



II-295 - ESTUDOS CINÉTICOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA DE NAFTALENO EM SOLUÇÃO AQUOSA SINTÉTICA

Ana Alice de Fátima Nunes Torres⁽¹⁾

Tecnóloga em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Mabel Calina de França Paz⁽¹⁾

Doutora em Ciências Biológicas pela Universidade Federal de Pernambuco. Professora do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Glória Maria Marinho Silva⁽¹⁾

Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Kelly de Araújo Rodrigues Pessoa⁽¹⁾

Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Professora do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Rinaldo dos Santos Araújo⁽¹⁾

Doutor em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará. Professor do Departamento de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Endereço⁽¹⁾: Av. Treze de Maio, 2081 – Laboratório de Tecnologia Química - Benfica – Fortaleza – Ceará - CEP:60040-531 – Brasil - Tel: +55 (85) 3307-3611 - e-mail: aatorress@hotmail.com, rinaldo@ifce.edu.br

RESUMO

Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs), compostos xenobióticos com altos potenciais de toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade, têm despertado grande interesse na comunidade científica em relação à sua degradação. Neste trabalho, a cinética de degradação do naftaleno foi estudada segundo três processos oxidativos: fotolítico (UV), fotoquímico (UV/H₂O₂) e reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). Os processos fotoassistidos foram realizados em quatro níveis de concentração do agente oxidante (H₂O₂): 0,0 mM (tipo fotolítico) e 1,60; 3,20 e 4,80 mM (tipo fotoquímico), enquanto que para a reação Fenton foram dois grupos de experimentos foram executados: no primeiro, a concentração de H₂O₂ foi mantida constante (1,50 mM) e variou-se os níveis de Fe(II) em 0,03; 0,06; 0,09 e 0,12 mM. No segundo grupo a concentração de Fe(II) foi mantida constante (0,03 mM) e variou-se as concentrações de H₂O₂ em 1,50; 2,25; 3,00 e 3,75 mM. Os dados cinéticos obtidos foram interpretados por um modelo linear de primeira ordem (k_T , em min⁻¹) e por um modelo não-linear de pseudo-primeira ordem ($1/\rho$, min⁻¹). Os resultados mostraram que os processos oxidativos (fotoassistidos e reação Fenton) foram eficientes quanto à degradação do naftaleno, permitindo porcentagens de remoção superiores a 85 %. O processo fotolítico apresentou uma alta taxa de degradação (98 %), entretanto exibiu as menores constantes cinéticas entre todos os sistemas ($k_T = 0,85 \text{ min}^{-1}$ e $1/\rho = 0,10 \text{ min}^{-1}$). Dentre os processos fotoquímicos, o processo em que se utilizou uma nível de 3,20 mM de H₂O₂ mostrou a maior cinética reacional ($k_T = 3,00 \text{ min}^{-1}$ e $1/\rho = 0,52 \text{ min}^{-1}$). Para a reação Fenton, a melhor eficiência de remoção do naftaleno foi obtida no experimento em que se utilizou a maior concentração de íons Fe²⁺ (0,12 mM), correspondente a 97 % de degradação e constante cinética ($1/\rho$) de 10,62 min⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Naftaleno, Oxidação Avançada, Fotólise, Processo Fenton, Processo Fotoquímico, Cinética.

INTRODUÇÃO

O meio ambiente está contaminado por vários compostos, alguns deles sendo muito tóxicos para os organismos vivos, mesmo em baixas concentrações. Os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) constituem um grupo de micropoluentes perigosos, apresentando inclusive atividades mutagênica, carcinogênica e teratogênica (MILLER e OLEJNIK, 2000). Segundo Blumer (1976), os HPAs são formados naturalmente durante o processo geológico termal e durante a queima de vegetação, mas as principais fontes destes no meio ambiente são de origem antropogênica.



A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2001) considerou 16 HPAs como prioritários, da perspectiva dos efeitos adversos à saúde humana, por serem os mais tóxicos e exibirem maior possibilidade de exposição à população humana, o naftaleno está entre eles.

A decomposição do naftaleno, em meio aquoso, foi estudada através de tratamento fotolítico e fotoquímico por Tuhkanen e Beltrán (1995), que tinham interesse em detectar os intermediários de decomposição do mesmo. Jonsson et al. (2007), por sua vez, estudaram a capacidade degradante do reagente Fenton em amostras sólidas contaminadas por HPAs, dentre eles o naftaleno, obtendo como resultado que os HPAs de baixo peso molecular eram degradados em uma maior extensão, em comparação aos de alto peso molecular.

A aplicação dos processos oxidativos para a destruição em fase aquosa de HPAs têm focado, entretanto, os efeitos potenciais das variáveis de reação na eficiência do tratamento. Dessa forma, a informação existente precisa ser acrescida, particularmente dos aspectos cinéticos do tratamento. Em particular, neste estudo escolheu-se o naftaleno, por possuir a maior solubilidade em água (31,7 mg/L).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Processo Fotolítico

A foto-oxidação, fotólise ou processo fotolítico é um mecanismo potencialmente importante para a modificação dos HPAs no ambiente (MALLAKIN et al., 2000). O processo se utiliza da radiação ultravioleta (UV) como agente oxidante, a qual cobre a região do espectro eletromagnético entre 400 e 100 nm. De acordo com Cavicchioli e Gutz (2003), há três tipos de fontes comerciais da radiação UV: lâmpadas de deutério, xenônio e vapor de mercúrio. Entre elas, as de vapor de mercúrio são as mais usadas em aplicações de laboratório e industriais, quando não é exigida muita estabilidade ou amplo espectro de emissões, cobrindo também o visível e o infravermelho próximo.

Especificamente, quando absorve radiação UV, um HPA pode ser transformado em uma variedade de compostos, sendo estes, em muitos casos, tão ou mais tóxicos do que o composto original.



Processo Fotoquímico

A fotocatalise ou processo fotoquímico se utiliza da luz UV e do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para destruir compostos químicos em água. A radiação ultravioleta produz uma fissão homolítica do peróxido de hidrogênio resultando em radicais hidroxilos:



Pfeiffer (1997) afirma que o peróxido de hidrogênio, por ser um líquido incolor, não absorve radiação no âmbito da luz visível e o seu coeficiente de absorção aumenta gradativamente somente em níveis abaixo de 240 nm, tendo o seu máximo em 220 nm. Portanto, para a ativação do peróxido de hidrogênio apenas a radiação rica em energia e de onda curta na faixa UV-C é utilizável. Esta é gerada artificialmente através de lâmpadas de xenônio ou de vapor de mercúrio.

Reação Fenton

De acordo com Floton et al. (2005), a reação Fenton é baseada na decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do íon ferroso para produzir um radical hidroxilo. Ela é geralmente conduzida em meio ácido (pH = 2 a 3) para prevenir a precipitação de sais de ferro.



Íons férricos (Fe³⁺) também podem reagir com H₂O₂ em uma reação tipo Fenton, regenerando íons ferrosos (Fe²⁺) e assim suportando o processo Fenton (PÉREZ et al., 2002).



Segundo Dantas (2005), os íons ferrosos também podem ser regenerados através da reação dos radicais hidropéroxidos (HO_2^\bullet) formados com os íons férricos:



Para Zazo et al. (2006), a aplicação da reação Fenton no tratamento de águas residuais é atrativa, em princípio, devido ao fato de que o ferro é um elemento largamente disponível e o peróxido de hidrogênio é de fácil manuseio. Algumas vantagens do processo Fenton em relação a outras técnicas de oxidação são que ele requer uma instalação relativamente simples e opera sob condições brandas (temperatura e pressão ambientes).

METODOLOGIA

Reagentes

Naftaleno, acetonitrila (99,9%), peróxido de hidrogênio 30% P.A. e sulfato de ferro heptahidratado P.A. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram fornecidos por Acros Organics, Carlo Erba Reagents, Cromato Produtos Químicos Ltda e VETEC, respectivamente.

Água ultra-pura (condutividade 0,055 mS/cm) proveniente de uma unidade UHQ PS-MK3 ELGA foi usada na preparação de todas as soluções. Uma solução 0,5 N de ácido clorídrico foi utilizada no ajuste do pH do efluente para a utilização nos estudos de degradação.

Solução aquosa sintética

A solução aquosa sintética contendo naftaleno em uma concentração de 10 ppm foi preparada diariamente a partir de uma solução estoque de 1000 ppm de naftaleno por diluição de alíquotas desta em uma solução 10% de acetonitrila em água.

Materiais

Como fonte geradora de radiação UV para os processos fotolítico e fotoquímico foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio (6W, comprimento de onda (λ) de 200 a 280 nm) localizada no interior de um reator cilíndrico em PVC com volume reacional útil de 70 mL, resultando em uma intensidade luminosa de aproximadamente 47,9 mW/cm².

Na reação Fenton foram utilizados erlenmeyers de 250 mL recobertos com papel laminado, de modo a se evitar a interferência da luz ambiente, e agitadores magnéticos para que a reação fosse homogênea durante todo o intervalo do experimento.

Métodos

Todos os experimentos foram realizados em batelada, à temperatura ambiente (27°C). Os volumes reacionais adotados foram de 70 mL para os processos foto-assistidos (fotolítico e fotoquímico) e de 100 mL para a reação Fenton. Alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de 1, 3, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos em todos os casos.

Experimentalmente, para o processo fotolítico, utilizou-se unicamente a fonte de radiação UV como agente oxidante para a degradação do naftaleno e a reação foi acompanhada no intervalo de tempo pré-estabelecido.

O processo fotoquímico foi realizado em três níveis de concentração do agente oxidante (H_2O_2): 1,60; 3,20 e 4,80 mM, no intervalo de tempo pré-definido. Não se modificou o pH da solução para dar-se início ao processo, permanecendo aquele em torno de 6,7.

Nas reações Fenton, a solução sintética teve seu pH inicial ajustado para a faixa de 2 a 3. Os estudos cinéticos foram conduzidos em dois grupos de experimentos. No primeiro, a concentração de H_2O_2 foi mantida fixa



(1,50 mM) e variou-se os níveis de Fe(II): 0,03; 0,06; 0,09 e 0,12 mM. No segundo, adotou-se uma concentração de Fe(II) constante (0,03 mM) e variou-se as concentrações de H₂O₂: 1,50; 2,25; 3,00 e 3,75 mM.

As alíquotas retiradas foram centrifugadas a 3500 rpm por 20 minutos de modo a separar o ferro coagulado. As soluções sobrenadantes foram, então, analisadas por cromatografia líquida a 270 nm.

Cinética de degradação

A cinética de degradação do naftaleno foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), utilizando-se um cromatógrafo Gilson® UV-VIS, com uma vazão de 1 mL/min da fase móvel metanol/água (70:30) em uma coluna Microsob MV-100-5 C8 250 mm x 4,6 mm usando comprimento de onda (λ) de 270 nm.

ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE DADOS

Cinética de degradação do naftaleno

Em uma primeira aproximação, a taxa global de reação (r_T) consiste na contribuição dos processos de fotólise direta (r_P) e da oxidação por radicais livres (r_R) conforme as equações 7 e 8.

$$-r_T = -(r_P + r_R) \quad \text{equação (7)}$$

$$k_T C = (k_P + k_R) C \quad \text{equação (8)}$$

Com base nesta consideração, os dados cinéticos levantados foram interpretados segundo o modelo linear de primeira ordem (equação 9) e por um modelo não-linear de pseudo-primeira ordem (equação 10) relatado anteriormente por Chan e Chu (2003) para descrever a cinética de degradação da atrazina.

$$\ln \frac{C_i}{C_0} = -kt$$

equação (9)

Onde: C_i é a concentração do produto remanescente no sistema após um tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração inicial do poluente orgânico. k_i é a constante cinética de primeira ordem para o processo de oxidação estudado. $k_i = k_T$ na interpretação do mecanismo quando em presença de UV/H₂O₂ e $k_i = k_P$ quando da oxidação fotolítica.

$$\frac{C_i}{C_o} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad \text{equação (10)}$$

Onde: Os parâmetros ρ e σ são duas constantes experimentais relacionadas à cinética reacional (em min) e a capacidade de oxidação (reatividade) das moléculas oxidadas, respectivamente.

Após procedimentos de derivação da equação 10 identificamos a constante $1/\rho$ (min⁻¹) correspondente a constante cinética de pseudo-primeira ordem do sistema reacional e $1/\sigma$ como a máxima capacidade de oxidação (adimensional) nas diferentes condições investigadas.

Processos Fotoassistidos

Os dados experimentais da cinética de degradação do naftaleno segundo os modelos linear de primeira ordem e não-linear de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu (2003) para os processos fotoassistidos estão apresentados nas Figuras 1 e 2, respectivamente, enquanto que os parâmetros cinéticos obtido por cada modelo podem ser visualizados nas Tabelas 1 e 2.



Figura 1 – Cinética reacional, segundo modelo linear de 1ª ordem, para degradação do naftaleno em solução aquosa pelos processos fotoassistidos. $C_0 = 10$ ppm. $T = 27^\circ\text{C}$.

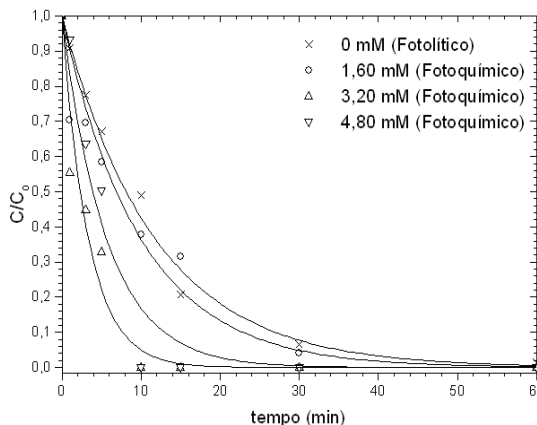


Tabela 1 – Constantes cinéticas, segundo modelo linear, para a oxidação do naftaleno em solução aquosa segundo os processos fotoassistidos.

Amostra	Processo Oxidativo	$k_T \times 10 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_P \times 10 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_R \times 10 \text{ (min}^{-1}\text{)}^a$
Naftaleno	Fotolítico	0,85	0,85	-
	Fotoquímico 1,60mM de H_2O_2	1,01	0,85	0,16
	Fotoquímico 3,20mM de H_2O_2	3,00	0,85	2,15
	Fotoquímico 4,80mM de H_2O_2	1,78	0,85	0,93

$$^a k_R = k_T - k_P$$

Através da análise dos dados da Tabela 1, pode-se observar um aumento nas taxas globais de reação (k_T) dos processos fotoquímicos em relação a do processo fotolítico, principalmente devido a contribuição dos radicais livres (k_R) na cinética reacional. Particularmente, o processo fotoquímico que dispunha de 3,20 mM de H_2O_2 no meio reacional apresentou a maior contribuição dos radicais livres (k_R) na sua taxa global de reação (k_T).

Figura 2 – Cinética reacional, segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, para degradação do naftaleno em solução aquosa segundo os processos fotoassistidos. $C_0 = 10$ ppm. $T = 27^\circ\text{C}$.

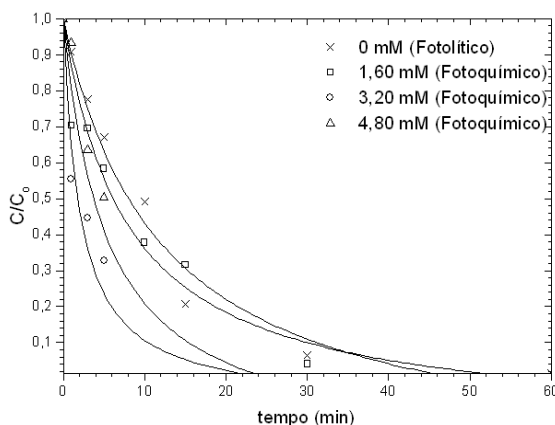


Tabela 2 – Parâmetros cinéticos, segundo modelo não-linear, para a degradação do naftaleno em solução aquosa segundo os processos fotoassistidos.

Processo	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$
Fotolítico	0,10	1,25
Fotoquímico 1,60 mM de H_2O_2	0,14	1,13
Fotoquímico 3,20 mM de H_2O_2	0,52	1,08
Fotoquímico 4,80 mM de H_2O_2	0,23	1,21



A Tabela 2 ratifica a eficiência cinética apontada pelo modelo linear de primeira ordem, uma vez que a constante cinética reacional calculada segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem ($1/\rho$) para o mesmo processo fotoquímico (3,20 mM de H_2O_2) é a maior dentre todas as constantes cinéticas relativas aos processos fotoassistidos. O processo fotoquímico em que se utilizou uma dosagem de 4,80 mM de H_2O_2 no meio reacional apresentou, por sua vez, a maior capacidade oxidativa dos três ($1/\sigma = 1,21$).

Segundo Huang et al. (1993), quando altas concentrações de peróxido de hidrogênio estão presentes no meio reacional o mesmo pode atuar como sequestrador de radicais $\cdot\text{OH}$:



A reação mostrada na equação (11) reduz a probabilidade do ataque do composto orgânico pelos radicais hidroxilos, pois os radicais hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$) possuem poder de oxidação mais baixo do que radicais hidroxilos. Malik e Saha (2003) afirmam ainda que, nestas condições de excesso de oxidante, os radicais hidroxilos podem se combinar com outros radicais hidroxilos para produzir peróxido de hidrogênio (equação 12):



Sendo assim, maiores concentrações de H_2O_2 podem ser prejudiciais à cinética de degradação, por sequestrarem os radicais hidroxilos, formando radicais hidroperoxilados. Isso explica a redução da cinética no processo fotoquímico com 4,80 mM de H_2O_2 no meio reacional comparado àquele em que se usou 3,20 mM de H_2O_2 .

Reações Fenton

Os dados experimentais da cinética de degradação do naftaleno segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem de Chan e Chu (2003) para os dois grupos de experimentos conduzidos pela Reação Fenton estão apresentados nas Figuras 3 e 4, enquanto que os parâmetros cinéticos obtidos podem ser visualizados nas Tabelas 3 e 4.

Experimentos com variação da concentração de íons ferrosos

Nesse primeiro grupo de experimentos, onde se variou a concentração de Fe^{2+} e se fixou a concentração do H_2O_2 , a maior razão $1/\rho$, que remete a uma melhor cinética de degradação, foi apresentada no experimento com 0,12 mM de Fe^{2+} . O aumento da velocidade de degradação decorre do aumento na geração de $\cdot\text{OH}$ pela decomposição do H_2O_2 (Equação 3).

De acordo com Kang e Hua (2005), se o residual de H_2O_2 não for suficiente para as reações na fase mais lenta (Equações 4 e 5), mesmo se houver suficiente Fe^{2+} solúvel disponível, a taxa de remoção do composto não aumenta.

Como nos experimentos realizados a degradação do naftaleno foi maior quando maiores quantidades de Fe^{2+} estavam presentes, conclui-se que 1,50 mM de H_2O_2 geram o resíduo necessário àquelas reações.

Em relação à capacidade oxidativa das espécies não há grandes diferenças nas razões $1/\sigma$, sendo mais representativa a obtida quando se utilizou um nível de 0,12 mM de Fe^{2+} .



Figura 3 – Cinética reacional, segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, para a degradação do naftaleno em solução aquosa segundo a Reação Fenton a concentração constante de H_2O_2 (1,50 mM). $C_0 = 10$ ppm. $T = 27^\circ\text{C}$.

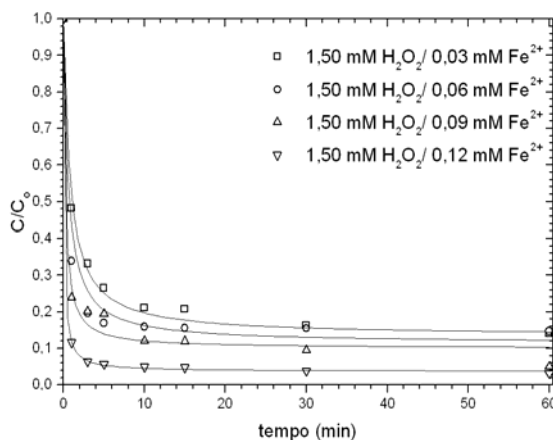


Tabela 3 – Parâmetros cinéticos, segundo modelo não-linear, para a degradação do naftaleno em solução aquosa segundo a Reação Fenton a concentração constante de H_2O_2 (1,50 mM).

Processo	$1/\rho \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/\sigma$
Fenton 1,50 mM H_2O_2 / 0,03 mM Fe(II)	1,10	0,87
Fenton 1,50 mM H_2O_2 / 0,06 mM Fe(II)	1,55	0,89
Fenton 1,50 mM H_2O_2 / 0,09 mM Fe(II)	3,93	0,90
Fenton 1,50 mM H_2O_2 / 0,12 mM Fe(II)	10,62	0,96

Experimentos com variação da concentração de peróxido de hidrogênio

Nesse segundo grupo de experimentos, onde se variou a concentração de H_2O_2 , foi encontrada uma melhor cinética no ensaio com 3,00 mM de H_2O_2 . Uma redução significativa da razão $1/\rho$ ocorre do experimento com 3,00 para o de 3,75 mM de H_2O_2 . Essa redução na taxa de reação provavelmente pode ser atribuída ao fato de que sob condições altamente oxidantes onde o excesso de H_2O_2 está presente, o Fe^{2+} é rapidamente convertido a Fe^{3+} devido à oxidação por H_2O_2 (Equação 3) e pelo oxigênio dissolvido (Equação 13) (KANG e HUA, 2005). Assim, a cinética de remoção de massa do naftaleno aumenta com maiores concentrações de H_2O_2 , mas essa taxa é limitada pela disponibilidade de Fe^{2+} sob condições de excesso de H_2O_2 .

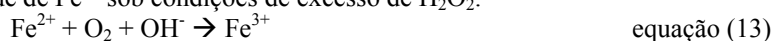


Figura 4 – Cinética reacional, segundo o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, para a degradação do naftaleno em solução aquosa segundo a Reação Fenton a concentração constante de Fe^{2+} (0,03 mM). $C_0 = 10$ ppm. $T = 27^\circ\text{C}$.

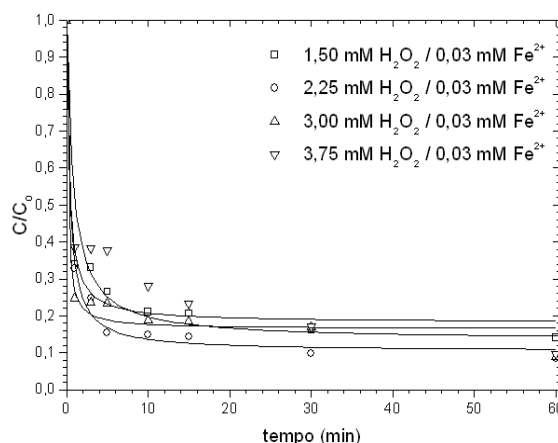


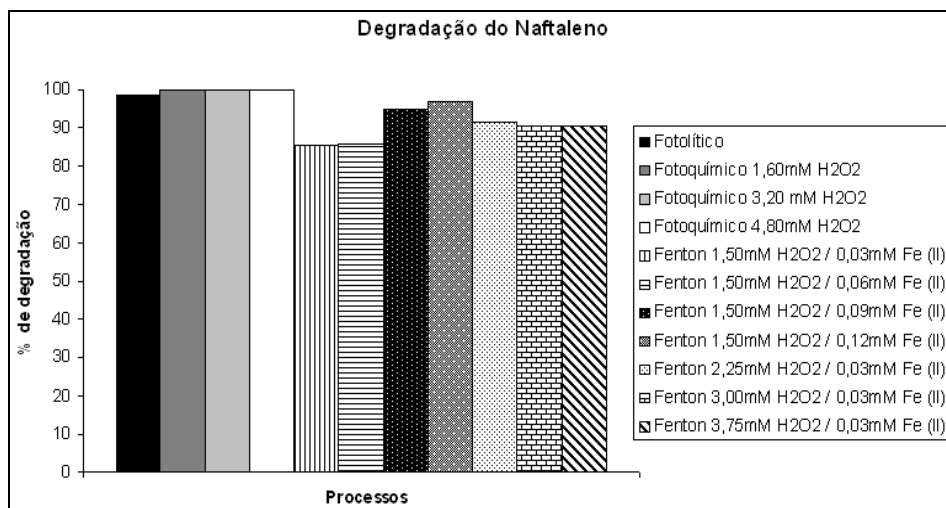
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos, segundo modelo não-linear, para a degradação da solução aquosa sintética contendo naftaleno pela Reação Fenton a concentração constante de Fe^{2+} (0,03 mM).

Processo	$1/\rho$ (min^{-1})	$1/\sigma$
Fenton 1,50 mM H_2O_2 / 0,03 mM Fe(II)	1,10	0,87
Fenton 2,25 mM H_2O_2 / 0,03 mM Fe(II)	2,38	0,89
Fenton 3,00 mM H_2O_2 / 0,03 mM Fe(II)	5,74	0,83
Fenton 3,75 mM H_2O_2 / 0,03 mM Fe(II)	1,61	0,80

Capacidade degradativa dos processos oxidativos

O Quadro 1 mostra as porcentagens de degradação obtidas através de todos os processos oxidativos utilizados. Pode-se observar que os processos fotoquímicos foram os únicos que alcançaram uma degradação total do naftaleno, sendo seguidos pelo processo fotolítico (~ 98%) e, por último, pela reação Fenton que dispunha das menores concentrações dos agentes oxidante e catalisador.

Quadro 1 – Quadro comparativo das eficiências dos processos oxidativos executados na degradação do naftaleno na solução aquosa sintética.



CONCLUSÕES

Todos os processos oxidativos estudados (fotoassistidos e Reação Fenton) se mostraram satisfatórios quanto à degradação do naftaleno, uma vez que a porcentagem de remoção foi superior a 85%. O processo fotolítico, apesar de ter apresentado uma taxa de oxidação alta ($1/\sigma$) e, por conseguinte, uma alta porcentagem de degradação (98%), exibiu as menores constantes cinéticas (k_p e $1/\rho$) dentre todos os experimentos.

Dentre os processos fotoquímicos, o processo em que se utilizou 3,20 mM de H_2O_2 mostrou ser melhor do ponto de vista cinético, inclusive em relação ao em que utilizou 4,80 mM do agente oxidante, confirmando que o excesso de peróxido desfavorece a permanência de radicais hidroxilos reativos no sistema.

Para as reações Fenton, o perfil cinético global indica que a taxa de remoção do naftaleno é caracterizada por um mecanismo inicial muito rápido (tempo de aproximadamente 3 min), no qual ocorre a grande maioria dos processos degradativos e que a mesma, posteriormente, diminui devido a um decréscimo na concentração de Fe^{2+} solúvel total.

Considerando estes resultados, conclui-se que, em termos de degradação, os processos fotoquímicos foram os mais eficientes, já que aquela foi total dentro do tempo estudado, entretanto, para o comportamento cinético, o melhor processo foi representado pela reação Fenton em que se utilizou a maior concentração dos íons ferrosos.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BLUMER, M. Polycyclic aromatic compounds in nature. *Scientific America*, v. 234, n. 1, p. 34-45, 1976.
2. CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. *Química Nova*, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.
3. CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, 2003.
4. DANTAS, T. L. P. Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente fenton modificado. 2005, 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.
5. FLOTON V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, v. 59, p. 1427-1437, 2005.
6. HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.
7. JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; VAN BAVEL, B.; LUNDSTEDT, S.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fentons's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 86-96, 2007.
8. KANG, N.; HUA, I. Enhanced chemical oxidation of aromatic hydrocarbons in soil systems. *Chemosphere*, v. 61, p. 909-922, 2005.
9. MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and Purification Technology*, v. 31, p. 241-250, 2003.
10. MALLAKIN, A.; DIXON, D. G.; GREENBERG, B. M. Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, v. 40, p. 1435-1441, 2000.
11. MILLER, J., S.; OLEJNIK, D. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Water Research*, v. 35, n. 1, p. 233-243, 2001.
12. PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, v. 36, p. 2703-2710, 2002.
13. PFEIFFER, W. Processos de Oxidação por Via Úmida Ativada para eliminação de substâncias persistentes contidas na água e em efluentes. Comunicado Técnico da FIGAWA, n. 19, 1997.
14. TUHKANEN, T. A.; BELTRÁN, F. J. Intermediates of the oxidation of naphthalene in water with the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere*, v. 30, n. 8, p. 1463-1475, 1995.
15. USEPA (United States Environmental Protection Agency). Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites – Peer Review Draft. Washington DC. 2001.
16. ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis: Environmental*, v. 65, p. 261-268, 2006.