

TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO CIANETO POR OXIGÊNIO SINGLETE GERADO ATRAVÉS DA REAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E HIPOCLORITO DE SÓDIO

TEIXEIRA, L.A.C.¹, ARELLANO, M.T.C.², MARQUEZ-SARMIENTO, C.O.³,
YOKOYAMA, L.⁴, ARAUJO, F.V.F.⁴

¹Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro e Peróxidos do Brasil Ltda.. teixeira@puc-rio.br

²Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro. Meryelem.cha@gmail.com

³Quintia Peru. Cristian.Marquez@quintia.com.pe

⁴EQ-UFRJ. lidia@eq.ufrj.br

⁴EQ-UFRJ. fabiana@eq.ufrj.br

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade da aplicação do processo oxidativo avançado que utiliza oxigênio singlete, gerado pela combinação em meio aquoso de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio, para oxidar o cianeto livre em efluentes. O processo foi estudado em batelada, utilizando soluções sintéticas de KCN com características de pH e concentração similares às condições típicas de um efluente real. A combinação aquosa do H₂O₂ e NaClO foi eficaz para oxidar o cianeto, em uma faixa de pH 9 a 11, com concentrações iniciais de cianeto de 10, 100, 500 e 1000 mg/L. Como ilustração do desempenho do processo, usando uma proporção molar de [H₂O₂+NaClO]:[CN⁻]=2:1 para tratar em batelada uma solução com [CN⁻] inicial = 100 mg/L em pH = 9 foi possível atingir uma concentração final de cianeto menor do que 0,2 mg/L, com 99,8% de remoção, em apenas 20 minutos. Para efeito de comparação, na oxidação do cianeto por peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio separadamente, também em tempo de 20 minutos, para as mesmas condições experimentais e dosagem molar de oxidante para cianeto de 2:1, as velocidades de reação foram significativamente menores. O peróxido de hidrogênio oxidou o cianeto em eficiência de 26 %, e o hipoclorito de sódio de 87 %.

PALAVRAS-CHAVE: oxigênio singlete; peróxido de hidrogênio; hipoclorito de sódio; oxidação de cianeto; tratamento de efluente contendo cianeto; detox

ABSTRACT

The synergistic combination of hydrogen peroxide and hypochlorite ion in water results in formation of the highly oxidizing intermediate species singlet oxygen (¹O₂), which was effective in the oxidation of free cyanide (CN⁻) in water. The process was fast and efficient over the studied pH range of 9-11, and up to an initial CN⁻ concentration of 1000 mg/L. For an initial [CN⁻] = 100 mg/L, pH = 9, and molar ratio ([H₂O₂]+[NaClO])/[CN⁻] = 2:1 it was possible to achieve a final concentration of [CN⁻] < 0.2 mg/L (99.8% reduction) in t = 20 min at 25°C in a batch reaction. By comparison, the same reaction with either of the separate oxidants (H₂O₂ or NaClO) at the same molar ratio of oxidant/CN⁻ = 2:1 resulted in a maximum of 87% breakdown of the cyanide (using NaClO) for the same 20 min reaction period.

KEYWORDS: singlet oxygen; hydrogen peroxide; sodium hypochlorite; cyanide oxidation; cyanide effluent treatment; detox

1. INTRODUÇÃO

A degradação do cianeto nos efluentes por oxidação química é geralmente feito por peróxido de hidrogênio, ácido de Caro ou um sistema baseado na combinação de dióxido de enxofre com oxigênio (ar). A utilização da cloração alcalina tem perdido interesse, devido em parte à formação de subprodutos (tais como cloraminas) no efluente tratado que são persistentes e tóxicos para a vida aquática, e também o risco de liberação de CNCl (intermediário de reação) que é tóxico e volátil. Embora o cianeto seja degradado com os oxidantes mencionados acima, no entanto, estes oxidantes não são razoavelmente rápidos e eficientes para os diferentes tipos de composições do CN⁻ no efluente. Há casos em que poderá ser necessária uma dosagem muito alta do oxidante de modo a alcançar um nível muito baixo final CN⁻ no efluente tratado (< 0,1 mg / L). Em tais casos, outros oxidantes (mais potentes) podem ser considerados a fim de atingir o limite de lançamento, com os custos de operação mantidos a um nível aceitável.

Assim, decidiu-se que seria útil estudar um processo alternativo para a oxidação de CN⁻ em águas e efluentes que pode ser mais rápido e mais eficiente em comparação com os processos existentes. Entre os processos que possam oferecer esses recursos são uma classe de processos de oxidativos avançados (POA) com base na decomposição catalítica ou redox controlada de H₂O₂, levando à geração de espécies de oxigênio altamente ativa, tais como oxigênio singlete ¹O₂. Um trabalho anterior apresentada pelos presentes autores (Teixeira *et al.* 2012), demonstrou que o sistema de geração de oxigênio singlete foi muito eficaz para a degradação do surfactante laurilsulfato de sódio (SLS) em água, e apontou o caminho para investigar a sua capacidade para a oxidação de outros contaminantes relevantes nas águas e efluentes.

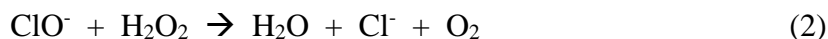
1.1 Geração de oxigênio singulete e a sua utilização para o tratamento de águas e efluentes

O oxigênio singlete, representada como ¹O₂, é uma forma excitada do oxigênio molecular que inclui duas configurações eletrônicas metaestáveis diferentes (Kearns 1971). Tal como o radical livre HO·, o oxigênio singlete é uma espécie excitada com elevada afinidade para capturar elétrons a partir de compostos em soluções aquosas. E se não reagir com uma dessas espécies irá decair rapidamente ao seu estado fundamental.

Investigações científicas sobre a reação entre o peróxido de hidrogênio e hipoclorito (Khan e Kasha, 1963) conduziram ao presente trabalho sobre o aproveitamento do oxigênio singlete para tratamento de efluentes. O produto final da reação é o oxigênio no estado fundamental, derivado de um intermediário de oxigênio singlete, que é um oxidante potente com um potencial de redução padrão E^o_H = 1,52 V, na meia-célula ¹O₂ + 4 H⁺ + 4 e⁻ = 2 H₂O, calculado usando dados de Koppenol *et al.* (2010). De acordo com Held *et al.* (1978), Evans e Upton (1985), a reação do H₂O₂ com OCl⁻ conduz a 100% de rendimento na geração de ¹O₂.

Tal como o radical hidroxila, o oxigênio singlete tem uma meia-vida muito curta, da ordem de milissegundos (Merkel 1972; Anastasio 2001). E é durante esta meia-vida muito curta, que o intermediário oxigênio singlete tem a chance de colidir com uma espécie contaminante em uma água ou efluente, capturando elétrons e transformando-a em um composto potencialmente menos tóxico. Existe muito pouca informação disponível sobre a cinética do ¹O₂ gerada pela reação entre o H₂O₂ e Cl₂ (hidrolisado como par conjugado HClO/ClO⁻ (pKa = 7.5)). A principal referência é o artigo de Connick (1947), mas este não detalha a geração do ¹O₂ intermediário. O seguinte mecanismo foi proposto para soluções diluídas do ácido hipocloroso (menor que 10⁻⁴ mol/L de HClO):





Em uma investigação subsequente, Held *et al.* (1978) desenvolveram a equação de velocidade $d[\text{O}_2]/dt = k_2[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]$ para meio ácido $d[\text{O}_2]/dt = k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{OCl}^-]$ e para meio alcalino. Outro estudo mais recente reportou a utilização de peróxido de hidrogênio para a descloração da água do mar descarregada por plantas de dessalinização (El Din e Mohammed 1998). Os resultados indicam que a cinética de reação entre H_2O_2 e ClO^- segue um mecanismo de segunda ordem, conforme a seguinte equação de velocidade $d[\text{O}_2]/dt = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{ClO}^-]$.

A aplicação de oxidação singlete para a degradação de cianetos e outros contaminantes em água por combinação do peróxido de hidrogênio e hipoclorito, foi objeto de uma patente por Daude-Lagrange (1980). Parece que nessa época o processo não foi adotado no setor de mineração - nenhum dos “reviews” referenciais sobre processos de desintoxicação de efluentes contendo CN^- o menciona (Smith *et al.* 1991; Mudder *et al.* 2001; Mudder *et al.* 2004; Botz *et al.* 2005; Breuer *et al.* 2010). No entanto, nos últimos dois anos, esta aplicação para o tratamento de efluentes contendo CN^- , foi implementado em usinas de extração de ouro na América do Sul, como resultado dos estudos e envolvimento direto de dois dos presentes autores.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

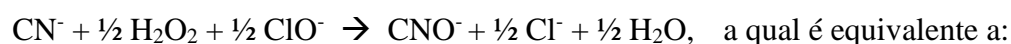
2.1. Materiais

Os reagentes e materiais empregados durante os testes de oxidação foram: KCN, NaOH, H_2SO_4 , H_2O_2 , NaClO, Kit de determinação de cianetos Spectroquant 1.09701.000, de 0,002 – 0,500 mg/L CN^- (Merck), reativo CN^-3 e CN^-4 .

2.2. Experimental

O estudo da oxidação do cianeto foi conduzido em sistema de batelada, com 500 mL de soluções sintéticas de KCN preparadas com concentração de cianeto = 10, 100, 500 e 1000 mg/L, cobrindo a faixa de concentração típica deste contaminante em efluentes industriais, sob agitação com agitador magnético. O pH foi monitorado com o uso de um pHmetro, e controlado pela adição da base NaOH e ácido H_2SO_4 , em todo o transcurso do processo, para o controle do pH na faixa desejada de 9 ou 11. A temperatura foi medida com um termômetro digital, a mesma foi monitorada e mantida a 25 (+/-1) °C. Uma vez montado todo o aparato, adicionava-se, de uma só vez, no instante considerado como $t=0$ minuto, a dosagem calculada de oxidante (H_2O_2 ou/e NaClO) correspondente a cada razão molar, e imediatamente ajustava-se o pH para a faixa desejada de 9 e 11, correspondente com solução diluída de H_2SO_4 (0,5 N) ou NaOH (1N). O monitoramento do pH foi mantido até o final de cada experiência pela adição da base NaOH e ácido H_2SO_4 . A cada 2, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos (o tempo para tomar a alíquota dependia diretamente da razão molar do oxidante, e do tipo de oxidante), tomava-se uma alíquota de solução de 5 ml para determinação da $[\text{CN}^-]$. Nas experiências de adição combinada dos oxidantes, inicialmente, adicionava-se o peróxido de hidrogênio e logo em seguida à homogeneização da dose do peróxido de hidrogênio (5 segundos depois) a dose do hipoclorito de sódio. Para a determinação da concentração do cianeto no decorrer do processo, utilizou-se um fotômetro spectroquant NOVA 60.

Para cada experiência, doses dos oxidantes foram definidas pela razão molar oxidante/ CN^- . A razão molar de oxidante/ CN^- =1/1 correspondeu à demanda estequiométrica do oxidante para a oxidação completa do CN^- , com respeito a qualquer das possíveis reações estequiométricas (3), (4) ou (5):



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 mostram as curvas cinéticas das corridas realizadas a pH = 9; concentração inicial $[\text{CN}^-] = 100 \text{ mg/L}$ e 1000 mg/L , de cada um dos dois oxidantes aplicados separadamente em doses estequiométricas em relação à $[\text{CN}^-]$, e a combinação de doses equimolares da metade do requerimento estequiométrico de cada um dos oxidantes em relação à $[\text{CN}^-]$. Vê-se que, independentemente da concentração inicial $[\text{CN}^-]$, a velocidade de oxidação do oxigênio singlete é muito maior do que a fornecida por hipoclorito, que por sua vez é maior do que a do peróxido de hidrogênio. As mesmas curvas cinéticas das corridas realizadas a pH = 11 (não mostrado aqui), mostram o mesmo padrão e a única diferença é que todos eles foram ligeiramente mais rápidos.

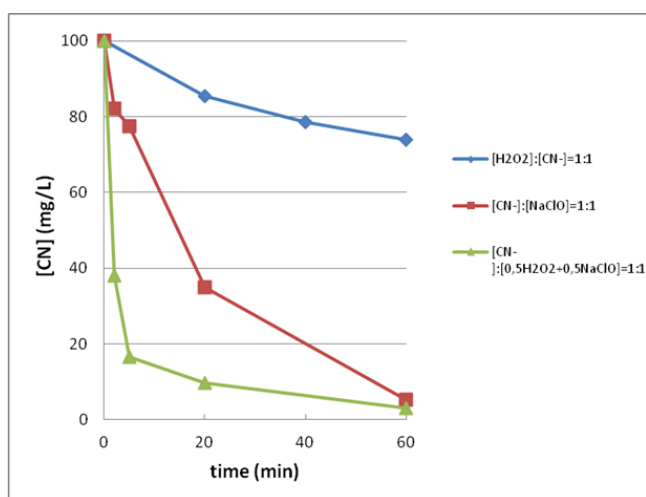


Figura 1. Efeito da combinação oxidante de H_2O_2 com NaClO na oxidação do CN^- a pH = 9; concentração inicial $[\text{CN}^-] = 100 \text{ mg/L}$; razão molar oxidante/ $\text{CN}^- = 1:1$.

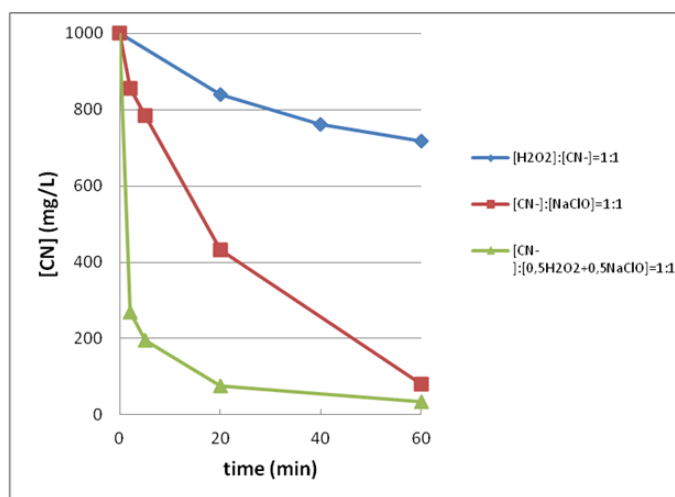


Figura 2. Efeito da combinação oxidante de H_2O_2 com NaClO na oxidação do CN^- a pH = 9; concentração inicial $[\text{CN}^-] = 1000 \text{ mg/L}$; razão molar oxidante/ $\text{CN}^- = 1:1$.

3.1 Efeito da concentração inicial do CN⁻

A comparação da velocidade inicial de oxidação do CN⁻ por ¹O₂ em dois níveis de concentração inicial CN⁻ (100, e 1000 mg/L) e dois pares de corridas (como relatado na Tabela I), mostra que um aumento na [CN⁻] causa um aumento correspondente na velocidade de oxidação do CN⁻.

Tabela I. Velocidade inicial da oxidação do cianeto, para uma razão molar de (0.5H₂O₂+0.5ClO⁻) :CN⁻ = 1 e 2, equivalente aos valores de razão molar de ¹O₂:CN⁻ = 0.5 e 1, respectivamente (*).

pH	Inicial [CN ⁻] (mg/L)	Velocidade Inicial (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹) para razão molar ¹ O ₂ :CN ⁻ = 0.5	Velocidade inicial (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹) para razão molar ¹ O ₂ :CN ⁻ = 1
9	100	31.0	43.6
11	100	41.2	50.0
9	1000	366.1	
11	1000	380.2	

(*) Deve notar-se que a razão molar ¹O₂:CN⁻ = 0.5 corresponde à estequiométrica de ¹O₂ requerido para a oxidação do CN⁻ de acordo com a equação (2), obtida a partir da combinação de mol/mol de 0.5 H₂O₂ + 0.5 NaClO.

3.2. Efeito do pH

É mostrado nos resultados da Tabela I, que as corridas realizadas a pH = 11 foram ligeiramente mais rápidas do que as equivalentes executadas em pH = 9. O efeito é mais pronunciado na [CN⁻] baixa inicial para valores de 100 mg/L (observa-se um aumento máximo de 33% na velocidade) do que para os valores iniciais mais elevadas de [CN⁻] (observa-se um menor aumento na velocidade, máxima de 8%). É realmente provável que exista efeito do pH, na faixa de pH 9-11, como o ponto de inflexão para a distribuição entre as espécies conjugadas HCN/CN⁻ ocorre em pH = 9,3. As outras duas espécies que reagem, H₂O₂ e ClO⁻, Também estavam no equilíbrio de ácido fraco, com valores de pKa para HClO/ClO⁻ = 7.5 e para H₂O₂/HO₂⁻ um pKa = 11.8.

Assim, é possível que o efeito observado do pH possa indicar que, as espécies reatantes preferenciais do CN⁻ reagem predominantemente a um pH = 11, sobre a espécie HCN protonada que é predominante a pH = 9. No que diz respeito à distribuição das espécies hipoclorito e peróxido, não é provável que o seu equilíbrio ácido-base conjugado afete a predominância das suas espécies reagentes na faixa de pH 9 - 11.

3.3. Efeito da razão molar (H₂O₂+NaClO)/CN⁻ ou (¹O₂/CN⁻) na oxidação do CN⁻

As curvas cinéticas das corridas mostradas na Figura 3 ilustram o efeito da variação da razão molar (H₂O₂+NaClO)/CN⁻ na velocidade de oxidação do CN⁻, a pH = 9 e concentração inicial do cianeto [CN⁻] = 100 mg/L. Observa-se que um aumento na razão molar (H₂O₂+NaClO)/CN⁻ promove um aumento correspondente na velocidade de reação do CN⁻. Isto pode ser visto como o resultado de um aumento na velocidade de geração do ¹O₂, que por sua vez, induz a um aumento correspondente na velocidade de oxidação dos íons CN⁻.

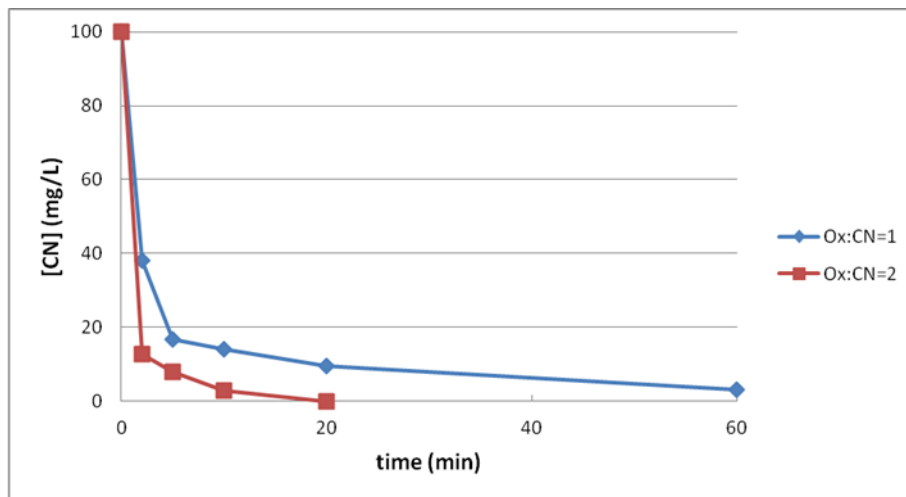


Figura 3. Efeito da razão molar ($H_2O_2+NaClO$)/ CN^- (como Ox: CN^- nos níveis = 1 e 2) para oxidação do CN^- em pH = 9.

3.4. Análise Comparativa da degradação de cianeto com H_2O_2 e $NaClO$ aplicados separadamente e pelo sistema combinado ($H_2O_2+NaClO$)

Na Figura 4 mostra-se que a degradação do cianeto pelo processo combinado ($H_2O_2+NaClO$) para gerar oxigênio singlete, mostrou-se muito mais eficiente que o H_2O_2 e $NaClO$ separadamente. As figuras ilustram que, a concentração de cianeto oxidado com peróxido de hidrogênio, diminuiu de 100 mg/L até 82,51 e 87,15 mg/L, com um porcentagem de remoção de 17 e 14%, em um tempo de 20 minutos, a pH 9 e 11, respectivamente. A degradação de cianeto com hipoclorito de sódio, apresentou. As concentrações de cianeto, diminuíram de 100 mg/L até 81,97 e 65,57 mg/L, com uma eficiência de remoção de 18 e 34%, em 2 minutos, a pH 9 e 11, respectivamente. No entanto, a

pH 11 o hipoclorito de sódio reduziu a concentração do cianeto até 0,2 mg/L, em 60 minutos. Quando o cianeto foi degradado pelo processo combinado de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio para produzir oxigênio singlete, cujo potencial de oxidação $e_H = 2,42$ V, é superior ao do hipoclorito (1,43 V) e do peróxido de hidrogênio (1,77 V). Quando a razão molar foi $[H_2O_2+1NaClO]:[CN^-]=2:1$, o cianeto diminuiu de 100 até 0,04 mg/L, com uma eficiência de remoção de 100%, em 20 minutos, a pH 9. Entretanto a pH 11, o cianeto diminuiu de 100 até 0,011 mg/L, em 2 minutos e com uma eficiência de remoção de 100%. Os resultados atingiram o nível estabelecido pela legislação CONAMA 430 ($CN_{livre} \leq 0,2$ mg/L), em ambas faixas de pH.

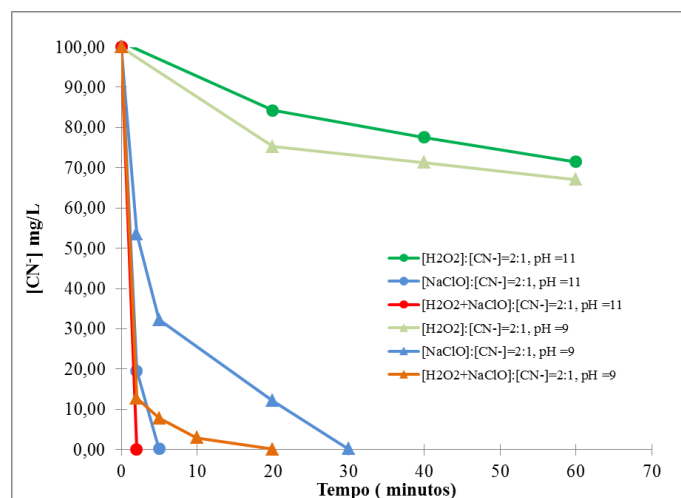


Figura 4. Comparação da degradação de cianeto por H_2O_2 , $NaClO$ separados e combinados para gerar oxigênio singlete nas seguintes condições: Concentração inicial do cianeto $[CN^-] = 100$ mg/L, pH = 9 e 11, e razões molares: $[H_2O_2]:[CN^-] = 2:1$, $[NaClO]:[CN^-] = 2:1$, $[H_2O_2+NaClO]:[CN^-] = 2:1$

3.5. O processo Oxidação Singlete comparado com outros tratamentos de efluentes cianetados

A Figura 5 mostra as curvas cinéticas da degradação do CN^- por meio do processo oxigênio singlete, em comparação com outros oxidantes convencionais: cloração alcalina (NaClO); H_2O_2 ; H_2O_2 com catalisador de Cu^{2+} (Bonan *et al.* 1994); e Ácido Caro (H_2SO_5) (Teixeira *et al.* 2013). Todos os ensaios foram feitos com uma concentração de inicial de $[\text{CN}^-] = 100 \text{ mg/L}$, uma razão estequiométrica oxidante/ CN^- , $\text{pH} = 9$ e $T = 25^\circ\text{C}$ (exceto para as corridas de $\text{H}_2\text{O}_2 + 61 \text{ mg/L Cu}$, que foi levada a $\text{pH} = 10$). A comparação com os outros oxidantes mostra que o processo de oxigênio singlete é cerca de 3,4 vezes mais rápido (velocidade inicial) do que a cloração, que é o segundo processo mais rápido.

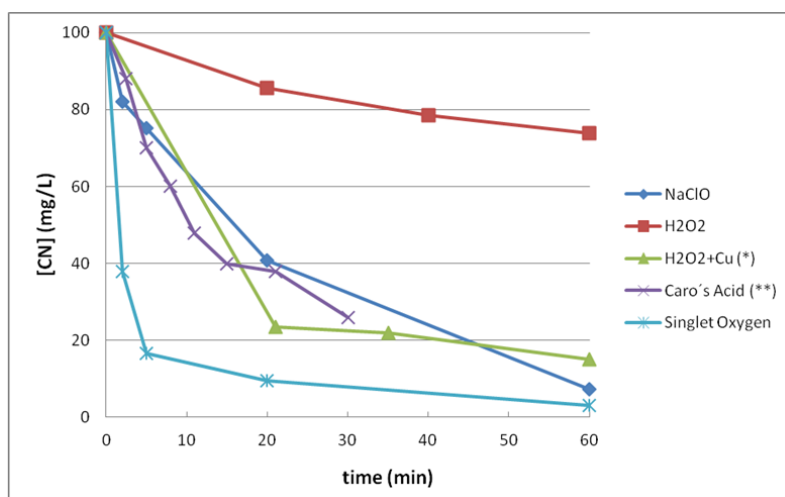


Figura 5. Comparação da cinética de oxidação do CN^- com vários oxidantes; $\text{pH} = 9$.

4. CONCLUSÕES

O processo de oxidação avançada conduzido pela reação aquosa de peróxido de hidrogênio + hipoclorito de sódio para a geração de oxigênio singlete, foi eficaz na oxidação do íon cianeto em água. O $^1\text{O}_2$ gerado reage significativamente mais rápido do que o H_2O_2 e ClO^- , quando empregados separadamente, com as mesmas doses molares de oxidante/ CN^- . O processo foi eficaz na faixa de $\text{pH} = 9-11$, e para concentrações iniciais de até 1000 mg/L . Para a concentração inicial de $[\text{CN}^-] = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 9-11$, e razão molar de $([\text{H}_2\text{O}_2]+[\text{NaClO}])/[\text{CN}^-] = 2:1$, foi possível obter uma concentração final de $[\text{CN}^-] < 0.2 \text{ mg/L}$ (degradação de 99.8%) para um $t = 20 \text{ min}$ a 25°C , numa reação de batelada. Por comparação, a mesma reação com qualquer oxidante (H_2O_2 ou NaClO) separadamente, na mesma proporção molar oxidante/ CN^- de 1:1, proporciono uma máxima degradação de 87% CN^- , para o mesmo tempo de reação (20 min). Em comparação com outros processos de destruição do CN^- , que usam hipoclorito de sódio (ou Cl_2); H_2O_2 com catalizador de Cu^{2+} ; e Ácido Caro, para as mesmas doses estequiométricas, o processo de oxigênio singlete mostrou ser 3,4 vezes mais rápido do que o segundo mais rápido oxidante (NaClO).

5. AGRADECIMENTOS

Os coautores MTCA e LY gostariam de agradecer ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelas suas bolsas de mestrado e pesquisador respectivamente.

6. REFERÊNCIAS

- Anastasio, C., Gregor, K. (2001). Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 1. In situ photoformation of hydroxyl radical and singlet molecular oxygen. *Atmospheric Environment* **35**, pp. 1079-1089.
- Bonan, A., Teixeira, L.A.C., Kohler, H.M., Kinetics of the oxidation of free and copper cyanides in aqueous solutions with hydrogen peroxide. *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, The Minerals, Metals & Materials Society*, 1994, pp. 357-367.
- Botz, M.M., Mudder, T.I., Akcil, A.U., Cyanide treatment: Physical, chemical and biological Processes, *Developments in Mineral Processing*, Vol. 15, Adams, M.D. (editor), Elsevier, 2005, pp. 672-702.
- Breuer, P., Sutcliffe, C., and Meakin, R., Comparison of industrial cyanide destruction processes, *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, Vol 7, 2010, pp. 1483-1493.
- Connick, R.E. (1947). The interaction of hydrogen peroxide and hypochlorous acid in acidic solutions containing chloride ion. *Journal of the American Chemical Society* **69** (6) , pp. 1509-1514.
- Daude-Lagrange, M.C. (1980). Oxidative purification of water. US Patent 4220529
- El Din, A.M.S., Mohammed, R.A. (1998). Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite. *Desalination* **115**, pp. 145-153.
- Evans, D.F., Upton, M.W. (1985). Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 1. Formation of singlet oxygen from hydrogen peroxide with two-electron oxidants. *J. Chem. Soc. - Dalton Trans.*, pp. 1141-1145.
- Held, A.M., Halko, D.J., Hurst, J.K. (1978). Mechanisms of Chlorine Oxidation of Hydrogen Peroxide. *Journal of the American Chemical Society* **100**:18, pp. 5732-5740.
- Kearns, D.R. (1971). Physical and chemical properties of singlet molecular oxygen. *Chem. Rev.* **71** (4), pp. 395-427.
- Khan, A.U., Kasha, M. (1963). Red Chemiluminescence of Molecular Oxygen in Aqueous Solution. *J. Chem. Phys.* **39**, No. 8, pp. 2105-2106.
- Koppenol, W.H., Stanbury, D.M., Bounds, P.L. (2010). Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water. *Free Radical Biology & Medicine* **49**, pp. 317-322.
- Merkel, P.B., Kearns, D.R. (1972). Remarkable solvent effects on the lifetime of $^1\text{O}_2$ oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (3), pp. 1029-1030.
- Mudder, T.I., Botz, M.M. and Smith, A., *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, 2nd. Edition, Mining Journal Books Limited, London, UK, 2001
- Mudder, T.I., Botz, M.M., Cyanide and Society: a critical review, *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, Vol. 4, No. 1, 1303-0868, 2004, pp. 62-74

Teixeira, L.A.C., Gardingo, M.F., Yokoyama, L., Araujo, F.V.F. (2012). Degradation of surfactant SLS in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite, *Water Science and Technology: Water supply*, 12.6, pp 810-817

Teixeira, L.A.C., Montalvo-Andia, J.P., Yokoyama, L., Araujo, F.V.F., Marquez-Sarmiento, C. (2013). Oxidation of cyanide in effluents by Caro's Acid. *Minerals Engineering*, 45, pp. 81-87.

Teixeira, L.A.C. Arellano, M.T.C., Marquez-Sarmiento, C.O., Yokoyama, L., Araujo, F.V.F., Degradation of surfactant SLS in water by singlet oxygen generated by the reaction between hydrogen peroxide and hypochlorite, *Minerals Engineering*, in press, 2013.

