

REVISTA AIDIS

de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica.

APLICAÇÃO DE REAGENTE DE FENTON E ESTUDO DAS VARIÁVEIS INTERVENIÊNTES NA DEGRADAÇÃO DO 2,4,6 -TRICLOROFENOL

* Eliane Pereira dos Santos ¹ Mariele Fioreze ¹ Magdielli Schweickardt ²

APPLICATION OF FENTON REAGENT AND STUDY OF INTERVENING VARIABLES IN THE 2,4,6-TRICHLOROPHENOL DEGRADATION)

Recibido el 2 de octubre de 2015; Aceptado el 28 de junio de 2016

Abstract

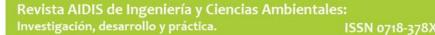
The polychlorinated phenols or chlorophenols belong to the most important class of environmental contaminants, because of the extensive use of these compounds in the industry, agriculture and domestic environment for more than 50 years. Studies have shown that these substances are toxic at low concentrations, and persistent in the environment. In this study was evaluated the effectiveness of degradation and the influence of the parameters pH, temperature, hydrogen peroxide concentration, iron sulfate concentration and reaction time on the degradation of 2,4,6-Trichlorophenol submitted to Fenton's reagent. In all, 18 different treatments were applied to determine the best operational settings for application of the Fenton's reagent. Fenton's reagent demonstrated efficiency for the degradation of chlorophenol compound 2,4,6-Trichlorophenol, reaching the maximum degradation of 73.2% in just 20 minutes of reaction. Regarding the variables, the best operating conditions were: pH 5, 20 °C, 0.12% of H_2O_2 , 0.05 mol/L of FeSO₄ concentration, with a maximum reaction time of 20 minutes. The Fenton's reagent proved quite dependent on the variables, and the speed of the reactions directly affected by each of them.

Keywords: advanced oxidation process, chlorophenols, wastewater.

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Brasil.

¹ Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Brasil.

^{*}Autor corresponsal: Universidade Federal de Santa Maria, campus Frederico Westphalen. Linha Sete de Setembro, s/n, BR 386, Km 40, CEP 98400-000, Frederico Westphalen, Rio Grande do Sul, Brasil. Email: elianeps@ufsm.br





Resumo

Os fenóis policlorados ou clorofenóis pertencem à classe mais importante de contaminantes ambientais, devido ao largo emprego destes na indústria, agricultura e ambiente doméstico por mais de 50 anos. Estudos demonstram que estas substâncias são tóxicas a baixas concentrações, além de persistentes no meio ambiente. Neste trabalho foi avaliada a eficiência de degradação e a influência das variáveis pH, temperatura, concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de sulfato de ferro e tempo de reação na degradação do 2,4,6-Triclorofenol submetido ao reagente de Fenton. Ao todo, foram aplicados 18 tratamentos distintos, a fim de determinar as melhores configurações operacionais para aplicação do reagente de Fenton. O reagente de Fenton demonstrou eficiência para a degradação da espécie clorofenólica 2,4,6-Triclorofenol, alcançando a degradação máxima de 73.2% em apenas 20 minutos de reação. Em relação às variáveis, as melhores condições operacionais encontradas foram: pH 5, temperatura de 20 °C, concentração de H2O2 de 0.12%, concentração de FeSO4 de 0.05 mol/L, com tempo máximo de reação de 20 minutos. O reagente de Fenton se mostrou bastante dependente das variáveis estudadas, sendo a velocidade das reações afetada diretamente por cada uma delas.

Palavras clave: águas residuárias, clorofenóis, processos oxidativos avançados.

Introdução

Efluentes contendo resíduos tóxicos geram grandes problemas relacionados à contaminação do meio ambiente, e também relativos à escolha do tratamento a ser empregado. Nesse sentido, o estudo de novas tecnologias para o tratamento de efluentes que contenham resíduos tóxicos é uma das principais alternativas para o combate à contaminação ambiental provocada por fontes antropogênicas e industriais (Nogueira e Jardim, 1998). Uma opção promissora para o tratamento de poluentes recalcitrantes, persistentes, com elevado grau de toxicidade e elevada carga orgânica são os chamados processos oxidativos avançados (POAs), com potencial aplicabilidade, principalmente, nas ocasiões em que os tratamentos convencionais não atingem a eficiência necessária (Gromboni e Nogueira, 2008; Amorim *et al.*, 2009).

Os POAs são sistemas que se baseiam na geração de radicais livres. Entre estes, se destaca o radical hidroxila (HO·), que apresenta alto poder oxidante e pouca seletividade frente à natureza dos poluentes (Nogueira e Jardim, 1998; Silva, 2007; Simões, 2013; Vinodgopal *et al.*, 1998). O alto potencial de oxidação do radical hidroxila (por volta de 2.8 V) permite que este seja capaz de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos, levando-os à completa mineralização (H₂O e CO₂) ou resultando na formação de compostos orgânicos menos complexos e mais facilmente biodegradáveis (Olival *et al.*, 2012; Pignatello, 1992).

Dentre os POAs, o reagente de Fenton (sistema Fe^{2+}/H_2O_2) tem por base a reação redox de decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{3+} , resultando na geração de radicais hidroxilas (equação 1) (Brito e Silva, 2012), os quais são capazes de atacar rapidamente os compostos orgânicos (RH), causando a decomposição química via abstração de H e adição em ligações



insaturadas C-C (equações 2-4) (Martins et al., 2011). Esse processo teve início em 1894, quando H.J.H. Fenton publicou suas observações sobre a oxidação de ácido tartárico em uma mistura de sais de ferro e peróxido de hidrogênio (Fenton, 1894). O potencial de uso deste processo se dá principalmente devido à sua simplicidade, uma vez que ocorre com temperatura e pressão ambientes, além de apresentar potencialidade de aplicação a uma grande variabilidade de compostos (Brito e Silva, 2012; Nogueira et al., 2007).

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + \cdot OH + Fe^{3+}$$
 Equação (1)
 $RH + \cdot OH \rightarrow R \cdot + H_2O$ Equação (2)
 $R \cdot + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+}$ Equação (3)
 $R^+ + H_2O \rightarrow ROH + H^+$ Equação (4)

Os fenóis policlorados, também conhecidos por clorofenóis, pertencem a uma das classes mais importante de contaminantes dos sistemas aquosos e terrestres. Isso se deve em decorrência do largo emprego desses compostos na indústria, agricultura e no ambiente doméstico por mais de 50 anos (Wennrich et al., 2000). Estudos já demonstraram que estas substâncias são tóxicas a baixas concentrações, além de evidenciarem a sua bioacumulação na cadeia alimentar (Wennrich et al., 2000; Paasvirta et al., 1980). A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (U.S Environmental Protection Agency, EPA) classificou, no início dos anos 1990, os compostos 2-Clorofenol, 2,4-Diclorofenol, 4-Cloro-3-Metilfenol, 2,4,6-Triclorofenol e Pentaclorofenol como sendo os principais poluentes ambientais (Parker et al., 1993). No Brasil, também grande atenção é dada aos clorofenóis, sendo estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/2005 os limites para Pentaclorofenol, 2,4,6-Triclorofenol, 2-Clorofenol, 2,4-Diclorofenol nas diferentes classes de águas doces, salinas e salobras (Brasil, 2005). Assim como outros poluentes orgânicos persistentes, os clorofenóis são originados em atividades como refino de petróleo, manufatura de produtos guímicos, indústrias carboníferas, no processamento têxtil, na utilização de óleo para transporte e aquecimento, em pesticidas, inseticidas, herbicidas, fertilizantes e detergentes, além de efluentes de estações de tratamento de águas residuárias e derramamentos acidentais (Ollis et al., 1989).

Este trabalho teve por objetivo avaliar a degradação do composto 2,4,6-Triclorofenol, através do emprego do reagente de Fenton, e estudo dos parâmetros pH, temperatura, tempo de reação, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de sulfato de ferro, os quais se configuram como as variáveis que controlam a eficiência e velocidade das reações de degradação envolvidas.



Materiais e métodos

Para a execução deste estudo, foram utilizadas soluções padrão de 2,4,6-Triclorofenol (marca MERCK, pureza 98%), preparadas a partir de 3.5 g/L em meio alcalino (diluente NaOH 1 mol/L, marca VETEC, pureza 97%). As soluções foram conservadas em frascos de vidro, mantidas em refrigeração a 5 °C. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises de Águas e Efluentes do Departamento de Ciências Exatas e da Terra instalado no Polo de Modernização Tecnológica da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI), *campus* Frederico Westphalen, região noroeste do Rio Grande do Sul, Brasil.

A aplicação do reagente de Fenton para degradação do 2,4,6-Triclorofenol (2,4,6-TCF) foi realizada em escala de bancada, segundo metodologia modificada de Hoehne *et al.* (2005). Foi utilizado um reator de vidro, com capacidade para 1000 mL, dotado de sondas para controle da temperatura e pH, e disposto sobre uma chapa aquecedora com agitador magnético. No interior do reator, foram adicionados 100 mL da solução, além das concentrações teste de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30%, marca DELAWARE) e sulfato de ferro II heptahidratado (FeSO₄.7H₂O, marca SYNTH, pureza 99%). O controle do pH do meio reacional foi realizado com o uso de hidróxido de sódio (NaOH, marca VETEC, pureza 97%) 1 mol/L e de ácido acético P.A. (CH₃COOH, marca VETEC, pureza 99%) 1 mol/L. As condições operacionais utilizadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais utilizadas para o estudo cinético do reagente de Fenton

Tratamento	FeSO ₄ .7H ₂ O (mol/L)	H ₂ O ₂ (%)	рН	T (°C)	Tempo (min)
01	0.01	0.12	1	20	30
02	0.01	0.12	3	20	30
03	0.01	0.12	5	20	30
04	0.01	0.12	5	20	30
05	0.01	0.12	5	30	30
06	0.01	0.12	5	40	30
07	0.01	0.06	5	20	30
08	0.01	0.12	5	20	30
09	0.01	0.25	5	20	30
10	0.01	0.30	5	20	30
11	0.01	0.12	5	20	30
12	0.05	0.12	5	20	30
13	0.10	0.12	5	20	30
14	0.50	0.12	5	20	30
15	0.01	0.12	5	20	20
16	0.01	0.12	5	20	30
17	0.01	0.12	5	20	40
18	0.01	0.12	5	20	50





Após transcorrido o tempo de reação pré-estabelecido, foi adicionado NaOH até alcance de pH entre 7,2 e 7,5, a fim de parar ou diminuir ao máximo a ocorrência das reações de Fenton no meio reacional. Imediatamente após a neutralização do pH, as amostras foram submetidas a determinações da Demanda Química de Oxigênio (DQO) visando verificar a eficiência do reagente de Fenton na degradação do 2,4,6-TCF.

A DQO foi determinada conforme metodologia descrita no *Standard Methods for Examination* of *Water and Wastewater* (APHA, 2005), através da utilização de espectrofotômetro a 600 nm para as leituras de absorbância, e construção da curva analítica (curva de referência) para cálculo da DQO (método do refluxo fechado).

Resultados e discussão

A partir da análise prévia do 2,4,6-TCF, realizada anteriormente à aplicação do reagente de Fenton, foi possível estimar a DQO da solução em 5536 mg/L. A partir deste resultado, foram estimadas as eficiências de degradação após a realização dos ensaios com o reagente de Fenton, conforme os tratamentos aplicados.

A Figura 1 demonstra os resultados obtidos em relação à influência do pH na cinética do reagente de Fenton (tratamentos 1, 2 e 3). Conforme pode ser observado, a maior eficiência de degradação foi alcançada com pH 5, chegando a 65%. Esse resultado diverge de outros reportados pela literatura científica, em que o pH ideal para o sistema Fenton é apontado como sendo entre 2 e 3, justificado pelo fato de que em pH superior a 4 pode ocorrer a precipitação de oxi-hidróxidos férricos, havendo polimerização das espécies de Fe³⁺ resultando em um precipitado amorfo, que efetivamente tira o ferro da reação (Byrne *et al.*, 2000; Brito e Silva, 2012; Neyens e Baeyens, 2003; Nogueira e Guimarães, 2000; Pignatello, 1992). Porém, outros trabalhos indicam que o pH pode variar entre 2 e 7 (Schrank, 2003; Stalikas *et al.*, 2001), apontando assim que este parâmetro também é dependente da forma como os diferentes compostos se comportam nas reações de degradação.

A Figura 2 mostra a influência da temperatura no processo de degradação do 2,4,6-TCF submetido ao reagente de Fenton (tratamentos 4, 5 e 6). A temperatura de 20 °C foi a que apresentou maior eficiência, resultando em degradação de 67.2% da DQO. Conforme Mattos *et al.* (2003), a taxa de decomposição do H₂O₂ aumenta aproximadamente 2.5 vezes para cada 10 °C de incremento na temperatura. Porém, não é conveniente utilizar temperaturas superiores ou próximas a 40 °C, dado que a partir destas ocorre a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio e água, comprometendo assim a eficiência do processo por reduzir a presença de radicais hidroxila no meio reacional (Castro e Faria, 2001). Silva (2010) também relata que sistemas contendo íons sulfatos, adicionados a reação na forma de sais de ferro, são

grandemente dependentes da temperatura, tendo também o autor alcançado boa eficiência de degradação a 20 °C para o composto 3,5-Di-terc-butil-catecol via reagente de Fenton.

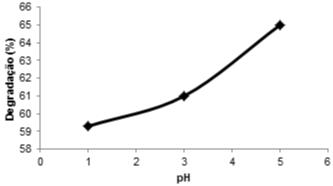


Figura 1. Influência do pH no reagente de Fenton aplicado na degradação do 2,4,6-Triclorofenol

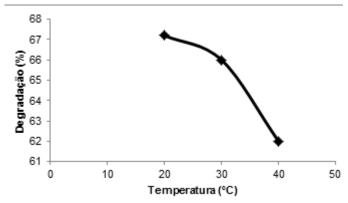


Figura 2. Influência da temperatura no reagente de Fenton aplicado na degradação do 2,4,6-Triclorofenol

A Figura 3 mostra a influência da concentração de H_2O_2 na cinética do reagente de Fenton (tratamentos 7, 8, 9 e 10). Conforme observado, a concentração 0.12% de peróxido de hidrogênio se mostrou a mais eficiente, atingindo 71% de degradação do 2,4,6-TCF. Segundo Da Rosa (1999), quanto maior a concentração de peróxido de hidrogênio, mais rápida é a degradação. Porém, em concentrações elevadas, o H_2O_2 também pode atuar como sequestrador do radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO_2 ·), que possui menor potencial de redução (1.44 V, contra 2.8 V do radical hidroxila), acarretando em prejuízo ao processo de degradação (Nogueira *et al.*, 2007; Sawyer e Valentine, 1981). A reação de formação do radical hidroperoxila pode ser visualizada através da equação 5 (Nogueira *et al.*, 2007).



$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow HO_2 \cdot + H_2O$$

Equação (5)

Situação semelhante foi observada por Martins et~al. (2011), em estudo da remoção da cor em corante Preto Biozol UC via reagente de Fenton. Os autores identificaram uma etapa mais rápida de consumo de H_2O_2 , provocada pela formação catalítica de radicais HO_2 , que diminuem a mais lenta, onde o Fe^{3+} produzido reage com o H_2O_2 gerando os radicais HO_2 , que diminuem a quantidade de H_2O_2 no meio reacional. Assim, os autores puderam visualizar que, à medida que a concentração de H_2O_2 se reduz na solução, a formação de radicais HO_2 é afetada. Esse fenômeno pode facilmente ser observado na Figura 3, onde fica evidente a ocorrência da etapa rápida de degradação do H_2O_2 e geração de HO_2 entre as concentrações 0.05 e 0.12%, sendo após isso verificado o início da etapa lenta de geração de radicais hidroxila.

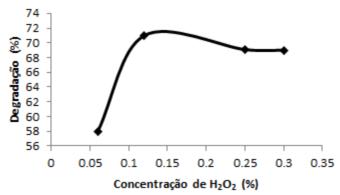


Figura 3. Influência da concentração de H₂O₂ no reagente de Fenton aplicado na degradação do 2,4,6-Triclorofenol

A Figura 4 mostra a influência da concentração de FeSO₄, o qual atua como catalisador na reação de Fenton (tratamentos 11, 12, 13 e 14). Conforme observado, a maior eficiência foi observada com o emprego de 0.05 mol/L, chegando próximo a 72% de degradação da DQO. Porém, também é observado que as concentrações de 0.1 e 0.5 mol/L apresentaram boa eficiência de degradação, ambas acima dos 70%, não sendo demonstrado, dessa forma, comprometimento da reação com incremento das concentrações de FeSO₄. Porém, ao mesmo tempo em que o aumento das concentrações de FeSO₄ pode contribuir com o aumento da velocidade da reação, concentrações em excesso requerem um passo adicional para remoção dos mesmos da solução (Da Rosa, 1999), indicando que este não deve ser utilizado em excesso. Estudos relatam que o íon sulfato também pode apresentar efeito inibidor na oxidação por processo Fenton, quando adicionado na reação na forma de sal de ferro (Nogueira *et al.*, 2005), sendo este responsável pela inibição da decomposição do peróxido de hidrogênio quando em grandes concentrações.

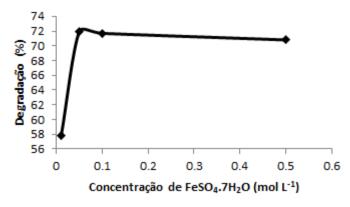


Figura 4. Influência da concentração de FeSO₄ no reagente de Fenton aplicado na degradação do 2,4,6-Triclorofenol

Por fim, a Figura 5 representa a influência do tempo de reação na cinética do reagente de Fenton (tratamentos 15, 16, 17 e 18). Conforme visualizado, o menor tempo reacional aplicado (de 20 minutos) apresentou a maior eficiência de degradação, com 73.2%, havendo após esse período um considerável declínio na degradação do 2,4,6-TCF. Uma provável explicação para esse fenômeno seria que, após os 20 minutos, ocorre a regeneração do H₂O₂ ou mesmo do Fe³⁺, podendo ambas ser ocasionadas pela formação do radical hidroperoxila, que conforme já explicado se configura como sequestrador de radicais hidroxila (Silva, 2010). Dantas *et al.* (2003) também observaram a máxima degradação de efluentes de curtume, quando submetido ao reagente de Fenton, aos 20 minutos de reação, concluindo que após esse período as reações ocorrem de forma mais lenta.

Farrokhi et~al. (2004), em estudo similar, aplicaram o reagente de Fenton ao 2,4,6-TCF segundo as condições operacionais pH 3, H_2O_2 1.8 mM e Fe^{2+} 0.6 mM. Os autores atingiram 99% de degradação em 10 minutos de reação. O resultado do trabalho ainda demonstrou que, após o termino da reação, os intermediários gerados apresentaram natureza menos clorada, propriedades ácidas e não fenólicas, indicando que o reagente de Fenton, além de apresentar eficiência para remoção da carga orgânica, também se mostra eficaz para a diminuição da toxicidade do composto.



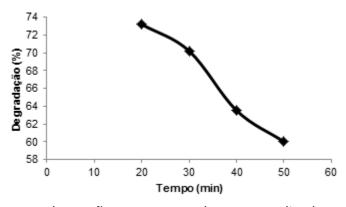


Figura 5. Influência do tempo de reação no reagente de Fenton aplicado na degradação do 2,4,6-Triclorofenol

Em estudo sobre a degradação de mono, di e tri clorofenóis, através de processo Fenton submetido à irradiação, Nogueira e Modé (2002) alcançaram a degradação completa dos clorofenóis presentes no composto 2,4,6-TCF em até 6.5 minutos de exposição, concluindo que o tempo para a degradação dos compostos clorofenólicos é bastante inferior ao necessário para remoção do carbono orgânico presente nas amostras. Segundo os autores, quando 30% do conteúdo de carbono orgânico for removido, praticamente inexistem clorofenóis na amostra.

Outro estudo, realizado por Chen e Wei (1997), também teve por objetivo a utilização do reagente de Fenton para degradação do 2,4,6-TCF. Os autores concluíram que o aumento da razão molar de H_2O_2 em relação ao 2,4,6-TCF resulta numa liberação mais rápida do cloreto da molécula de TCF, alcançando a completa descloração num tempo de reação de 2 horas.

O presente trabalho, juntamente com os estudos citados, demonstra o potencial de aplicação do reagente de Fenton para a degradação de compostos policlorados, em especial o 2,4,6-TCF, principalmente no que se refere à remoção de material orgânico, e também em relação à diminuição da toxicidade.

Conclusões

O reagente de Fenton demonstrou eficiência para a degradação do composto 2,4,6-Triclorofenol, chegando a 73.2% de degradação da DQO do efluente em apenas 20 minutos de reação.

As variáveis pH, temperatura, tempo de reação, concentração de H₂O₂ e concentração de FeSO₄ afetam diretamente a velocidade das reações de Fenton, sendo cada uma delas importante na



cinética das reações. As melhores condições operacionais observadas foram pH 5, temperatura de 20 °C, concentração de H₂O₂ de 0.12%, concentração de FeSO₄ de 0.05 mol/L, e tempo máximo de reação de 20 minutos, sendo após esse tempo observada queda na degradação, possivelmente ocasionada pela regeneração do peróxido de hidrogênio.

A utilização do reagente de Fenton para o tratamento de águas residuárias contendo fenóis policlorados se configura como uma alternativa promissora, principalmente em relação à elevada eficiência de remoção da carga orgânica e diminuição da toxicidade.

Referências bibliográficas

- Amorim, C.C. de, Leão, M.M.D., Moreira, R. de F.P.M. (2009) Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **14**(4), 543-550.
- APHA, WWA, WEF (2005) *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21st Ed., American Public Health Association, Washington, D.C.
- Brasil, Ministério do Meio Ambiente (2005) Resolução CONAMA n° 357 Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, Publicação Diário Oficial da União, Brasília DF, 18 de março de 2005. Acesso em 28 de julho de 2015, disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf
- Brito, N.N. de, Silva, V.B.M. (2012) Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental, *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, **3**(1), 36-47.
- Byrne, R.H., Luo, Y.R., Young, R.W. (2000) Iron hydrolysis and solubility revisited: observations and comments on iron hydrolysis characterizations, *Marine Chemistry*, **70**(1-3), 23-35.
- Castro, J.P., Faria, P. (2001) *Oxidação Química com Reagente de Fenton*. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Lisboa, 50 pp.
- Chen, K., Wei, I.W. (1997) Advanced chemical oxidation of 2,4,6-trichlorophenol by using Fenton's reagent dechlorination and toxicity reduction, *Civil and Environmental Engineering Faculty Publication*, July, 22-26.
- Dantas, T.L.P., José, H.J., Moreira, R. de F.P.M. (2003) Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater, *Acta Scientiarum*, **25**(1), 91-95.
- Da Rosa, M.B. (1999) Fe^0 aeração combinado a sistemas fotoquímicos no tratamento oxidativo de efluente da produção do herbicida trifluralina. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (Química Analítica), Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 78 pp.
- Farrokhi, M., Mesdaghinia, A.R., Yazdanbakhsh, A.R., Nasseri, S. (2004) Characteristics of Fenton's Oxidation of 2,4,6 Trichlorophenol, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, **1**(1),13-19.
- Fenton, H.J.H. (1894) Oxidation of tartaric acid in presence of iron, Journal of the Chemical Society, 65, 899-910.
- Gromboni, C.F., Nogueira, A.R. de A. (2008) Avaliação de processos oxidativos avançados para o tratamento de águas residuais de banhos carrapaticidas, *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento*, **18**, 20 p.
- Hoehne, L, Machado, E.L., Kist, L.T. (2005) Utilização do método Fenton para tratamento de efluentes pouco biodegradáveis contendo agentes patológicos, *Técno-Lógica*, **9**(2), 19-29.
- Martins, L.M., Silva, C.E., Neto, J.M.M., Lima, A.S., Moreira, R.F.P.M. (2011) Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, **16**(3), 261-270.
- Mattos, I.L. de, Shiraishi, K.A., Braz, A.D., Fernandes, J.R. (2003) Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, **26**(3), 373-380.



- Neyens, E., Baeyens, J. (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *Journal of Hazardous Materials*, **98**, 33-50.
- Nogueira, R.F.P., Guimarães, S.J.R. (2000) Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system, *Water Research*, **34**, 895-901.
- Nogueira, R.F.P., Jardim, W.F. (1998) Heterogeneous photocatalysis and its environmental, *Química Nova*, **21**(1), 69-72.
- Nogueira, R.F.P., Modé, D.F. (2002) Fotodegradação de fenol e clorofenóis por processo foto-Fenton mediado por ferrioxalato, *Eclética Química*, **27**, 169-185.
- Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C., Paterlini, W. C. (2005) Simple and fast spectrophotometric determination of H2O2 in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, **66**(1), 86-91.
- Nogueira, R.F.P., Trovó, A.G., Silva, M.R.A. da, Villa, R.D. (2007) Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. *Química Nova*, **30**(2), 400-408.
- Olival, V.V. de, Muzzi, R.M., Nogueira, J.A., Gozzi, F., Teodoro, A., Oliveira, D.M. de, Ramos, D.D., Rosa, A.P.P. da, Osugi, M.E., Paulo, P.L., Oliveira, S.C. de, Ferreira, V.S., Oliveira, L.C.S. de, Machulek Jr., A. (2012) Estudo da degradação de pesticidas usados na região de Dourados MS, Orbital The Electronic Journal of Chemistry, 4(3), 146-158.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., Serpone, N. (1989) *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 637 pp.
- Paasvirta, J., Sarkka, J., Lesijaarvi, T., Roos, A. (1980) Oxidation of several chlorophenolic derivates by UV irradiation and hydroxyl radicals, *Chemosphere*, **9**(14), 441-456.
- Parker, W.J., Hall, E.R., Farquhar, G.J. (1993) Evaluation of dechlorination mechanisms during anaerobic fermentation of bleached kraft mill effluent, *Water Research*, **27**(8), 1269-1273.
- Pignatello, J.J. (1992) Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, **26**, 944–951.
- Sawyer, D.T., Valentine, J.S. (1981) How Super Is Superoxide, Accounts of Chemical Research, 14(12), 393-400.
- Schrank, S. G. (2003) *Tratamento de Efluentes da Indústria de Couros Através de Processos Avançados de Oxidação*.

 Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tenológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 231 pp.
- Silva, L.P. (2007) Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatálise heterogênea. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química (Química Analítica), Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 115 pp.
- Silva, V. de O. (2010) Estudos cinéticos da catálise de reação de Fenton por 3,5-Di-terc-butil-catecol. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 114 pp.
- Simões, A.S. de M. (2013) Estudo da degradação de microcontaminantes em efluentes por radiação ultravioleta e processo oxidativo foto Fenton. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 101 pp.
- Stalikas, C.D., Lunar, L., Rubio, S., Perez-Bendito, D. (2001) Degradation of medical x-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes. *Water Research*, **35**(16), 3845-3856.
- Vinodgopal, K., Peller, J., Makogon, O., Kamat, P.V. (1998) Ultrasonic mineralization of reactive textile azo dye, Remazol Black B. *Water Research*, **32**, 3646-3650.
- Wennrich, L., Popp, P., Moder, M. (2000) Gas chromatography-mass spectrometry following pressurized hot water extraction and solid-phase microextraction for quantification of eucalyptol, camphor, and borneol in Chrysanthemum flowers, *Annual Review of Analytical Chemistry*, **18**, 546-551.