

ESTUDO DA REMEDIAÇÃO DE ÁGUA DE REAÇÃO DE SÍNTESE DE RESINA FENOL SECATIVA POR MEIO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Adriano Bonangelo Costa¹; José Luiz Fejfar²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A presença de formaldeído em concentrações elevadas impede o descarte de água contaminada por essa substância química devido a sua elevada toxicidade aos seres vivos. O formaldeído está presente em diversos processos industriais como na síntese de resinas poliméricas, na fabricação de cosméticos e produtos de limpeza como conservante e como agente esterilizante. Quatro metodologias visando à eliminação dessa substância, em meio aquoso, foram testadas: processo oxidativo avançado – foto-Fenton, arraste por ar, oxidação alcalina e oxidação por permanganato de potássio. Dentre os processos de remoção da carga orgânica e do formaldeído, o processo de oxidação alcalina foi o mais eficiente, resultando na remoção de $(41 \pm 4)\%$ do COT e de 99% do formaldeído no efluente industrial empregado no estudo. O processo foto-Fenton resultou em baixa remoção da carga orgânica no efluente estudado.*

Introdução

O setor de tintas, dentro da indústria química, é um importante ramo do mercado que abrange várias áreas de interesse; desde a pintura de construções e objetos de consumo até na proteção de estruturas metálicas de processos de corrosão. Este setor industrial apresenta o problema de lidar com efluentes resultantes de seus processos que podem ser perigosos ao meio ambiente sendo de difícil degradação tanto química como bioquímica. Alguns processos químicos foram desenvolvidos para tentar resolver este problema (Guimarães et al., 2012).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido utilizados para degradar parcialmente ou completamente compostos orgânicos em dióxido de carbono, este processo de conversão é conhecido como mineralização. A metodologia de POA constitui alternativa aos métodos mais comumente aplicados principalmente no caso de substâncias pouco biodegradáveis e de elevada toxicidade. A degradação da matéria orgânica ocorre por meio da reação de oxidação pela ação dos radicais hidroxila (HO^\bullet) gerados no meio reacional caracterizados pela sua elevada reatividade e baixa seletividade (Nogueira et al., 2009). Os radicais hidroxila podem ser gerados por métodos que utilizam dióxido de titânio, ozônio, peróxido de hidrogênio, persulfato, dentre outros, podendo-se utilizar íons metálicos ou radiação eletromagnética. A produção de radicais hidroxila por meio da combinação de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e radiação UV-Visível constitui o que é chamado de processo foto-Fenton (Tang, 2003). Uma vez produzidos, os radicais hidroxila sofrem reações em cadeia de várias formas, dependendo da estrutura da substância orgânica contaminante, figura 1. Hidrocarbonetos são suscetíveis à remoção de átomos de hidrogênio formando radicais na cadeia carbônica que se ligam ao oxigênio molecular dissolvido formando radicais peroxila que continuam sofrendo reações em cadeia podendo, em casos eventuais, serem completamente transformados em dióxido de carbono. Compostos orgânicos contendo ligações π sofrem reações de adição ou de substituição eletrofílicas, gerando radicais orgânicos (Tang, 2003). As principais reações responsáveis pela geração (equações 1, 4 e 5) e consumo (equações 2, 3 e 6) dos radicais hidroxila são mostradas na figura 1.

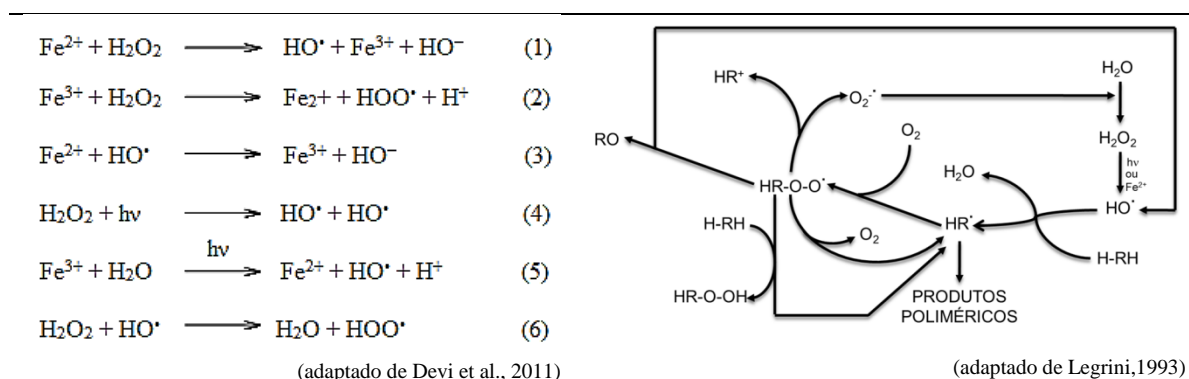


Figura 1. Processo foto-Fenton – geração e consumo de radicais hidroxila.

Reações que causem o consumo dos radicais hidroxila, na ausência da matéria orgânica, ou que gerem radicais de maior estabilidade, equações 2, 3 e 6, fig. 1, são prejudiciais ao processo oxidativo. A reação mostrada na equação 5, fig. 1, é importante no processo foto-Fenton por gerar radicais hidroxila, sem consumir o peróxido de hidrogênio, e provocar a redução dos íons férricos fechando o ciclo catalítico.

Outro método utilizado para degradar matéria orgânica é a oxidação por permanganato de potássio. O permanganato tem sido largamente utilizado para o tratamento de água potável por melhorar a coagulação, na remoção de micropoluentes e na remediação de águas subterrâneas contaminadas (Zhang, Sun e Guan, 2013). O permanganato tem várias vantagens claras em relação a outros oxidantes como custo relativamente baixo, facilidade no manuseio, efetividade sobre uma ampla gama de valores de pH e relativa estabilidade (Guan et al., 2010).

Processos de arraste com ar ou adsorção em carvão ativo tem sido empregados na remoção de poluentes do meio aquoso. Sutherland, Adams e Kekobad (2004) estudaram metodologias de adsorção e de arraste por ar no tratamento de éter metil-terc-butilíco aquoso. Os autores demonstraram que o arraste com ar é uma tecnologia eficiente para a remoção do poluente aquoso estudado e que a eficiência do processo depende da vazão de ar empregada e é afetada pela qualidade da água poluída.

A oxidação empregando peróxido de hidrogênio em meio alcalino foi empregada por Agarwal et al. (2009) na remoção de formaldeído em meio aquoso.

O formaldeído é usado na produção de resinas sintéticas, como resinas de ureia, melamínicas e fenólicas. O formaldeído também é usado como matéria prima em vários processos de fabricação, como um conservante de cosméticos e produtos de limpeza, como um agente esterilizante e como um conservante de tecidos biológicos (Guimarães et al., 2012). O formaldeído é uma substância altamente tóxica que afeta tanto a saúde humana quanto a vida aquática (Moussavi e Heidarizad, 2010). Tem-se relatado que concentrações elevadas de formaldeído têm propriedades mutagênicas e carcinogênicas (Priya, Sandhya e Swaminathan, 2009). Segundo Hohreiter e Rigg (2001), a concentração de formaldeído que o meio ambiente aquático consegue assimilar sem danos é de $1,61 \text{ mg.L}^{-1}$. Por outro lado concentrações acima de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ são tóxicas aos peixes e concentrações entre $10 - 100 \text{ mg.L}^{-1}$ resultam em morte da vida aquática em 96 horas (Lanouette, 1977).

O formaldeído pode ser tratado eficientemente por meio de biorreatores (Moussavi, 2012) porém o processo biológico é limitado a concentrações menores do que $1,5 \text{ a } 2 \text{ g.L}^{-1}$. Concentrações maiores do que esta provocam efeitos inibitórios no metabolismo microbiano (Speece, 1996).

Neste trabalho estudaram-se metodologias de remoção da carga orgânica e do formaldeído em água oriunda de processo de síntese de resina fenol formaldeído. Testes empregando processo oxidativo avançado – foto-Fenton, arraste por ar, oxidação alcalina e oxidação por permanganato de potássio foram efetuados.

Materiais e Métodos

Reagentes

Os reagentes empregados no estudo da degradação do formaldeído presente na água de produção de uma resina fenólica apresentam pureza analítica e foram adquiridos das seguintes empresas: Sigma-Aldrich (ácido sulfúrico, persulfato de sódio), Merck S.A. (biftalato de potássio), Vetec Quim. Fina Ltda. (fenol, Ác. fosfórico, sulfato ferroso hidratado, peróxido de hidrogênio 30 – 32% supra puro, permanganato de potássio), Riedel-de Haen AG (bissulfito de sódio 93%) e foram usados sem purificação adicional.

Efluente industrial aquoso da fabricação de resina fenol formaldeído

O efluente industrial aquoso oriundo da fabricação de resina fenol formaldeído foi cedido por empresa química do ramo de tintas, sendo informada a presença de metanol (0,1 a 1% m/m) e de formaldeído (3 a 5% m/m) em sua composição pelo fabricante.

Determinações analíticas

Os valores do carbono orgânico total (COT) foram obtidos empregando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total Sievers InnovOx 900, GE Water & Process Technologies Analytical Instruments utilizando-se como agente oxidante o persulfato de sódio em meio aquoso ácido (condições padrão do aparelho: 1% (v/v) de ácido fosfórico 6M e 30% (v/v) de persulfato de sódio 30% (m/v) são adicionados à amostra da solução a ser analisada, a oxidação sendo feita no estado supercrítico da água). O aparelho foi calibrado utilizando-se soluções padrão de biftalato de potássio seco em estufa a 110 °C até peso constante.

As determinações quantitativas de formaldeído aquoso foram feitas utilizando-se o método titulométrico empregando-se sulfito de sódio (Weaver, 1984). Nesta metodologia a reação entre o formaldeído e o sulfito de sódio gera como um dos produtos íons HO^- passíveis de serem titulados empregando indicador adequado ou eletrodo de vidro.

A concentração inicial de peróxido de hidrogênio, no frasco de estoque, foi determinada por meio de permanganometria (Vogel, 1992). Durante o processo oxidativo, a concentração do peróxido de hidrogênio foi determinada por método espectrofotométrico (espectrofotômetro de feixe simples LaMotte®, marca SmartSpectro®) empregando-se vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira e Paterlini, 2005).

Reator fotoquímico

No estudo do processo oxidativo avançado foi empregado um reator batelada microprocessado encamisado, marca Atlas Potassium da Syrris Brasil. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo Beta/4, com vazão variável. Neste reator acoplou-se uma lâmpada germicida de 36 W, e esta foi envolvida por um tubo de um fluoropolímero transparente à radiação UV (FEP: copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno, volume 75,8 mL, dimensões: 6,35 x 4,76 x 4270 mm), conforme Figura 2.

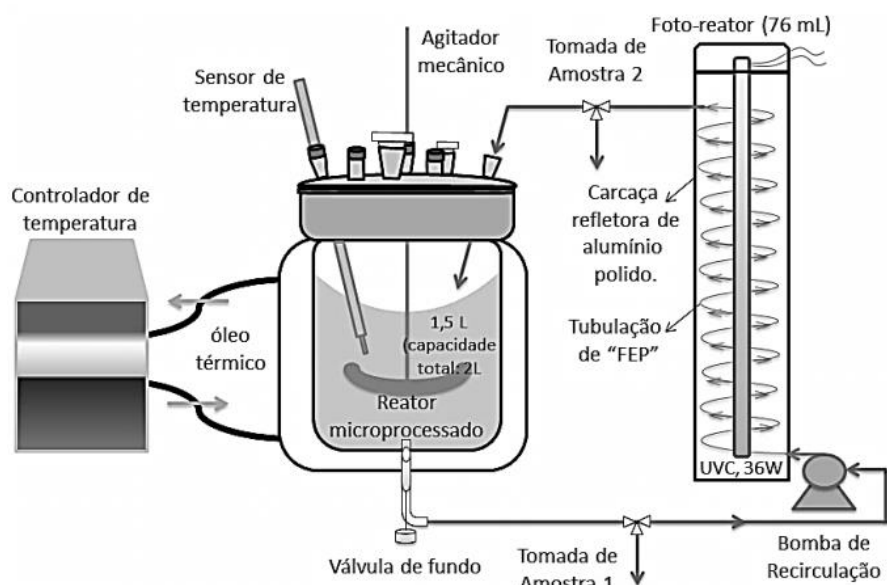
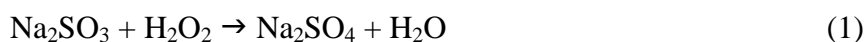


Figura 2. Esquema do reator fotoquímico em batelada com recirculação.

As amostras destinadas ao estudo da remoção da carga orgânica (COT) foram retiradas a partir da tomada de amostra 1, figura 2.

Testes de remoção dos poluentes empregando-se POA

Fixou-se o volume do reator em 1,5 L em todos os experimentos efetuados. O reator, figura 2, foi carregado com a água de reação de produção de resina fenólica na diluição necessária para o estudo empregando-se água destilada. O meio reacional foi mantido em 25 °C e a velocidade de agitação foi ajustada para 300 rpm empregando-se o agitador tipo ancora. O pH inicial do meio reacional foi ajustado para 2,5 empregando-se ácido sulfúrico diluído (1:3 em água deionizada). A variação do pH ao longo do tempo foi medida por meio de pHmetro acoplado ao reator logo após a tomada de amostra 1. Os experimentos para a avaliação da remoção da carga orgânica (COT) foram efetuados empregando-se amostras de 40 mL do meio reacional colhidas ao longo do tempo e o processo oxidativo foi interrompido pelo uso de sulfito de sódio em massa suficiente para reagir com o peróxido de hidrogênio residual impedindo a continuidade do POA sem contribuir para o aumento da carga orgânica, equação 1.



Testes de remoção dos poluentes empregando-se arraste por ar

Utilizou-se 4 L de água de reação de produção de resina fenólica, sem diluição, em um tanque de vidro, figura 3, acoplado a uma coluna contendo anéis de Raschig. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo alfa 0419, com vazão variável para bombear o efluente até a torre e fixou-se a vazão do efluente em 22,1 L. Utilizou-se bomba Fisatom modelo 820 para bombear o ar e fixou-se a vazão de ar em 541,1 L.h⁻¹. Manteve-se agitação constante em 300 rpm no tanque que contem a água contaminada. O agitador empregado foi do tipo âncora. Não houve controle da temperatura no processo. Amostras para a medida do valor do TOC durante o processo de arraste por ar foram colhidas no período de 3 horas de tratamento.

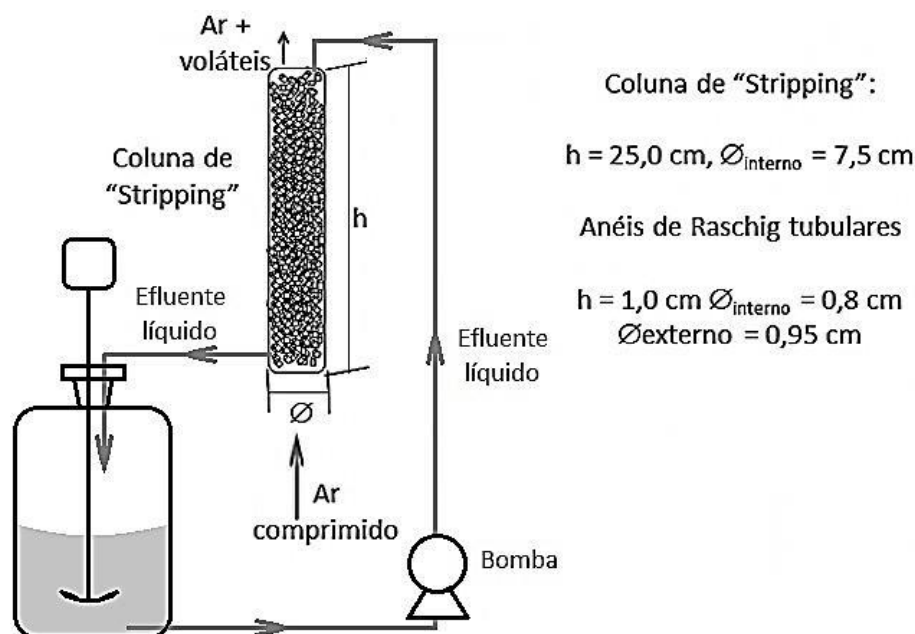


Figura 3. Conjunto empregado nos ensaios de remoção do poluente por arraste com ar.

Testes de remoção dos poluentes empregando-se oxidação alcalina

Os testes de oxidação alcalina foram efetuados empregando-se 200 mL de água de reação de produção de resina fenólica, sem diluição e 0,6 g de hidróxido de sódio 3 g.L^{-1} . Variou-se a quantidade de peróxido de hidrogênio para cada ensaio da seguinte maneira: 5,2 g de peróxido de hidrogênio a 30,25% (exp. 3A), 7,9 g de peróxido de hidrogênio (exp. 3B) e 15,8 g de peróxido de hidrogênio (exp. 3C). Os tempos de reação foram fixados em 7h, para a menor concentração de peróxido (exp. A) e 5h para as demais (exp. 3B e 3C). Amostras para a medida do valor do TOC antes e após o processo de oxidação alcalina foram colhidas.

Procedimento teste oxidação por permanganato de potássio

Utilizou-se 200 mL de água de reação de produção de resina fenólica, sem diluição, sob agitação e a temperatura ambiente. Adicionou-se permanganato de potássio sólido até que a coloração purpura do meio perdurar por 15 minutos. Uma carga adicional de 2,0 g de permanganato de potássio foi adicionada ao balão de reação, o pH foi ajustado para 2,0 empregando-se ácido sulfúrico diluído e aqueceu-se por 3h a 60°C . Amostras para a medida do valor do TOC após a adição a frio do permanganato de potássio (exp. 4A) e após o aquecimento (exp. 4B) foram colhidas.

Resultados e Discussão

Efluente industrial aquoso da fabricação de resina fenol formaldeído

O efluente industrial contendo formaldeído foi analisado quanto à presença de formaldeído pelo método do sulfito resultando em $26,3 \text{ g.L}^{-1}$. A análise da carga orgânica, COT, indica a presença de aproximadamente 40.000 ppm^* de COT notando-se alguma variação dependendo da amostragem. A presença de metanol é indicada pelo fabricante podendo sua concentração variar entre 0,1 e 1,0% dependendo do lote de fabricação.

Testes de remoção dos poluentes empregando-se POA

Foi efetuado um teste de remediação da água contaminada com formaldeído oriunda de processo de síntese de resina fenólica tomando-se como base o trabalho de

* mg de carbono/L, unidade de COT

Kajitvichyanukul (2006). Fez-se o ensaio com uma diluição a 25% (v/v) empregando-se água destilada do efluente contaminado. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído por meio de processo foto-Fenton.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C/L)	$\frac{COT}{COT_0}$	pH	$C_{H_2O_2}$ (mg/L)
1	0	10468 ± 317	1,00 ± 0,04	2,50	23184
	5	9727 ± 253	0,93 ± 0,04	2,07	22289
	20	9559 ± 283	0,91 ± 0,04	2,04	19293
	60	9078 ± 108	0,87 ± 0,03	1,97	8493
	80	9208 ± 251	0,88 ± 0,04	1,95	4309
	120	9275 ± 250	0,89 ± 0,04	1,95	0
	180	8918 ± 513	0,85 ± 0,06	2,00	0

$C_{0Fe^{2+}} = 3725 \text{ mg L}^{-1}$; $V_{\text{afluente}} = 1,5 \text{ L}$; lâmpada UVC ligada. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $Vazão_{\text{recirc.}} = 28,6 \text{ L.h}^{-1}$

A figura 4 sumariza os resultados obtidos no processo foto-Fenton, quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído.

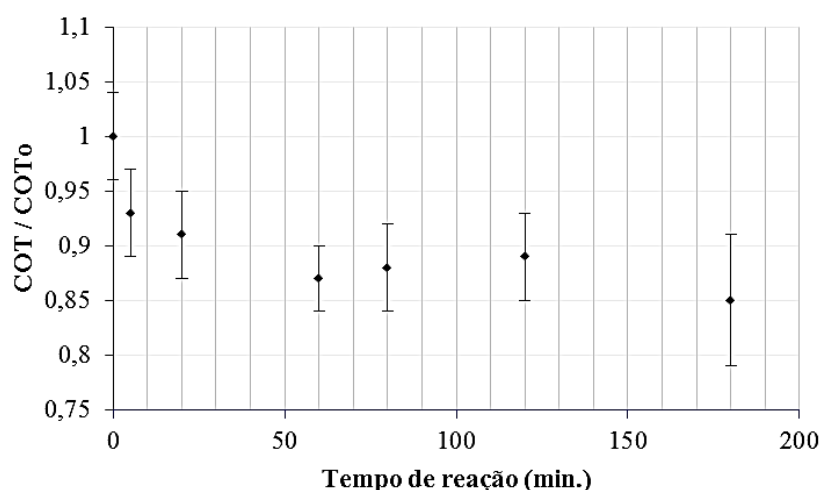


Figura 4. Variação da carga orgânica durante o processo foto-Fenton no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído.

Não houve mineralização expressiva após o processo foto-Fenton, como é possível observar pela variação nos valores de COT. A diminuição do pH no meio pode indicar que o formaldeído se oxidou a ácido fórmico, estágio anterior à mineralização. A presença de metanol, um inibidor de reações radicalares, pode ter contribuído para diminuir a eficiência do processo oxidativo.

A elevada carga orgânica e o surgimento de coloração escura durante o processo oxidativo podem ter contribuído para a diminuição da eficiência do processo oxidativo.

Testes de remoção dos poluentes empregando-se arraste por ar

Foi efetuado um teste de remediação da água contaminada com formaldeído oriunda de processo de síntese de resina fenólica por meio de emprego de arraste por ar. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído empregando-se arraste por ar.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C/L)	$\frac{COT}{COT_0}$	pH
2	0	37058 ± 892	1,00 ± 0,03	2,73
	5	37050 ± 1683	1,00 ± 0,05	2,74
	10	36570 ± 2178	0,99 ± 0,06	2,74
	20	36447 ± 1815	0,98 ± 0,05	2,74
	30	36467 ± 1025	0,98 ± 0,04	2,73
	60	34144 ± 3399	0,92 ± 0,09	2,72
	90	35549 ± 1483	0,96 ± 0,05	2,72
	120	36137 ± 1181	0,98 ± 0,04	2,70
	180	36501 ± 821	0,98 ± 0,03	2,68

$V_{\text{afluente}} = 4 \text{ L}$; $T = 25^\circ \text{C}$. $V_{\text{azão}_{\text{recirc.}}} = 22,1 \text{ L h}^{-1}$; $V_{\text{azão}_{\text{ar.}}} = 541 \text{ L.h}^{-1}$

A figura 5 sumariza os resultados obtidos no processo de arraste por ar, quanto à variação do carbono orgânico total, no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído.

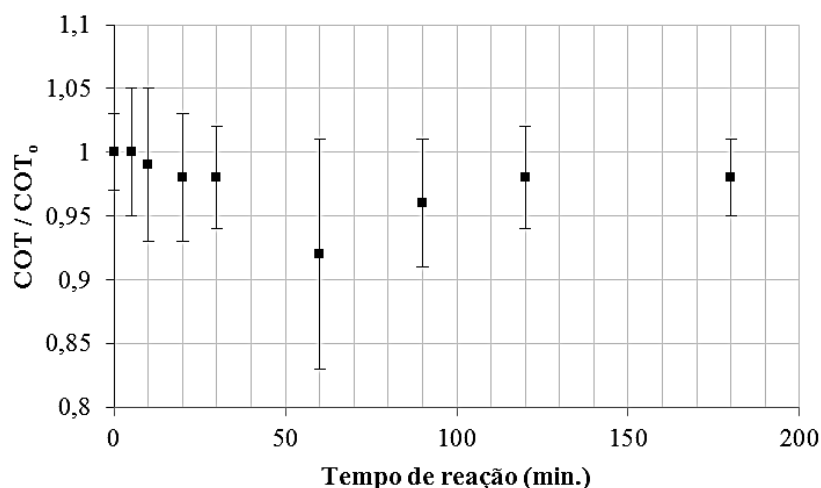


Figura 5. Variação da carga orgânica durante o processo de arraste por ar no tratamento de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído.

As pequenas variações nos valores de COT mostram que a água de reação de produção da resina fenólica não possui substâncias voláteis passíveis de arraste por ar. No caso do aldeído isso pode ser explicado pela formação de hidrato com a água e pela elevada afinidade resultante.

Testes de remoção dos poluentes empregando-se oxidação alcalina

Testes para a remoção da carga poluente foram efetuados empregando-se água contaminada com formaldeído oriunda de processo de síntese de resina fenólica por meio de oxidação alcalina. Os resultados são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído empregando-se oxidação alcalina.

Exp. n°	t (min.)	COT (mg de C/L)	$\frac{COT}{COT_0}$	C_{HCOH} (mg/L)	$\frac{C_{\text{HCOH}}}{C_{0\text{HCOH}}}$	pH
3A	0	43558 ± 2462	1,00 ± 0,08	26300	1,00	n.d.
	420	33255 ± 1085	0,76 ± 0,05	15760	0,60	4,14
3B	0	43558 ± 2462	1,00 ± 0,08	26300	1,00	n.d.
	300	29594 ± 683	0,68 ± 0,04	2330	0,09	2,92
3C	0	43558 ± 2462	1,00 ± 0,08	26300	1,00	n.d.
	300	25511 ± 1235	0,59 ± 0,04	290	0,01	2,81

$V_{\text{afluente}} = 0,2 \text{ L}$; $T = 80^\circ \text{C}$. n.d.: não determinado

A oxidação alcalina de mostrou eficiente em reduzir a quantidade de formaldeído na água de produção de resina fenólica, reduzindo parcialmente a carga orgânica. A redução de pH no meio reacional, durante esses experimentos, pode indicar que as moléculas de formaldeído tenham sofrido oxidação a ácido fórmico. O processo pode ser aplicado ao efluente sem que houvesse diluição e não emprega radiação ultravioleta o que o torna mais econômico.

Procedimento teste oxidação por permanganato de potássio

Testes para a remoção da carga poluente foram efetuados empregando-se água contaminada com formaldeído oriunda de processo de síntese de resina fenólica por meio de oxidação com permanganato de potássio. Os resultados são mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Resultados obtidos na remediação de água de reação de produção de resina fenólica contaminada com formaldeído empregando-se oxidação por permanganato de potássio.

Exp. nº		COT (mg de C/L)	$\frac{COT}{COT_0}$	C_{HCOH} (mg/L)	$\frac{C_{HCOH}}{C_{0HCOH}}$	pH
4	(A) Após adição a frio	38133 ± 502	0,88 ± 0,05	n.d.	n.d.	6,83
	(B) Após aquecimento	36514 ± 1729	0,84 ± 0,06	10220	0,39	5,38

$V_{\text{afluente}} = 0,2 \text{ L}$; Adição de $KMnO_4$ a frio; $T_{\text{aquecimento}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; n.d.: não determinado; $COT_0 = 43558 \pm 2462 \text{ mg de C.L}^{-1}$; $pH_0 = 2,56$; $C_{0HCOH} = 26300 \text{ mg.L}^{-1}$; pH antes do aquecimento ajustado para 2,0.

A oxidação com permanganato causou mineralização parcial das moléculas orgânicas presentes na água de reação de produção de resina fenólica. A diminuição da carga orgânica é menor do que nos experimentos em que se efetuou a oxidação alcalina. A redução da concentração de formaldeído também foi menos eficiente em relação à oxidação alcalina.

Conclusões

Quatro diferentes processos para a remoção da carga orgânica e do conteúdo de formaldeído foram testados na remediação de água de síntese de resina fenol formaldeído.

A aplicação de processos oxidativos avançados neste caso requer diluição do efluente já que a elevada carga orgânica torna necessário o uso de concentrações muito altas de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio. Doses iniciais elevadas de peróxido de hidrogênio podem contribuir para a recombinação dos radicais hidroxila e para a formação de radicais peroxila pouco reativos prejudicando o processo oxidativo. O escurecimento do meio reacional também ocorre nesse caso prejudicando a transmissão de radiação UVC. Estes fatores podem explicar a baixa remoção da carga orgânica quando se empregou este método, $(15 \pm 6)\%$.

Os outros três processos testados não envolvem o uso de radiação UVC sendo mais econômicos. O arraste por ar não resultou em remoção da carga orgânica enquanto que a oxidação por permanganato resultou em $(16 \pm 6)\%$ de remoção do COT e 61% de remoção do formaldeído inicialmente presente.

O processo de oxidação alcalina foi o mais eficiente dentre os testados, resultando na remoção de $(41 \pm 4)\%$ do COT e de 99% do formaldeído no efluente industrial empregado no estudo.

Não se pode afirmar que houve diminuição da toxicidade do meio reacional já que não foram efetuados experimentos com essa finalidade.

Referências Bibliográficas

- Agarwal, S.; Ferreira, A. E.; Reis, M. T. A.; Ismael, M. R. C.; Ferreira, L. M.; Machado, R. M.; Carvalho, J. M. R. (2009) A study on a combined process for the treatment of phenolic resin plant effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 169, 659 – 666.
- Guan, X. H.; He, D.; Ma, J.; Chen, G. H. (2010) Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: a mini review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 4, 405 – 413.
- Guimarães, J. R., Farah, C. R. T., Maniero, M. G. e Fadini, P. S. (2012) Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*. 107, 96 - 101
- Hohreiter, D. W.; Rigg, D. W. (2001) Derivation of ambient water quality criteria for formaldehyde. *Chemosphere*, 45, 471 – 486.
- Kajitvichyanukul, P.; Lu, M.; Liao, C.; Wirojanagud, W.; Koottatep, T. (2006) Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 337-343.
- Lanouette, K. H. (1977) Treatment of phenolic wastes, *Chemical Engineering. Deskbook Issue*, 84, 99-106.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- Moussavi, G.; Heidarizad, M. (2010) Biodegradation of mixture of phenol and formaldehyde in wastewater using a single-basin MSCR process, *Journal of Biotechnology*, 150, 240 – 245.
- Moussavi, G.; Bagheri, A.; Khavanin, A. (2012) The investigation of degradation and mineralization of high concentration of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation. *Journal of Hazardous Materials*. 237 – 238, 147 – 152.
- Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C. e Paterlini, W. C. (2005) Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate. *Talanta*, 66, 86 - 91.
- Nogueira, R. F. P.; Melo, S. A. S.; Trovó, A. G. e Bautitz, I. R. (2009) Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, 32(1), 188 - 197.
- Priya, K. R.; Sandhya, S.; Swaminathan, K. (2009) Kinetic analysis of treatment of formaldehyde containing wastewater in UAFB reactor, *Chemical Engineering Journal*, 148, 212 – 216.
- Speece, R. E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Nashville, Tennessee, Archae Press.
- Sutherland, J.; Adams, C.; Kekobad J. (2004) Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters. *Water Research*, 38, 193 - 205.
- Tang, W. Z. (2003) *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. 1st ed. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Vogel, A. I. (1992) *Análise química quantitativa*. Trad. de Horácio Macedo, Rev. por G. H. Jeffery. 5^a ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Koogan, p. 304.
- Weaver, J. W. (1984) *Analytical methods for a textile laboratory*. North Carolina, Research Triangle Park, p. 231.
- Zhang, J.; Sun, B.; Guan, X. (2013) Oxidative removal of bisphenol A by permanganate: Kinetics, pathways and influences of co-existing chemicals. *Separation and Purification Technology*, 107, 48 – 53.