2	1	-1	6	3,4	100
3	-1	1	2	6,6	98,83
4	-1	-1	2	3,4	99,55
PC 1	0	0	4	5	100
PC 2	0	0	4	5	100
PC 3	0	0	4	5	100

A análise dos resultados revela que todos os fatores estudados são estatisticamente significativos ($p < 0,05$), com o comprimento da coluna apresentando o maior efeito positivo (coeficiente = +0,008100), seguido pelo fluxo com efeito negativo (coeficiente = -0,003600), indicando que maiores comprimentos de coluna e menores vazões favorecem a retenção do corante. A interação positiva entre os fatores (coeficiente = +0,003600) demonstra que o efeito benéfico do maior comprimento de coluna é potencializado quando combinado com fluxos menores.

Também foi realizado um planejamento fatorial 2^3 , acrescentando como variável a massa de carvão ativado. Desta vez com o objetivo de avaliar o volume máximo de solução de corante que passa pela coluna, restando toda a cor (abs = 0). Os resultados obtidos para o corante azul índigo são mostrados na tabela 3.

Tabela 3: Resultado do planejamento fatorial 2^3 com colunas de carvão ativado.

Experimento	Comprimento Coluna	Massa C	Fluxo	Comprimento Coluna (cm)	Massa C (g)	Fluxo (mL.min ⁻¹)	Volume máximo de corante degradado
1	1	1	1	6	0,19	6,6	40
2	1	1	-1	6	0,19	3,4	10
3	1	-1	1	6	0,09	6,6	20
4	1	-1	-1	6	0,09	3,4	40
5	-1	1	1	2	0,19	6,6	10
6	-1	1	-1	2	0,19	3,4	20
7	-1	-1	1	2	0,09	6,6	10
8	-1	-1	-1	2	0,09	3,4	20
PC 1	0	0	0	4	0,14	5	40
PC 2	0	0	0	4	0,14	5	40
PC 3	0	0	0	4	0,14	5	50

A análise do planejamento fatorial 2^3 revelou que, dentro dos intervalos testados, nenhum dos efeitos principais (comprimento da coluna, massa de carvão ou vazão) ou suas interações foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$). Esta conclusão deve-se principalmente à alta variabilidade observada nos pontos centrais (com valores de 40, 40 e 50 para o volume máximo de corante), que resultou em uma estimativa de erro experimental elevada ($s = 5,77$) e intervalos de confiança amplos para os efeitos. Apesar da ausência de significância estatística, as magnitudes dos efeitos sugeriram tendências práticas relevantes: o comprimento da coluna (coeficiente de +0,00125) e a vazão (efeito de -0,0010) apresentaram impactos consideráveis na resposta.

5.2 Otimização do sistema em linha para degradação dos corantes têxteis

A degradação dos corantes têxteis azul, verde e vermelho foi estudada utilizando um planejamento fatorial completo 2^3 , tendo como resposta quimiométrica a absorbância da solução de corante. Todos os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5. A degradação de cada corante é discutida separadamente nos subitens seguintes.

5.2.1 Otimização da degradação do corante azul índigo utilizando H_2O_2 e radiação UV

Uma análise UV-Vis foi realizada com a solução do corante azul índigo, antes e depois da degradação no sistema descrito no item 3.3. A figura 4 mostra o comparativo das soluções antes e depois da degradação:

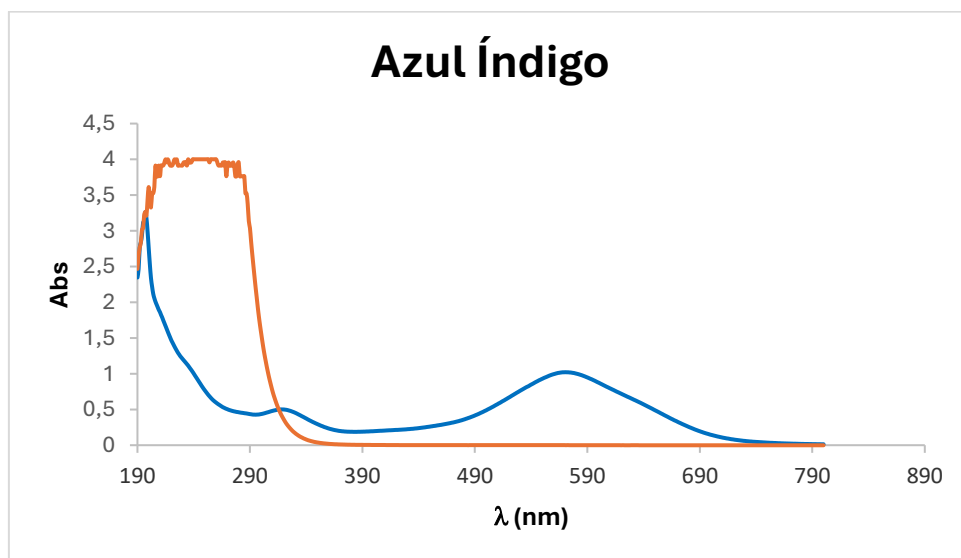


Figura 4: Espectros UV-Vis para o corante Azul índigo (antes e depois da degradação)

O corante azul índigo apresentou um perfil espectral característico antes do tratamento (linha azul), com absorção máxima em 580 nm ($\text{Abs} = 1,021$) e uma banda secundária significativa em 620 nm ($\text{Abs} = 0,721$). O espectro também revelou absorção considerável na região UV (200-300 nm), típica de compostos aromáticos conjugados. Após o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (linha laranja), observou-se uma degradação quase completa do cromóforo principal, com redução da absorbância para 0,001 no comprimento de onda de absorção máxima, representando uma eficiência de remoção de 99,9%. A destruição das bandas de absorção na região visível foi acompanhada pelo aparecimento de absorção residual intensa na região UV (190-250 nm), atingindo valores de até 4,0 de absorbância, sugerindo a formação de intermediários aromáticos de baixo peso molecular. Este padrão indica que o processo oxidativo foi eficaz na quebra do sistema cromofórico conjugado do índigo, possivelmente através da clivagem da ligação $\text{C}=\text{C}$ central ou abertura dos anéis indólicos, mas resultou na acumulação de subprodutos aromáticos que ainda absorvem significativamente na região UV.

Um planejamento fatorial 2^3 foi realizado para investigar a degradação do corante azul usando o sistema descrito no item 3.3. A Tabela 4 mostra os valores reais e codificados dos fatores: tempo de degradação, taxa de fluxo da solução de corante e comprimento da bobina durante a radiação UV. Os resultados dos experimentos, expressos como percentual de descoloração, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 4: Percentual de descoloração de cada corante

Experimento	Tamanho Bobina (cm)	Tempo (min)	Fluxo (mL.min ⁻¹)	% Descoloração Azul	% Descoloração Verde	% Descoloração Vermelho
1	15 (1)	20 (1)	2.5 (1)	97,78%	96,70%	99,44%
2	15 (1)	20 (1)	1.5 (-1)	97,78%	95,44%	99,61%
3	15 (1)	10 (-1)	2.5 (1)	94,65%	69,02%	98,76%
4	15 (1)	10 (-1)	1.5 (-1)	93,27%	80,75%	95,51%
5	5 (-1)	20 (1)	2.5 (1)	88,23%	55,58%	88,54%
6	5 (-1)	20 (1)	1.5 (-1)	87,23%	57,40%	89,33%
7	5 (-1)	10 (-1)	2.5 (1)	72,78%	38,15%	59,61%
8	5 (-1)	10 (-1)	1.5 (-1)	67,58%	40,55%	60,22%
PC 1	10 (0)	15 (0)	2 (0)	92,81%	71,30%	98,60%
PC 2	10 (0)	15 (0)	2 (0)	91,28%	73,35%	98,65%
PC 3	10 (0)	15 (0)	2 (0)	91,74%	72,21%	98,76%

A avaliação do planejamento fatorial apresentada pelos efeitos dos fatores é mostrada na Tabela 7, revelando que o tamanho da bobina emerge como a variável mais significativa no processo, exibindo um efeito positivo ($16,91 \pm 2,39$), indicando que a descoloração aumenta com o aumento do tamanho da bobina. Além disso, o tempo de radiação UV denotou um efeito positivo significativo ($10,68 \pm 2,39$), indicando que a degradação do corante aumenta com a duração maior da radiação UV. O planejamento fatorial demonstrou que o efeito da taxa de fluxo da solução de corante ($1,89 \pm 2,39$) e suas interações com os outros dois fatores não são significativos, considerando o domínio experimental de 1,5 a 2,5 mL.min⁻¹.

O teste de curvatura calculado pelo triplicado do ponto central dos experimentos indicou significância, denotando que uma degradação máxima desse corante pode ocorrer em condições experimentais próximas ao ponto central.

Tabela 5: Efeitos dos fatores e suas interações.

Efeitos	Azul	Verde	Vermelho
Tamanho Bobina (TB)	16.91 ± 2.39	37.55 ± 3.12	23.90 ± 0.26
Tempo de Irradiação (TI)	10.68 ± 2.39	19.16 ± 3.12	15.70 ± 0.26
Fluxo (F)	1.89 ± 2.39 *	-3.67 ± 3.12	0.42 ± 0.26
TE x IT	-6.86 ± 2.39 *	2.02 ± 3.12 *	-13.31 ± 0.26
TE x F	-1.20 ± 2.39 *	1.56 ± 3.12 *	1.12 ± 0.26
TI x F	-1.39 ± 2.39 *	3.38 ± 3.12	-0.89 ± 0.26
TE x TI x F	0.7 ± 2.39 *	3.10 ± 3.12	-0.81 ± 0.26
Curvatura	-4.53	-5.58	-12.29

* - não significativo

5.2.2 Otimização da degradação do corante verde 347 utilizando H₂O₂ 30% e radiação UV

Uma análise UV-Vis também foi realizada com o corante verde 347, antes e depois da degradação. A figura 5 mostra o comparativo das soluções antes e depois da degradação:

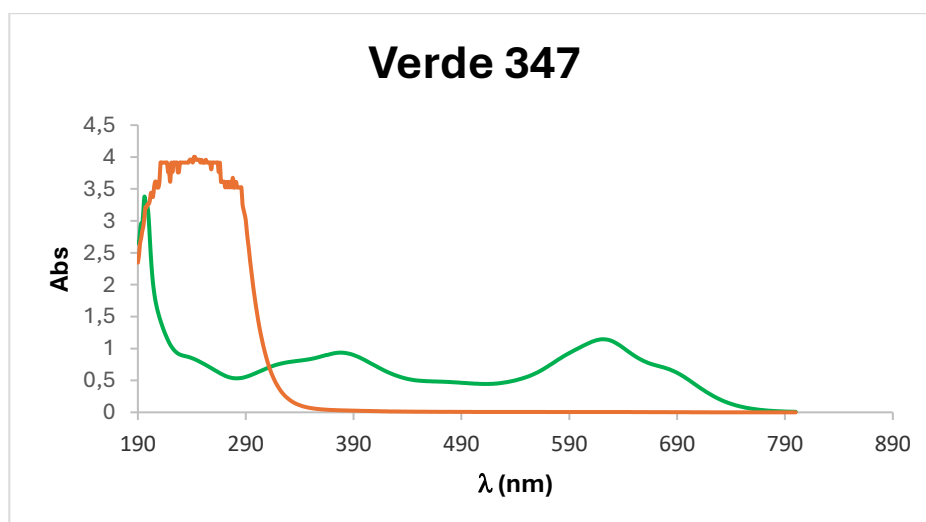


Figura 5: Espectros UV-Vis para o corante Verde 347 (antes e depois da degradação).

O corante verde 347 demonstrou um comportamento espectral mais complexo antes da degradação (linha verde), com múltiplos picos de absorção distribuídos ao longo do espectro visível. O pico principal foi identificado em 620 nm com absorbância de 1,145, complementado por bandas secundárias em 360 nm (0,810) e uma região de absorção moderada entre 400-500 nm. Esta distribuição espectral sugere uma estrutura molecular com múltiplos cromóforos ou um sistema de conjugação estendido. O tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ resultou em uma eficiência de degradação de 99,6% no comprimento de onda principal (linha laranja), com a absorbância reduzindo para 0,005. A análise do espectro pós-tratamento revela a seguinte seletividade na degradação: enquanto a banda principal em 620 nm foi quase completamente eliminada, observou-se persistência de alguma absorção na região de 300-400 nm, mesmo após o tratamento. Similarmente ao azul índigo, houve formação de produtos com intensa absorção UV (até 3,957 em 240 nm). A cinética de degradação aparenta ter seguido múltiplas vias simultâneas, provavelmente devido à presença de diferentes sítios reativos na molécula do corante, resultando em uma mistura complexa de intermediários oxidados que mantêm alguma capacidade de absorção na região UV-visível.

O planejamento fatorial, como visto na Tabela 6, mostrou que o processo de degradação da corante verde é semelhante ao processo de degradação do corante azul. Os efeitos dos fatores do tamanho da bobina de radiação ($37,55 \pm 3,12$) e tempo de irradiação ($19,16 \pm 3,12$) são significativos e positivos, indicando que o aumento dessas variáveis contribui diretamente para um aumento na degradação desse corante. Por outro lado, a taxa de fluxo da solução ($-3,67 \pm 3,12$) teve um efeito significativo e negativo, indicando que taxas de fluxo mais baixas favorecem à degradação do corante.

5.2.3 Otimização da degradação do corante vermelho 343 utilizando H_2O_2 e radiação UV

Uma análise UV-Vis também foi realizada com o corante vermelho 343, antes e depois da degradação. A figura 6 mostra o comparativo das soluções antes e depois da degradação:

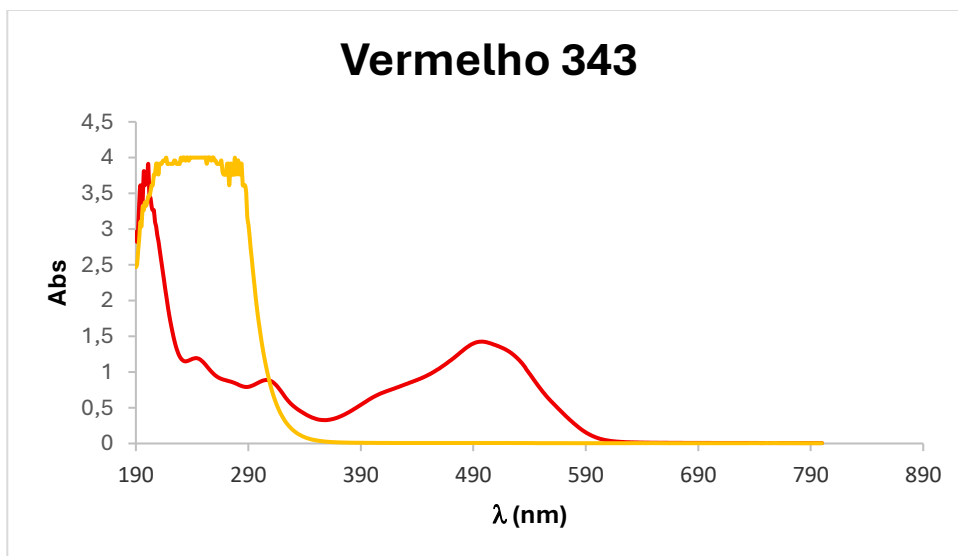


Figura 6: Espectros UV-Vis para o corante Vermelho 343 (antes e depois da degradação).

O corante vermelho 343 apresentou o perfil espectral mais distintivo entre os três corantes estudados, com um pico de absorção principal bem definido em 500 nm ($abs = 1,422$) e uma absorção secundária em 460 nm ($1,052$). O espectro inicial (linha vermelha) também mostrou absorção significativa na região UV e uma cauda de absorção que se estende até aproximadamente 600 nm, conferindo a coloração vermelha característica. Após o tratamento H_2O_2 /UV (linha laranja), a degradação foi altamente eficiente, com 99,5% de remoção no pico principal (absorbância final de 0,007). Um aspecto notável deste corante foi a resposta mais uniforme ao tratamento oxidativo, com degradação consistente em toda a região visível e UV. A formação de subprodutos com absorção UV foi menos pronunciada comparada aos outros corantes (máximo de 4,0 em 240 nm), sugerindo uma via de degradação mais direta ou uma menor propensão à formação de intermediários aromáticos estáveis. O perfil pós-tratamento indica que a estrutura cromofórica foi efetivamente destruída, possivelmente através de reações de abertura de anel ou clivagem oxidativa de ligações azo, caso seja um corante desta classe. A manutenção de absorção residual mínima e relativamente constante em toda a região visível (0,007-0,004) sugere uma mineralização mais completa ou a formação de produtos finais menos cromofóricos comparado aos outros corantes estudados.

O planejamento fatorial, como mostrado na Tabela 5, demonstrou que o processo de degradação do corante vermelho difere dos outros dois corantes. Todos os efeitos dos três fatores estudados são significativos e positivos, com o tamanho da bobina de radiação ($+23,90 \pm 0,26$) e o tempo de irradiação ($+15,70 \pm 0,26$) sendo os

mais eficazes, indicando que a degradação ocorre sob condições mais favoráveis de aumento do tamanho da bobina e tempo de irradiação. O efeito da taxa de fluxo foi $(+0,42 \pm 0,26)$. A curvatura significativa sinaliza que a degradação máxima pode ocorrer próximas às condições experimentais do ponto central, como mostrado na Tabela 6.

5.2.4 Condições ótimas para a degradação das cores azul, verde e vermelho

Uma avaliação integrada dos resultados do planejamento fatorial dos três corantes destaca um procedimento geral com as seguintes condições experimentais: bobina de radiação UV com comprimento de 15 cm, tempo de radiação UV de 15 minutos e taxa de fluxo da solução de corante de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

5.3 Estudo cinético da degradação dos três corantes

Um estudo cinético foi realizado para investigar a degradação de três corantes, com o objetivo de aprimorar a compreensão teórica do processo de decomposição. Os experimentos envolveram o uso de 5 mL de solução de corante combinada com 1 mL de H_2O_2 30%. A degradação dos corantes foi monitorada medindo a absorbância a cada 2 minutos, com uma taxa de fluxo de solução de corante de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Os resultados, ilustrados na Figura 7, indicam que o corante vermelho apresenta a degradação de cor mais rápida, enquanto o corante verde apresenta a taxa de descoloração mais lenta. Além disso, o gráfico ilustra que a descoloração máxima para os corantes vermelho e azul é alcançada em torno de 20 minutos, enquanto aproximadamente 80% da degradação do corante verde ocorre dentro do mesmo período de tempo. As curvas cinéticas para esses corantes são ilustradas na Figura 7.

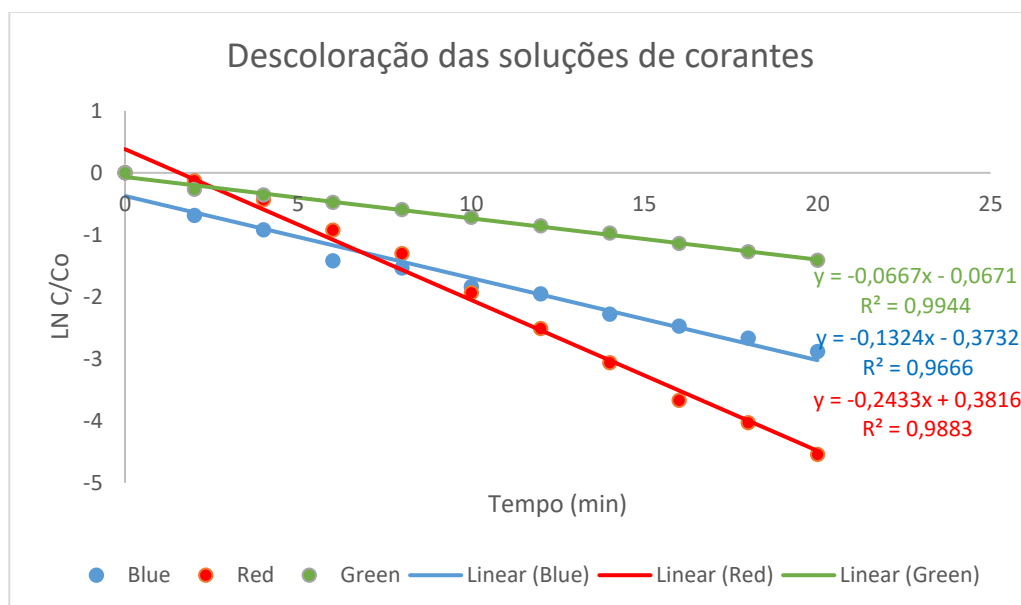


Figura 7: Curvas cinéticas dos corantes

A cinética de degradação dos corantes foi avaliada mais a fundo empregando um modelo de pseudo-primeira ordem. As constantes cinéticas aparentes determinadas para cada corante foram as seguintes: $-0,1324 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9666$) para o corante azul, $-0,0667 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9944$) para o corante verde e $-0,2433 \text{ min}^{-1}$ para o corante vermelho. Essas análises foram realizadas sob condições otimizadas. Os perfis cinéticos, modelados de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem, são ilustrados na Figura 8.

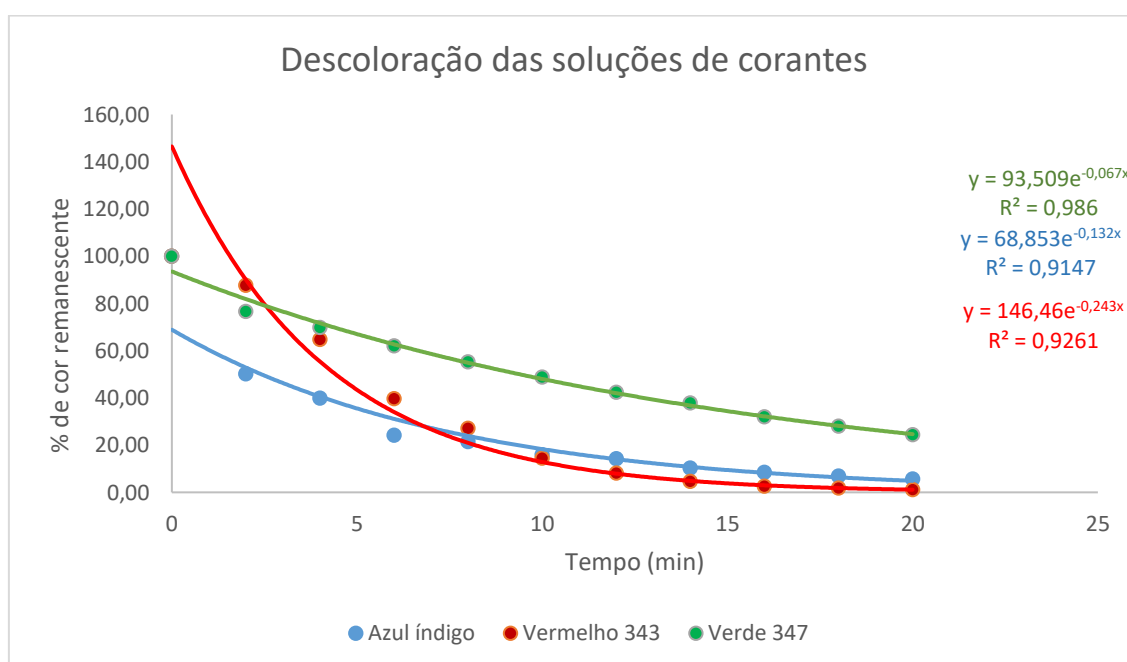


Figura 8: Curvas cinéticas de degradação dos corantes, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem.

Experimentos com H_2O_2 70 % também foram realizados, com o objetivo de comparar a eficiência da degradação dos corantes. Desta vez, foram utilizados 5 mL de solução de corante combinada com 1 mL de H_2O_2 70%. A degradação dos corantes foi monitorada medindo a absorbância a cada 2 minutos, com uma taxa de fluxo de solução de corante de $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Os resultados apresentados na figura 9 indicam que os corantes mantêm um padrão de degradação, tendo o corante azul a maior eficiência enquanto o corante verde possui a menor eficiência.

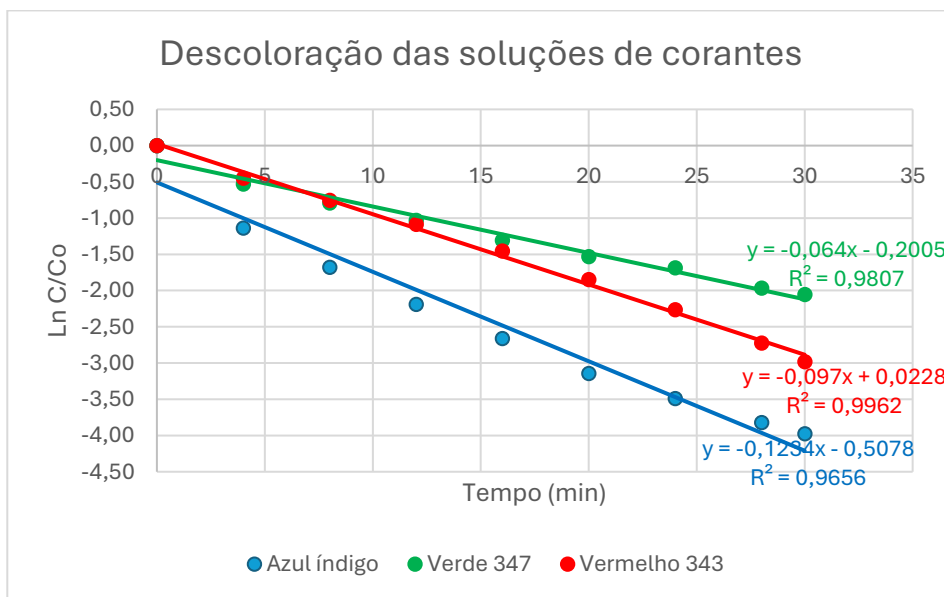


Figura 9: Curvas cinéticas dos corantes (H_2O_2 70%)

Um modelo de pseudo-primeira ordem também foi utilizado para avaliar a cinética de degradação dos corantes. As constantes cinéticas aparentes determinadas para cada corante foram as seguintes: $-0,1234 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9656$) para o corante azul, $-0,064 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9807$) para o corante verde e $-0,097 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9962$) para o corante vermelho. Essas análises foram realizadas sob condições otimizadas. Os perfis cinéticos, modelados de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem, são ilustrados na Figura 10.

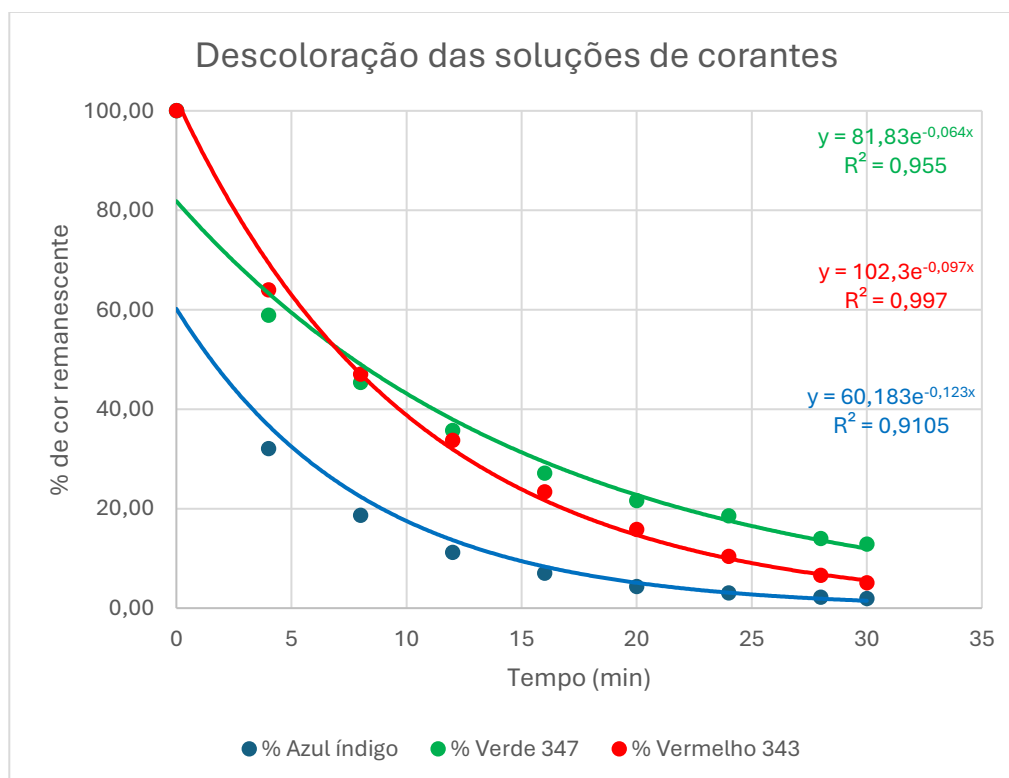


Figura 10: Curvas cinéticas de degradação dos corantes, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem (H_2O_2 70%)

A degradação dos corantes azul, verde e vermelho foi testada no sistema em linha usando H_2O_2 e a lâmpada UV desligada. De acordo com a Figura 11, os resultados demonstram que os corantes não são degradados.

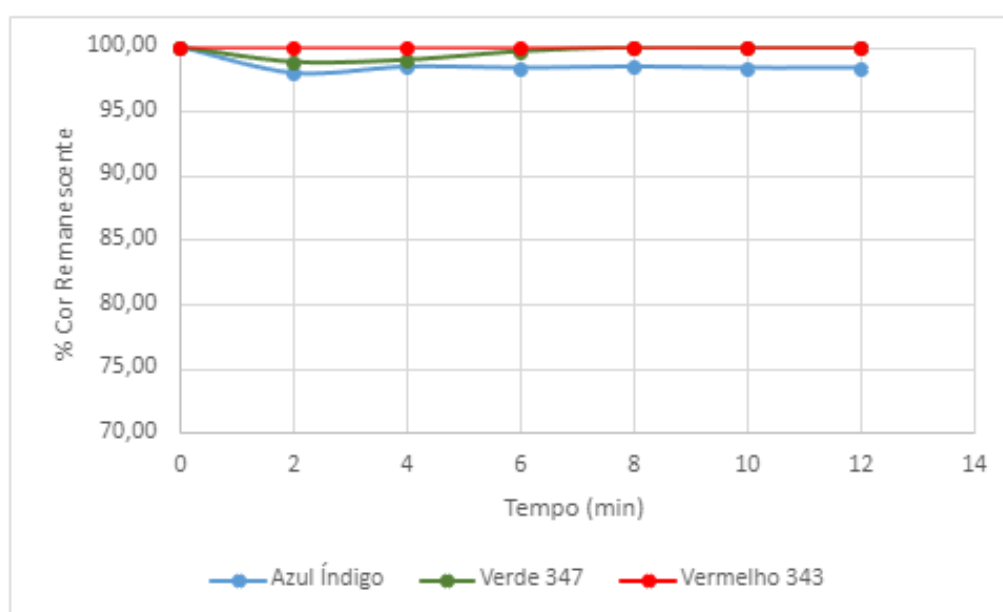


Figura 11: Decomposição dos corantes com a lâmpada desligada

Além disso, outros experimentos foram realizados usando a fonte de UV na ausência de H_2O_2 . O corante verde apresentou degradação mínima, onde a cor restante após 36 minutos foi de 90% para uma constante cinética aparente de $-0,0025x$ ($R^2 = 0,9529$). O corante vermelho se degradou em 17% para uma cor restante de 83% após 36 minutos de fotodecomposição, com uma constante cinética aparente de $-0,0051x$ ($R^2 = 0,9986$). O corante azul índigo apresentou uma cor restante de 57% após 36 minutos de descoloração e uma constante cinética aparente de $-0,0142x$ ($R^2 = 0,9379$). Esses resultados podem ser vistos na Figura 12.

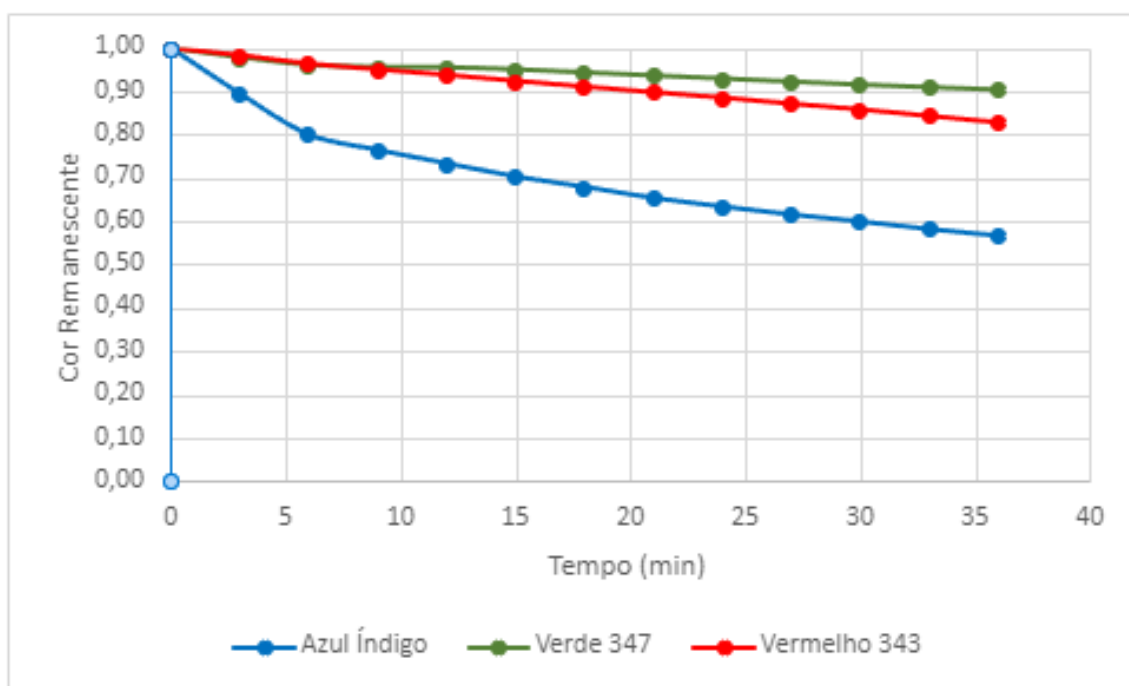


Figura 12: Decomposição dos corantes sem a adição de H_2O_2

Experimentos utilizando uma bobina de 22 cm foram realizados para cada corante. A degradação dos corantes foi monitorada medindo a absorbância a cada 2 minutos, sendo o líquido dentro da bobina totalmente envolvido na lâmpada UV, com uma taxa de fluxo de solução de corante igual a zero. Os resultados apresentados na figura 13 indicam que os corantes mantêm um padrão de degradação, tendo o corante vermelho a maior eficiência enquanto o corante verde possui a menor eficiência.

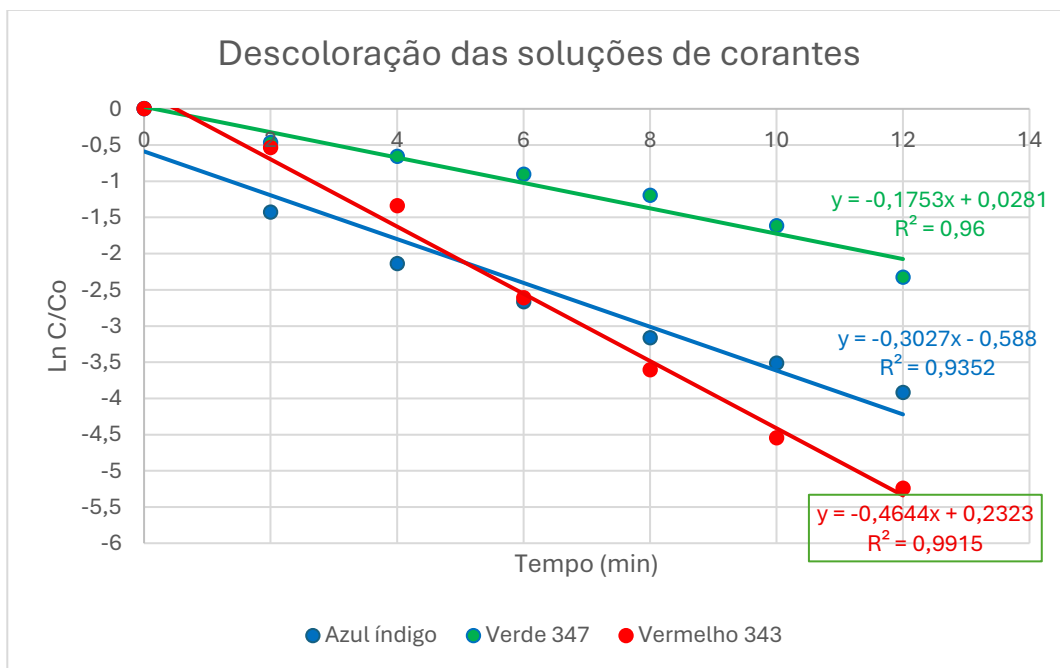


Figura 13: Curvas cinéticas dos corantes (bobina 22 cm)

Um modelo de pseudo-primeira ordem também foi utilizado para avaliar a cinética de degradação dos corantes. Para este experimento, as constantes cinéticas aparentes determinadas para cada corante foram as seguintes: $-0,3027 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9352$) para o corante azul, $-0,1753 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,96$) para o corante verde e $-0,4644 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,9915$) para o corante vermelho. Análises realizadas sob condições otimizadas. Os perfis cinéticos, modelados de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem, são ilustrados na Figura 14.

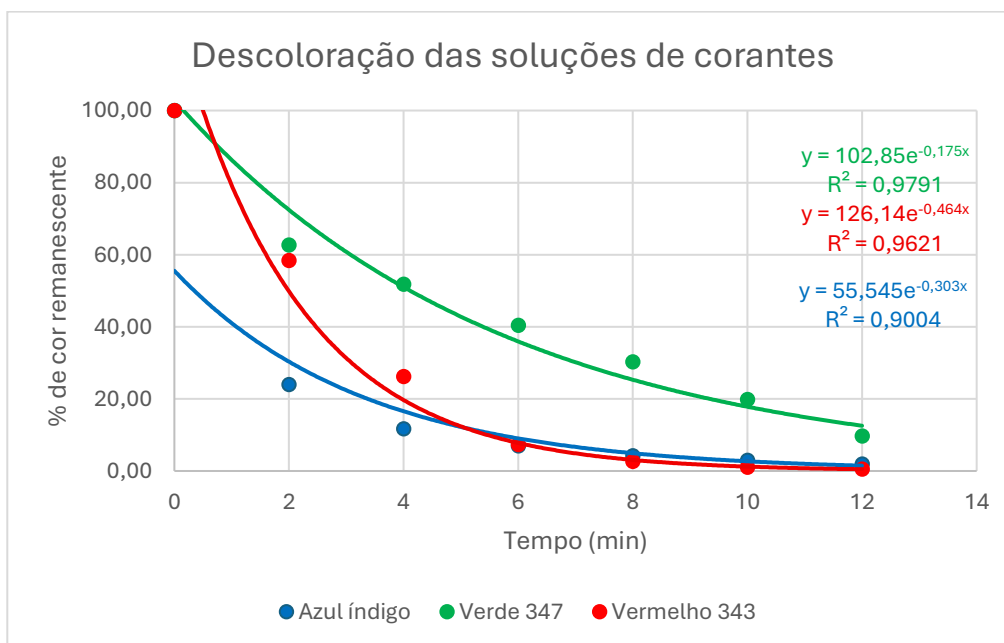


Figura 14: Curvas cinéticas de degradação dos corantes, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem (bobina 22 cm)

5.4 Comprovação da eficiência do sistema em linha para a degradação de corantes

A eficiência do sistema em linha na degradação dos corantes azul índigo, verde 347 e vermelho 343 pode ser comprovada fazendo uma comparação com outros métodos apresentados na literatura para a remoção de corantes na água. Na tabela 8, temos resultados em termos de percentual de remoção do corante, comparando os resultados deste trabalho para cada corante (melhor condição) com resultados de outros métodos (Químicos e POAs) para corantes de cores similares:

Tabela 8: Comparativo dos resultados deste trabalho com outros trabalhos.

Método	Corante (cor)	% corante removido	Referência
Químico	Vermelho ácido 119	96,53	[92]
Químico	Azul reativo 19	90,00	[93]
Químico	Vermelho Congo	81,90	[94]
POA	Azul Direto	94,00	[95]
POA	Vermelho ácido 14	92,70	[96]
Híbrido (POA e Químico)	Azul Índigo	97,78	Este trabalho
Híbrido (POA e Químico)	Verde 347	96,70	Este trabalho
Híbrido (POA e Químico)	Vermelho 343	99,61	Este Trabalho

5.5 Cálculo da dose de energia UV

Foi calculada a dose de energia UV consumida no experimento de degradação. A fonte de ultravioleta tem uma geometria cilíndrica com um diâmetro DI e um comprimento LI . Para esse cálculo, foi considerado que a lâmpada tem um perfil de irradiação plano com um valor constante de irradiância ao longo de todo o seu comprimento. O conjunto experimental consiste em uma bobina de um tubo de PTFE com um diâmetro interno D_{in} e um diâmetro externo D_{ext} , enrolado na parte central da lâmpada.

A potência UV experimental (P_{uv}) corresponde à potência ultravioleta radiada na área A_{exp} , que é a área do cilindro de irradiação no plano do experimento com comprimento L_{exp} e diâmetro $D = DI + D_{ext}$. A área A_{exp} é calculada pela expressão:

$$A_{exp} = \pi (DI + D_{ext}) \cdot L_{exp}$$

A dose de energia incidente na região experimental corresponde a:

$$D_{exp} = P_{uv} \cdot \frac{t_{exp}}{\pi(DI + D_{ext})LI}$$

A energia total irradiada para o experimento é:

$$E = P_{uv} \cdot t_{exp} \cdot \frac{L_{exp}}{LI}$$

Sendo que: $P_{uv} = 4,9 \text{ W}$.

Tempo experimental $t_{exp} = 10$ e 20 minutos são 600 e 1200 segundos, respectivamente.

Diâmetro da lâmpada (DI) = $0,026 \text{ m}$

Diâmetro externo do tubo de PTFE (D_{ext}) = $0,003 \text{ m}$

Comprimento da lâmpada (LI) = $0,438 \text{ m}$

Comprimento do tubo enrolado na lâmpada (L_{exp}) = $0,10 \text{ m}$

Considerando esses valores, foi encontrado que:

$$A_{exp} = 0,040 \text{ m}^2$$

$$D_{exp} \text{ (para 10 minutos)} = 736 \text{ kJ/m}^2 \text{ e } E \text{ (para 10 minutos)} = 671 \text{ J}$$

$$D_{exp} \text{ (para 20 minutos)} = 147 \text{ kJ/m}^2 \text{ e } E \text{ (para 20 minutos)} = 1342 \text{ J}$$

Com base na Tabela 6, o planejamento fatorial revela que a degradação das três corantes pode ocorrer nas condições experimentais de taxa de fluxo de solução

de 2 mL.min⁻¹, tempo de irradiação UV de 15 minutos e comprimento de bobina de radiação de 15 cm.

Os cálculos indicam uma redução na energia para experimentos realizados em 10 e 20 minutos.

Especificamente, a energia total emitida na área experimental do sistema foi de 671 J e 1342 J para 10 e 20 minutos, respectivamente, ilustrando uma economia de 671 J. Considerando que os experimentos foram realizados usando 5 mL de soluções de corante a 5%, pode-se inferir que o consumo de 671 J degrada eficientemente 0,25 gramas dos corantes.

6. Considerações Finais

O sistema em linha aumenta a eficiência de degradação, considerando que a solução de corante circula sobre a fonte de UV várias vezes.

No planejamento fatorial 2^2 utilizando colunas de carvão ativado, foi obtido resultado próximo de 100% de eficiência na pior condição, e 100% de eficiência na melhor condição e no ponto central. O planejamento fatorial 2^3 obteve um resultado mais inferior, mas não menos importante na identificação dos melhores parâmetros para o experimento. Nos dois planejamentos fatoriais realizados, o tamanho da coluna e a vazão mostraram-se fatores importantes no processo. Apesar dos bons resultados, o método ainda pode ser mais estudado, a exemplo da utilização de reagente de maior pureza, avaliação dos materiais utilizados na construção das colunas e ajuste nas variáveis utilizadas, consequentemente melhorando a sua eficiência.

Peróxido de hidrogênio 70% mostrou-se também eficiente na degradação de corantes, mas apresentou resultados inferiores, indicando que excesso de peróxido de hidrogênio pode reduzir a eficiência da degradação.

O planejamento fatorial nesta pesquisa revelou informações muito importantes sobre o processo de degradação dos corantes estudados. Um destaque neste experimento é o comprimento da bobina, fazendo com que a solução de corante tenha uma maior área e tempo de contato com a lâmpada UV, aumentando a eficiência na degradação dos corantes. O efeito do comprimento da bobina, além de positivo e significativo, foi maior que o efeito do tempo de irradiação UV, que também apresentou alta significância.

O experimento também demonstrou que os corantes sofrem baixa degradação quando expostos apenas ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sem radiação UV. O mesmo ocorre quando a fonte de radiação UV foi usada sem H_2O_2 ; os resultados revelaram baixa eficiência de degradação dos corantes. Esses resultados destacam a importância crítica de combinar irradiação UV e peróxido de hidrogênio para degradar os corantes. O tempo de exposição à radiação UV é um fator essencial para otimizar a degradação.

A eficiência do sistema em linha na degradação dos corantes azul índigo, verde 347 e vermelho 343, foi mostrada testando cada corante separadamente. Uma sugestão de experimento futuro é a utilização dos 3 corantes de forma simultânea no

sistema, com o objetivo de avaliar sua eficiência na degradação de uma solução com mais de uma substância. Outra sugestão de experimento futuro é a utilização de outros corantes no sistema, seja separadamente ou misturados.

Os resultados deste estudo indicam que a degradação dos corantes é um processo sensível às condições experimentais, e o planejamento fatorial permitiu identificar as influências mais significativas desses parâmetros. A análise destes resultados e da influência das variáveis é importante no desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de efluentes, contribuindo para a preservação do meio ambiente e melhoria da qualidade da água.

O sistema em linha otimizado neste estudo também pode ser testado com outros poluentes aquáticos, não se limitando a corantes têxteis. Vale observar que existe trabalho anterior [12], que utilizou este sistema com outras substâncias, obtendo resultados significativos.

Finalmente, o sistema em linha otimizado mostrou-se eficiente também em comparação com outros métodos de degradação de corantes encontrados na literatura, tendo resultados não apenas bons, mas melhores do que os processos comparados, mostrando que este sistema pode ser adaptado (e melhorado) para a utilização em escala industrial.

7. Referências

- [1] Li, K.; Li, M.; Zhang, W.; Xue, Y.; Wang, Z.; Zhang, X. A staged forward osmosis process for simultaneous desalination and concentration of textile wastewaters. *ACS ES&T Water* **2022**, 3 (7), 1817-1825.
- [2] Gulfam-E-Jannat, S.; Golui, D.; Islam, S.; Saha, B.; Rahman, S. M.; Bezbaruah, A. N.; Iskander, S. M. Industrial water demand and wastewater generation: Challenges for Bangladesh's water industry. *ACS ES&T Water* **2023**, 3 (6), 1515-1526.
- [3] Pearce, C.; Lloyd, J.; Guthrie, J. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments* **2003**, 58 (3), 179-196.
- [4] Ramos, G. M. Consumo de Água e Geração de Efluentes na Indústria Têxtil. *Flush Engenharia*, Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.flushengenharia.com.br/consumo-de-agua-e-geracao-de-efluentes-na-industria-textil> . Acesso em: 31 out. 2025.
- [5] Azevedo, L. Brasil teve mais de 200 mil internações causadas por doenças relacionadas à água sem tratamento, só em 2020. *Brasil 61*, Brasília, 04 de março de 2024. Disponível em: <https://brasil61.com/n/brasil-teve-mais-de-200-mil-internacoes-causadas-por-doencas-relacionadas-a-agua-sem-tratamento-so-em-2020-bras2411140> . Acesso em: 31 out. 2025.
- [6] Dhamorikar, R. S., Lade, V. G., Kewalramani, P. V., & Bindwal, A. B. Review on integrated advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2024**, 138, 104-122.
- [7] Solayman, H. M., Hossen, M. A., Aziz, A. A., Yahya, N. Y., Leong, K. H., Sim, L. C., Monir, M. U., & Zoh, K.-D. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2023**, 11 (3), 109610.
- [8] Capodaglio, A. G. Critical Perspective on Advanced Treatment Processes for Water and Wastewater: AOPs, ARPs, and AORPs. *Applied Sciences*, **2020**, 10(13), 4549.

- [9] Fioreze, M.; Santos, E.; Schmachtenberg, N. Advanced oxidative processes: fundamentals and environmental application. *Electron J Manag Educ Environ Technol* **2014**, *18*, 79-91.
- [10] Ferreira, S.L.C.; Azevedo, R. S.; da Silva Junior, J. B.; Teixeira, L.S.G.; dos Santos, I.F.; dos Santos, W.N.L.; Queiroz, A.F.S.; Oliveira, O.M.d.; Guarieiro, L.L.; dos Anjos, J.P. Emerging contaminants—general aspects: sources, substances involved, and quantification. *Applied Spectroscopy Reviews* **2024**, *59* (5), 632-651.
- [11] Junior, R. A. C.; Chagas, A. V.; Felix, C.S.A.; Souza, R.C.; Silva, L.A.; Lemos, V.A.; Ferreira, S.L.C. A closed inline system for sample digestion using 70% hydrogen peroxide and UV radiation. Determination of lead in wine employing ETAAS. *Talanta* **2019**, *191*, 479-484.
- [12] Felix, C.S.A.; da Silva, D. L.; Chagas, A.V.B.; de Melo, M. B.; Junior, R. A. C.; David, J. M.; Ferreira, S.L.C. A green on-line digestion system using 70% hydrogen peroxide and UV radiation for the determination of chromium in beer employing ETAAS. *Microchemical Journal* **2019**, *146*, 1204-1208.
- [13] Teodosiu, C.; Gilca, A.-F.; Barjoveanu, G.; Fiore, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J. Clean. Prod.* **2018**, *197*, 1210-1221.
- [14] Huerta-Fontela, M.; Galceran, M.T.; Ventura, F. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* **2011**, *45* (3), 1432-1442.
- [15] Elgarahy, A.M.; Eloffy, M.G.; Guibal, E.; Alghamdi, H.M.; Elwakeel, K.Z. Use of biopolymers in wastewater treatment: A brief review of current trends and prospects. *Chin. J. Chem. Eng.* **2023**, *64*, 292-320.
- [16] Elgarahy, A.M.; Elwakeel, K.Z.; Mohammad, S.H.; Elshoubaky, G.A. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Clean. Eng. Technol.* **2021**, *4*, 100209.
- [17] Gomes, R.F.; García, G.J.Y.; Dutra, J.C.F.; Cardoso, M.S.; Costa, E.A.; Waldow, V.A.; Groposo, C.J.; Akamine, R.N.; Sousa, M.P.; Figueiredo, H.; Azevedo, V.A.C.; Góes-Neto, A. Metabolically active microbial communities in oilfields: A systematic review and synthesis of RNA preservation, extraction, and sequencing methods. *Appl. Microbiol.* **2023**, *3* (4), 1144-1163.

- [18] Ma, D.; Yi, H.; Lai, C.; Liu, X.; Huo, X.; An, Z.; Li, L.; Fu, Y.; Li, B.; Zhang, M.; Qin, L.; Liu, S.; Yang, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. *Chemosphere* **2021**, *275*, 130104.
- [19] Ribeiro, A. R.; Nunes, O.C.; Pereira, M.F.R.; Silva, A.M.T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* **2015**, *75*, 33-51.
- [20] Andreozzi, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **1999**, *53* (1), 51-59.
- [21] Chávez, A.M.; Gimeno, O.; Rey, A.; Pliego, G.; Oropesa, A.L.; Álvarez, P.M.; Beltrán, F.J. Treatment of highly polluted industrial wastewater by means of sequential aerobic biological oxidation-ozone based AOPs. *Chem. Eng. J.* **2019**, *361*, 89-98.
- [22] Chawla, P.; Sharma, S.K.; Toor, A.P. Optimization and modeling of UV-TiO₂ mediated photocatalytic degradation of golden yellow dye through response surface methodology. *Chem. Eng. Commun.* **2019**, *206* (9), 1123-1138.
- [23] Kanakaraju, D.; Glass, B.D.; Oelgemöller, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *J. Environ. Manag.* **2018**, *219*, 189-207.
- [24] Pandis, P.K.; Kalogirou, C.; Kanellou, E.; Vaitis, C.; Savvidou, M.G.; Sourkouni, G.; Zorpas, A.A.; Argirusis, C. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review. *Chem. Eng.* **2022**, *6* (1).
- [25] Kommineni, S.; Zoeckler, J.; Stocking, A.; Liang, P.S.; Flores, A.; Rodriguez, R.; Brown, T.; Per, R.; Brown, A. 3.0 Advanced oxidation processes. In *Center for groundwater restoration and protection national water research institute*; Citeseer: **2000**.
- [26] Antoniou, M.G.; Andersen, H.R. Comparison of UVC/S₂O₈²⁻ with UVC/H₂O₂ in terms of efficiency and cost for the removal of micropollutants from groundwater. *Chemosphere* **2015**, *119*, S81-S88.
- [27] Fagier, M.A.; Ali, E.A.; Tay, K.S.; Abas, M.R.B. Mineralization of organic matter from vinasse using physicochemical treatment coupled with Fe²⁺-activated persulfate and peroxymonosulfate oxidation. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2016**, *13* (4), 1189-1194.

- [28] Wacławek, S.; Lutze, H.V.; Grübel, K.; Padil, V.V.T.; Černík, M.; Dionysiou, D.D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chem. Eng. J.* **2017**, *330*, 44-62.
- [29] Yang, Y.; Lu, X.; Jiang, J.; Ma, J.; Liu, G.; Cao, Y.; Liu, W.; Li, J.; Pang, S.; Kong, X.; Luo, C. Degradation of sulfamethoxazole by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate (PDS): Formation of oxidation products and effect of bicarbonate. *Water Res.* **2017**, *118*, 196-207.
- [30] Kim, K.H.; Ihm, S.K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: A review. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186* (1), 16-34.
- [31] Mehrvar, M.; Ein-Mozaffari, F. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *ResearchGate* **2009**.
- [32] Hirvonen, A.; Tuhkanen, T.; Kalliokoski, P. Evaluation of a field-scale UV/H₂O₂-oxidation system for the purification of groundwater contaminated with PCE. *Environ. Technol.* **1998**, *19* (8), 821-828.
- [33] Chen, S.; Sun, L. Screening of efficient phenol-degrading bacteria and analysis of their degradation characteristics. *Sustainability* **2023**, *15* (8), 6788.
- [34] Buhani; Dewi, J.S.; Fajriyah, N.S.; Rilyanti, M.; Suharso; Sumadi; Elwakeel, K.Z. Modification of non-activated carbon from rubber fruit shells with 3-(aminopropyl)-triethoxysilane and its adsorption study on coomassie brilliant blue and methylene blue in solution. *Water Air Soil Pollut.* **2023**, *234* (9), 578.
- [35] Buhani; Istikomah; Suharso; Sumadi; Sutarto; Alghamdi, H.M.; Elwakeel, K.Z. Cationic surfactant-modified Tetraselmis sp. for the removal of organic dyes from aqueous solution. *Molecules* **2023**, *28* (23), 7839.
- [36] Buhani; Suharso; Rilyanti, M.; Antika, F.D.R.; Lestari, L.P.; Sumadi; Ansori, M.; Elwakeel, K.Z. Functionalization of carbon from rubber fruit shells (*Hevea brasiliensis*) with silane agents and its application to the adsorption of bi-component mixtures of methylene blue and crystal violet. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2023**.
- [37] Elgarahy, A.M.; Elwakeel, K.Z.; Elshoubaky, G.A.; Mohammad, S.H. Untapped Sepia shell-based composite for the sorption of cationic and anionic dyes. *Water Air Soil Pollut.* **2019**, *230* (9), 217.
- [38] Elgarahy, A.M.; Elwakeel, K.Z.; Elshoubaky, G.A.; Mohammad, S.H. Microwave-accelerated sorption of cationic dyes onto green marine algal biomass. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2019**, *26* (22), 22704-22722.

- [39] Elgarahy, A.M.; Mostafa, H.Y.; Zaki, E.G.; ElSaeed, S.M.; Elwakeel, K.Z.; Akhdhar, A.; Guibal, E. Methylene blue removal from aqueous solutions using a biochar/gellan gum hydrogel composite: Effect of agitation mode on sorption kinetics. *Int. J. Biol. Macromol.* **2023**, *232*, 123355.
- [40] Elwakeel, K.Z. Removal of reactive black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167* (1-3), 383-392.
- [41] Elwakeel, K.Z.; El-Bindary, A.A.; El-Sonbati, A.Z.; Hawas, A.R. Adsorption of toxic acidic dye from aqueous solution onto diethylenetriamine functionalized magnetic glycidyl methacrylate-N,N'-methylenebisacrylamide. *RSC Adv.* **2016**, *6* (4), 3350-3361.
- [42] Elwakeel, K.Z.; Elgarahy, A.M.; Elshoubaky, G.A.; Mohammad, S.H. Microwave assist sorption of crystal violet and Congo red dyes onto amphoteric sorbent based on upcycled Sepia shells. *J. Environ. Health Sci. Eng.* **2020**, *18* (1), 35-50.
- [43] Elwakeel, K.Z.; Elgarahy, A.M.; Al-Bogami, A.S.; Hamza, M.F.; Guibal, E. 2-Mercaptobenzimidazole-functionalized chitosan for enhanced removal of methylene blue: Batch and column studies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9* (4), 105609.
- [44] Khan, Z.A.; Elwakeel, K.Z.; Mashabi, R.A.; Elgarahy, A.M. Adsorption of anionic dyes onto 1,5-diphenylcarbazine functionalized magnetic hybrid polymer: Impact of water salinity and surfactants on adsorption isotherms. *J. Ind. Eng. Chem.* **2024**, *131*, 569-584.
- [45] Mehrmand, N.; Moraveji, M.K.; Parvareh, A. Adsorption of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) ions from aqueous solutions by functionalised henna powder (*Lawsonia Inermis*); isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2022**, *102* (1), 1-22.
- [46] Tufail, A.; Price, W.E.; Hai, F.I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. *Chemosphere* **2020**, *260*, 127460.
- [47] Bolton, J.R.; Bircher, K.G.; Tumas, W.; Tolman, C.A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73* (4).
- [48] Hijnen, W.A.M.; Beerendonk, E.F.; Medema, G.J. Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review. *Water Res.* **2006**, *40* (1), 3-22.

- [49] Miklos, D.B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K.G.; Drewes, J.E.; Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* **2018**, *139*, 118-131.
- [50] Song, K.; Mohseni, M.; Taghipour, F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review. *Water Res.* **2016**, *94*, 341-349.
- [51] Keen, O.S.; Love, N.G.; Aga, D.S.; Linden, K.G. Biodegradability of iopromide products after UV/H₂O₂ advanced oxidation. *Chemosphere* **2016**, *144*, 989-994.
- [52] Wols, B.A.; Hofman-Caris, C.H.M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Res.* **2012**, *46* (9), 2815-2827.
- [53] Xiao, Y.; Zhang, L.; Zhang, W.; Lim, K.Y.; Webster, R.D.; Lim, T.T. Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes. *Water Res.* **2016**, *102*, 629-639.
- [54] Bobu, M.; Yediler, A.; Siminiceanu, I.; Zhang, F.; Schulte-Hostede, S. Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of two fluoroquinolone antibiotics in aqueous solutions. *J. Environ. Sci. Health Part A* **2013**, *48* (3), 251-262.
- [55] Keen, O.S.; McKay, G.; Mezyk, S.P.; Linden, K.G.; Rosario-Ortiz, F.L. Identifying the factors that influence the reactivity of effluent organic matter with hydroxyl radicals. *Water Res.* **2014**, *50*, 408-419.
- [56] Matafonova, G.; Batoev, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. *Water Res.* **2018**, *132*, 177-189.
- [57] Phugare, S.S.; Kalyani, D.C.; Surwase, S.N.; Jadhav, J.P. Ecofriendly degradation, decolorization and detoxification of textile effluent by a developed bacterial consortium. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2011**, *74* (5), 1288-1296.
- [58] Verma, S.; Sillanpää, M. Degradation of anatoxin-a by UV-C LED and UV-C LED/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* **2015**, *274*, 274-281.
- [59] Pekakis, P.A.; Xekoukoulotakis, N.P.; Mantzavinos, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. *Water Res.* **2006**, *40* (6), 1276-1286.
- [60] Ray, A.K.; Beenackers, A.A.C.M. A photocatalytic reactor for water purification and use thereof. Patent WO1997037936A1, **1997**.
- [61] Hoffmann, M.R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69-96.

- [62] Thiruvengkatachari, R.; Vigneswaran, S.; Moon, I.S. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25* (1), 64-72.
- [63] Lee, H.; Choi, W. Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO₂ suspension: Kinetics and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36* (17), 3872-3878.
- [64] Dutschke, M.; Schnabel, T.; Schütz, F.; Springer, C. Degradation of chlorinated volatile organic compounds from contaminated ground water using a carrier-bound TiO₂/UV/O₃-system. *J. Environ. Manage.* **2022**, *304*, 114236.
- [65] Suslick, K.S.; Didenko, Y.; Fang, M.M.; Hyeon, T.; Kolbeck, K.J.; McNamara, W.B.; Mdleleni, M.M.; Wong, M. Acoustic cavitation and its chemical consequences. *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1999**, *357* (1751), 335-353.
- [66] Gogate, P.R. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2008**, *47* (4), 515-527.
- [67] Vajnhandl, S.; Majcen Le Marechal, A. Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dyes Pigm.* **2005**, *65* (2), 89-101.
- [68] Groeneveld, I.; Kanelli, M.; Ariese, F.; van Bommel, M.R. Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate—An overview. *Dyes Pigm.* **2022**, 110999.
- [69] Saechan, C.; Thawornpan, P.; Thanapongpichat, S.; Hongmanee, S.; Srinoun, K.; Win Tun, A.; Tansila, N.; Jumpathong, W.; Buncherd, H. Degradation of methylene blue using fly ash as a heterogeneous Fenton catalyst. *Anal. Lett.* **2023**, *56* (13), 2099-2112.
- [70] Hart, E.J.; Henglein, A. Sonolysis of ozone in aqueous solution. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (14), 3061-3062.
- [71] Li, W.; Zhang, Q.; Li, J.; Gao, R.; Kao, C.; Li, X.; Peng, Y. Nitrogen removal from high-saline municipal wastewater via anammox-based process driven by both nitrification and denitrification. *Chem. Eng. J.* **2023**, *462*, 142269.
- [72] Zhang, H.; Duan, L.; Zhang, D. Absorption kinetics of ozone in water with ultrasonic radiation. *Ultrason. Sonochem.* **2007**, *14* (5), 552-556.
- [73] Olson, T.M.; Barbier, P.F. Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone. *Water Res.* **1994**, *28* (6), 1383-1391.
- [74] Tezcanli-Güyer, G.; Ince, N.H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: A case study with textile dyes. *Ultrasonics* **2004**, *42* (1-9), 603-609.

- [75] Macías-Quiroga, I.F.; Henao-Aguirre, P.A.; Marín-Flórez, A.; Arredondo-López, S.M.; Sanabria-González, N.R. Bibliometric analysis of advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: Global and Ibero-American research trends. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28* (19), 23791-23811.
- [76] Sauv  , S.; Desrosiers, M. A review of what is an emerging contaminant. *Chem. Cent. J.* **2014**, *8* (1), 15.
- [77] Brillas, E.; Martínez-Huitle, C.A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *166-167*, 603-643.
- [78] Nancharaiah, Y.V.; Venkata Mohan, S.; Lens, P.N.L. Metals removal and recovery in bioelectrochemical systems: A review. *Bioresour. Technol.* **2015**, *195*, 102-114.
- [79] Garcia-Segura, S.; Brillas, E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water Res.* **2011**, *45* (9), 2975-2984.
- [80] Martínez-Huitle, C.A.; Rodrigo, M.A.; Sir  s, I.; Scialdone, O. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (24), 13362-13407.
- [81] Monteil, H.; P  chaud, Y.; Oturan, N.; Oturan, M.A. A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water. *Chem. Eng. J.* **2019**, *376*, 119577.
- [82] Ganiyu, S.O.; Zhou, M.; Martínez-Huitle, C.A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *235*, 103-129.
- [83] Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O'Shea, K.; Entezari, M.H.; Dionysiou, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 331-349.
- [84] Dietrich, M.J.; Randall, T.L.; Canney, P.J. Wet air oxidation of hazardous organics in wastewater. *Environ. Prog.* **1985**, *4* (3), 171-177.
- [85] Luck, F. Wet air oxidation: Past, present and future. *Catal. Today* **1999**, *53* (1), 81-91.

- [86] Guo, J.; Al-Dahhan, M. Catalytic wet air oxidation of phenol in concurrent downflow and upflow packed-bed reactors over pillared clay catalyst. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60* (3), 735-746.
- [87] Imamura, S. Catalytic and noncatalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38* (5), 1743-1753.
- [88] Levec, J.; Pintar, A. Catalytic wet-air oxidation processes: A review. *Catal. Today* **2007**, *124* (3-4), 172-184.
- [89] Bhargava, S.K.; Tardio, J.; Prasad, J.; Föger, K.; Akolekar, D.B.; Grocott, S.C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (4), 1221-1258.
- [90] Vaidya, P.D.; Mahajani, V.V. Insight into sub-critical wet oxidation of phenol. *Adv. Environ. Res.* **2002**, *6* (4), 429-439.
- [91] Ferreira, S.L.C. Chemometrics and statistics | experimental design. In *Encyclopedia of Analytical Science* (3rd ed.); Worsfold, P., Poole, C., Townshend, A., Miró, M., Eds.; Elsevier: **2019**; Vol. 1, pp 420-424.
- [92] Moghaddam, S.; Alavi Moghaddam, M.R.; Arami, M. Coagulation/Flocculation Process for Dye Removal Using Sludge from Water Treatment Plant: Optimization Through Response Surface Methodology. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 651–657.
- [93] Khan, M.A.N.; Siddique, M.; Wahid, F.; Khan, R. Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *26*, 370–377.
- [94] Wang, S.; Luo, C.; Tan, F.; Cheng, X.; Ma, Q.; Wu, D.; Li, P.; Zhang, F.; Ma, J. Degradation of Congo red by UV photolysis of nitrate: Kinetics and degradation mechanism. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *262*, 118276.
- [95] Ertugay, N.; Acar, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S1158–S1163.
- [96] Sohrabi, M.R.; Khavaran, A.; Shariati, S.; Shariati, S. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S3523–S3531.