



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CARLANE ESTÉFANE AGUIAR LIRA REIS

PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA: REAÇÃO DE FENTON
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

FORTALEZA

2018

CARLANE ESTÉFANE AGUIAR LIRA REIS

PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA: REAÇÃO DE FENTON
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Grau de Engenheiro Químico.

Orientador: Eng. José Júlio Silveira Sales.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L745p Lira Reis, Carlane Estéfane Aguiar.
Processos de Oxidação Avançada- Reação de Fenton : No tratamento de efluentes industriais / Carlane Estéfane Aguiar Lira Reis. – 2018.
57 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará,
Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Prof. Esp. José Júlio Silveira
Sales. Coorientação: Profa. Dra. Rílvia
Saraiva de Santiago Aguiar.

1. Processo de Oxidação Avançada. 2. Reação de Fenton. 3. Tratamento de Efluentes Industriais . 4. Redução da DQO. 5. P.O.A. I. Título.

CDD 660

CARLANE ESTÉFANE AGUIAR LIRA REIS

PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA: REAÇÃO DE FENTON
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Grau de Engenheiro Químico.

Aprovada em: ___ / ___ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Eng. José Júlio Silveira Sales (Orientador)
AMBIENGE

Prof^a. Dr^a. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. João José Hiluy Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais Carlos e Rejane, pelo apoio e orientação. Ao meu esposo Emerson, seu suporte e amor me ajudaram a chegar até aqui. Ao meu filho Cauã, pela compreensão mesmo sendo tão pequeno. E ao meu orientador Júlio, responsável pelo nascimento deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pois sempre esteve comigo em meio as alegrias e tristezas, sendo presente em toda minha caminhada até aqui, sem seu apoio, amor e cuidado eu não teria chegado tão longe. A sua vontade é boa, perfeita e agradável.

Ao meu pai, Carlos, pelo seu amor e orientação. Mesmo com todas as dificuldades você não deixou de confiar e acreditar em mim, hoje este trabalho é uma prova que valeu a pena.

A minha mãe, Rejane, por todo seu carinho, apoio e por ter aberto mão tantas vezes do seu querer em prol de mim.

Ao meu filho, Cauã, que me ensinou a amar sem limites e que foi sempre tão compreensivo em meio a todas as dificuldades surgidas durante essa caminhada.

Ao meu esposo, Emerson, pois sua dedicação, companheirismo, suporte e amor foram o que me fizeram prosseguir nessa caminhada tão árdua sem desistir, com ele eu me tornei mais confiante e forte, com sua ajuda eu cheguei até aqui.

Aos meus sogros, em especial minha sogra Ângela, pois todo seu amor, cuidado e companheirismo foram fundamentais para minha caminhada. Ela, mesmo estando tão distante, se fez tão presente.

A equipe Ambiente, em especial Bruna, Gabi e Josi, pelo ensinamento, confiança, dedicação, apoio diário e pelas risadas que amenizaram muitas dificuldades pelo caminho.

Ao Júlio, meu orientador e amigo que confiou em mim e foi o responsável pelo surgimento deste trabalho, no qual sem sua mentoria isso não seria possível.

“Você não consegue ligar os pontos olhando pra frente, você só consegue ligá-los olhando pra trás. Então você tem que confiar que os pontos se ligarão algum dia no futuro. Você tem que confiar em algo seu instinto, destino, vida, carma, o que for. Esta abordagem nunca me desapontou, e fez toda diferença na minha vida.”

Steve Jobs

RESUMO

O avanço tecnológico e a conseqüente diversidade de substâncias químicas produzidas pelo setor industrial tem acarretado na liberação de efluentes contendo diversos produtos, grande parte dos quais, de difícil degradabilidade. A carga orgânica gerada pode ser tóxica e responsável pelo consumo do oxigênio dissolvido presente no corpo hídrico onde é realizado o lançamento, acarretando em poluição ambiental e eutrofização. Como objetivo de diminuir tais impactos deve ser considerada a utilização no tratamento de efluentes industriais, sanitários e em águas subterrâneas os Processo de Oxidação Avançada (POA), visto que por serem mais severos, esses processos eliminam praticamente todos os contaminantes orgânicos recalcitrantes. A diferença de um processo de oxidação avançada para de uma reação convencional, por exemplo, a cloração e a aeração, é que no primeiro caso busca-se produzir o radical hidroxila que do ponto de vista do poder de oxidação é superior a todos outros utilizados. Segundo diversos estudos conduzidos nos anos recentes, a utilização do radical hidroxila eleva a taxa de reação de um milhão a um bilhão de vezes em comparação com outros oxidantes comuns. Por isso, sua obtenção é de suma importância no tratamento oxidativo, pois ele é capaz de oxidar e mineralizar a matéria orgânica presente no meio com mais rapidez e eficiência. Existem diferentes modalidades classificados como POA, entretanto será enfatizado o processo de Fenton no qual é utilizado o Sulfato Ferroso como catalisador e o Peróxido de Hidrogênio como agente oxidante. O Sulfato Ferroso em meio ácido reage com o Peróxido decompondo-o cataliticamente em: radical hidroxila e o íon hidroxila. O radical hidroxila reage com a matéria orgânica mineralizando-a e assim expurgando do meio as substâncias contaminantes. A matéria orgânica pode ser quantificada através de uma análise feita em laboratório denominada Demanda Química de Oxigênio (DQO) e com base nos dados obtidos em experimentações de bancada, realizadas em efluentes industriais, de indústria de tintas foi possível um redução de até 82 % e no caso de uma indústria têxtil uma redução de 68,7 % em tal análise. Em função desses resultados pode-se concluir que o processo de Fenton é eficaz no tratamento de redução da matéria orgânica recalcitrante presente em efluentes industriais dos setores avaliados.

Palavras-chave: Processo de Oxidação Avançada. Fenton. Redução de DQO.

ABSTRACT

The technological advance and the consequent diversity of chemical substances produced by the industrial sector has led to the release of effluents containing several products, most of which are difficult to be degraded. The organic load generated can be toxic and responsible for the consumption of the dissolved oxygen present in the water body where the launch is carried out, leading to environmental pollution and eutrophication. In order to reduce such impacts, the Advanced Oxidation Process (AOP) should be considered in the treatment of industrial, sanitary and groundwater effluents, as they are more severe and eliminate virtually all recalcitrant organic contaminants. The difference of an advanced oxidation process for a conventional reaction, for example, chlorination and aeration, is that in the first case the hydroxyl radical is sought which, from the point of view of the oxidation power, is superior to all others used. According to several studies conducted in recent years, the use of the hydroxyl radical raises the reaction rate from one million to one billion times compared to other common oxidants. Therefore, its achievement is of utmost importance in the oxidative treatment, since it is able to oxidize and mineralize the organic matter present in the medium more quickly and efficiently. There are different modalities classified as AOP, however it will be emphasized the Fenton process in which Ferrous Sulfate is used as catalyst and Hydrogen Peroxide as oxidizing agent. Ferrous Sulfate in acidic medium reacts with peroxide by catalytically decomposing it into: hydroxyl radical and hydroxyl ion. The hydroxyl radical reacts with the organic matter by mineralizing it and thus expelling the contaminating substances from the medium. The organic matter can be quantified through a laboratory analysis called Chemical Oxygen Demand (COD) and based on the data obtained in bench experiments carried out in industrial effluents, from the paint industry a reduction of up to 82% was possible and in the case of a textile industry a reduction of 68.7% in such an analysis. Due to these results, it can be concluded that the Fenton process is effective in the treatment of reduction of the recalcitrant organic matter present in industrial effluents from the evaluated sectors.

Keywords: Advanced Oxidation Process. Fenton. COD reduction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Relação de disponibilidade de água no planeta.....	17
Figura 2	– Consumo de água por setor.....	18
Figura 3	– POA agindo na matéria orgânica.....	20
Figura 4	– Condutivímetro.....	32
Figura 5	– Tira universal de pH.....	32
Figura 6	– Aparelho de pHmetro.....	33
Figura 7	– Bureta para titulação.....	33
Figura 8	– Capela de Exaustão.....	34
Figura 9	– Termo Reator de DQO.....	35
Figura 10	– Espectrofotômetro DR 3900.....	35
Figura 11	– Efluente bruto indústria de tintas.....	36
Figura 12	– Efluente acidificado após meia hora.....	37
Figura 13	– Efluente acidificado após 3 horas.....	37
Figura 14	– Esquemática do processo de Fenton.....	41
Figura 15	– Processo de Fenton no início da reação.....	41
Figura 16	– Corrida de Fenton após o tempo de reação.....	42
Figura 17	– Experimento após a reação.....	42
Figura 18	– Após a elevação do pH.....	43
Figura 19	– Efluente tratado.....	43
Figura 20	– Efluente bruto indústria têxtil.....	46
Figura 21	– Efluente têxtil com Sulfato Ferroso 0,5 M acidificado.....	49
Figura 22	– Efluente têxtil após a adição de peróxido de hidrogênio.....	49
Figura 23	– Início do tempo de reação	50
Figura 24	– Após o tempo de reação.....	50

Figura 25 – Após a elevação do pH no efluente tratado.....	51
Figura 26 – Efluente tratado.....	51

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Valores de DQO antes e após o tratamento de Fenton na Indústria de Tintas 44

Gráfico 2 – Relação de DQO antes e após o tratamento de Fenton na Indústria Têxtil.... 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação.....	23
Tabela 2 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	27
Tabela 3 – Caracterização efluente de tintas.....	36
Tabela 4 – Resultados após a acidificação.....	38
Tabela 5 – Quantidade de reagente inserido.....	39
Tabela 6 – Sistema experimental Fenton.....	40
Tabela 7 – Resultado de DQO para os sistemas experimentais.....	44
Tabela 8 – Caracterização efluente bruto têxtil.....	46
Tabela 9 – Quantidade de reagente no experimento Fenton.....	47
Tabela 10 – Sistemas experimentais.....	48
Tabela 11 – Sistemas selecionados para o experimento.....	48
Tabela 12 – Resultados de DQO após experimento Fenton.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

COEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
MTEB	3-[2-(2-methyl-1,3-thiazol-4-yl)ethynyl]benzonitrile
PCBs	Polychlorinated biphenyls
POA	Processo de Oxidação Avançada
THMs	Trihalometanos
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Processos Oxidativos Avançados	19
1.2	Objetivo	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	Tratamento de Efluentes Industriais	21
2.2	Processo de Oxidação Avançada	22
2.3	Vantagens do uso de Processos Oxidativos Avançados	23
2.4	Mecanismos de Ação	25
2.4.1	<i>Abstração de átomo de hidrogênio</i>	25
2.4.2	<i>Adição eletrofílica</i>	25
2.4.3	<i>Transferência eletrônica</i>	25
2.5	Tipos de POA's	26
2.5.1	<i>Ozônio com peróxido de hidrogênio</i>	27
2.5.2	<i>Ozônio com radiação Ultravioleta</i>	28
2.5.3	<i>Peróxido de Hidrogênio com ozônio e Ultravioleta</i>	28
2.5.4	<i>Reação de Fenton</i>	29
2.5.5	<i>Foto-Fenton</i>	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	<i>Análise de Condutividade</i>	31
3.2	<i>Análise de pH</i>	32
3.3	<i>Análise de Cloreto</i>	33
3.4	<i>Análise de DQO</i>	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1	<i>Indústria de Tintas</i>	35
4.1.1	<i>Análises realizadas no efluente bruto: Tabela 3</i>	36
4.1.2	<i>Novas Análises</i>	38
4.1.3	<i>Relações de Peroxido de Hidrogênio e Sulfato Ferroso</i>	38
4.1.4	<i>Quantidade de Reagente</i>	39
4.1.5	<i>Corrida Experimental</i>	40
4.1.6	<i>Procedimento</i>	40
4.1.7	<i>Resultados de DQO</i>	44
4.1.8	<i>Escala Industrial</i>	45

4.2	Indústria Têxtil.....	45
4.2.1	<i>Análises realizadas no efluente bruto: Tabela 8.....</i>	46
4.2.2	<i>Relações de Peróxido de Hidrogênio e Sulfato Ferroso.....</i>	46
4.2.3	<i>Quantidade de Reagentes.....</i>	47
4.2.4	<i>Corrida Experimental.....</i>	47
4.2.5	<i>Procedimento.....</i>	48
4.2.6	<i>Resultados de DQO.....</i>	52
4.2.7	<i>Em Escala Industrial.....</i>	53
5	CONCLUSÃO.....	53
6	SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTUROS.....	54
	REFERÊNCIAS.....	55

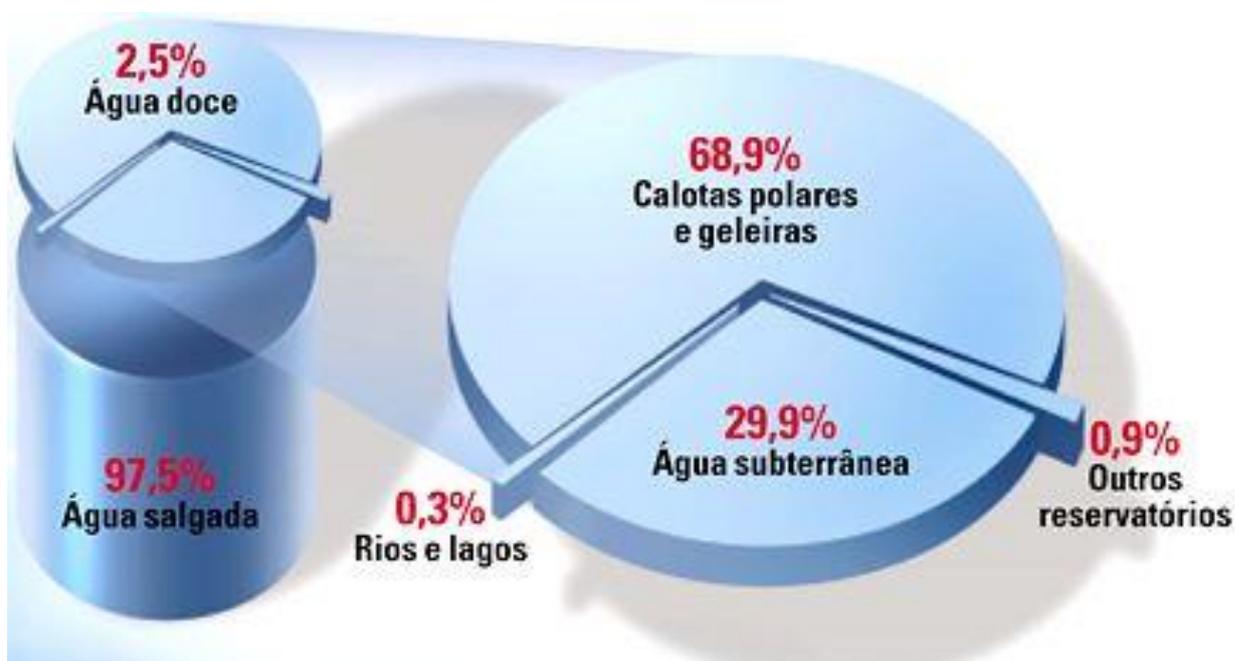
1 INTRODUÇÃO

Com o advento de novas tecnologias e o avanço na economia o número de indústrias vem crescendo pelo mundo, movimentando a economia global. Entretanto, seus variados processos, o consumo exacerbado de matéria prima e a demanda crescente de água tem causado impactos negativos ao meio ambiente.

A grande demanda de água nas indústrias é causada principalmente pelas necessidades exigidas pelo processo, bem como pelo uso indireto nos sistemas de resfriamento e na limpeza dos equipamentos. Como consequência, são produzidos grandes volumes de efluente.

Por outro lado, é crescente a preocupação da sociedade moderna com os problemas ambientais e principalmente com a quantidade e qualidade da água disponível para o consumo (Figura 1):

Figura 1 – Relação da disponibilidade de água no planeta

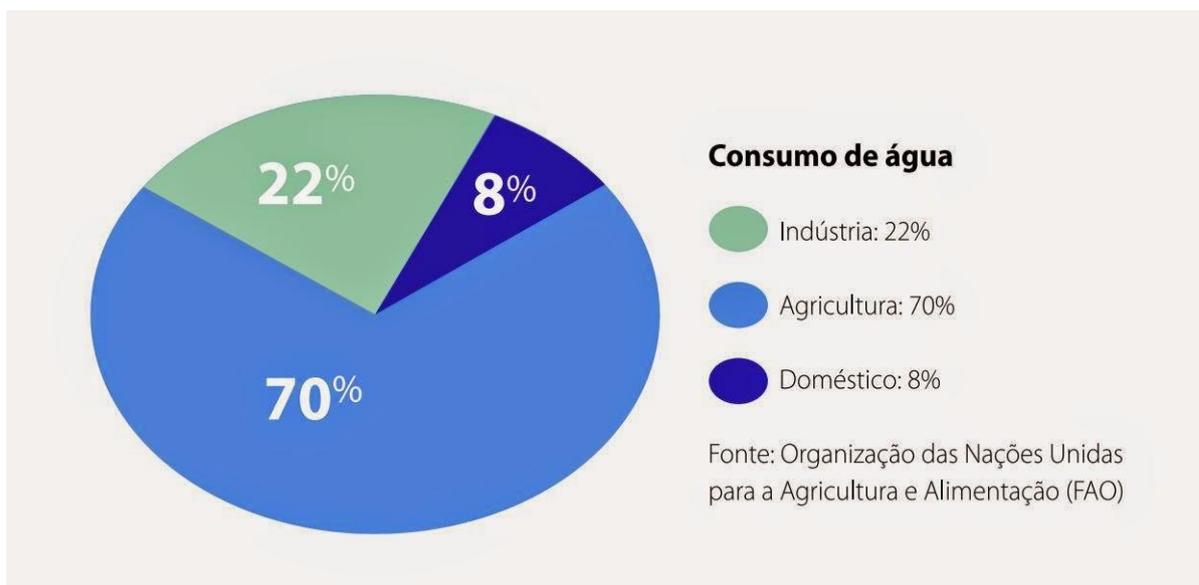


Fonte: Euhidrologista, 2018

A Figura 1 mostra que de toda água disponível no planeta apenas 2,5% é considerada doce, e desse percentual somente 0,3% está localizada em rios e lagos, que podem ser destinados ao consumo humano.

Deve ser também considerado que esses 0,3% são ainda divididos entre o consumo doméstico, industrial e agropecuário como mostra na Figura 2.

Figura 2 – Consumo de água por setor



Fonte: Organização das nações unidas para a agricultura e alimentação (FAO).

A indústria é o segundo setor a consumir maior volume de água, cerca de 22%. Por isso, cresce a necessidade de se pensar em práticas de reuso de água na indústria seja diretamente, ou de modo indireto, em atividades paralelas da planta como na irrigação de áreas verdes, na limpeza dos pisos, na lavagem da frota de carros ou nas descargas sanitárias.

Paralelamente, os órgãos governamentais buscam estabelecer novas leis limitando alguns parâmetros para o descarte de efluentes industriais nos corpos hídricos e nas redes de coleta de esgoto. Isso porque se o efluente contaminado entrar em contato com a água presente no lençol freático ou nos corpos hídricos, podem causar sérios problemas de poluição nesses mananciais.

Nessa visão um dos parâmetros limitados pela nova legislação deferida pelo Conselho Estadual de Meio Ambiente COEMA em 02/2017, é a Demanda Química de Oxigênio (DQO), que está relacionada diretamente com a concentração de matéria orgânica presente no meio aquoso.

A matéria orgânica é composta por carboidratos, gorduras, solventes, pigmentos ou por inúmeros compostos contendo nitrogênio e fósforo. Ela pode ser classificada em biodegradável e não biodegradável.

A biodegradável é aquela em que os microrganismos presentes no próprio meio são capazes de degradá-la. Já a matéria orgânica não biodegradável ou recalcitrante não pode ser decomposta naturalmente necessitando de agentes oxidantes para ser

decomposta. A matéria orgânica, nitrogenada e fosforada em excesso, causa a eutrofização que é o crescimento descontrolado de algas.

A DQO pode ser medida através de análise realizada em laboratórios a qual avalia o nível de contaminação no meio por matéria orgânica. Essa análise avalia a quantidade de oxigênio liberado em meio ácido que é necessário para reagir com os componentes oxidáveis presentes no meio, sendo, portanto um parâmetro quantitativo importante na classificação do grau de poluição da água ou efluente. Quanto maior o valor da DQO, maior o conteúdo de matéria orgânica e maior o grau de poluição.

Segundo o Diário Oficial Do Estado Do Ceará (2017), com a nova resolução da legislação COEMA 02/2017, os artigos 11 e 24 limitam alguns parâmetros quanto ao descarte de efluentes no meio, sendo a DQO, por exemplo, limitada para 200 mg/L, quando o descarte for no corpo hídrico, como rios ou mares, e para até 600 mg/L, quando for na rede de esgoto.

1.1 Processos Oxidativos Avançados

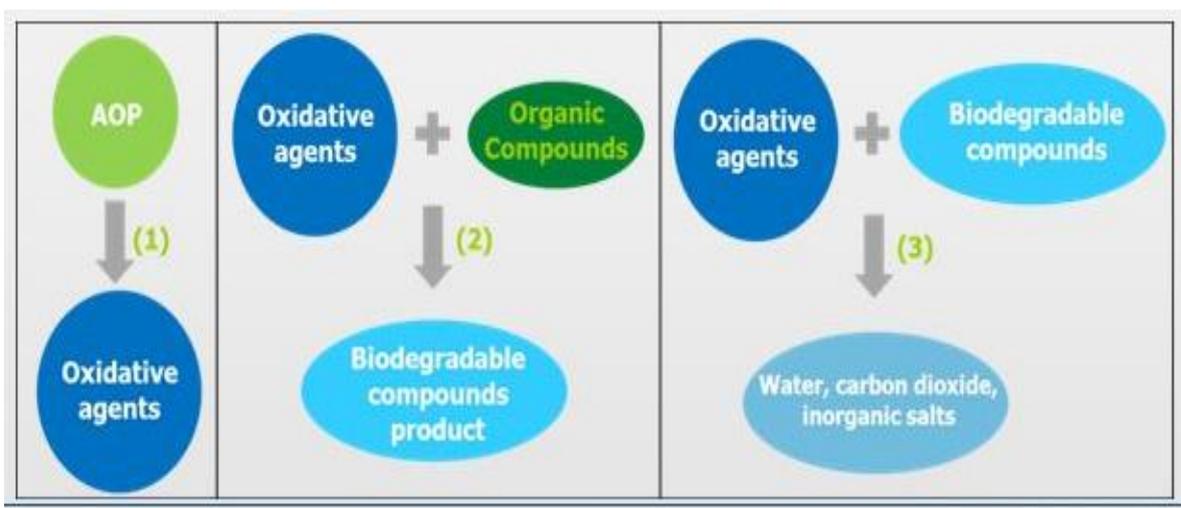
Diante desse quadro, se percebe a necessidade por parte das indústrias em encontrar meios adequados para tratar seus efluentes, reduzindo a matéria orgânica (DQO) originada nos seus processos e consequentemente não interferindo negativamente na sua área de influência.

Como essa matéria orgânica recalcitrante necessita de um agente oxidante para se decompor, uma solução para o tratamento de efluentes é a utilização dos Processos de Oxidação Avançados, chamados de POA's, em que se utiliza um agente oxidante, geralmente o radical hidroxila $\bullet OH$, que possui um potencial de oxidação de 2,80 (V) um dos maiores em poder oxidativo, atrás apenas do fluoreto com 3,06 (V) que não é utilizado devido sua periculosidade e toxicidade.

Os POA's se tornam peças-chave no tratamento de efluentes principalmente aqueles com características mais difíceis de serem tratados por qualquer outro método, como por exemplo, efluentes de indústrias petroquímicas, solventes, farmacêuticas ou agroquímicas, justamente por utilizarem o agente oxidante mais poderoso se comparado aos demais.

A Figura 3 mostra como funcionam os processos de oxidação avançada. O agente oxidante reage com a matéria orgânica dissolvida no meio, degradando-a em compostos biodegradáveis como água, dióxido de carbono e sais, minimizando os impactos negativos ao meio ambiente.

Figura 3 – POA agindo na matéria orgânica



Fonte: AQWISE, 2017.

Os POA's podem ser divididos em alguns tipos de processos como:

- Peróxido de hidrogênio com luz ultravioleta;
- Ozônio, ultravioleta;
- Ozônio, ultravioleta e peróxido de hidrogênio;
- Fenton.

Todos esses processos visam a geração dos radicais hidroxilas que podem gerar taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos comuns (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 1998).

Este trabalho apresentará um enfoque maior no processo de Fenton, aplicado ao tratamento de efluente industriais. A razão dessa escolha se deve ao fato de que o processo pode ser considerado de baixa complexidade, visto que não necessita de condições especiais de temperatura ou pressão, nem equipamentos específicos, podendo ser uma solução eficaz e viável na indústria.

O processo de Fenton ocorre no contato do peróxido de hidrogênio com sulfato ferroso que desempenha a função de catalisador na reação, em meio ácido. Robert Fenton, descobridor do processo, percebeu que alguns metais conseguiam acelerar a decomposição do peróxido de hidrogênio em radical hidroxila, sendo o ferro o metal ideal para a reação, visto que ele é o quarto material mais presente na crosta terrestre, portanto acessível e de baixo preço.

1.2 OBJETIVO

A verificação em bancada da eficiência e aplicabilidade do Processo de Oxidação Avançada, através da reação de Fenton, em efluentes brutos coletados em duas empresas de diferentes segmentos, uma indústria de tintas e outra têxtil, a fim de se comprovar a redução de DQO.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tratamento de Efluentes industriais

Os sistemas de tratamentos de efluentes mais utilizados na indústria são os tratamentos biológicos, principalmente lagoas aeradas e lodos ativados, que são muito eficientes na remoção de matéria orgânica biodegradável, mas que apresentam limitações para a remoção de matéria orgânica recalcitrante (ARAUJO *et al.*, 2009).

Para contornar essa dificuldade se torna necessário adotar um tratamento de oxidação química que é um processo no qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como cloro, H_2O_2 ou O_3 são, geralmente, termodinamicamente espontâneas, entretanto, são cineticamente lentas (DEZOTTI, 1998).

Nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias capazes de remover essa matéria orgânica recalcitrante, dentre os quais é possível destacar os Processos de Oxidação Avançadas (POA's) (ARAUJO *et al.*, 2009).

Os POA's são importantes devido ao seu poder de mineralização de componentes tóxicos, uma vez que transformam as moléculas orgânicas poluentes, não apenas transferindo de fase, evitando assim a utilização de outras técnicas para tratamento de efluentes (ANDRADE, 2010).

2.2 Processo de Oxidação Avançada

Os Processos Oxidativos Avançados são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila $\bullet OH$. Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (HIRVONEN et al., 1996; NOGUEIRA & JARDIM, 1998; SILVA, 2007; VINODGOPAL et al., 1998). Estes radicais atacam compostos orgânicos rompendo-os em dióxido de carbono e água, quando plenamente oxidados. (CAVALCANTI, 2016)

Na presença desses radicais livres, $\bullet OH$, podem ser obtidas taxas de reação de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas do que as encontradas com oxidantes químicos comuns (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 1998), sendo a geração destes radicais um passo fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA). Quanto mais eficientemente estes radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo (DEZOTTI, 1998).

Logo o objetivo de qualquer processo oxidativo avançado é o de gerar, ampliar e utilizar o radical $\bullet OH$, um forte agente oxidante capaz de destruir compostos e micropoluentes orgânicos que não podem ser oxidados por oxidação convencional, como por exemplo, a cloração (CAVALCANTI, 2016).

A Tabela 1 lista os potenciais de redução. Observa-se que o radical $\bullet OH$ é um forte oxidante, perdendo apenas para o fluoreto e superando o permanganato, o Cr (VI), o O_3 e H_2O_2 (LIMA, 1998).

Tabela 1 – Agentes oxidantes e seus potenciais de oxidação

Oxidantes	Potencial de oxidação eletroquímica (V)
Flúor	3,06
Radical hidroxila ($\bullet OH$)	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,20
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato de Potássio	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: (Carey, 1992; Zou and Smith 2002; Metcalf and Eddy, 2003).

O radical hidroxila tem mais que o dobro de poder oxidativo em comparação ao cloro, que é um dos oxidantes químicos mais comumente utilizados em processos de oxidação de substâncias orgânicas e inorgânicas.

Entretanto se no meio possuir um carga orgânica muito elevada, a cloração pode levar a produção concomitante de compostos organoclorados, alguns deles mutagênicos, causando alterações ao DNA, como também a formação de trihalometanos (THMs). Atualmente, o limite de concentração dos THMs totais na água potável é de 100 ppb , definindo pela Organização Mundial da Saúde e adotado no Brasil (Portaria 518/2004). (CAVALCANTI, 2016).

2.3 Vantagens do uso de Processos Oxidativos Avançados

Dentre as principais vantagens associada ao uso de tecnologias de processos de oxidação avançados são:

- Os POA's introduzem importantes modificações químicas no substrato, podendo inclusive levar a sua completa mineralização (SARRIA et al., 2002; TABRIZI & MEHRVAR, 2004);

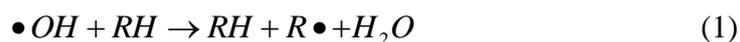
- Estes processos tem a propriedade de transformar uma grande parte dos contaminantes orgânicos em gás carbônico e água, além de íons inorgânicos (CAVALCANTI, 2016);
- A inespecificidade dos POA's viabiliza a sua utilização para a degradação de substratos de qualquer natureza química, sendo destaque a degradação de contaminantes refratários e tóxicos, cujo tratamento biológico pode ser viabilizado através da oxidação avançada parcial (GOGATE & PANDIT, 2004; KIWI et al., 1994; PARRA, 2001; SCOTT & OLLIS, 1995);
- Os POA's podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré tratamento, como por exemplo, aromáticos alogenados formados durante a desinfecção convencional com cloro (TABRIZI & MEHRVAR, 2004);
- Melhoram a qualidade organoléptica da água tratada, retirando odor e cor e em alguns casos podem consumir menos energia no processo acarretando assim em menos custos. (GUIMARAES, José 2013);
- Os POA's podem ser utilizados para tratar baixas concentrações de poluentes, na faixa de ppb. (GUIMARAES, José 2013);
- Os POA's são caracterizados também pela sua versatilidade, uma vez que a obtenção dos radicais hidroxilas podem ser realizadas por vários meios e combinações entre oxidantes, de modo a se obter a associação mais apropriada para um problema específico (CAVALCANTI, 2016);
- Dentre os processos de geração do radical hidroxila, se destacam os sistemas que utilizam a associação de ozônio, peróxido de hidrogênio e ultravioleta (FREIRE et al., 2000^a, CAVALCANTI, 2016);
- Os contaminantes orgânicos podem ser oxidados pelo radical hidroxila de acordo com diferentes mecanismos básicos. Estes mecanismos dependem da estrutura do contaminante orgânico sendo estes: a) abstração de átomo de hidrogênio; b) transferência

eletrônica e c) adição eletrofílica (BRITO & SILVA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).

2.4 Mecanismos de ação

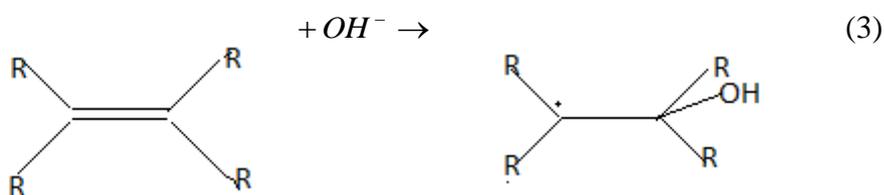
2.4.1 Abstração de átomo de hidrogênio

Os radicais orgânicos são formados a partir da oxidação de compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, causada pelos radicais hidroxilas (Equação 1), (NOGUEIRA *et al.*, 2007, MARTINS, 2011). Posteriormente, o radical peróxido é formado através de oxigênio molecular (Equação 2), intermediário que inicia as reações térmicas em cadeia levando a degradação à CO₂, água e sais orgânicos (BRITO & SILVA, 2012). Este tipo de reação ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos.



2.4.2 Adição eletrofílica

Ocorre em compostos que contêm ligações π , sendo que o resultado dessas reações são os radicais orgânicos (Equação 3) (NOGUEIRA *et al.*, 2007, MARTINS, 2011). Essas reações ocorrem geralmente com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.



2.4.3 Transferência eletrônica

As reações de transferências eletrônicas ocorrem em casos onde a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio são desfavorecidas, com acontece com hidrocarbonetos clorados (Equação 4) (MARTIN, 2011; NOGUEIRA *et al.*, 2007).



Contudo, apesar de serem importantes ferramentas do ponto de vista ambiental, poucos processos oxidativos avançados têm sido pesquisados a fundo em escala industrial. Ainda existem muitas incertezas sobre o mecanismo químico exato, custo e viabilidade dos equipamentos e do processo. No entanto, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas na tentativa de elucidar não só os mecanismos das reações, como também a eficiência comparativa dos diferentes processos oxidativos avançados e seu modelamento matemático (YOUNG e JORDAN, 1995).

2.5 Tipos de POA's

Algumas associações possíveis destes oxidantes para oxidação avançada são as seguintes (CAVALCANTI, 2016):

- Peróxido de Hidrogenio + ozônio
- Ozonio + ultravioleta
- Peroxido de hidrogênio +ozônio + Ultravioleta
- Reação de Fenton
- Foto- Fenton

A combinação dessas tecnologias promove a formação dos radicais hidroxilas e geram desinfecção e oxidação avançada em compostos orgânicos. A escolha da tecnologia adequada depende do tipo de poluente-alvo que se quer oxidar. Mesmo que o processo de oxidação avançada possa ser usado em qualquer tratamento de oxidação um teste de tratabilidade é indicado para saber qual o processo é mais indicado levando em consideração a eficiência, dosagens e custos de processos.

A similaridade entre os mecanismos de destruição dos POA 's em compostos orgânicos mostra que a combinação destes processos apresenta melhores resultados quando comparados às técnicas usadas individualmente (PEREIRA, 2006).

Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são denominados heterogêneos enquanto os demais são denominados de homogêneos como representado na Tabela 2, a seguir;

Tabela 2 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELETRONS
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /HO [•]
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (FENTON)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
ELETRO-FENTON	

Fonte: HUANG EY ALII, 1993.

2.5.1 Ozônio com peróxido de hidrogênio

Segundo (CAVALCANTI, 2016), o ozônio é um gás instável à temperatura ambiente, constituindo-se de uma forma alotrópica do oxigênio e possuindo três átomos deste elemento, unidos por ligações simples e duplas. Sendo facilmente absorvido pela água.

É um oxidante extremamente poderoso ficando abaixo, em poder oxidativo, apenas do flúor e do radical hidroxila de vida curta. Ele pode desenvolver duas funções básicas em tratamento de efluentes: oxidação e precipitação. Quando aplicado reage com vários tipos de contaminantes químicos além de destruir diversos tipos de microrganismos, como: bactérias, fungos, bolores, vírus e outros.

Na presença do peróxido de hidrogênio, o ozônio reage com o HO₂⁻ criando radicais hidroxilas. Esta reação é mais rápida e mais eficiente que a própria reação do ozônio com a água.

2.5.2 Ozônio com radiação Ultravioleta

A luz ultravioleta é definida com uma radiação eletromagnética com comprimento de onda menor do que a luz visível e maior que a do Raio-X, entre 100 nm a 400nm.

Os raios ultravioletas são aplicados em tratamentos oxidativos avançados, bem como na desinfecção de águas e efluentes, em substituição ao cloro.

Esta associação do ozônio com a luz ultravioleta promove desinfecção e oxidação avançada de composto orgânico.

A combinação do sistema anterior com peróxido de hidrogênio aumenta ainda mais a fração de ozônio disponível e, conseqüentemente, a taxa de geração de radicais hidroxil. Os Processos oxidativos avançados com aplicações comerciais desta técnica vêm aumentando, competindo com o sistema H₂O₂/UV (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

Esta tecnologia foi aplicada pela primeira vez na década de 70 para o tratamento de efluentes cianetados (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). Hoje, assim como o sistema H₂O₂/UV, este sistema tem uma larga aplicação para degradação de compostos orgânicos. Entretanto, a baixa solubilidade do ozônio em água e sua baixa seletividade limitam a aplicação deste método (DEZOTTI, 1998).

2.5.3 Peróxido de hidrogênio com ozônio e Ultravioleta

O peróxido de hidrogênio é um oxidante bastante versátil, sendo utilizado como antisséptico, no clareamento de cabelos e dentes, na recuperação de solos, no tratamento de águas subterrâneas e no processo de branqueamento nas indústrias têxtil, de papel e de celulose. Tem por principais características miscibilidade em água e a ação microbicida. A mistura reacional não introduz elementos tóxicos no meio a ser tratado fato de se decompor em água e oxigênio, o torna um dos compostos ambientalmente corretos além de apresentar custos de tratamentos mais baixos se comparado a cloração (CAVALCANTI, 2016; GUIMARÃES, 2013).

O peróxido juntamente com ozônio e a luz ultravioleta é um dos reagentes mais utilizados nos processos de oxidação avançada. O peróxido é bastante reativo, entretanto é estável, requer estocagem simples e tem facilidade de adquirir em qualquer quantidade (CAVALCANTI, 2016).

Como o sistema $H_2O_2/UV/O_3$ envolve muitos mecanismos para geração de radicais oxidantes, ele parece ser superior aos outros sistemas em se tratando de efluentes muito complexos. Este sistema é pouco afetado pela turbidez ou presença de cor no efluente e pode ser utilizado em uma larga faixa de pH, diferentemente do sistema H_2O_2/UV . Entretanto, nos casos em que o sistema H_2O_2/UV é suficiente para atingir a oxidação desejada, este pode ser mais econômico do que a aplicação de ozônio (VENKATADRI e PETERS, 1993).

Deve-se, no entanto, atentar para a necessidade de eliminar nos efluentes tratados com H_2O_2 , de que seja eliminado o residual do peróxido (excesso não reagido) já que o mesmo interfere positivamente na determinação analítica da DQO gerando valores mais altos dos que seriam da DQO real do efluente tratado (CAVALCANTI, 2016).

2.5.4 Reação de Fenton

O químico Robert Fenton descobriu em 1894 que diversos metais tem um poder de transferência de oxigênio capaz de melhorar a utilização de peróxido, através da geração de radicais hidroxilas altamente reativos $\bullet OH$. O peróxido de hidrogênio, quando catalisado com o ferro, resulta na chamada reação de Fenton, que representa um dos processos de tratamentos mais utilizados. Pode degradar uma grande variedade de poluentes orgânicos, tais como; hidrocarbonetos do petróleo, benzeno, MTBE, fenóis, etenos clorados, etanos clorados, PCBs e dioxinas cloradas, bem como na redução de toxicidade e melhoria das condições de biodegradabilidade, (remoção de DQO/DBO), além de redução de odor e cor (CAVALCANTI, 2016).

O processo de Fenton é uma rota simples de geração de radicais hidroxilas e que não requer a utilização de reagentes ou aparelhos especiais. A oxidação dos compostos orgânicos com o reagente Fenton ocorre na presença de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio, em solução ácida, por meio de reações em cadeia que produzem radicais hidroxilas. Neste caso o ferro é considerado como catalisador e o peróxido é o agente oxidante (GUIMARÃES, 2013).

O estudo da reação peróxido e ferro, que pode ser introduzido sob a forma de sulfato ferroso ou cloreto férrico, é fundamental para otimização da reação, já que o principal objetivo é conhecer a quantidade de ferro necessário a ser adicionado para a

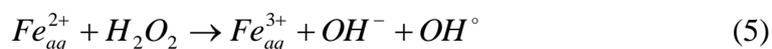
máxima produção de radical hidroxila. Além disso, os principais requisitos para a reação de Fenton são:

- pH entre 3 e 5;
- Razão entre os reagentes;
- Tempo de reação;
- Pressão e temperaturas ambientes (CAVALCANTI, 2016).

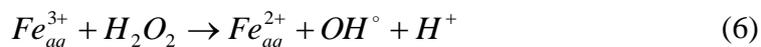
O valor do pH é considerado passo chave na formação destes radicais (MELO et al., 2009), uma vez que em pH ácido o efeito dos capturadores de radicais, especialmente o de íons como carbonato e bicarbonatos, é anulado (CAVALCANTI, 2005).

A reação de Fenton (expressa através da Equação 5) consiste na reação redox de decomposição de H_2O_2 catalisada por $Fe^{2+}_{(aq)}$, que leva à geração de um radical hidroxila para cada mol de peróxido de hidrogênio presente no meio (BRITO & SILVA, 2012).

Os radicais hidroxilas podem, desse modo, ser gerados por pequenas quantidades de ferro ou outros metais de transição. Na presença de substratos, como poluentes orgânicos (RH) de um efluente, os radicais hidroxil gerados são capazes de detoxificá-lo por via oxidativa (DEZOTTI, 1998, VENKATADRI e PETERS, 1993):



O íon ferroso ($Fe^{2+}_{(aq)}$) age como catalisador para a decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido, gerando o radical hidroxila (SOUZA et al., 2010). Além de ser reciclado continuamente pela irradiação do $Fe^{3+}_{(aq)}$ não se esgotando durante a reação de oxidação, como mostrado na Equação 6 (CAVALCANTI, 2016).



É também comum a utilização do processo de Fenton como forma de redução da toxicidade antes de um tratamento biológico, elevando as condições de biodegradabilidade do despejo, provocando decomposição de moléculas e ao mesmo tempo reduzindo a carga orgânica (exemplos: clorofenois e 1.4 dioxona) (CAVALCANTI, 2016).

A potencialidade do uso desse processo para o tratamento de efluentes se deve principalmente à sua simplicidade, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes e se aplica a uma grande variabilidade de compostos (BRITO & SILVA, 2012; NOGUEIRA et al., 2007).

O grande emprego do ferro se deve a sua abundância, por ser o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre além de ser relativamente barato e não tóxico, o que o torna parte essencial na reação de Fenton (ARRUDA E JARDIM, 2007).

De acordo com RODRIGUEZ as doses dos reagentes de peróxido de hidrogênio e sulfato ferroso a serem adicionados no tratamento podem ser estabelecidos a partir de uma relação com a DQO do efluente bruto a ser tratado, conforme expresso na Equação 7:

$$H_2O_2 \frac{mL}{L} = \frac{DQO[mgO_2 / L]}{141,2[mgO_2 / mLH_2O_2]} \quad (7)$$

O valor que resulta da Equação 7 será o volume adicionado em mililitros de peróxido de hidrogênio 30 %, para cada litro de efluente a ser tratado.

Já para sulfato ferroso serão utilizadas relações molares que variam de 1:1 a 1:20 de $Fe_2:H_2O_2$. Essa relação é utilizada para o sulfato ferroso heptahidratado: $Fe(SO_4).7H_2O$.

2.5.5 Foto-Fenton

É a combinação da reação de Fenton com radiação ultravioleta, potenciando e acelerando a formação de radicais hidroxilas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados dois experimentos para verificar a eficiência do processo de oxidação avançada pelo processo de Fenton em dois efluentes industriais brutos de uma indústria de tintas e outro de uma indústria têxtil. A priori foram realizadas algumas análises como aspecto, pH, condutividade e DQO, a fim de se caracterizar o efluente industrial para em seguida realizar a reação de Fenton.

3.1 Condutividade

Para medição iônicas da condutividade que é um indicador indireto da quantidade de sólidos dissolvidos no meio é utilizado o condutímetro, Figura 4 , que expressa o resultado em microsiemens por centímetro ($\mu S/cm$). O procedimento se

baseia em medir quantidade entre 20 a 50 mL de amostra em um béquer e então inserir o eletrodo do aparelho no meio até estabilizar a medição.

Figura 4 – Condutivímetro



Fonte: GEHAKA, produtos de linha analítica, 2018.

3.2 Análise de pH

A análise de pH serve para indicar se o meio está ácido ou básico e pode ser realizada tanto por pHmetro, Figura 6, como por meio da fita, Figura 5. O primeiro utiliza um eletrodo imerso diretamente na amostra até a medição se estabilizar. O segundo por contato direto da fita com a amostra. O procedimento se baseia em medir uma quantidade entre 20 a 50 mL de amostra em um béquer e então inserir o eletrodo até que a medição se estabilize ou se for mediante o uso da fita, esperar uns 30 segundos e verificar em que faixa o pH se encontra, através da comparação com a faixa de pH na embalagem da mesma.

Figura 5 – Tira universal de pH



Fonte: Fornecedor Kasvi, 2018.

Figura 6 – Aparelho de pHmetro de bancada



Fonte: Fornecedor Instrutherm, 2018.

3.3 Análise de cloreto

O cloreto em excesso interfere na análise de DQO, levando a um falso positivo. Por isso a determinação do teor de cloreto na amostra de efluente é importante no estudo. Tal procedimento é realizado através de um análise de titulação, Figura 7, com nitrato de prata, sendo utilizado o cromato de potássio como indicador. A solução de nitrato de prata reagirá com o cloreto presente na amostra. Quando a solução indicadora virar de amarelo para marrom isso indica que concentração de cloreto da amostra é igual a concentração da solução utilizada para titular, sendo possível a partir do volume gasto na titulação determinar o valor da concentração de cloreto no meio.

Figura 7 – Bureta para titulação



Fonte: Laboratório químico, 2018.

3.4 Análise de DQO

Corresponde à quantidade de oxigênio consumida na oxidação química da matéria orgânica existente em uma amostra de água ou efluente, sendo um parâmetro quantitativo indireto para aferir a quantidade de matéria orgânica que, por sua vez, está correlacionada ao grau de poluição da mesma amostra. O método se baseia na oxidação da matéria orgânica, em gás carbônico e água utilizando-se solução digestora e catalisadora. A primeira é composta de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) com sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico e a solução catalisadora, é composta de sulfato de prata com ácido sulfúrico. Após o preparo da amostra com os reagentes, a amostra é aquecida durante 2 horas à 150 °C no termo reator de DQO. Transcorrido esse tempo e após resfriamento é realizada a leitura no espectrofotômetro. O resultado é expresso em mg de O_2/L .

Para a realização do procedimento serão necessários os reagentes: solução digestora e catalisadora, como também das vidrarias como: tubos 16 mm para determinação da DQO, pipetas volumétrica e graduada. Além dos equipamentos termo reator de DQO Figura 9, capela de exaustão de gases Figura 8, e o espectrofotômetro Figura 10.

Figura 8 – Capela de Exaustão



Fonte: Fornecedor Quimis, 2018.

Figura 9 – Termo Reator de DQO



Fonte: Fornecedor Hanna Instruments, 2018.

Figura 10 – Espectrofotômetro DR 3900



Fonte: Fornecedor Hach, 2018.

O procedimento se baseia em medir 2,5 mL da amostra em um tubo e então acrescentar 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalisadora. Após o preparo encaminhar para o termo reator à 150° C, por duas horas e então fazer a leitura no espectrofotômetro na curva de DQO.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 INDÚSTRIA DE TINTAS

As análises mostradas na Tabela 3, foram feitas a partir de uma amostra de efluente composta em 24 horas de uma indústria de tintas Figura 11, para garantir uma caracterização mais representativa.

Figura 11 – Efluente bruto indústria de tintas



Fonte: Aatoria própria, 2018.

4.1.1 Análises realizadas no efluente bruto: Tabela 3

Tabela 3 – Caracterização efluente de tintas

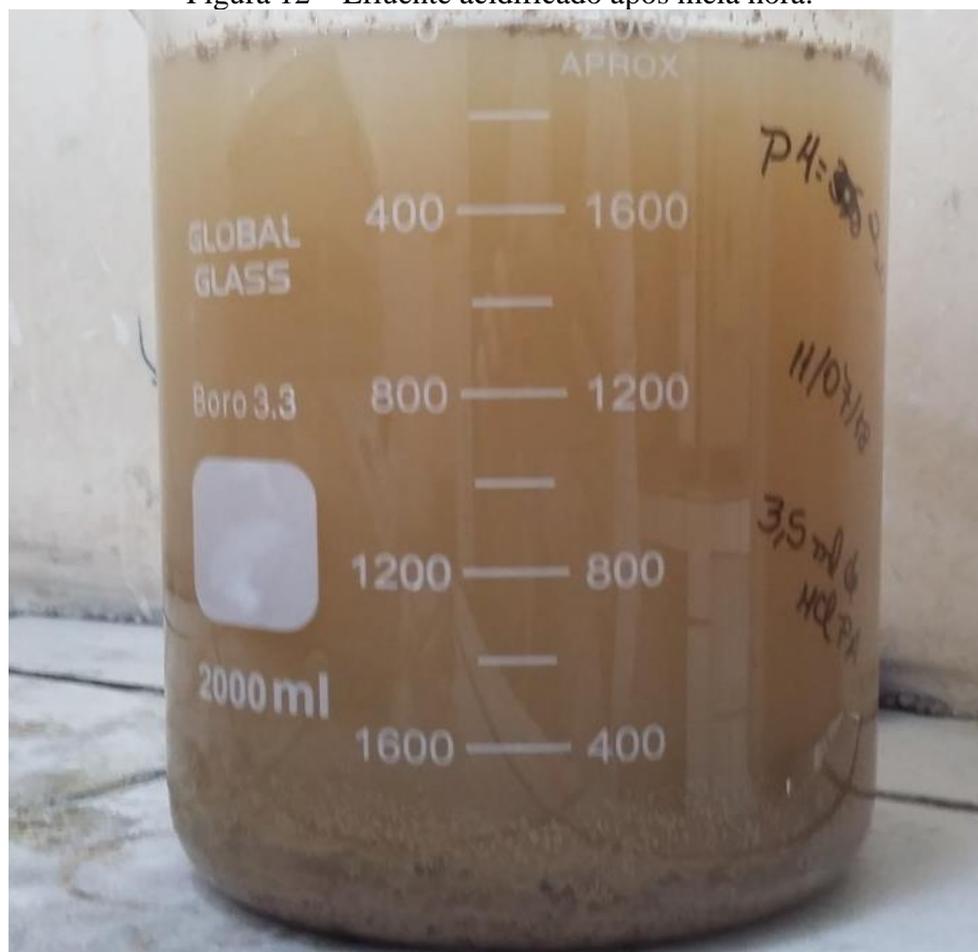
Caracterização do efluente bruto		
Aspecto visual: Coloração marrom rosado, elevada turbidez aparente e abundantes sedimentos em suspensão		
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	$\mu\text{S/cm}$	980
pH	-	7
DQO	mg/L	1.324

Devido às características físicas do efluente bruto, observada através dos dados obtidos pela Tabela 3, muito turvo, pH neutro e material em suspensão estável, foi necessário introduzir algum fator de desestabilização visando obter a decantação dos sólidos, ou seja, conseguir uma clarificação prévia para dar prosseguimento ao processo de oxidação por Fenton, visto que essa turbidez elevada interfere na ação do processo.

O pH foi então ajustado nas faixas extremas, elevado para 12 e em outra alíquota reduzido até próximo de 2 a fim de observar o comportamento em relação ao estado inicial.

Com o pH elevado não foi possível observar alteração apreciável do aspecto enquanto em torno de 2, como mostra nas Figuras 12 e 13, os sólidos suspensos do efluente decantaram, clarificando e melhorando sua turbidez.

Figura 12 – Efluente acidificado após meia hora.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 13 – Efluente acidificado após 3 horas.



Fonte: Autoria própria, 2018.

4.1.2 Novas análises

Após este passo foram refeitas algumas análises para verificar o comportamento do efluente pré-tratado como: cloreto, pH, condutividade e DQO, resultados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados após a acidificação

Aspecto		Amarelado, leve turva e com muitos sedimentos de coloração rosada argilosa.
pH	-	2,5
Condutividade	mg/L	38700*
Cloreto	mg/L	2600
DQO	mg/L	1276,8

*Devido ao pH ácido a condutividade tende a ser elevada. Entretanto, não está relacionado diretamente ao total de sais dissolvidos, mas sim em função dos grandes desvios do pH.

4.1.3 Relações de Peróxido de Hidrogênio e Sulfato Ferroso

Segundo esclarece a literatura as relações de Peróxido de Hidrogênio e Sulfato Ferroso, catalisador, são determinadas em função do valor da concentração de DQO do efluente, como mostra na Equação 7:

$$H_2O_2 = \frac{DQO[mgO_2 / L]}{141,2[mgO_2 / mLH_2O_2]} \quad (7)$$

O valor que resulta da Equação 7 será a quantidade adicionada em mililitros de peróxido de hidrogênio 30 % para cada litro de efluente a ser tratado, sendo uma base também para a quantidade de catalisador, sulfato ferroso heptahidratado: $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$, que seguirá a relação molar de 1:15 de $Fe_2:H_2O_2$.

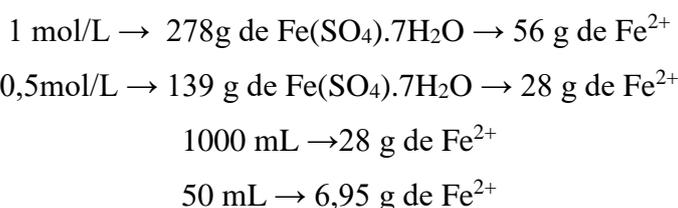
A solução utilizada de peróxido é o PA 30% comercializado pronto, já a solução de sulfato ferroso foi preparada na concentração desejada, visto que o produto comercializado é apresentado na forma sólida. A concentração escolhida, com base em experimentos anteriores, foi de 0,5 mol/ L.

Logo, aplicando a Equação 7 a partir do valor da DQO de 1276,8 mg/ L.

$$\frac{1276,8[mgO_2 / L]}{141,2[mgO_2 / mLH_2O_2]} = 9,04$$

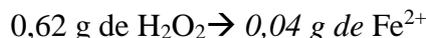
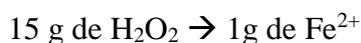
O resultado obtido foi de 9,04 mililitros de peróxidos para cada litro de efluente a ser tratado. Para o experimento em bancada foi utilizado um volume de 200 mL de efluente em cada corrida. A relação estequiométrica necessária para o peróxido 30 % foi de 1,81 mL.

Já para o preparo da solução de $Fe(SO_4) \cdot 7H_2O$ 0,5 mol/ L foram necessários 6,95 gramas do reagente para 50 mL de água destilada. Como exemplificados nos cálculos a seguir:



A relação do peróxido com sulfato ferroso foi de 1:15 logo a partir do peso molecular do peróxido:

$$\text{Massa de } H_2O_2 = 1,81 \text{ mL} \times 1,15 \text{ g/mL} \times 0,30 = 0,62 \text{ gramas de peróxido}$$



Logo, na concentração de 0,5 mol/L tem $0,028 \frac{gFe^{2+}}{mL}$, como mostrado na relação abaixo,

$$\frac{28gFe^{2+}}{1000mL} = \frac{2,8gFe^{2+}}{100mL} = \frac{1,4gFe^{2+}}{50mL} = \frac{0,028gFe^{2+}}{mL}$$

Se em 1 mL de solução 0,5 mol/L tem 0,028 g de Fe^{2+} , então em 0,04 g de Fe^{2+} estará em aproximadamente 2 mL de solução.

4.1.4 Quantidade de reagentes

Portanto, no experimento de Fenton no efluente de tintas, serão utilizados as quantidades exposta na Tabela 5:

Tabela 5 – Quantidade de reagente inserido

Substância	Quantidade (mL)
Peróxido de hidrogênio 30%	1,81
Sulfato ferroso 0,5 mol/L	2

4.1.5 Corrida Experimental

Foram escolhidos cinco sistemas experimentais, citados na Tabela 6 abaixo, a cada sistema foram duplicados as concentrações de reagentes, para se verificar em qual delas se obteve mais eficiência quanto à redução de DQO.

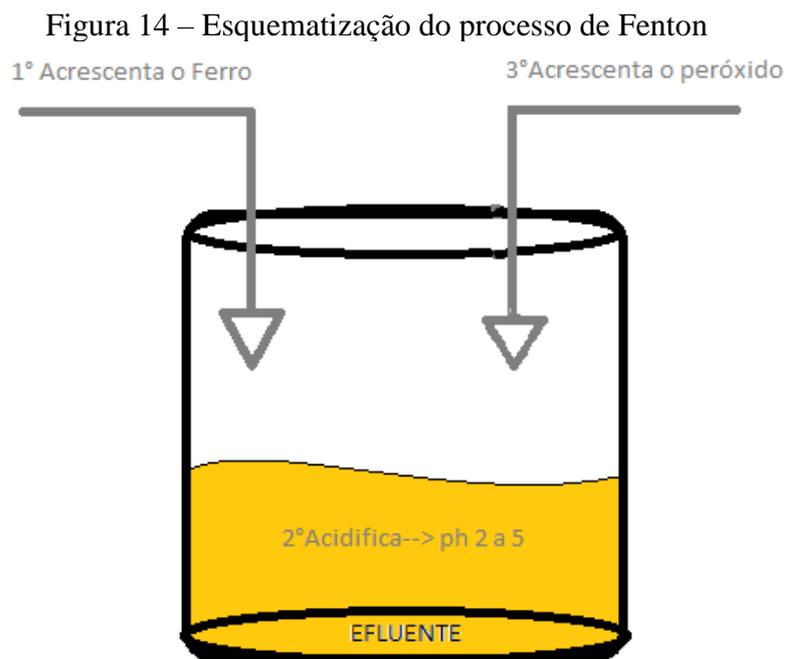
Tabela 6 – Sistema experimental Fenton

SISTEMAS	FeSO₄·7H₂O (mL)	H₂O₂(mL)
I	2	1,81
II	4	3,6
III	6	5,4
IV	8	7,2
V	10	9,0
VI	14	12,6
VII	20	18

Foram escolhidos aleatoriamente os sistemas II, III, V, VI e VII.

4.1.6 Procedimento

No processo de Fenton primeiro é adicionado o sulfato ferroso e então acidificado o meio reacional, com pH entre 2 e 5 e, finalmente, é acrescentado o peróxido de hidrogênio. A decomposição do peróxido ocorre nessa faixa de pH mediante a atuação catalítica do sulfato ferroso que possibilita a formação do radical hidroxila e o ânion hidroxila.



Fonte: Autoria própria, 2018.

Após o preparo dos sistemas foi iniciado o tempo de reação de três horas. Como mostra na Figura 15.

Figura 15 – Processo de Fenton no início da reação



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 16 – Corrida de Fenton após o tempo de reação



Fonte: A autoria própria, 2018.

Na Figura 16 é possível verificar a intensa formação de sedimentos que são provenientes da matéria orgânica recalcitrante, alguns produtos e metais que estavam presentes no efluente bruto, sendo retirados do meio solúvel após o tratamento de Fenton.

Após o tempo de reação previsto de 3 horas, o pH foi elevado para a faixa de 8 a 10 a fim de encerrar a ação do sulfato ferroso que, na forma de hidróxido férrico, precipita, não agindo mais como catalisador na reação. Para isso foi retirado uma alíquota de 50 mL do efluente já tratado como apresentado nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17 – Experimento após a reação.



Fonte: A autoria própria, 2018.

Figura 18 – Após a elevação do pH.



Fonte: Aatoria própria, 2018.

O ferro que constitui o precipitado formado não é mais consumido sendo possível sua recuperação do meio. Por isso quando for implantado em escala industrial, o processo deverá possuir um decantador para separar o lodo formado do efluente tratado visando garantir eficácia no tratamento. Como mostra na Figura 19, o efluente tratado se encontra límpido, sem turbidez ou cor.

Figura 19 – Efluente tratado



Fonte: Aatoria própria, 2018.

4.1.7 Resultados de DQO

Após o experimento, novas análises de DQO foram realizadas nos cinco sistemas testadas sendo obtidos os resultados mostrados na Tabela 7.

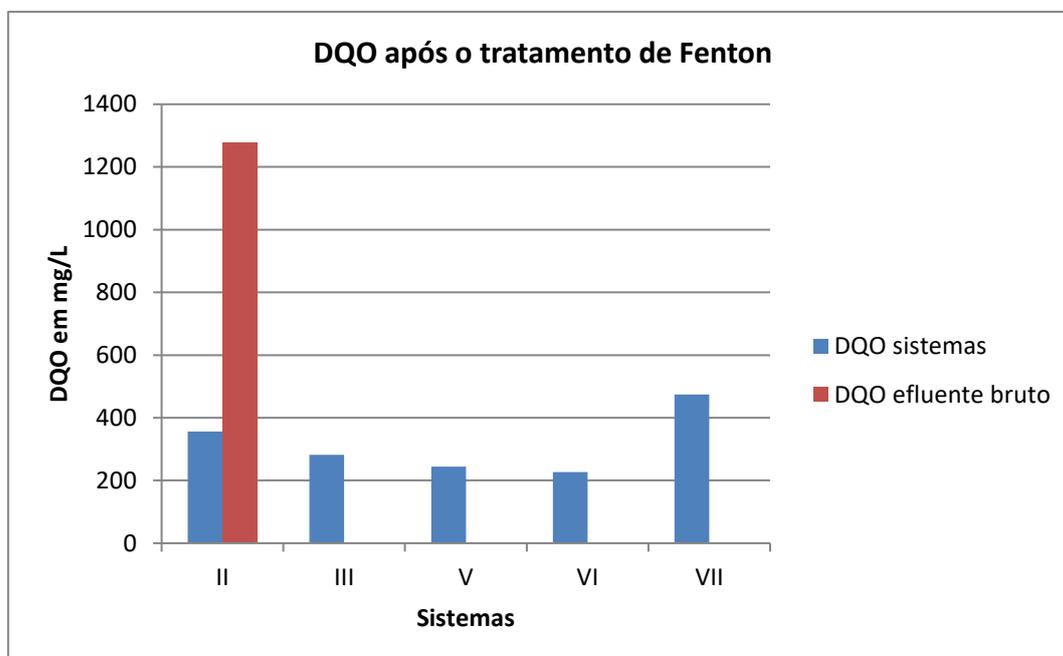
Tabela 7 – Resultado de DQO para os sistemas experimentais

SISTEMAS	DQO (mg/L)
II	356
III	282
V	244
VI	227
VII	474**

**Após certa concentração, o H_2O_2 passa a ser um interferente positivo na análise de DQO, saturando o meio reacional.

O Gráfico 1, mostra um comparativo em relação ao valor da DQO inicial do efluente bruto com os resultados obtidos após o tratamento.

Gráfico 1- Valores da DQO antes e após tratamento de Fenton na Indústria de Tintas



Fonte: Autoria própria, 2018.

Comparando o primeiro sistema com o quarto houve uma redução de 82,16 % em relação a DQO. Com isso se constata que o processo de Fenton foi eficiente no tratamento de redução da matéria orgânica presente no efluente industrial, entretanto o primeiro sistema obteve uma redução de 72%, com uma DQO final de 356 mg/L. Esse valor já enquadraria o respectivo efluente nas especificações da Resolução COEMA 02/2017. Em caso de implantação do método em escala industrial, essa corrida pode ser adotada como os dados básicos para projeto. Tal fato se fundamenta na economicidade do tratamento já que nessa condição o custo com produtos químicos será inferior ao das demais concentrações.

4.1.8 Escala industrial

Este experimento serviu como base para um projeto real de redução da matéria orgânica na indústria, por isso foi calculado as quantidade de reagentes necessárias para se reproduzir o procedimento em grande escala.

O primeiro sistema obteve um resultado significativo de redução de DQO, atendendo a legislação, e foi o que necessitou de uma menor quantidade de reagente, por isso, esse foi o escolhido como base de calculo, tendo em vista a economicidade nos custos.

Portanto, para cada m³ de efluente a ser tratado serão necessários 20 litros de sulfato ferroso 0,5 mol/ L e 18 litros de peróxido de hidrogênio 30%, como mostrado a partir das relações estequiométricas a seguir:

Para 200 mL de efluente → 4 mL de sulfato ferroso 0,5 mol/L → 3,6 mL de peróxido

Para 1m³ de efluente → 20 L de sulfato ferroso → 18 L de peróxido

4.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

Como no experimento anterior, foram realizadas algumas análises prévias para determinar a caracterização do efluente bruto de uma indústria têxtil como: aspecto visual, pH, condutividade e DQO os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8. As análises foram feitas a partir de uma amostra de efluente bruto, Figura 20, composta em 24 horas para garantir uma caracterização mais precisa.

Figura 20 – Efluente bruto indústria têxtil



Fonte: A autoria própria, 2018.

4.2.1 Análises realizadas no efluente bruto: Tabela 8

Tabela 8 – Caracterização efluente bruto têxtil

Aspecto visual: Coloração azul, muito turva, com poucos sedimentos	
pH	9,45
Condutividade	5320 μS
Sulfato	112,7 mg/L
Materiais sedimentáveis	0,5 ml/L.h
Sólidos suspensos totais	53 mg/L
DQO	738,5 mg/L

O resultado obtido da análise de DQO, apresentado na Tabela 8, se apresentou acima do permitido pela legislação, logo a tratabilidade por oxidação avançada utilizando o processo de Fenton pode ser realizada. Para isso foram elaboradas corridas com concentrações variadas dos reagentes: peróxido de hidrogênio 30 % e sulfato ferroso 0,5 mol/L, que atua como catalisador, e posteriormente foi analisado novamente a DQO, a fim de comparar os resultados e averiguar se era viável ou não o tratamento por oxidação avançada.

4.2.2 Relações de Peróxido de Hidrogênio e Sulfato Ferroso

Foram realizadas cinco corridas de 200 mL de efluente em cada, com concentrações diferentes de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,5 mol/L e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%. As concentrações foram determinadas a partir da aplicação da Equação 7 e da relação estequiométrica de 1: 15 $\text{Fe}_2:\text{H}_2\text{O}_2$

$$H_2O_2 = \frac{DQO[mgO_2 / L]}{141,2[mgO_2 / mLH_2O_2]} \quad (7)$$

Logo, aplicando a Equação 7 com base no valor obtido da análise de DQO de 738,5 mg/ L.

$$\frac{738,5[\text{mgO}_2 / \text{L}]}{141,2[\text{mgO}_2 / \text{mLH}_2\text{O}_2]} \rightarrow 5,23\text{mL} / \text{L}$$

O resultado obtido foi de 5,23 mililitros de peróxido para cada litro de efluente a ser tratado. A proporção estequiométrica apontou que seria necessário 1,1 mL de peróxido 30 %.

A relação do peróxido com sulfato ferroso foi de 1:15 em massa, logo:

Massa de $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,1\text{mL} \times 1,15\text{g} / \text{mL} \times 0,30 = 0,4$ gramas de peróxido

15 g de $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 1\text{g}$ de Fe^{2+}

0,4 g de $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 0,026$ g de Fe^{2+}

Já para o preparo da solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol/L foram necessárias 6,95g do reagente para 50 mL de água destilada. Como exemplificados nos cálculos anteriormente.

Se em 1 mL solução 0,5 mol/L tem 0,028 g de Fe^{2+} , então em 0,026 g de Fe^{2+} estará em aproximadamente 1 mL também.

4.2.3 Quantidade de Reagentes

Portanto, no experimento de Fenton no efluente da indústria têxtil serão utilizadas as quantidades mostradas na Tabela 9:

Tabela 9 – Quantidade de reagente no experimento Fenton

Substância	Quantidade (mL)
Peróxido de hidrogênio 30%	1,1
Sulfato ferroso 0,5 mol/L	1

4.2.4 Corrida Experimental

Cinco corridas foram escolhidas das citadas na Tabela 10, cujas concentrações dos reagentes foram acrescidas progressivamente de acordo com os valores encontrados anteriormente;

Tabela 10 – Sistemas experimentais

SISTEMAS	FeSO₄·7H₂O (mL)	H₂O₂ (mL)
I	1	1,1
II	2	2,2
III	3	3,3
IV	4	4,4
V	5	5,5
VI	6	6,6
VII	7	7,7

Os sistemas selecionados foram o II, III, IV, VI e VII escolhidos aleatoriamente, apresentados na Tabela 11.

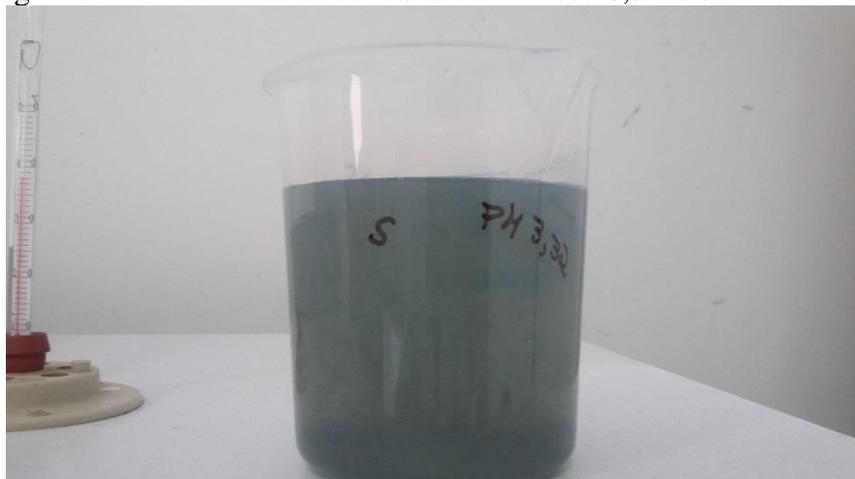
Tabela 11 – Sistemas selecionados para o experimento

SISTEMAS	FeSO₄·7H₂O (mL)	H₂O₂ (mL)
I	2	2,2
II	3	3,3
III	4	4,4
IV	6	6,6
V	7	7,7

4.2.5 Procedimento

Como dito anteriormente, no desenvolvimento do processo de Fenton, primeiro se acrescenta o sulfato ferroso, e então, acidifica o meio reacional entre pH 2 e 5, Figura 21, e por fim, adiciona o peróxido de hidrogênio, Figura 22, pois é neste pH ácido que o sulfato ferroso decompõe cataliticamente o peróxido de hidrogênio, formando assim o radical hidroxila e o ânion hidroxila.

Figura 21 – Efluente têxtil com Sulfato Ferroso 0,5 mol/L acidificado



Fonte: Aatoria própria, 2018.

Figura 22 – Efluente têxtil após a adição de peróxido de hidrogênio



Fonte: Aatoria própria, 2018.

Após o preparo dos sistemas foi iniciado o tempo de reação de três horas. Como mostra na Figura 23.

Figura 23 – Início do tempo de reação



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 24 – Após o tempo de reação



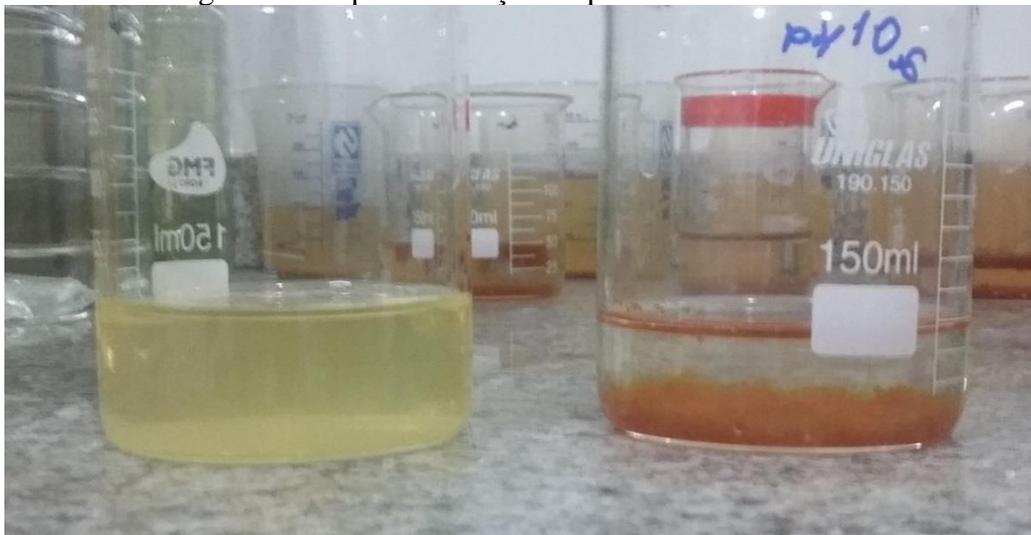
Fonte: Autoria própria, 2018.

Na Figura 24, é possível verificar uma discreta formação de sedimento, proveniente da matéria orgânica recalcitrante e de alguns produtos presentes no efluente bruto, sendo retirados do meio solúvel após o tratamento de Fenton.

Após o tempo de reação o pH foi elevado para faixa entre 8 a 10 a fim de deter a ação do sulfato ferroso que precipita e não agindo mais como catalisador na reação.

Para isso foi retirado um alíquota de 20 mL do efluente já tratado mostrado nas Figuras 25 e Figura 26, respectivamente.

Figura 25 – Após a elevação do pH no efluente tratado



Fonte: Autoria própria, 2018.

Figura 26 – Efluente tratado



Fonte: Autoria própria, 2018.

O ferro que constitui o precipitado formado não é mais consumido sendo possível sua recuperação do meio. Por isso quando for implantado em escala industrial, o processo deverá possuir um decantador para separar o lodo formado do efluente tratado visando garantir eficácia no tratamento. Como mostra na Figura 26, o efluente tratado se encontra límpido, sem turbidez ou cor.

4.2.6 Resultados de DQO

Após o experimento novas análises de DQO foram realizadas nos cinco sistemas testados sendo obtidos os seguintes resultados, Tabela 12.

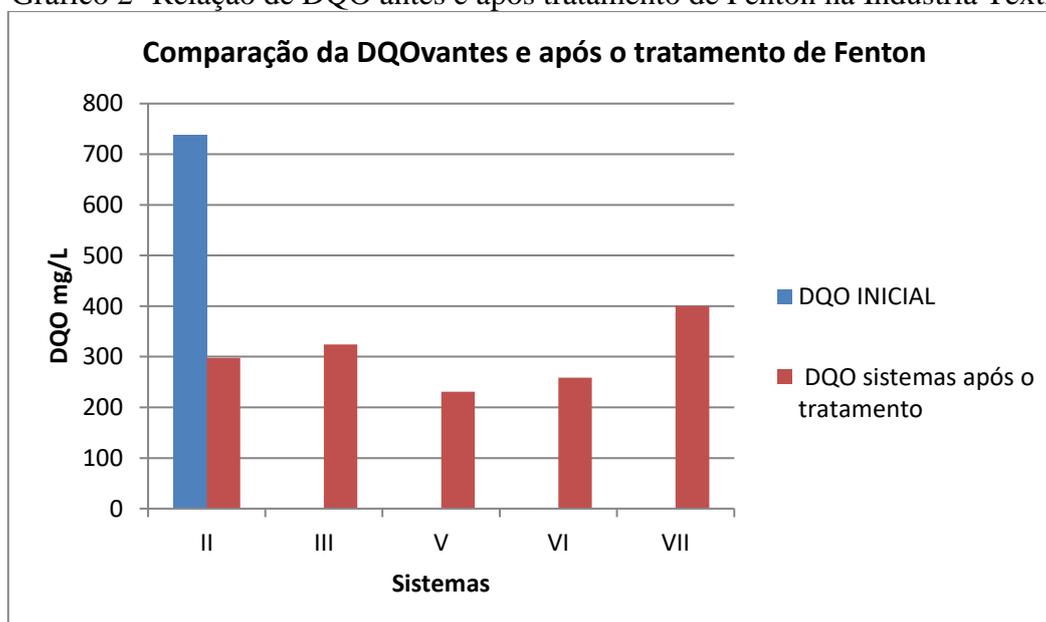
Tabela 12 – Resultados de DQO após experimento Fenton

SISTEMAS	DQO (mg/L)
I	298
II	324,5
III	231
IV	258,6
V	400**

**Após certa concentração, H_2O_2 satura e passa a ser um interferente na análise de DQO

O Gráfico 2, mostra um comparativo em relação ao valor de DQO inicial do efluente bruto com os resultados obtidos após o tratamento.

Gráfico 2- Relação de DQO antes e após tratamento de Fenton na Indústria Têxtil



Fonte: Autoria própria, 2018.

A partir do tratamento foi obtida uma redução na DQO em até 68,7 %, embora no primeiro sistema com uma menor concentração de reagentes foi possível uma redução de 60% o que já atende à legislação ambiental. Essa corrida, portanto, é a indicada em caso de implantação em escala industrial devido à economicidade no tratamento.

4.2.7 Em Escala Industrial

Da mesma forma que o experimento anterior, este também serviu como base para um projeto de redução de matéria orgânica em uma indústria de grande porte. Por isso foi calculado uma relação de reagentes necessários para reproduzir o experimento em grande escala.

Tomando como base o primeiro sistema, que obteve uma redução de 60% na DQO, atendendo as exigências da legislação COEMA 02/2017, e foi o que necessitou de uma menor quantidade de reagentes, acarretando assim numa economicidade com produtos químicos.

Com base em 1 m^3 de efluente a ser tratado serão necessários 10 litros de sulfato ferroso 0,5 mol/L e 11 litros de peróxido de hidrogênio 30%, como mostrado a partir das relações estequiométricas a seguir:

Para 200 mL de efluente \rightarrow 2 mL de sulfato ferroso 0,5 mol/L \rightarrow 2,2 mL de peróxido

Para 1 m^3 de efluente \rightarrow 10 L de sulfato ferroso \rightarrow 11 L de peróxido.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos em relação ao tratamento pelo processo Fenton de amostras reais de efluentes brutos de dois setores industriais confirmaram a elevada eficiência desse método na redução da matéria orgânica recalcitrante presente. O tratamento na indústria de tintas obteve como resultado uma redução de 82,16 % na DQO, já na indústria têxtil uma redução de 68,72%, atendendo assim as especificações da legislação, além de melhorar aspectos físicos como turbidez, cor e odor.

Visto isso, a alternativa do processo Fenton, deve ser sempre considerada na etapa inicial, que é a condução de ensaios de tratabilidade, já que a complexidade da composição química dos efluentes industriais, não permite especulações teóricas que justifiquem a elaboração de projetos sem que tal etapa experimental esteja satisfeita.

Sendo esses ensaios importantes para verificar na prática as dificuldades encontradas durante o possível projeto, como exemplo dessas nuances experimentais citamos a maior ou menor dificuldade no ajuste das condições reacionais,

principalmente o pH e o volume de lodo formado, fatores que podem dificultar a viabilidade econômica do projeto.

Contudo, em razão das elevadas eficiências apresentadas no item resultados, dos pontos de vista tanto químico quanto econômico o processo Fenton mostrou-se viável, para o tratamento dos dois setores submetido a ensaios de tratabilidade, permitindo, de imediato, a elaboração de projetos de engenharia básica e de detalhamento para ambos os casos que fundamentaram esta monografia.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHO FUTUROS

Visando maior aprofundamento no assunto, recomenda-se para trabalhos futuros:

1. Caracterizar o lodo em cada estágio do tratamento a fim de se determinar a melhor opção de descarte para o mesmo ou seu reaproveitamento;
2. Realizar, nos novos ensaios, corridas adicionais com o propósito de determinar o tempo ótimo de reação para o processo Fenton.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, F.V. **Preparação, Caracterização e Aplicação de um Material Catalisador para os Processos Fenton Heterogêneo e Fotocatálise Heterogênea**. 2010. 80f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.
- ARAÚJO, A.L.P; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G. **Remoção de DQO de Efluente de Indústria de Celulose e Papel empregando Reagente Fenton**. *Scientia Plena*, v.5, n.7, p.1-9, 2009.
- ARRUDA, T.L.; JARDIM, W.F. **Tratamento de Água Subterrânea Contaminada com Compostos Organoclorados Usando Ferro Elementar e o Reagente de Fenton**. *Química Nova*, v.30, n.7, p.1628-1632, 2007.
- BERRY, A. J.; KINGZETT, C. T.; DYER, B.; HARDEN, A. **Obituary Notices- Henry Jonh Horstman Fenton**. *Journal of the Chemical Society*, n0, 1930. Disponível em: <http://www.rsc.org/delivery/_ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=JR9300000888&JournalCode=JR.889-994>. Acesso em: 25 out. 2018.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental**. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, n.3. v.1, p. 36-47, 2012.
- CAVALCANTE, A.M. **Técnicas Oxidativas para a Remoção de Matéria Orgânica de uma Corrente de Soda Exausta de Refinaria de Petróleo**. 2005. 145f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- CAVANCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. 3 ed. Brasil: J.E.CAVANCANTI, 2016.
- DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates**. *Journal of Hazardous Materials*, v.123, n.1-3, p 181-186, 2005.
- DIÁRIO OFICIAL DO ESTADO. **Resolução COEMA**. 2017.
- EUHEDROLOGISTA. Um lugar para conhecer uma pouco mais sobre Hidrologia água é vida. Disponível em: <<https://euhidrologista.wordpress.com/2013/11/11/agua/>> Acessado em :04 de Dezembro de 2018.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. *Química Nova*, v.23, p.504-511, 2000.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at amb conditions**. *Advanced Environmental Research*. v.8, (3-4), p.501-551, 2004.

GUIMARÃES, J. R. **Processos Oxidativos Avançados**. 2013. Disponível em: <<http://www.revistatae.com.br/5465-noticias>>. Acesso em: 25 out. 2018.

HIRNORVEN, A.; TUHKANE, T.; KLLIOKOSKI, P. Treatment of TCE and PCE contaminated ground- water using UV/ H₂O₂ and O₃/ H₂O₂ oxidation processes. *Wat. Sci. Tch.* p. 67-73 ,1996.

KIWI, J.; PULGRAIN, C.; PERINGER, P. **Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenols in water treatment**. *Applied Catalysis. B: Environmental.* v.3, p.335-341, 1994.

KOSITZI, M .;POULIOS,I.; MALATO, S.; CACERES,J .; CAMPOS, A. **Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater** . *Waster res.* v. 38, p. 1147-54 2004.

LUSTOSA, G.; MOITA NETO, J.M. **Utilização da Reação de Fenton no Tratamento de Efluente da Indústria Têxtil de Teresina**. Disponível em: <<http://leg.ufpi.br/19sic/Documentos/RESUMOS/PIBITI/Glauco%20Meireles%20Mas carenhas%20Morandi%20Lustosa.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2018.

MARTINS, L.M.; **Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis Visando o seu Reuso**. 2011. 109f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. **Degradação de Fármacos Residuais por Processos Oxidativos Avançados**. *Química Nova*, v.32, n.1, p.188- 197, 2009.

MISSIAGGIA, R.R.; **Gestão de Resíduos Sólidos Industriais – Caso Springer Carrier**. 2002. 120f. Dissertação (Mestrado em Administração) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

MORAES, J.E. **Aplicação do Processo Foto-Fenton na Degradação de Efluentes Industriais Contendo Poluentes Orgânicos**. 2003. 161f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **Heterogeneous photocatalysis and its environmental**. *Química Nova*, v. 21, n1, p. 69-72, 1998.

PARRA, S. **Coupling of photocatalytic and biological process as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. Thesis (Docteur ès Sciences Techniques), École Polytechnique Fédérale De Lausanne, EPFL, 2001.

PEREIRA, L.C. **A Utilização do Reativo de Fenton na Desinfecção de Esgotos Domésticos com Fins de Reuso na Irrigação de Culturas**. 2006. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ROCHA, M. **Processos Oxidativos Avançados**. 2018, PUC – Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6043/6043_6.PDF>. Acesso em: 25 out. 2018.

RODRIGUEZ, R.; FLESLER, F.; LEHMANN, V. **Oxidación Avanzada – Sistema Fenton – em Tratamiento de Efluentes Industriales de Alta Carga Organica**. INTI, 2013. Disponível em:<<https://www.inti.gob.ar/tecnointi2013/CD/info/pdf/365.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2018.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. **Ferrioxalate- mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water**. *Wat. Res.* v. 1, p. 787-798, 1997.

SANTOS, M.S.; RIBEIRO, F.M. **Cervejas e refrigerantes**. *Série P+L*, 58p, CETESB, 2005.

SARRIA, V.; PARRA, S.; ADLER, N.; PERINGER, P.; BENITEZ, N.; PULGARIN, C. **Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds**. *Catalysis today*, v. 76, p. 301-315, 2002.

SCOTT, J. P.; OLLIS, D. F. **Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations**. *Environmental Progress*, v. 14, n. 2, p.88- 103, 1995.

SILVA, L P . **Modificação e Imobilização de TiO₂ visando a Degradação de Compostos Orgânicos Poluentes via o Processo e Fotocatálise Heterogênea**, 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituição em Química USP. 2007

SOUZA, B. M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reuso De Efluentes e Refinaria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. **Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances**. *Journal of Environmental Science And Health*. Part A. v.39, n. 11-12, p.3029-3081, 2004.

TEIXEIRA, C.P. ; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. *Caderno Temático Campinas* v.3, p.1-83, 2004.

TIBURTIUS, E. R L.;PERALTA- ZAMORA, P.P. **Contaminação de agua por BTXs e processos utilizados a remediação e sítios contaminados**. *Química nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

VINODGOPAL, K.; PELLER,J.; MAKOGON,O.; KAMAT, P. V. **Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B**. *Water Resarch* v. 32, p. 3646-3650, 1998.