

# ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DERIVADOS DA GASOLINA POR MEIO DE PROCESSO FOTO FENTON EMPREGANDO REATOR CONTÍNUO

Victor de Carvalho Gozalo<sup>1</sup>; José Luiz Fejfar<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

**Resumo.** Estudou-se a remoção da carga orgânica em água destilada contaminada com gasolina (tipo C com 20% de etanol) em um fotoreator anular de fluxo contínuo. A contaminação da água destilada com gasolina foi simulada na presença de íons de cloreto ou de sulfato de modo a permitir o estudo da influência desses íons na remoção da carga orgânica. As concentrações escolhidas, na sua maior magnitude, simulam a concentração média desses íons na água do mar. Verificou-se grande influência dos íons de cloreto na remoção da carga orgânica mesmo em pequenas concentrações. Na presença de íons cloreto ( $19,35 \text{ g.L}^{-1}$ ), houve redução de 77% da remoção da carga orgânica no processo oxidativo em relação ao branco empregando água destilada. A influência dos íons cloreto em soluções diluídas ( $0,59 \text{ g.L}^{-1}$ ) é menor, resultando em uma diminuição na eficiência da remoção da carga orgânica no processo oxidativo de 28%. Os íons sulfato exercem menor influência na eficiência do processo oxidativo resultando em uma diminuição de 15% quando a concentração de sulfato é de  $2,71 \text{ g.L}^{-1}$  em comparação ao processo efetuado empregando se água destilada contaminada artificialmente.

## Introdução

A gasolina e seus derivados, durante seu transporte e armazenamento podem contaminar corpos d'água devido à acidentes. Os hidrocarbonetos que contaminam o meio ambiente, nesse caso, podem se apresentar em fase livre (ou móvel), adsorvidos, dissolvidos, vaporizados ou em fase condensada (sólida) (Forte et al., 2007). Processos de centrifugação ou de decantação são aplicáveis quando existe uma fase livre não solúvel no meio aquoso, porém processos físico-químicos ou biológicos são necessários quando existe uma fase dissolvida (Neff; Lee e Deblois, 2011).

O Benzeno, o Tolueno, o Etilbenzeno e os isômeros dos Xilenos (BTEX) são os principais contaminantes presentes na gasolina e que causam danos ao meio ambiente além dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como o naftaleno e o benzopireno (Forte et al., 2007). Os danos a saúde provocados pela exposição aos BTEX variam de acordo com o tempo de exposição, a quantidade do poluente absorvida, assim como de acordo com o modo de exposição. O benzeno é sabidamente cancerígeno e o mais tóxico desses compostos sendo fácil e rapidamente absorvido e distribuído pelo corpo humano. A exposição ao tolueno pode causar fadiga e danos ao cérebro e sistema nervoso central. O etilbenzeno é suspeito de ser cancerígeno. A inalação dos isômeros do xileno pode causar desde desorientação até danos no sistema nervoso. É possível que, em forma de mistura, os BTEX tenham efeitos cumulativos (Sharon Wilbur e Stephen Bosh, 2004).

Segundo as especificações da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2013) a gasolina tipo C no Brasil pode conter no máximo 35% (v/v) de compostos aromáticos e 25% (v/v) de compostos olefínicos; sendo que deve apresentar no máximo 1% de benzeno. O teor de etanol anidro adicionado à gasolina depende da legislação em vigor, em 2011 este foi baixado de 25 para 20% devido à escassez do biocombustível; em maio de 2013 o teor de 25% em volume de etanol anidro foi estipulado pelo governo. A presença de compostos aromáticos na gasolina, juntamente com o etanol, que atua como co-solvente em soluções aquosas, torna a gasolina um potencial poluidor de corpos d'água no meio ambiente. A degradação de

compostos aromáticos por meio de processos oxidativos avançados (POA) gera compostos fenólicos (Tiburtius, 2009), podendo estes continuar a serem oxidados dependendo das condições do POA. A presença de álcoois na gasolina brasileira aumenta a solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos em água (Lee, 2008).

Os processos oxidativos avançados têm sido empregados na degradação parcial ou completa conversão em dióxido de carbono - mineralização - de compostos orgânicos e constituem alternativa aos métodos usuais, principalmente no caso de substâncias pouco biodegradáveis e de elevada toxicidade. A degradação da matéria orgânica ocorre por meio de oxidação pela ação dos radicais hidroxila ( $\text{HO}^{\cdot}$ ) que são muito reativos e pouco seletivos (Nogueira et al., 2009). Várias metodologias têm sido empregadas na remoção da carga orgânica oriunda de contaminação por hidrocarbonetos: processos oxidativos avançados (Tiburtius, 2009) (Mota et al., 2008), processos adsorptivos (Aivalioti, 2010), processos biológicos (Farhadian, 2008) e processos combinados (Oller, 2011), dentre outros (Diya'uddeen et al., 2011).

A metodologia denominada foto-Fenton, fig. 1, emprega o peróxido de hidrogênio e íons ferrosos em meio aquoso acidificado para geração dos radicais hidroxila sob irradiação UVC e tem sido muito usada na remoção de diversos compostos orgânicos em meio aquoso (Tang, 2003).

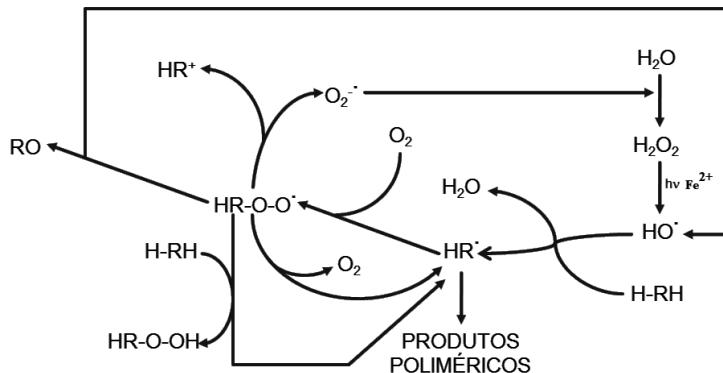
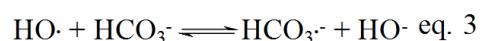
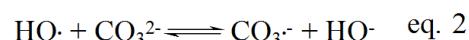
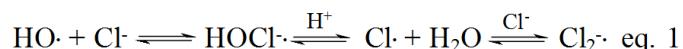


Fig. 1. Reações possíveis em um processo foto-Fenton. (adaptado de Legrini, 1993)

Matrizes aquosas naturais e muitos resíduos industriais apresentam, além da poluição orgânica, íons inorgânicos. A remoção da matéria orgânica é dificultada em matrizes aquosas em que halogênios estão presentes. Uma explicação para esse fato experimental é dada por Luna et al. (2006) em que foi observada reação entre o radical hidroxila e o íon cloreto, eq. 1. É possível haver também interferência devido à presença de carbonato e bicarbonato, eq. 2 e 3. Esses íons competem com a matéria orgânica pelos radicais hidroxila diminuindo a eficiência do POA.



Radicais de sulfato podem ser gerados pela reação entre o sulfato ou o hidrogeno-sulfato aquosos na presença de radicais hidroxila, eq. 4. Os radicais de sulfato são agentes oxidantes fortes e são mais seletivos que os radicais hidroxila e tem sido usados no tratamento de contaminações por substâncias orgânicas em água (Hwang et al., 2010).



Produtos orgânicos nocivos podem ser formados durante os processos oxidativos na presença de halogênios. Vallejo et al. (2014) estudaram a oxidação do 2-clorofenol pelo processo Fenton e mostraram que na presença de cloreto ocorre a formação de dibenzofuranos e dibenzo-dioxinas policloradas. Os autores não observaram inibição do processo oxidativo pela presença de cloreto, o que atribuem à reatividade do substrato orgânico frente ao radical derivado do cloreto. A halogenação de produtos orgânicos pode ser observada por meio de irradiação solar do ácido salicílico em água do mar (Tamtam e Chiron, 2012).

Palma-Goyes et al. (2014) estudaram a degradação do índigo carmim por meio de POA. A presença de cloreto inibe o processo foto-Fenton, o processo oxidativo empregando ultrassom e o processo photocatalítico empregando dióxido de titânio na degradação do índigo carmim. Os autores observaram que o processo de oxidação eletroquímica, no entanto, foi favorecido na presença desse íon.

No presente trabalho estudou-se a influência da presença de íons cloreto e sulfato na degradação fotoquímica dos compostos orgânicos presentes em água destilada poluída artificialmente com gasolina do tipo C contendo 20% de etanol por meio de processo foto-Fenton empregando-se um fotoreator anular de fluxo contínuo.

## Materiais e Métodos

### Reagentes

A gasolina tipo C, sem aditivos e contendo 20% de etanol, usada neste trabalho para a simulação da contaminação aquosa, foi fornecida pelo Laboratório de Motores e Veículos do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia (CEUN-IMT) sendo de origem da Ipiranga Produtos de Petróleo S.A.. O cloreto de sódio (Vetec Química Fina Ltda, P.A.) e o sulfato de sódio (Vetec Química Fina Ltda, P.A.) foram usados para a simulação da contaminação por íons no meio aquoso. O peróxido de hidrogênio (30-32% Suprapuro) e o sulfato ferroso heptahidratado (P.A.) usados no processo oxidativo avançado foram adquiridos da empresa Vetec Química Fina Ltda. O ácido sulfúrico concentrado (Sigma-Aldrich, P.A) foi utilizado para o ajuste do pH do meio reacional em solução aquosa diluída. Na determinação do peróxido de hidrogênio por espectrofotometria foi empregado o metavanatado de amônio (Sigma-Aldrich, P.A.). Para abater as reações radicalares foram empregados o sulfito de sódio P.A. (Riedel-de-Haën). O persulfato de sódio (Sigma-Aldrich, P.A.), o biftalato de potássio (Merck S.A., P.A.) e o ácido fosfórico (Vetec, P.A.) foram usados no analisador de carbono total. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional, exceto quando mencionado.

### Determinações analíticas

#### Carbono orgânico total (COT)

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 usando-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 usando-se soluções padrão de biftalato de potássio seco em estufa a 110 °C até peso constante.

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.

## Determinação da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração do peróxido de hidrogênio foi efetuada por método espectrofotométrico (espectrofotômetro de feixe simples LaMotte®, marca SmartSpectro®) pelo método do vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira e Paterlini, 2005).

### Determinação do pH

O pH do meio reacional foi medido por meio de pHmetro Tecnal modelo Tec 2 munido de eletrodo de vidro a partir de amostras colhidas da água tratada no reator, fig. 2.

### Reatores fotoquímicos

Neste trabalho foi utilizado um reator contínuo, fig. 2.

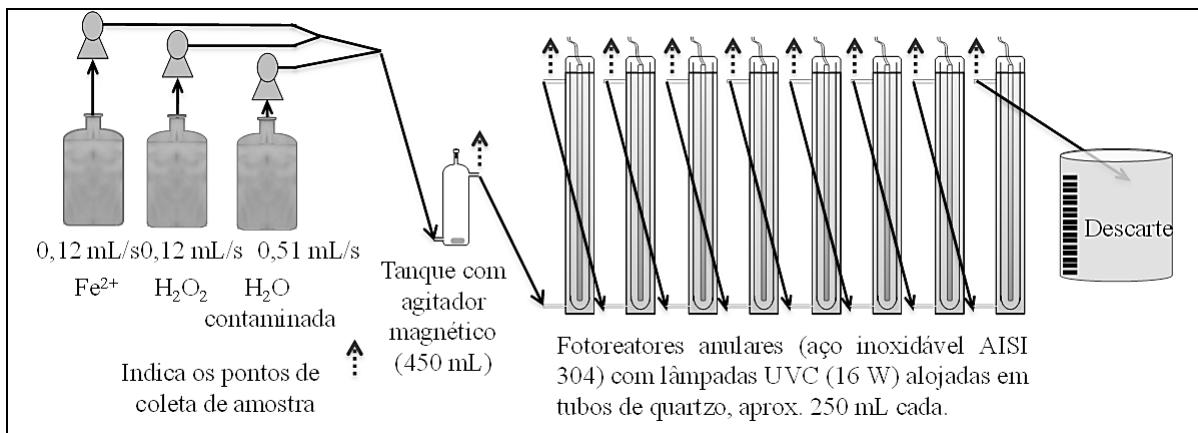


Fig. 2. Esquema do reator contínuo.

### Reator fotoquímico contínuo

O reator operado em modo contínuo, também denominado de fotoreator anular de fluxo contínuo (Oppenländer, 2003) foi montado empregando-se três tanques de armazenamento, um para a água contaminada com gasolina, um para o peróxido de hidrogênio e um para a solução acidificada de sulfato ferroso. As soluções empregadas foram bombeadas empregando-se bombas de diafragma ProMinent, modelo beta/4. Um tanque de mistura agitado de 450 mL foi empregado para homogeneizar a mistura antes da alimentação dos fotoreatores anulares. A irradiação do meio reacional foi feita a partir de 8 fotoreatores anulares sequenciais, cada um acoplado a uma lâmpada germicida de 18 W (emissão de 6 W UVC por actinometria) alojada em um tubo de quartzo contido em uma carcaça de aço inox 304. O volume aproximado de cada um dos fotoreatores é de 250 mL.

### Metodologia de preparo da água contaminada com gasolina

O cloreto de sódio e o sulfato de sódio foram empregados na preparação da contaminação aquosa simulada, tomando como base a concentração média dos íons cloreto e sulfato na água do mar (Pilson, 2013 e Kester et al., 1967). A maior concentração empregada, desses íons, individualmente, é igual à concentração média destes nas águas oceânicas. Simulações com menor concentração desses íons foram empregadas para simular águas salobras.

Para cada simulação da água contaminada com hidrocarbonetos derivados da gasolina, foram adicionados 20 litros de água destilada a um tanque de mistura de 25 litros aberto e cloreto de sódio ou sulfato de sódio de modo a resultar em soluções contendo 100%, 30% e 3% para o Cl<sup>-</sup>, e de 100%, 50% e 5% para o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em relação à concentração média oceânica desses íons. As quantidades adicionadas desses sais na simulação da contaminação da água destilada estão relacionadas na tabela 1. Após a diluição do sal empregado (cloreto de sódio

ou sulfato de sódio), sob agitação, adicionou-se 20 mL de gasolina tipo C com 20 % de etanol à solução salina e agitou-se por 30 minutos a 750 rpm. Decantou-se então a mistura por 30 minutos a fim de separar a pluma insolúvel e recolheu-se cerca de 18 L da solução obtida pela parte inferior do tanque de mistura.

Tabela 1. Quantidades dos sais empregados na simulação da água contaminada por gasolina.

Exp. nº	Água Destilada (L)	Cloreto de sódio		Sulfato de Sódio	
		Massa empregada (g)	% Cl <sup>-</sup> *	Massa empregada (g)	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> *
1	20	-	-	-	-
2	20	19,4	3	-	-
3	20	193,5	30	-	-
4	20	637,7	100	-	-
5	20	-	-	4,0	5
6	20	-	-	40,1	50
7	20	-	-	80,2	100

\* Relativo à concentração média oceânica desses íons.

A água contaminada com a fase dissolvida contendo hidrocarbonetos oriundos da gasolina e os íons adicionados foi transferida para uma bobona de polietileno hermeticamente fechada, para armazenamento.

### Procedimento geral

#### Reator contínuo

Nos ensaios empregando-se o reator contínuo, fig. 2, as vazões da solução contendo íons ferrosos e da solução contendo peróxido de hidrogênio foram fixas em 0,12 mL s<sup>-1</sup>; a vazão da matriz aquosa contaminada com a gasolina foi fixa em 0,51 mL s<sup>-1</sup>. Em todos os ensaios as lâmpadas UVC foram ligadas e aguardou-se o reator entrar em regime estacionário para a coleta de amostras – cerca de 2 horas. Ensaios foram efetuados empregando-se a água contaminada segundo a tabela 1. Amostras para a análise do COT, da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH foram retiradas a partir dos pontos de amostragem indicados na fig. 2.

#### Condições de reação empregadas

A quantidade do reagente de Fenton (Fe<sup>2+</sup> como FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aq.) foi fixada de modo que, no processo de mistura, as concentrações fossem de 40 e 680 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. A solução contendo íons ferrosos sempre foi acidificada empregando-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico (1:3 v/v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O) na proporção de 4,4 mL de solução para cada litro de solução preparada de modo que o pH da mistura dos reagentes fosse de 2,3.

### **Resultados e Discussão**

#### Branco de reação

A tabela 2 e a figura 3 mostram os resultados obtidos a partir da aplicação do processo oxidativo empregando-se água destilada contaminada com hidrocarbonetos oriundos da gasolina na ausência de íons inorgânicos.

Tabela 2. Resultados obtidos no processo oxidativo avançado, branco de reação.

Exp. nº	Cl <sup>-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	COT	% remoção <sup>†</sup>
1	-	-	87,9 ± 11,9	100,0

<sup>‡</sup> pH<sub>0</sub> = 2,3 C<sub>0Fe<sup>2+</sup></sub> = 40 mg.L<sup>-1</sup> e C<sub>0H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 680 mg.L<sup>-1</sup>. <sup>†</sup> Resultados obtidos no 8º fotoreator anular.

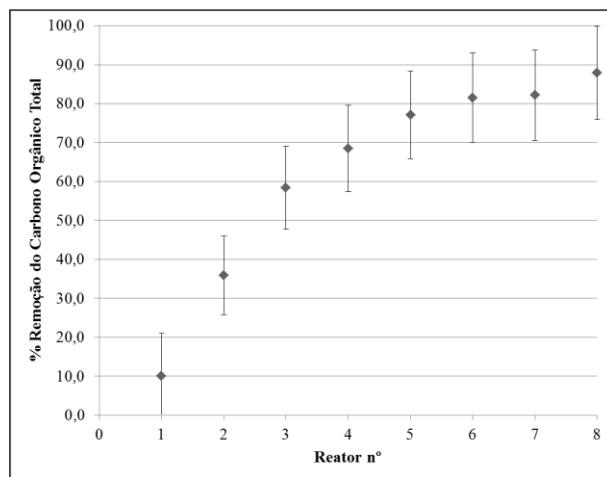


Fig. 3. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 1 – Branco de reação.

Nota-se que, nas condições estudadas, é possível remover grande parte da contaminação inicial quando empregamos água destilada na ausência de cloreto e de sulfato. Ocorre elevada mineralização dos hidrocarbonetos presentes na água contaminada sendo o processo oxidativo bastante efetivo.

#### Influência do íon cloreto

A tabela 3 e as figuras 4 a 6 mostram os resultados obtidos a partir da aplicação do processo oxidativo empregando-se água destilada contaminada com hidrocarbonetos oriundos da gasolina na presença do íon cloreto.

Tabela 3. Resultados obtidos no processo oxidativo avançado, influência do íon cloreto.

Exp. nº	Cl <sup>-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	COT	% remoção <sup>f</sup>
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
2	0,59	-	63,4 ± 9,1	100,0
3	5,87	-	33,1 ± 7,2	100,0
4	19,35	-	19,9 ± 6,8	100,0

<sup>g</sup> pH<sub>0</sub> = 2,5 C<sub>0Fe<sup>2+</sup></sub> = 40 mg.L<sup>-1</sup> e C<sub>0H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 680 mg.L<sup>-1</sup>. <sup>f</sup> Resultados obtidos no 8º fotoreator anular.

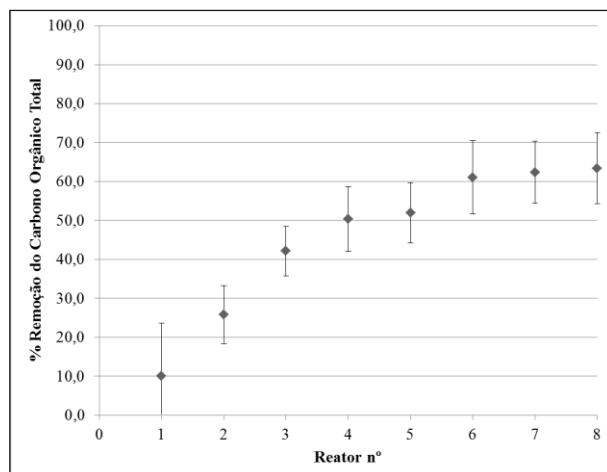


Fig. 4. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 2 – 3% do íon cloreto em relação à média oceânica.

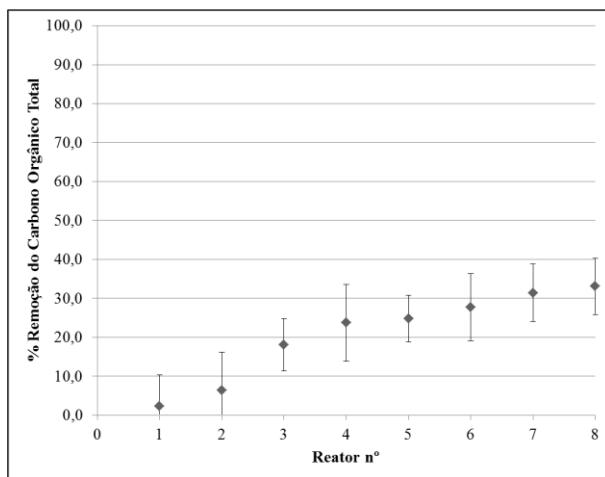


Fig. 5. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 3 – 30% do íon cloreto em relação à média oceânica.

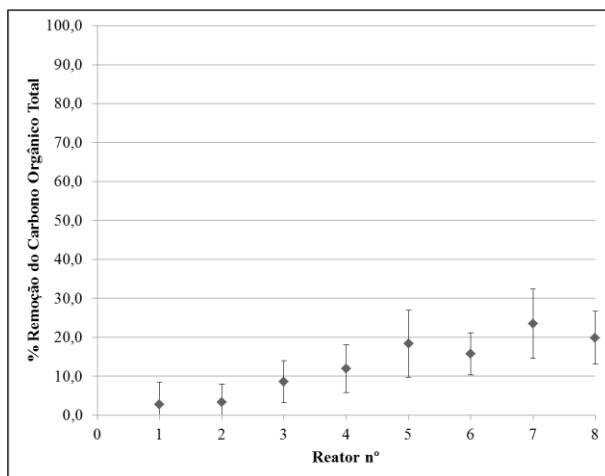


Fig. 6. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 4 – 100% do íon cloreto em relação à média oceânica.

A reação entre os radicais hidroxila e os íons cloreto gera radicais de cloro (Luna, 2006) que sendo menos reativos diminuem a eficiência do processo oxidativo desse modo é possível explicar a baixa eficiência na remoção da carga orgânica quando da presença de cloreto, eq. 1.

#### Influência do íon sulfato

A tabela 4 e as figuras 7 a 9 mostram os resultados obtidos a partir da aplicação do processo oxidativo empregando-se água destilada contaminada com hidrocarbonetos oriundos da gasolina na presença do íon sulfato.

Tabela 4. Resultados obtidos no processo oxidativo avançado, influência do íon sulfato.

Exp. nº	Cl <sup>-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g.L <sup>-1</sup> )	COT	% remoção <sup>†</sup>
5	-	0,14	49,6 ± 4,9	100,0
6	-	1,36	72,7 ± 6,4	100,0
7	-	2,71	74,7 ± 5,1	100,0

<sup>‡</sup> pH<sub>0</sub> = 2,5 C<sub>0Fe<sup>2+</sup></sub> = 40 mg.L<sup>-1</sup> e C<sub>0H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 680 mg.L<sup>-1</sup>. <sup>†</sup> Resultados obtidos no 8º fotoreator anular.

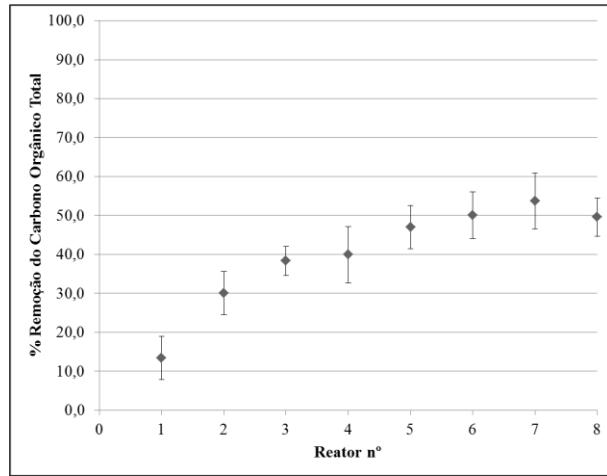


Fig. 7. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 5 – 5% do íon sulfato em relação à média oceânica.

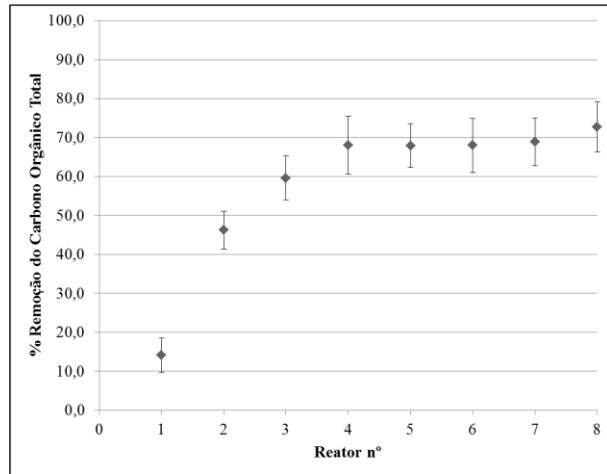


Fig. 8. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 6 – 50% do íon sulfato em relação à média oceânica.

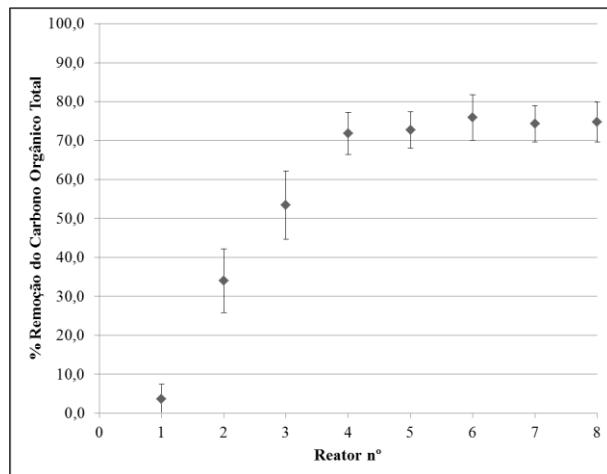


Fig. 9. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 7 – 100% do íon sulfato em relação à média oceânica.

A influência dos íons sulfato no processo oxidativo avançado é menor do que a dos íons cloreto. Embora a reação entre os radicais hidroxila seja também possível com os íons

sulfato os radicais gerados nesse caso são mais reativos do que os radicais gerados pela reação com o radical hidroxila e o íon cloreto (Siedlecka e Stepnowski, 2005).

O valor de remoção obtido na água contaminada com hidrocarbonetos oriundos da gasolina contendo a menor quantidade de sulfato parece anômalo e deverá ser repetido futuramente.

### Análise da contaminação por gasolina

A contaminação da água destilada por hidrocarbonetos foi verificada em trabalho anterior pelo aluno de iniciação científica Arthur Gomes Trellese, “Estudo da degradação de BTEX em água empregando-se reator batelada com aeração por meio de processo foto-Fenton por meio de análise” apresentado no 5.º Seminário Mauá de Iniciação Científica.

### **Conclusões**

O reator contínuo empregado pôde ser usado no tratamento de água destilada contaminada com hidrocarbonetos oriundos da gasolina na presença de sulfato.

A presença de íons cloreto em efluentes da indústria química quando da contaminação por hidrocarbonetos é bastante prejudicial ao tratamento de contaminantes orgânicos por meio de processos oxidativos avançados.

Os íons sulfato, quando presentes em água contaminada, não alteram a remoção da carga orgânica de modo tão significativo quanto os íons cloreto havendo, nesse caso, a possibilidade de ajuste da concentração do agente oxidante de modo tornar a remoção da carga orgânica efetiva.

### **Referências Bibliográficas**

- Aivalioti, M.; Vamvasakis, I. e Evangelos Gidarakos, E. (2010), BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, 178(1 - 3), 136–143.
- ANP (2013), Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Legislação. Resolução ANP nº 40, de 25.10.2013 – DOU 28.10.2013 – Republicada DOU 30.10.2013. Disponível em <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/outubro/ranp%2040%20-%202013.xml)> acessado em 10/11/2013.
- Diya'uddeen, B. H.; Daud, W. M. A. W. e Abdul Aziz, A.R. (2011), Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 89(2), 95–105.
- Farhadian, M.; Duchez, D.; Vachelard, C. e Larroche, C. (2008), Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors - A review, *Water Research*, 42(6-7), 1325-1341.
- Forte, E. J.; Azevedo, M. Soares; Oliveira, R. C. de e Almeida, R. de. (2007), Contaminação de aquífero por hidrocarbonetos: estudo de caso na Vila Tupi, Porto Velho - Rondônia. *Química Nova.*, 30(7), 1539-1544.
- Hwang, S.; Huling, S. G. e Ko, S. (2010), Fenton-like degradation of MTBE: Effects of iron counter anion and radical scavengers, *Chemosphere*, 78, 563-568.
- Kester, R. D.; Duedall, I. W.; Connors, D. N.; e Pytkowicz, R. M. (1967), Preparation of artificial seawater. *Limnology and Oceanography*, 1, 176-179.
- Lee, K. Y. (2008), Phase partitioning modeling of ethanol, isopropanol, and methanol with BTEX compounds in water, *Environmental Pollution*, 154(2), 320-329.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M. (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(2), 671-698.
- Luna, A. J.; Nascimento, C. A. O. e Chiavone-Filho, O. (2006) Photodecomposition of hydrogen peroxide in highly saline aqueous medium. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [online], 23(3), 341-349.

- Mota, A. L. N.; Albuquerque, L.F.; Beltrame, L. T. C.; Chiavone-Filho, A.; Machulek Jr., A. e Nascimento, C. A. O. (2008), Advanced Oxidation Processes and their Application in the Petroleum Industry: A review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2, 122-142.
- Neff, J.; Lee, K.; Deblois, E. M. (2011), Produced Water: Overview of composition, fates, and effects. New York, Springer Science.
- Nogueira, R. F. P., Oliveira, M. C. e Paterlini, W. C. (2005), Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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.
- Oller, I.; Malato, S. e Sánchez-Pérez, J.A. (2011), Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review, *Science of The Total Environment*, 409(20), 4141–4166.
- Oppenländer, T. (2003), Process Engineering and Reactor Concepts. In: Oppenländer, T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co., Cap. 8. p. 239-277.
- Palma-Goyes, R. E.; Silva-Agredo, J.; González, I.; Torres-Palma, R. A. (2014), Comparative degradation of indigo carmine by electrochemicaloxidation and advanced oxidation processes, *Electrochimica Acta*, 140, 427–433.
- Pilson, M. E. Q., Major constituents of seawater. In: Pilson, M. E. Q., An Introduction to the Chemistry of the Sea. Rhode Island: Prentice Hall, 2013. 66-73.
- Sharon Wilbur, M. A. e Stephen Bosh, B. S. (2004), Interaction Profile for: Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and xylene (BTEX). U.S. Department of Health and Human Services - Public Health Service - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/interactionprofiles/IP-btex/ip05.pdf>> acessado em 09/11/2013.
- Siedlecka, E. M. e Stepnowski, P. (2005), Phenols Degradation by Fenton Reaction in the Presence of Chlorides and Sulfates, *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(6), 823-828.
- Tamtam, F. e Chiron, S. (2012), New insight into photo-bromination processes in saline surface waters: The case of salicylic acid. *Science of the Total Environment*, 435-436, 345-350.
- Tang, W. Z. (2003), *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*.1<sup>st</sup> ed. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P. e Emmel, A. (2009), Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Química Nova*, 32(8), 2058-2063.
- Vallejo, M.; San Román, M. F.; Inmaculada Ortiz, I. e Irabien, A. (2014), The critical role of the operating conditions on the Fenton oxidation of 2-chlorophenol: Assessment of PCDD/Fs formation, *Journal of Hazardous Materials*, 279, 579-585.