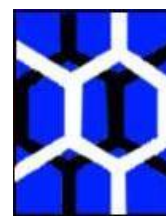




UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA



IQB

Alice de Barros Ferro

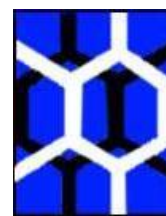
**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTE
ATRAVÉS DE PROCESSO ELETROLÍTICO E REAÇÃO DE
FENTON MODIFICADA.**

Maceió – AL

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA



IQB

Alice de Barros Ferro

**TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CORANTE
ATRAVÉS DE PROCESSO ELETROQUÍMICO E REAÇÕES DE
FENTON FOTO-FENTON MODIFICADAS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao colegiado do curso de Química Licenciatura da Universidade Federal de Alagoas, como requisito final para obtenção do título de licenciada em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

Co-orientador: Ms. José Leandro da Silva Duarte

Maceió – AL

2015

Catálogo na fonte

Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

F397t Ferro, Alice de Barros.
Tratamento de efluentes contendo corante através de processo eletroquímico e reação de fenton modificada / Alice de Barros Ferro. - 2015.
40f. : grafs., tabs.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.
Coorientador: José Leandro da Silva Duarte.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura)
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 38-40.

1. Eletroquímica. 2. Fenton. 3. Foto-Fenton. 4. Tratamento de efluentes.
I. Título.

CDU: 543.382/.383



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

www.qui.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 23 de Junho de 2015

2. Aluno / matrícula: Alice de Barros Ferra

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica: Coram Lúcia P. S. Zonta / IQB
Coorientar: José Leonardo da Silva Duarte / IQB

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

<u>Profa. Dra. Coram Lúcia P. S. Zonta</u> (Presidente)	Nota: <u>90</u>
<u>Me. José Leonardo da Silva Duarte</u> (1º avaliador)	Nota: <u>90</u>
<u>Profa. Dra. Valéria dos Santos Malta</u> (2º avaliador)	Nota: <u>90</u>
<u>Profa. Dra. Francine Santos de Paula</u> (3º avaliador)	Nota: <u>90</u>
<u>Me. Lúcio de Moura Gomes</u> (4º avaliador)	Nota: <u>90</u>

5. Título do Trabalho: Tratamento de efluentes contendo corante através do Processo Eletroquímico e reação de Fenton modificada

6. Local: Sala de Reuniões do IQB - UFAL

7. Apresentação: Horário início: 8:38 Horário final: 9:02
Arguição: Horário início: 9:02 Horário final: 10:05

8. Nota final: 90 (noventa inteiros)

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de ____ minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por ____ minutos, tendo como resultado:

APROVADO

() APROVADO COM RESTRIÇÕES - mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

() NÃO APROVADO.

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 23 de Junho de 2015.

Presidente: Coram Lúcia Zonta
1º Avaliador: José Leonardo da Silva Duarte
2º Avaliador: Valéria dos Santos Malta
3º Avaliador: Francine Santos de Paula
Candidato: Alice de Barros Ferra
4º Avaliador: Duio de Moura Gomes

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo discernimento dado, para a tomada de decisões corretas ao longo da vida.

Aos meus pais, Diva Moreira de Barros e Carlos Antonio de Oliveira, por todo o apoio e dedicação ao longo da minha vida.

A minha irmã, Amanda Ferro, pelas palavras de incentivo.

A minha orientadora e amiga Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, pela oportunidade, pelos ensinamentos e carinho.

Ao meu co-orientador e grande amigo José Leandro da Silva, por todo respeito, ensinamento e disposição de ajudar ao menor sinal de problema.

Aos meus queridos amigos Gabriela Alves, Maria Olivia (Cachinhos), Joaquim Wanderley, Ítalo Almeida e Alex Carvalho pela paciência, troca de conhecimento e amizade incondicional.

Aos colegas de LEAp, Lúcio, Marcela, Danilo, Sheylinha, Rose e todos que compõe nosso grupo. Ao professor Nivaldo Soares. E em especial ao professor Josealdo Tonholo por todo incentivo e ensinamento passado.

A todos da secretaria e a limpeza, por todo apoio.

O meu sincero agradecimento.

Quando a sabedoria penetrar em teu coração e o saber deleitar a tua alma, a reflexão velará sobre ti, amparar-te-á a razão.

Prov. 2,10-11

Resumo

A água é um dos mais importantes recursos naturais da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. Com o aumento da população, a demanda de consumo de água para a produção de alimentos e produtos industriais em geral, cresceu exponencialmente. Com isso a busca de tratamentos de efluentes de forma economicamente viável tem incentivado os pesquisadores a desenvolverem novas tecnologias ou otimizar os sistemas convencionalmente já utilizados. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem sido considerado os mais promissores pois são métodos eficazes para o tratamento de todos os tipos de poluente, inclusive os refratários os processos convencionais. Dentre os processos oxidativos deve-se destacar as reações de Fenton, por serem processos simples, de baixo custo e bastante eficiente. A reação de Fenton consiste na reação de decomposição do H_2O_2 utilizando o Fe^{2+} como catalisador (reação de Fenton homogêneo). A alta eficiência se deve aos radicais hidroxilas formados ($OH\bullet$) que possuem elevado potencial de oxidação, promovendo a mineralização de compostos poluentes de forma rápida e não seletiva. Uma das limitações da aplicação da reação de Fenton é o controle rigoroso do pH de forma a garantir a solubilidade do íon Fe^{2+} e a grande quantidade de lama ($Fe(OH)_x$) formada no final da reação. Neste trabalho foi testado material de baixo custo (palha de aço, Bombril[®]) como catalisador heterogêneo para a reação de Fenton, objetivando reduzir o lodo gerado pela reação de Fenton. Inicialmente um béquer como reator, contendo uma pequena quantidade de Bombril[®], em seguida foi utilizado um reator com recirculação contendo grande quantidade do Bombril[®], em busca de otimizar o processo. Além desta reação também foram realizadas reações eletrolíticas para fins comparativos de eficiência entre os dois métodos de tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Fenton ; Foto-Fenton ; Eletroquímica ; Tratamento de Efluentes.

LISTA DE FIGURAS:

Figura 1: Gráfico de distribuição da água na Terra.	14
Figura 2: Sistema de Tratamento de Processos Oxidativos Avançados	15
Figura 3: Esquema dos mecanismos eletródicos para a oxidação de substratos orgânicos através de eletrodos óxidos proposto por Comninellis e De Battisti.	20
Figura 4: Estrutura molecular do corante amarelo sol (E-110).	24
Figura 5: Imagem ilustrativa de um ADE [®] comercial.	28
Figura 6: Absorbância da solução em função do tempo da reação de Fenton. Onde: — 10mmol de H ₂ O ₂ ; — 20mmol de H ₂ O ₂ ; — 30mmol de H ₂ O ₂ ; — 10mmol de H ₂ O ₂ .	29
Figura 6: Absorbância da solução em função do tempo da reação de Fenton. Onde: — 10mmol de H ₂ O ₂ ; — 20mmol de H ₂ O ₂ ; — 30mmol de H ₂ O ₂ ; — 10mmol de H ₂ O ₂ .	31
Figura 8: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente. Onde: — 1mM de H ₂ O ₂ , — 2mM de H ₂ O ₂ e — 4mM de H ₂ O ₂ .	32
Figura 9: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente foto assistida. Onde: — 1mM de H ₂ O ₂ , — 2mM de H ₂ O ₂ e — 4mM de H ₂ O ₂ .	34
Figura 10: Absorbância da solução em função do tempo de reação do processo eletrolítico. Onde, — 10mA/cm ² , — 30mA/cm ² , — 50mA/cm ² , — 70mA/cm ² .	36
Figura 11: Consumo energético em kW h / L do processo eletrolítico.	38
Figura 12: Custo energético em R\$ por litro de efluente tratado.	39
Figura 13: Gráfico comparativo eficiência da degradação da cor entre as reações de Fenton (béquer), Foto-Fenton (béquer), Fenton (cilíndrico), Foto-Fenton (cilíndrico), Eletrolítica.	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial redox de algumas espécies oxidantes	16
Tabela 2. Reagentes utilizados	24
Tabela 3: Absorbância da solução em função do tempo da reação de Fenton.	30
Tabela 4: Absorbância da solução em função do tempo da reação de foto-Fenton.	31
Tabela 5: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente	33
Tabela 6: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente foto assistida.	35
Tabela 7: Absorbância da solução em função do tempo de reação do processo eletrolítico.	36
Tabela 8. Redução da cor e da DQO da solução após 1 de reação eletrolítica.	36

LISTA DE ABREVIATURAS:

ADE → Ânodo Dimensionalmente Estáveis.

DQO → Demanda Química de Oxigênio.

POAs → Processos Oxidativos Avançados.

POEA → Processos Oxidativos Eletroquímico Avançado.

RDO → Reação de Desprendimento de Oxigênio.

Índice

Resumo	8
Lista de figuras	9
Lista de tabelas	10
Lista de abreviaturas	11
1 – Introdução	13
2 – Revisão Bibliográfica	14
2.1 – Poluição Ambiental	14
2.2 – Processos Oxidativos Avançados (POAs)	15
2.3 – Reação de Fenton	18
2.4 – Reação de foto-Fenton	19
2.5 – <i>Processos Eletrolíticos</i>	19
3 – Objetivos	23
3.1- Geral	23
3.2 – Específico	23
4 – Metodologia	24
4.1 – Parte experimental	24
4.1.1 – Reagentes	24
4.2 – Instrumentação	25
4.3 – Determinação	25
4.4 – Análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO)	25
4.5 – Reação de Fenton \ Foto-Fenton	27
4.6 – Processos eletrolíticos	28
5 – Resultados e discussão	29
5.1 – Reação de Fenton e Foto-Fenton em batelada	29
5.2 - Reação de Fenton e Foto-Fenton em reação de fluxo ascendente	32
5.3 – Processos Eletrolíticos	35
5.3.1 – Cálculo de Consumo Energético	36
6 – Conclusões	39
7 – Referências	40

1 – INTRODUÇÃO

A água é um dos mais importantes recursos naturais da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida em nosso planeta. Com o aumento da população, a demanda para a produção de alimentos e produtos industriais cresceram exponencialmente, juntamente com a quantidade de resíduo gerado, principalmente os resíduos líquidos. Isso tem incentivado os pesquisadores a desenvolverem novas tecnologias de tratamentos de efluentes ou otimizarem os sistemas convencionalmente já utilizados, como flotação, carvão ativado, separação por membrana, biodegradação e processos oxidativos avançados.

Os processos oxidativos avançados (POA) são processos que visam gerar espécies com alto poder de oxidação capazes de transformar as substâncias em espécies menos agressivas, ou até mesmo mineralizá-las (SIRÉS et al, 2014). Devido à alta eficiência, tais processos têm recebido grande destaque no tratamento ou pré-tratamento de compostos de difícil biodegradabilidade, convertendo a matéria orgânica em CO₂ e H₂O ou, no caso de pré-tratamento, em compostos mais fáceis de serem biodegradados (Gogate, 2004; Brilhas, 2014).

Dentre os POA destacam-se, as reações de Fenton e foto-Fenton por sua alta eficiência e baixo custo, tornando essa metodologia altamente viável para o tratamento de efluente industriais. Também se destacam-se os processos oxidativos eletroquímico avançados, POEA, podendo oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais. No caso do processo eletroquímico o elétron é o principal reagente, evitando o uso de compostos químicos (ANGLADA, et al. 2009; GOMES, 2012).

Nesse estudo, decidiu-se comparar a eficiência de quatro POAs no tratamento de um efluente contendo o corante amarelo sol como modelo. Os POS estudados foram: reação de Fenton, fotoFenton, eletroquímico e fotoeletroquímico.

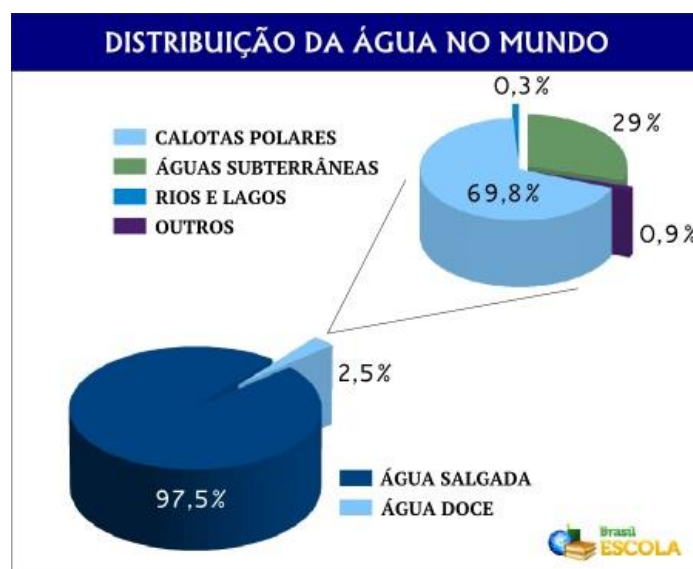
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1 – Poluição Ambiental:

A água, como recurso natural e de valor econômico e social incalculável, é essencial à existência e bem estar do homem e à conservação dos ecossistemas do planeta. Durante muitos anos este recurso foi considerado infinito, visto a generosidade da natureza, que produzia inesgotáveis e renováveis mananciais (VARGAS et al., 2007). Mas hoje se tem comprovações que mostram que a água potável, esse bem precioso, tem diminuído consideravelmente.

A água é uma das substâncias mais abundantes em nosso planeta, podendo ser encontrada em três estados físicos: sólido (geleiras), líquido (oceanos e rios) e gasoso (vapor d'água na atmosfera). Aproximadamente 70% da superfície terrestre encontram-se coberta por água. No entanto, menos de 3% deste volume é de água doce (Figura 1), cuja maior parte está concentrada em geleiras (geleiras polares e neves das montanhas), restando uma pequena porcentagem de águas superficiais para as atividades humanas (DUARTE, 2012).

Figura 1: Gráfico de distribuição da água na Terra.



Fonte: (PENA, 2014)

Com o crescimento populacional, veio um grave problema que afeta o mundo, a poluição ambiental. A poluição que cresceu proporcional ao desenvolvimento industrial e populacional, onde muitas vezes os rejeitos domiciliares e industriais são descartados indevidamente poluindo os mananciais.

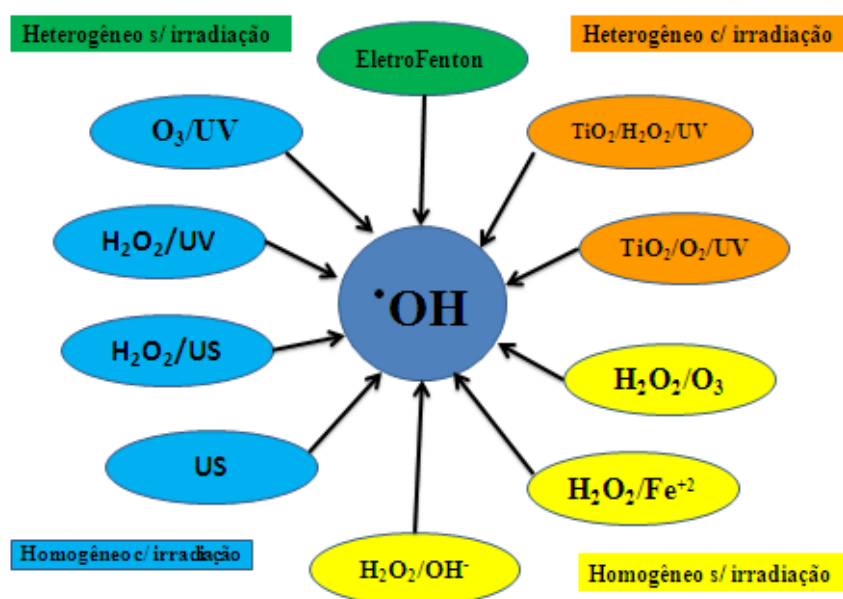
Uma forma de minimizar este efeito é através do tratamento adequado do efluente tanto para descarte quanto para reuso. O reuso de águas residuais para fins menos restritivos não potáveis, (agrícolas, paisagísticos, industriais, recreacionais, recarga de aquíferos, manutenção dos cursos de água) busca a redução do consumo de água potável disponibilizando-a para fins mais nobres. No entanto, possibilidades e formas potenciais de reuso dependem das características da água, condições de aplicações fatores locais, como no reuso interno das indústrias ou retorno desta água, tratada, ao meio ambiente. A qualidade da água utilizada e o objetivo específico do reuso estabelecerão os níveis de tratamento recomendados, os critérios de segurança a serem adotados e custos de capital, operação e manutenção (VARGAS, 2008).

Dentro desta problemática, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas buscando o tratamento adequado de efluentes oriundos de processos urbanos e indústrias. Dentro das novas tecnologias destacam-se os Processos Oxidativos Avançados.

2.2 – Processos Oxidativos Avançados (POAs):

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos como processos que geram radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) em quantidades suficientes para a degradação de matéria orgânica, utilizando diversas combinações de precursores (Figura 2), tais quais H_2O_2 , O_3 , luz ultravioletas, ultrassom, e sais de ferro (LUSTOSA et al., 2013).

Figura 2: Sistema de Tratamento de Processos Oxidativos Avançados.



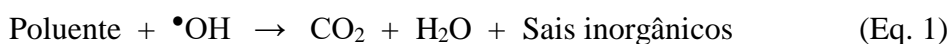
Fonte: (SOBRINHO (2011))

Os radicais hidroxila são espécies oxidantes que apresentam elevado potencial de oxidação ($E^{\circ}=2,80V$), perdendo apenas para o flúor (Tabela 1).

Tabela 1: Potencial redox de algumas espécies oxidantes

Agente Oxidante	Poder de Oxidação (v)
Flúor (F_2)	3,03
Radical hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
($KMnO_4$)	1,67
Ácido hipobromoso ($HBrO$)	1,59
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,50
Ácido hipocloroso($HClO$)	1,49

A partir do momento em que o radical hidroxila é gerado, uma série de reações ocorre podendo levar a degradação total da matéria orgânica:



Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, a oxidação envolvendo o radical hidroxila pode ocorrer através de diferentes reações, tais como:

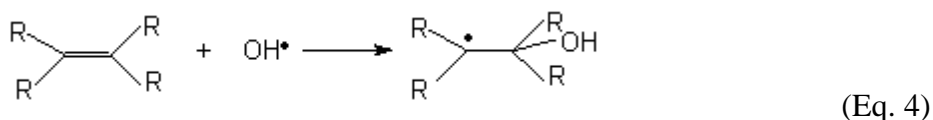
Abstração de átomo de hidrogênio

Os radicais hidroxilas formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 2). Posteriormente ocorre a adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 3), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos (NOGUEIRA et al., 2007).

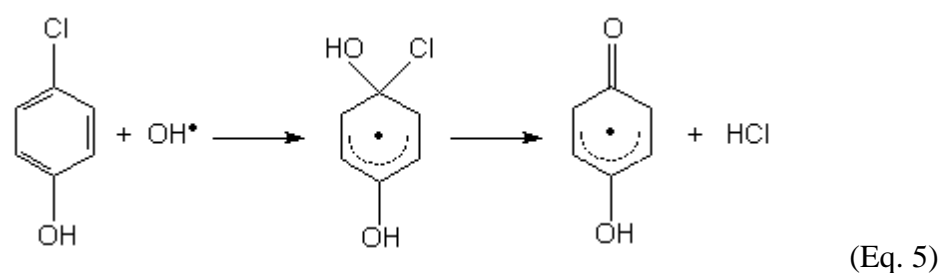


Adição eletrofílica

A adição eletrofílica geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos contêm ligações π que resulta na formação de radicais orgânicos como mostrado na equação 4 (NOGUEIRA et al., 2007).



A rápida descloração de clorofenóis é interpretada pela adição eletrofílica gerando íons cloreto, equação 5.



Transferência eletrônica

Transferência eletrônica, um tipo de reação que ocorre quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (equação 6) (NOGUEIRA et al., 2007).



Reações radical-radical

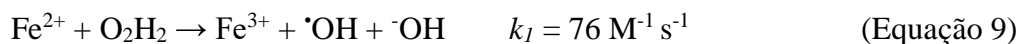
As reações radicalares também podem ocorrer (equação 7 e 8), no entanto são indesejáveis pois consomem radicais OH^\bullet findando a cadeia reacional desses radicais, prejudicando a eficiência do processo de degradação. (NOGUEIRA et al., 2007).



Dentre os POAs as reações de Fenton e os processos eletroquímicos tem recebido considerável atenção, devido à simplicidade operacional dos processos e eficiência para a degradação de várias classes de poluentes. A seguir serão detalhados os mecanismos reacionais envolvidos nos dois processos.

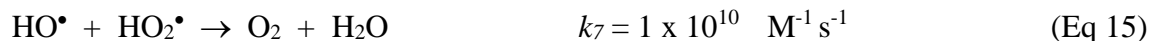
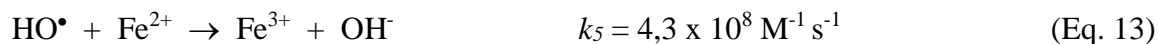
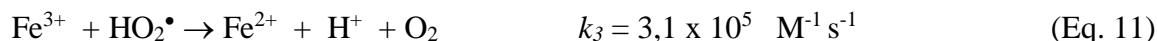
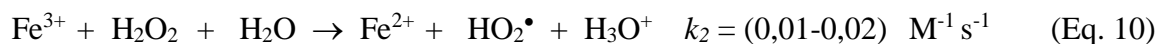
2.3 – REAÇÃO DE FENTON:

A mais de um século, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatado por Fenton. Quarenta anos depois a primeira observação do que seria a chamada “reação de Fenton” (Equação 9), Haber (1934) propôs que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro (NOGUEIRA et al., 2007; PIGNATELLO et al. 2006).



A alta eficiência da reação de Fenton se deve aos radicais hidroxilas formados ($\cdot\text{OH}$) que possuem elevado potencial de oxidação, promovendo a mineralização de compostos poluentes de forma rápida e não seletiva.

Em meio aquoso (pH ~ 3) o mecanismo completo ocorre nas seguintes etapas:



Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxila é a espécie que inicia a oxidação, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes como intermediários de ferro de alta valência, como FeO^{3+} (Fe(V)) e o íon ferril FeO^{2+} (Fe(IV)), ou as espécies concomitantemente [BOSSMANN, et al., 2004; MARTIRE, et al., 2002; PIGNATELLO et al., 2006].

Uma das limitações da aplicação da reação de Fenton é controle rigoroso do pH de forma a garantir a solubilidade do íon Fe^{2+} e a grande quantidade de lama ($\text{Fe}(\text{OH})_x$) formado no final da reação. Por esse motivo se busca substituto aos sais ferrosos, evitando a formação deste resíduo.

2.4 – REAÇÃO DE FOTO-FENTON:

A reação de Fenton pode ser catalisada por radiação ultravioleta, visível ou solar. Nos processos Fenton foto-assistidos (Equação 16 - 18), o processo de degradação do poluente se processa rapidamente, em função da geração de elevadas quantidades de radicais hidroxila.



2.5 – PROCESSOS ELETROLÍTICOS:

Os tratamentos eletroquímicos de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, de forma direta ou indireta, através da oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem a adição de grandes quantidades de produtos químicos evitando, assim, possível formação de organometálicos e o aumento do volume a ser tratado (REZENDE et al., 2010).

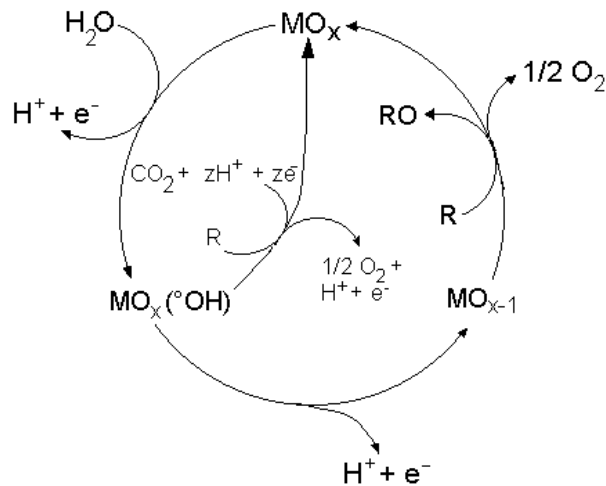
A ampla aplicação dos processos eletroquímicos no tratamento de efluentes sempre foi limitada devido a pouca estabilidade dos materiais eletródicos (ex. grafite) ou ao elevado custo (ex. eletrodos de ouro e platina). A partir da década de 60, com desenvolvimento dos ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), teve-se um grande

aumento nas pesquisas empregando tais materiais no tratamento de efluentes. A elevada eficiência desses eletrodos na degradação do poluente está associada às propriedades electrocatalíticas dos seus óxidos.

Normalmente a camada ativa de óxidos é uma mistura contendo: um óxido com propriedades catalíticas (p ex. RuO₂, IrO₂); um óxido que fornece a estabilidade química e mecânica (p. ex. TiO₂) e frequentemente outros aditivos para modelar alguma propriedade (p. ex. SnO₂). A atividade electroquímica dos eletrodos depende da estrutura cristalina e electrónica dos componentes, bem como do grau de mistura dos óxidos.

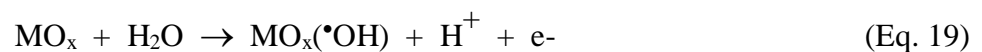
Segundo Comninellis e De Battisti (1996) a oxidação de poluentes em eletrodos óxidos contendo RuO₂ ocorrem através do mecanismo aprestando na Figura 3.

Figura 3: Esquema dos mecanismos eletródicos para a oxidação de substratos orgânicos através de eletrodos óxidos proposto por Comninellis e De Battisti.



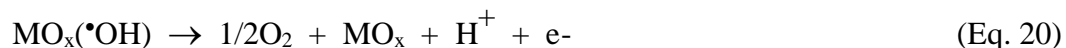
Fonte: adaptado de Comninellis e De Battisti, 1996.

Segundo esse mecanismo numa primeira etapa (eq. 19), a H₂O (meio ácido) ou OH⁻ (meio básico) é oxidada na superfície dos eletrodos formando o radical hidroxila adsorvido:

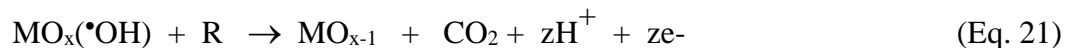


A etapa seguinte do mecanismo depende da natureza do óxido. Para óxidos que não apresentam estados de oxidação elevados (p. ex. SnO₂ e PbO₂) o sítio MO_x(°OH) é a

espécie catalítica tanto para a RDO (Reação de Desprendimento de Oxigênio) quanto para a oxidação de substratos orgânicos, podendo as reações serem representadas por:

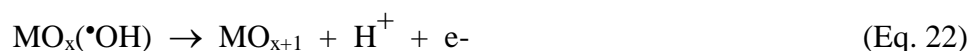


ou

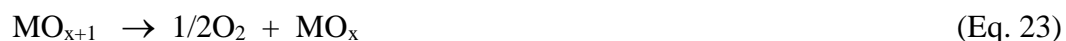


onde a reação (20) descreve a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e a reação (21) a oxidação do substrato orgânico (representado por R).

Quando o óxido possui estados de oxidação elevados (p. ex. RuO_2 e IrO_2) a etapa (19) é seguida pela seguinte reação:



passando a espécie MO_{x+1} a intermediar a RDO e a oxidação de substratos orgânicos. As reações correspondentes são representadas genericamente por:



ou



Ainda de acordo com Comninellis e De Battisti (1996) o radical hidroxila (OH^\bullet) tem maior poder de oxidação que o óxido em alto estado de oxidação (MO_{x+1}). Deste modo, quando a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos de SnO_2 ou PbO_2 observa-se a degradação total do substrato à CO_2 (reação 21) tornando-se este tipo de óxido de interesse no tratamento e purificação de águas residuais. Por outro lado, quando a oxidação do substrato é executada em eletrodos de RuO_2 e IrO_2 (ambos capazes de atingir estados de oxidação elevados) observa-se a oxidação parcial do substrato (reação 24), tornando estes óxidos de interessante do ponto de vista eletrossintético.

A propriedade eletrocatalítica dos ADE para liberação de gases tem possibilitado a utilização destes materiais em eletroflotadores amplamente utilizados no tratamento de efluentes contendo sólidos em suspensão e materiais particulados. Geralmente os processos de oxidação dos compostos orgânicos são conduzidos em elevado potenciais, onde tem-se a reação de desprendimento de gases simultânea a oxidação do composto orgânico. Este procedimento é empregado para evitar a formação de polímeros e envenenamento da superfície dos eletrodos. Isto nos possibilita rápida remoção dos sólidos suspensos através da eletroflotação e a oxidação / degradação direta dos compostos poluentes solúveis.

A oxidação eletroquímica de efluentes orgânicos pode ser realizada através de diferentes modos de degradação, tanto pela oxidação direta, teoricamente possível nos potenciais baixos, mas a velocidade da reação tem geralmente uma cinética baixa, quanto pela indireta, não há troca direta de elétrons do ânodo com o poluente orgânico, mas através de mediação das espécies ativas eletrogeradas. Além disso, o peróxido de hidrogênio e o peroxodissulfato são oxidantes proeminentes que também podem ser produzidos eletroquimicamente. Estes oxidantes reagem com os substratos orgânicos, levando-os a mineralização, ou seja, sua conversão completa a CO₂, H₂O e outros sais inorgânicos (OLIVEIRA, 2012).

A tecnologia eletroquímica pode gerar diversas espécies químicas oxidantes, dentre elas, o radical hidroxila (FREIRE et al., 2000), podendo também ser considerado um POAs, nesse caso um processo oxidativo eletroquímica avançado POEA.

3 - OBJETIVOS:

3.1 – GERAL:

Avaliar a aplicação da reação de Fenton, foto-Fenton e de processo eletroquímicos, no tratamento de efluente sintético contendo o corante alimentício amarelo sol (E-110), como poluente modelo.

3.2 – ESPECÍFICOS:

I - Avaliar o efeito das concentrações dos reagentes de Fenton e foto-Fenton no tratamento de um efluente sintético de corante alimentício.

II - Verificar a eficiência da Reação de Fenton e foto-Fenton em um reator piloto.

III – Analisar a eficiência da reação eletrolítica no tratamento do efluente sintético contendo corante.

IV - Comparar as reações de Fenton, foto-Fenton e o processo eletroquímico a fim de determinar o método mais eficiente para o tratamento do efluente em questão.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS:

4.1 – PARTE EXPERIMENTAL:

4.1.1- REAGENTES

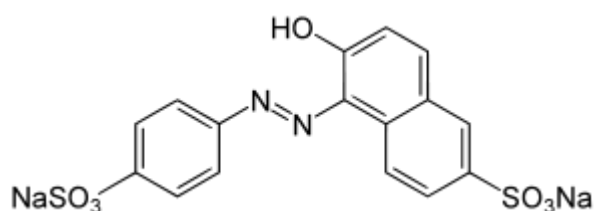
Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes classificados dentro da classe de reagentes analíticos PA. Os reagentes utilizados nesse estudos são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes utilizados

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Concentração	Massa Molar (g/mol)
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Vetec	30% P.A.	34,02
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Cromoline	98% P.A.	98,08
Sulfato de mercúrio	HgSO ₄	Vetec	98% P.A.	296,65
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	98% P.A.	40,00
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	Vetec	99% P.A.	278,02
Sulfato de prata	Ag ₂ SO ₄	Vetec	99% P.A.	311,80
Dicromato de potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Vetec	99% P.A.	294,18

Como poluente modelo foi utilizado o corante amarelo sol (Figura 4), o qual foi cedido por uma indústria da cidade de Ribeirão Preto- SP e foi utilizado conforme foi adquirido sem nenhum processo de purificação.

Figura 4: Estrutura molecular do corante amarelo sol (E-110).



Fonte: (CATANHO, 2006).

4.2 – INSTRUMENTAÇÃO:

- Espectrofotômetro MultiSpec 1501 Shimadzu.
- A determinação de pH foi efetuada em pHmetro PoliControl.
- Bomba peristáltica Masterflex[®] L/S.
- Fonte de corrente contínua da Power Supply EMG18134 (30V, 10A).

4.3 – DETERMINAÇÃO ESPECTROMETRICA:

Com o aumento do comércio de produtos alimentícios entre os países, o desenvolvimento de métodos de análises cada vez mais confiáveis, eficientes e rápidos, é uma necessidade maior a cada dia. Para os corantes artificiais não basta, simplesmente, provar que o produto é colorido artificialmente, cada corante, ou mistura desses, tem seu comprimento de onda, λ (PRADO e GODOY, 2003). A cor das águas tem sido historicamente medida através de comparação visual, empregando-se soluções padrão de cor e fonte de luz. Para estudos envolvendo necessidades de medidas com maior grau de precisão, o método de determinação da cor por espectrofotometria é recomendado. Para os controles rotineiros de estações de tratamento de água, o uso do comparador visual é bastante razoável (MUCCIACITO, 2012).

Sendo 478 nm o comprimento de onda máximo de absorção do corante, foram realizadas análises de absorção da solução durante as reações utilizando espectrofotômetro MultiSpec 1501 Shimadzu, em tempos pré-determinados.

4.4 - ANÁLISE DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO):

Demanda química de oxigênio é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por materiais e por substâncias orgânicas e minerais, que se oxidam sob condições definidas. No caso de efluentes, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos.

Solução digestiva:

Reagentes:

- Água destilada
- Sulfato de mercúrio (HgSO_4) P.A. ,VETEC
- Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) P.A. VETEC
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A. VETEC

Procedimento:

Introduziram-se 3,3 g de sulfato de mercúrio em balão volumétrico de 100 mL. Adicionaram-se 16,7 mL de ácido sulfúrico. Em seguida o balão foi submetido a ultrassom, para acelerar a solubilização do sulfato de mercúrio no ácido. Em béquer, introduziu-se 1,02 g de dicromato de potássio em balança semi-analítica. Adicionou-se uma pequena quantidade de água destilada, em quantidade suficiente para a dissolução do dicromato. Acrescentou-se o dicromato dissolvido à solução de sulfato de mercúrio. Homogeneizou-se a solução e completou-se o volume com água destilada.

Solução catalisadora:

Reagentes:

- Sulfato de prata (AgSO_4) P.A. VETEC
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A. VETEC

Procedimento:

Introduziu-se 0,88 g de sulfato de prata em balão volumétrico de 100 mL. Adicionaram-se aproximadamente 70 mL de ácido sulfúrico. Levou-se o balão ao ultrassom durante 15 minutos, para acelerar a solubilização do sulfato de prata. Homogeneizou-se e completou-se o volume da solução com ácido sulfúrico concentrado.

Análise:

Materiais e equipamentos:

- *Vials(tubo de vidro)* específicos para análise de DQO.
- Água Calor / PoliControl
- AL-32 / Água Lytic
- Cronômetro
- Água destilada

Procedimento:

No vials de DQO introduziu-se 2,5 mL da amostra a ser analisada, 1,5 mL de solução digestiva e 3,5 mL de solução catalisadora. O branco colocou-se 2,5 mL de água destilada, 1,5 mL de solução digestiva e 3,5 mL de solução catalisadora. Em seguida homogeneizou-se, tendo cuidado com o manuseio devido ao grande e rápido aumento de temperatura;

Levou-se os vials ao digester AL-32, Água Lytic permanecendo por 2 horas à uma temperatura de 150° C. Após o resfriamento, limpou-se a parte externa dos vials com acetona para remover a gordura.

Ajustou-se o equipamento Água Calor (PoliControl) para a faixa de concentração a ser analisada. Inicialmente introduziu-se um dos vials com branco, para fazer a calibração do equipamento e em seguida fez-se a leitura direta da DQO das amostras.

4.5 – REAÇÃO DE FENTON \ FOTO-FENTON:

O efluente sintético com o corante amarelo sol (E-110, corante alimentício), foi preparada com 0,1000 g/L de corante diluído em água destilada. Inicialmente, optou-se por um sistema em batelada usando um béquer como reator. A reação teve a duração de 1h. Nesse estudo optou-se por utilizar palha de aço comercial (Bombril®) como fonte de ferro para a reação de Fenton, visando diminuir a quantidade de resíduo final (lama). Fixou-se a massa de ferro em 20 mg L⁻¹ e variou-se a concentração do H₂O₂ (5 mmol/L, 10 mmol/L, 20 mmol/L, e 50 mmol/L) e pH 3± 0,1 ajustado com solução de 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ Em seguida foram realizadas reações em um reator cilíndrico, utilizando bomba peristáltica em fluxo ascendente. Fixou-se a massa da palha de aço em 7,6000g L⁻¹, e variou-se a

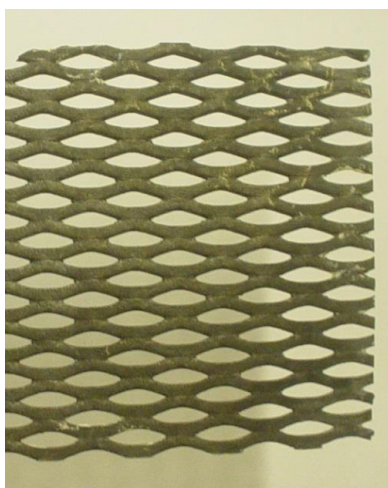
concentração de H_2O_2 (1 mmol/L, 2 mmol/L e 4 mmol/L), com a massa maior de ferro foi decidido diminuir a concentração do H_2O_2 , pela grande dissolução da palha de aço no meio reacional.

Para as reações foto-Fenton foi utilizando como fonte de radiação UV uma lâmpada Philips HPL-N 80 W, sem o bulbo de vidro. A massa de palha de aço e as concentrações de H_2O_2 foram as mesmas utilizadas no estudo em batelada. As amostras foram coletadas em tempos pré-determinado para análise de UV e amostras foram coletadas antes e após a reação para análise de DQO.

4.6 – PROCESSOS ELETROLÍTICOS:

As reações eletroquímicas foram realizadas utilizando eletrodos de ADE[®] comercial (Figura 5) com composição $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ e com área de 32 cm^2 . No processo eletrolítico utilizou-se 250 mL do efluente contendo $0,1000 \text{ g L}^{-1}$ de corante amarelo sol diluído em água destilada e H_2SO_4 na concentração de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito de suporte. As eletrólises no modo galvanostáticos foram conduzidas aplicando-se as correntes 10, 30, 50 e 70 mA cm^{-2} .

Figura 5: Imagem ilustrativa de um ADE[®] comercial.



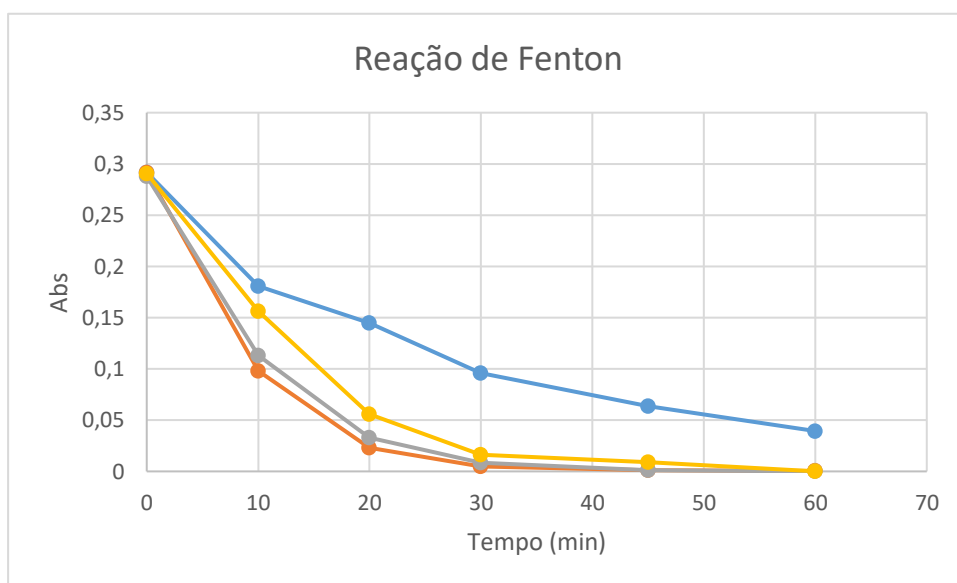
Fonte: o autor.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.1 – Reação de Fenton e Foto-Fenton em batelada.

Na reação de Fenton em batelada observou-se a redução gradual da absorção da solução em função do tempo de reação. A velocidade de redução da concentração do corante aumentou com a concentração de H_2O_2 (Figura 6, Tabela 3), tendo atingido a eficiência máxima de redução de cor de 86,50% para a reação com 10 mmol/L de H_2O_2 , 99,86% para a reação com 20 mmol/L de H_2O_2 , 100% para a reação de 30 mmol/L e 100% para as reações 50 mmol/L de H_2O_2 , após 1 hora de reação.

Figura 6: Absorbância da solução em função do tempo da reação de Fenton. Onde: — 10mmol/L de H_2O_2 ; — 20mmol/L de H_2O_2 ; — 30mmol/L de H_2O_2 ; — 50mmol/L de H_2O_2 .



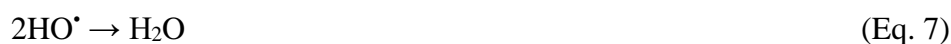
Fonte: o autor

Tabela 3: Absorbância da solução em função do tempo da reação de Fenton.

Tempo	5 mM/L de H ₂ O ₂	10 mmol/L de H ₂ O ₂	20 mmol/L de H ₂ O ₂	50 mmol/L de H ₂ O ₂
0	0,2907	0,2879	0,2918	0,2943
10	0,1565	0,1132	0,0982	0,1808
20	0,0557	0,0327	0,0231	0,1444
30	0,0161	0,0083	0,0049	0,0958
45	0,0031	0,0011	0,0013	0,0636
60	0,0001	0,0006	0,0004	0,0394

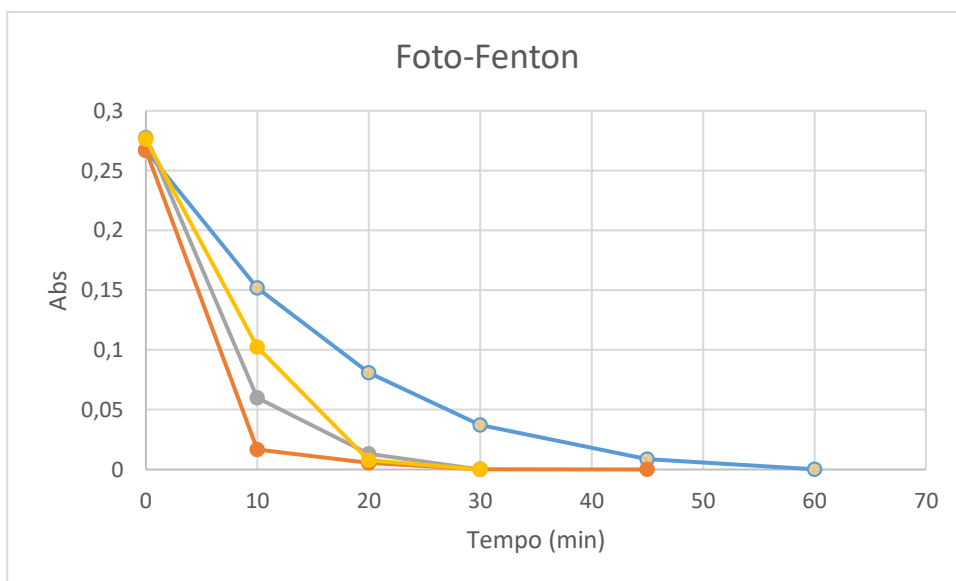
Fonte: o autor

A redução da absorbância da solução indica apenas a quebra do grupamento cromóforo do corante, no entanto não indica o grau de mineralização do composto poluente. Dados da redução da DQO da solução após a reação de 1h, demonstram a redução de 92%; 94%, 89% e 31 % DQO para as reações com 10, 20, 30 e 50 mmol de H₂O₂, respectivamente. É interessante observar a menor eficiência de degradação do corante para concentrações mais altas de peróxido. A redução da eficiência em função do aumento da concentração de H₂O₂ está associada à reação entre o peróxido e o radical hidroxila (Eq. 8) e entre radicais hidroxila (Eq. 8) gerando espécie com menor poder oxidante (HO₂[•]), diminuindo a eficiência reação de Fenton. Comportamento semelhante foi observado por Rodrigues et al. (2003) na degradação de nitrobenzeno e Zanta et al. (2008) na degradação de surfactantes.



Na reação do foto-Fenton obteve-se a maior eficiência da reação em função do aumento da concentração de H₂O₂ (Figura 7, Tabela 4), tendo sido obtido a redução de 99,93% da cor da solução com 10mmol de H₂O₂ após 1 hora de reação e 100% de redução para as demais concentração de H₂O₂.

Figura 7: Absorbância da solução em função do tempo da reação de foto-Fenton. Onde — 10mmol/L de H₂O₂; — 20mmol/L de H₂O₂; — 30mmol/L de H₂O₂; — 50mmol/L de H₂O₂.



Fonte: o autor

Tabela 4: Absorbância da solução em função do tempo da reação de foto-Fenton.

Tempo	10 mM/L de H ₂ O ₂	20 mmol/L de H ₂ O ₂	30 mmol/L de H ₂ O ₂	50 mmol/L de H ₂ O ₂
0	0,2671	0,2671	0,2778	0,2762
10	0,1519	0,0169	0,0601	0,1025
20	0,0811	0,0057	0,0133	0,008
30	0,0371	0,0003	0	0
45	0,0086	0		
60	0,0002			

Fonte: o autor

Na reação do foto-Fenton obteve-se a redução de 100% da DQO com 10, 20 e 30 mmol/L de H₂O₂ após 1 h de reação. Com 50 mmol/L de H₂O₂ a redução foi apenas de

75% da DQO, indicando a redução da eficiência em alta concentração de H_2O_2 , semelhante à reação de Fenton sem radiação, em ambas observou-se grande quantidade de ferro dissolvido no meio.

5.2 – Reação de Fenton e Foto-Fenton em reator de fluxo ascendente.

Objetivando melhorar o processo e visando o tratamento de efluente em fluxo contínuo, as reações de Fenton e fotoFenton foram realizados empregando-se um reator cilíndrico de fluxo ascendente. Amostras foram coletadas em espaço de tempo pré-determinado no reservatório para análises espectrofotométricas.

No início da reação observa-se o aumento da velocidade da reação de redução do corante em função da concentração do H_2O_2 , mas no final da reação (após 1h) obteve-se a redução de 79,78%, 68,23% e 72,54% para 1 mmol/L; 2 mmol/L; 4 mmol/L de H_2O_2 , respectivamente (Figura 8, Tabela 5), indicando maior eficiência na menor concentração de H_2O_2 .

Figura 8: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente. Onde: — 1mmol/L de H_2O_2 , — 2mmol/L de H_2O_2 e — 4mmol/L de H_2O_2 .

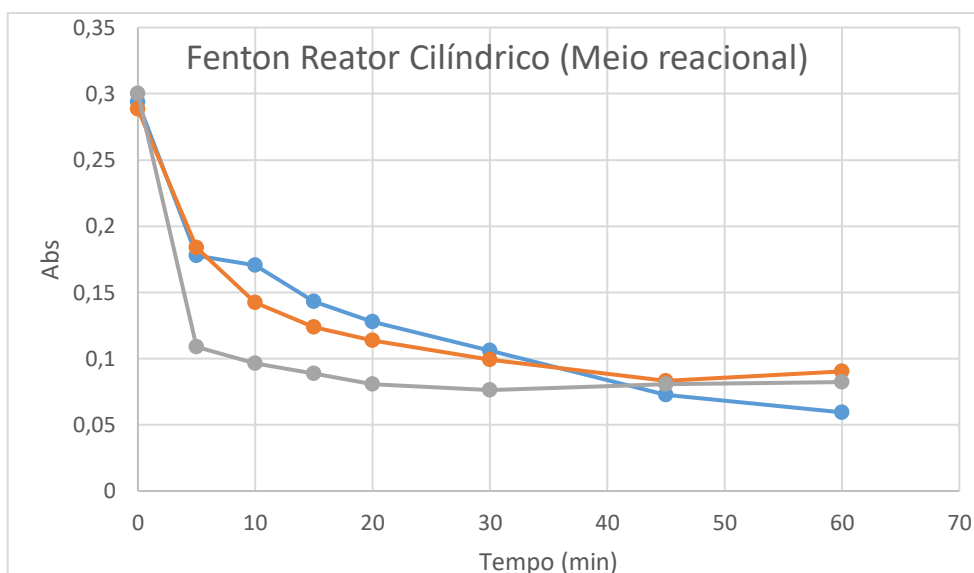


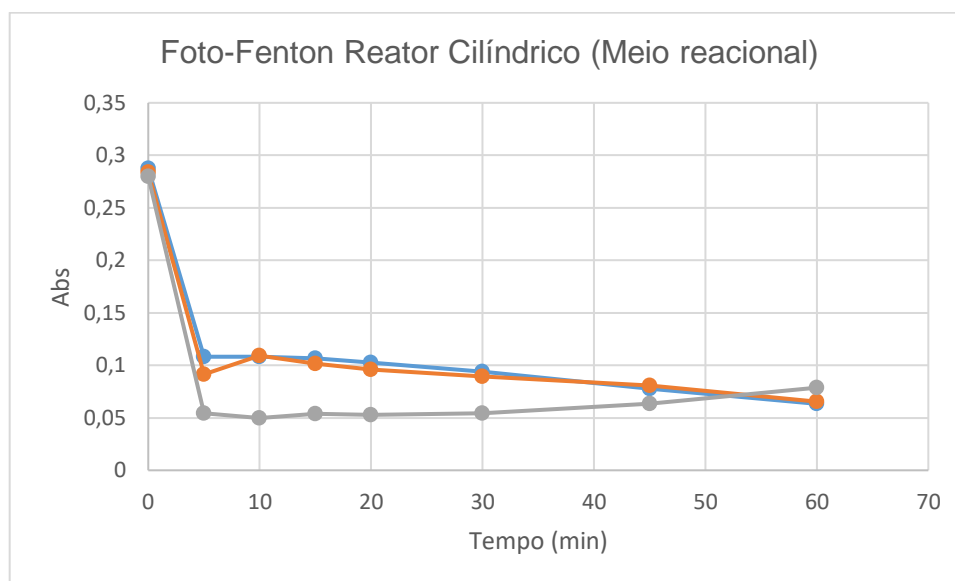
Tabela 5: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente

Tempo (min)	1 mmol/ L de H₂O₂	2 mmol/L de H₂O₂	4 mmol/L de H₂O₂
0	0,2938	0,2883	0,3001
5	0,1778	0,1838	0,1088
10	0,1705	0,1421	0,0965
15	0,1429	0,1238	0,0887
20	0,1277	0,1138	0,0808
30	0,106	0,0992	0,0762
45	0,0727	0,0832	0,0805
60	0,0594	0,0905	0,0824

Fonte: o autor

No estudo com o reator com fluxo ascendente a solução do reservatório foi mantido sob radiação ultravioleta. O objetivo era catalisar a reação de Fenton, uma vez que parte do ferro foi extraído da lã de aço e arrastado para o reservatório, promovendo assim a reação de Fenton. No entanto os resultados apresentam valores de redução muito próximos ao da reação de Fenton sem radiação: redução de 77,98%, 76,96% e 71,85% para 1 mmol/L; 2 mmol/L; 4 mmol/L de H₂O₂ após 1 h de reação, respectivamente (Figura 9, Tabela 6). A única diferença é que essas reduções foram atingidas em menor tempo reacional.

Figura 9: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente foto assistida. Onde: — 1 mmol/L de H₂O₂, — 2 mmol/L de H₂O₂ e — 4 mmol/L de H₂O₂.



Fonte: o autor

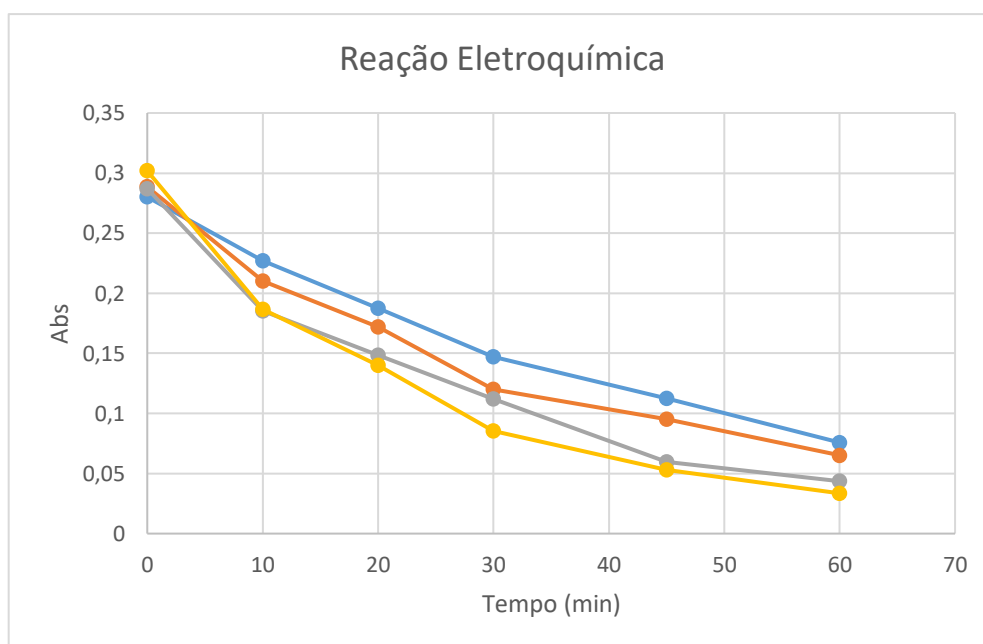
Tabela 6: Absorbância da solução em função do tempo de reação para reação de Fenton no reator de fluxo ascendente foto assistida.

Tempo (min)	1 mmol/ L de H₂O₂	2 mmol/L de H₂O₂	4 mmol/L de H₂O₂
0	0,2875	0,2838	0,2799
5	0,1081	0,0915	0,0544
10	0,1081	0,1091	0,0498
15	0,1068	0,1015	0,0538
20	0,1026	0,0959	0,053
30	0,0939	0,0896	0,0545
45	0,0776	0,0805	0,0633
60	0,0633	0,0654	0,0788

5.3 – Processos Eletrolíticos:

As reações eletrolíticas foram realizadas variando-se a densidade de corrente (10, 30, 50 e 70 mA/cm²), e como eletrólito de suporte foi utilizado H₂SO₄ com concentração de 0,50 mol L⁻¹. Análise espectrofotométrica da solução indicam um discreto aumento da velocidade de oxidação do corante em função da densidade de corrente aplicada (Figura 10, Tabela 7)

Figura 10: Absorbância da solução em função do tempo de reação do processo eletrolítico. Onde, — 10mA/cm², — 30mA/cm², — 50mA/cm², — 70mA/cm².



Fonte: o autor

Tabela 7: Absorbância da solução em função do tempo de reação do processo eletrolítico.

Tempo	10 mA/cm²	30 mA/cm²	50 mA/cm²	70 mA/cm²
0	0,2801	0,2885	0,287	0,3018
10	0,227	0,2102	0,1853	0,1867
20	0,1875	0,1721	0,1485	0,1402
30	0,1472	0,1199	0,1122	0,0855
45	0,1126	0,095	0,0595	0,053
60	0,0758	0,0652	0,0436	0,0335

Fonte: o autor

Os dados de redução da absorbância da solução apresentados na Tabela 8 indicam uma boa eficiência do processo eletrolítico para oxidação do grupamento cromóforo do corante, no entanto apresentou baixa ou nenhuma eficiência para a mineralização do poluente (redução de DQO). A baixa eficiência da mineralização está associada a formação de compostos intermediários resistentes a oxidação através do processo eletrolítico.

Tabela 8. Redução da cor e da DQO da solução após 1 hora de reação eletrolítica.

% de redução	10 mA/cm²	30 mA/cm²	50 mA/cm²	70 mA/cm²
Cor	72,94%	77,40%	84,81%	88,90%
DQO	00%	25%	20%	45%

Fonte: o autor

5.3.1 – Cálculo de Consumo Energético:

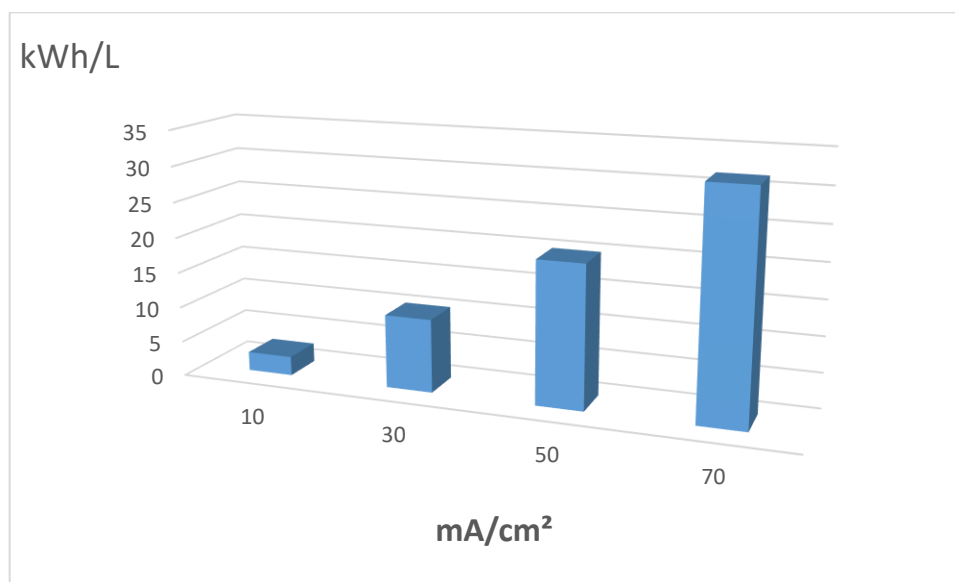
Aplicando-se a equação 12, foi calculado o consumo energético do processo eletrolítico. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 11.

$$\text{Consumo Energetico} = \frac{V \times A \times t}{V_s}, \quad (12)$$

onde: t é o tempo da reação eletrolítica (h); A (amperes) e V (volt) são, respectivamente, a corrente e o potencial do sistema eletroquímico; e V_s é o volume da solução (L).

Os valores do consumo energético apresentam um aumento aproximadamente linear com a densidade de corrente aplicada (Figura 13). Ou seja, a eficiência da reação aumentou muito pouco com a densidade de corrente aplicada, já o aumento do gasto energético foi significativo.

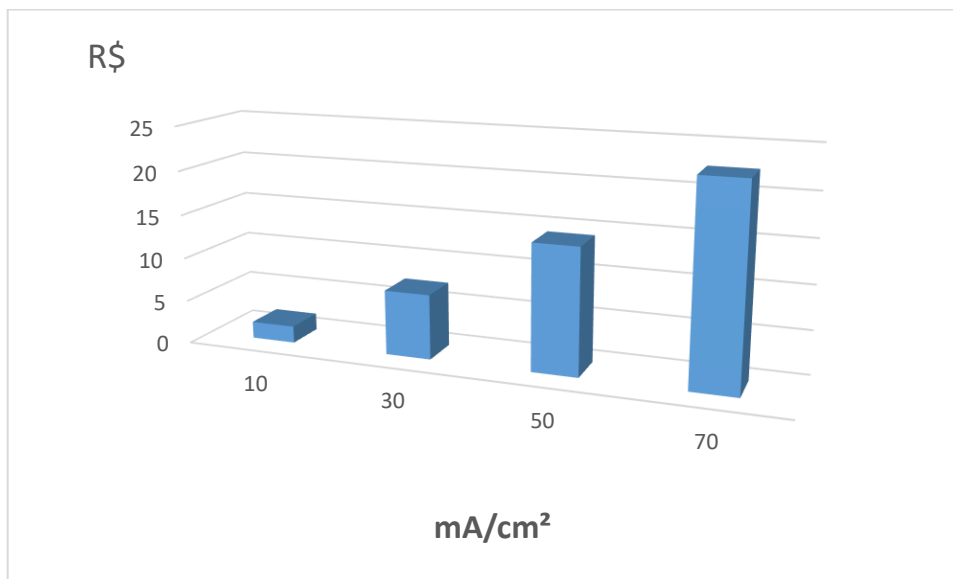
Figura 11: Consumo energético em kWh / L do processo eletrolítico.



Fonte: o autor.

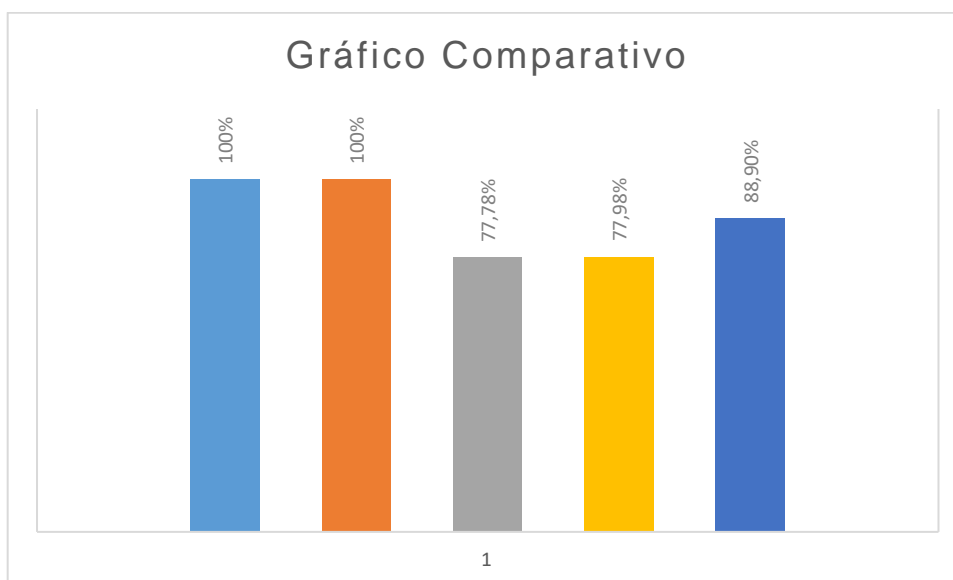
Considerando o valor de energia, no mês de maio de 2015, de 0,713012 por kWh/L no Brasil, foram realizados os cálculos relacionados ao custo operacional para as densidades de corrente aplicadas, os resultados estão expressos na Figura 14. O custo operacional máximo neste processo foi de R\$ 22,58 e o mínimo foi de R\$ 1,92 (Figura 14) para cada litro de efluente em 1h de reação, porém com o custo mínimo a redução da DQO foi nula e a redução da cor da solução foi de apenas 72,94%.

Figura 12: Custo energético em R\$ por litro de efluente tratado.



Fonte: o autor.

Figura 13: Gráfico comparativo eficiência da degradação da cor entre as reações de — Fenton (béquer), — Foto-Fenton (béquer), — Fenton (cilíndrico), — Foto-Fenton (cilíndrico), — Eletrolítica.



Fonte: o autor.

6 - CONCLUSÃO:

Os resultados mostram que as reações de Fenton e foto-Fenton são eficientes na oxidação do corante (figura 13) e na redução da DQO da solução atingindo até 100% redução, mas no sistema em fluxo ascendente foi observado que o excesso da massa da palha de aço reduz exponencialmente essa eficiência, inclusive impedindo a realização de DQO nas reações com o reator cilíndrico, por se dissociar rapidamente e permanecer em suspensão por muitos dias, mesmo após a correção do pH do meio, inviabilizando a análise da DQO. Já as reações eletrolíticas, obteve-se redução da cor de quase 90% e da DQO em no máximo 45%, não sendo muito viável para tratamento.

Portanto, a viabilidade das reações de Fenton e foto-Fenton é maior que as de reações eletrolíticas, tanto na redução da cor como na da DQO.

7- REFERÊNCIAS:

- ANGELA ANGLADA, ANE URTIAGA, INMACULADA ORTIZ. 2009; “Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications”, *J Chem Technol Biotechnol* 84: 1747–1755
- BOSSMANN, S. H. OLIVEROS, E., KANTOR, M., NIEBLER, S. BONFILL, A. SHAHIN, N., WORNER M. and BRAUN A.M., 2004, “New Insights into the mechanism of the thermal Fenton reactions occurring using different iron (II)- complexes”, *Water Sci. Technol.*, 49, 75-80.
- BRILHAS, 2014, “A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton”, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 3, 393-417, 2014
- COMNINELLIS CH., DE BATTISTI, A., 1996, *J. Chim. Phys.*, 93, 673.
- DUARTE, J. L. da S., 2012. “Tratamento de efluentes oleosos por processos oxidativos avançados e processos oxidativos eletroquímicos avançados”, Trabalho de conclusão de curso. Maceió
- FEIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. New trena for treatment of industrial efluentes containing organochloride species. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 503-511, 2000 - AL FENTON, H. J. H.; *J. Chem. Soc.*, 1894, 65, 899.
- GOMES, L. M.; "TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE COCO UTILIZANDO OS PROCESSOS DE FENTON E ELETROQUÍMICO", Dissertação de mestrado, Maceió, 2012
- GOGATE, P.; Pandit, A.; *Adv. Everion. Res.* 2004, 8, 553.
- HABER, F.; Weiss, J.; *Proc. Royal Soc. London* 1934, 147, 332.
- LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA C. E., *Rev. Virtual de Quím.*, 2013, 5, 973-980.
- MUCCIACITO, J. C.; “As características de confronto entre a análise visual e química referente a cor da água para consumo humano”; Disponível em <http://www.revistatae.com.br/noticiaInt.asp?id=3926>, acessado em 13 jun. 2015.
- MARTIRE, D.O., CAREGNATO, P., FURLONG, J., ALLEGRETTI. P., and GONZALES M.C., 2002, “Kinetic study of the reaction of oxoiron (IV) with aromatic substrates in aqueous solutions”; *Int. J. Chem. Kinet*, 34, 488-493.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R. D., OLIVEIRA, M.C.; 2007, “Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton”, *Quim. Nova*, 30 400-409.

OLIVEIRA, G. R.. “*Conciliação entre modelos de mecanismos avançados de oxidação eletroquímica*”, 2012. Dissertação de Mestrado – Natal, RN.

PENA, R. A.; “Distribuição de água no mundo”. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/geografia/distribuicao-agua-no-mundo.htm>, acessado em 10 jun. 2015.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E., and MACKAY, A., 2006, “Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1–84.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T.; “Corantes artificiais em alimentos”; *Alim. Nutr.*, Araraquara, v.14, n.2, p. 237-250, 2003.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; “DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CLORANFENICOL EM REATOR DE FLUXO”, *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 5, 1088-1092, 2010

RODRIGUEZ M.L.; TIMOKLIN, V.I.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S.; 2003; “Rate equation for the degradation of nitrobenzene by ‘Fenton-like’ reagent”; *Adv. Environ. Res.*; 7, 583-595.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M.A.; et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21 (2014) 8336-8367.

SOBRINHO, M. A. M. “*Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento de Águas Residuárias*”. Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química. 2011.

VARGAS, G. D. L. P.; "TRATAMENTO TERCIÁRIO DE ESGOTO SANITÁRIO ATRAVÉS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA A OBTENÇÃO DE ÁGUAS DE REUSO". Tese de doutorado, Florianópolis, 2008.

ZANTA, C.L.P.S.; FRIEDRICH, L.C.; MACHULEK, A.Jr.; QUINA, F.H., (2010) Surfactant Degradation by a Catechol-Driven Fenton Reaction. *Journal of Hazardous Materials*, v.178, p.258 – 263.