

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS DERIVADOS DA GASOLINA POR MEIO DE PROCESSO FOTO-FENTON EMPREGANDO REATOR BATELADA COM RECIRCULAÇÃO

Bruno Pirajá Figueiredo¹; José Luiz Fejfar²

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

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

Resumo. Estudou-se a remoção da carga orgânica em água destilada contaminada com gasolina (tipo C com 20% de etanol) em reator batelada com recirculação. 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 88% da remoção da carga orgânica no processo oxidativo em relação ao branco empregando água destilada. A influência dos íons cloreto, mesmo em soluções diluídas ($0,59 \text{ g.L}^{-1}$) é grande resultando em uma diminuição na eficiência da remoção da carga orgânica no processo oxidativo de 55%. Os íons sulfato exercem menor influência na eficiência do processo oxidativo resultando em uma diminuição de 11% quando a concentração de sulfato é de $2,71 \text{ g.L}^{-1}$ em comparação ao processo efetuado empregando-se água destilada contaminada artificialmente na ausência desse íon.

Introdução

A prospecção do petróleo, as etapas de transporte e de separação de seus componentes e o uso de seus derivados podem gerar contaminação do solo, da água e do ar. Dependendo da forma de contaminação e da matriz contaminada, os hidrocarbonetos 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 porem outros processos são necessários quando existe uma fase dissolvida (Neff; Lee e Deblois, 2011).

Os principais contaminantes presentes na gasolina e que causam danos ao meio ambiente são os hidrocarbonetos monoaromáticos (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e isômeros dos Xilenos - BTEX) e policíclicos aromáticos como o naftaleno e o benzopireno (Forte et al., 2007). Os danos à saúde provocados pela exposição aos BTEX variam de acordo com o tempo de exposição, a quantidade do poluente e com o modo de exposição. O benzeno é 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% em volume de compostos aromáticos e 25% em volume 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 nossas matrizes aquosas (Tiburtius, 2009).

Segundo Lee (2008) a presença de 10% de metanol ou etanol no meio aquoso aumenta muito a solubilidade do benzeno e do tolueno no meio aquoso tendo menos efeito nos xilenos e no etilbenzeno.

Os processos oxidativos avançados (POA) 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 (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).

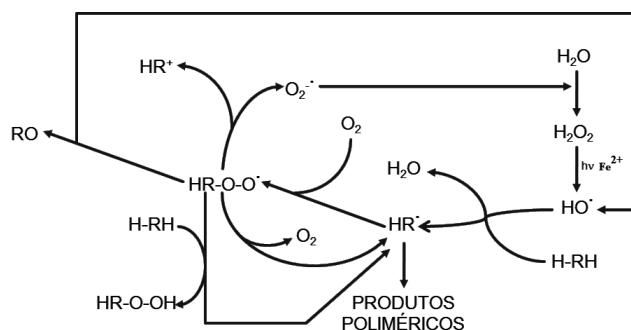
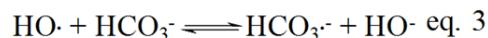
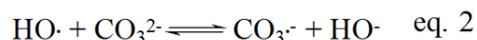
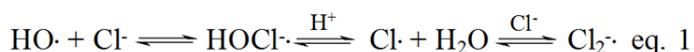


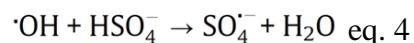
Fig. 1. Reações possíveis em um processo foto-Fenton.
(adaptado de Legrini, 1993)

A degradação de compostos aromáticos por meio de processos oxidativos avançados gera compostos fenólicos (Tiburtius, 2009), podendo estes continuar a serem oxidados dependendo das condições do POA.

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.



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



Caregnato et al. (2013) estudaram a degradação dos pesticidas metidationa e dimetoato por meio de processo oxidativo na presença de cloreto. Os autores observaram que os pesticidas sofreram degradação rápida por meio da reação com radicais de cloro, porém com formação de produtos organoclorados tóxicos.

Palma-Goyes et al. (2014) estudaram a degradação do índigo carmim pela aplicação de ultrassom, de processo foto-Fenton, empregando fotocatálise com dióxido de titânio e por meio de oxidação eletroquímica. Na presença de cloreto o processo foto-Fenton foi inibido assim como os processos empregando ultrassom e dióxido de titânio; o processo de oxidação eletroquímica, no entanto foi favorecido.

No presente trabalho estudamos a influência da presença de íons cloreto e de íons 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 reator batelada com recirculação.

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 Instituto Mauá de Tecnologia 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 metavanadato 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, excetuando-se 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.

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 acoplado à linha de recirculação do reator, fig. 2.

Reator fotoquímico

Neste trabalho foi utilizado um reator batelada com recirculação fig. 2.

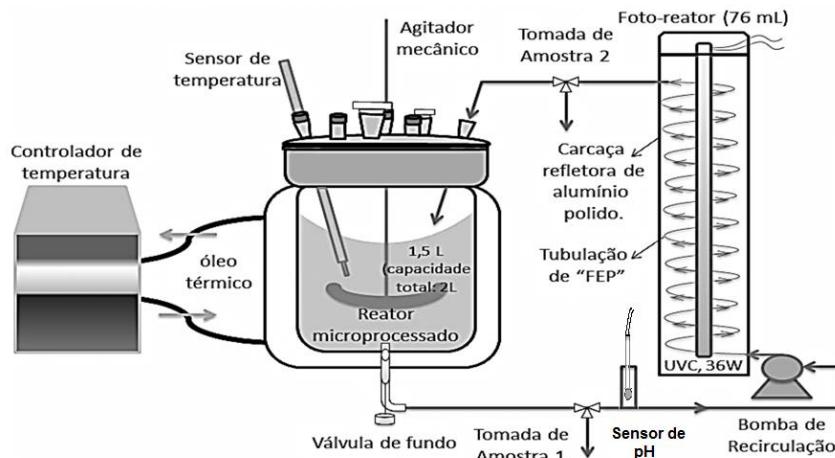


Fig. 2. Esquema de reator fotoquímico: batelada com recirculação

O reator batelada empregado neste trabalho é um reator microprocessado de 2 L encamisado da marca Atlas Potassium da Syrris Brasil. Para a recirculação do meio reacional foi utilizada uma bomba de diafragma, marca ProMinent, modelo Beta/4. Neste reator acoplou um fotoreactor de 75,8 mL constituído de uma lâmpada germicida de 36 W (emissão: 13 W UVC por actinometria) envolvida por um tubo de FEP (copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno transparente à radiação UV – 70% de transmitância em relação ao quartzo; dimensões: 6,35 x 4,76 x 4270 mm). O conjunto da lâmpada UVC e do tubo de FEP foi contido em uma carcaça de alumínio polido. A temperatura da reação foi mantida constante durante os experimentos. As amostras destinadas à determinação da carga orgânica (COT), da concentração de peróxido de hidrogênio e do pH foram retiradas a partir da tomada de amostra 1, fig. 2, durante os experimentos.

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^- , e de 100%, 50% e 5% para o SO_4^{2-} 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	Cloreto de sódio		Sulfato de Sódio	
		Massa empregada (g)	% Cl ⁻ *	Massa empregada (g)	% SO ₄ ²⁻ *
1	20 L	-	-	-	-
2	20 L	19,4	3	-	-
3	20 L	193,5	30	-	-
4	20 L	637,7	100	-	-
5	20 L	-	-	4,0	5
6	20 L	-	-	40,1	50
7	20 L	-	-	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 foram transferidos para uma bombona de polietileno hermeticamente fechada, para armazenamento.

Procedimento geral

Reator batelada

Nos ensaios empregando-se o reator batelada o volume do afluente foi fixado em 1,5 L e a temperatura mantida em 25 °C em todos os experimentos. Para simular a diluição que ocorre no reator contínuo¹, a partir da mistura dos reagentes, pelo bombeamento destes, empregou-se 1,02 L da matriz aquosa contaminada contendo os hidrocarbonetos solubilizados da gasolina e íons e 0,48 L de água destilada para compor o volume de afluente ao reator. A agitação do meio reacional foi fixada em 300 rpm empregando-se um agitador tipo âncora. No reator fotoquímico a lâmpada UVC permaneceu ligada em todos os ensaios. O meio reacional sempre foi acidificado para que o pH inicial atingisse cerca de 2,5 empregando-se 1,0 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico (1:3 V/V H₂SO₄:H₂O). A recirculação foi fixada em 28,6 L.h⁻¹. Amostras para a análise do COT foram retiradas em vials de 40 mL com a prévia adição de sulfito de sódio em quantidade estequiométrica em relação ao peróxido de hidrogênio de modo a impedir que a reação continue. A adição de sulfito de sódio não foi efetuada na primeira amostra que foi colhida antes da adição do peróxido de hidrogênio ao reator. Amostras de 10 mL do meio reacional foram colhidas para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio. As determinações das concentrações do COT e do peróxido foram efetuadas nos tempos de reação de 0, 5, 20, 60, 80 e 120 minutos.

Condições de reação empregadas

A fim de avaliar a influência cloreto e do sulfato no processo oxidativo, um experimento empregando água destilada contaminada com gasolina na ausência de íons inorgânicos foi efetuado, exp. 1, tabela 1. Os experimentos 2 a 7, tabela 1, foram efetuados empregando-se água destilada contaminada com a fase solúvel de hidrocarbonetos oriundos da gasolina e íons inorgânicos como descrito anteriormente. A concentração inicial dos íons ferrosos (como FeSO₄.7H₂O) e do peróxido de hidrogênio (como H₂O₂_{aq.} a 30 - 32%), em todos experimentos, foi fixada em 40 e 680 mg.L⁻¹, respectivamente. O tempo de reação é contado a partir da adição do peróxido de hidrogênio, último reagente a ser adicionado ao volume reacional.

¹ A pesquisa foi efetuada em conjunto com outro aluno de iniciação científica, Victor de Carvalho Gozalo, empregando um reator contínuo com vazões de 0,51 mL.s⁻¹ do afluente e 0,12 mL.s⁻¹ do agente oxidante (H₂O₂_{aq.}) e 0,12 mL.s⁻¹ do catalisador (Fe²⁺_{aq.}) resultando em diluição da carga orgânica. Para que possamos comparar as eficiências de ambos os processos oxidativos a diluição foi simulada também no reator batelada.

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 ⁻ (g.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (g.L ⁻¹)	COT	% remoção [†] H ₂ O ₂
1	-	-	82,1 ± 9,2	100,0

[‡] pH₀ = 2,5 C_{0Fe²⁺} = 40 mg.L⁻¹ e C_{0H₂O₂} = 680 mg.L⁻¹. [†] Resultados obtidos em 120 min. de reação a 25 °C.

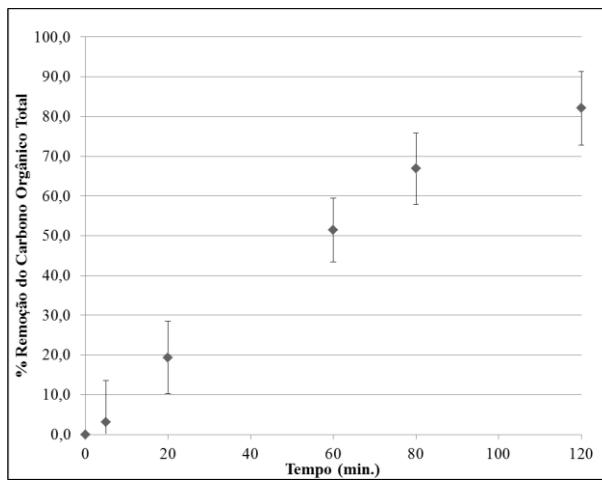


Fig. 3. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 1 – Branco de reação.

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. O processo oxidativo é efetivo, nesse caso, na geração de radicais hidroxila que promovem a mineralização da matéria orgânica presente na água.

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 ⁻ (g.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (g.L ⁻¹)	COT	% remoção [†] H ₂ O ₂
2	0,59	-	36,8 ± 7,4	98,8
3	5,87	-	22,0 ± 8,2	100,0
4	19,35	-	10,0 ± 9,7	100,0

[‡] pH₀ = 2,5 C_{0Fe²⁺} = 40 mg.L⁻¹ e C_{0H₂O₂} = 680 mg.L⁻¹. [†] Resultados obtidos em 120 min. de reação a 25 °C.

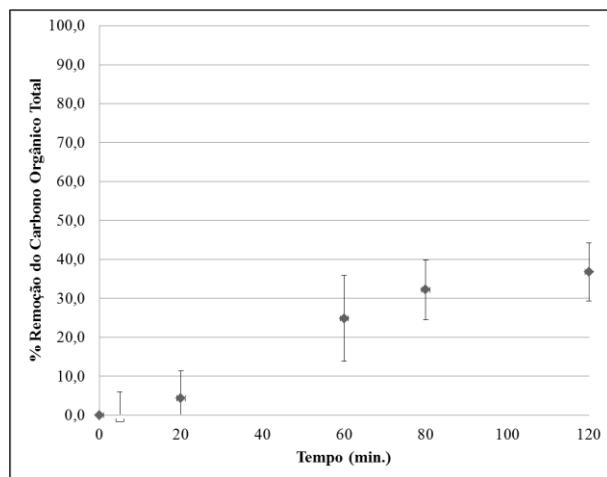


Fig. 4. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 2 – 3% do íon cloreto em relação à média oceânica.

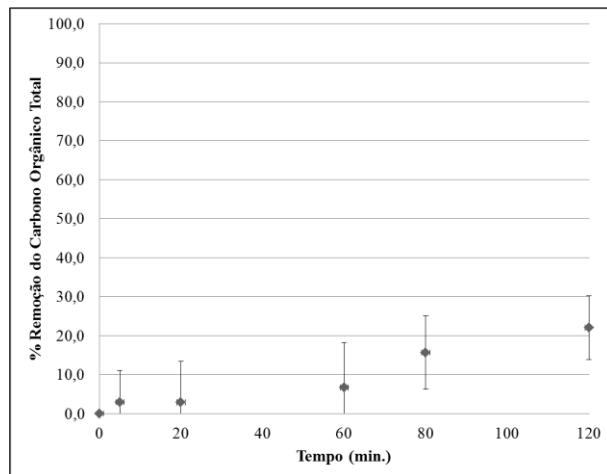


Fig. 5. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 3 – 30% do íon cloreto em relação à média oceânica.

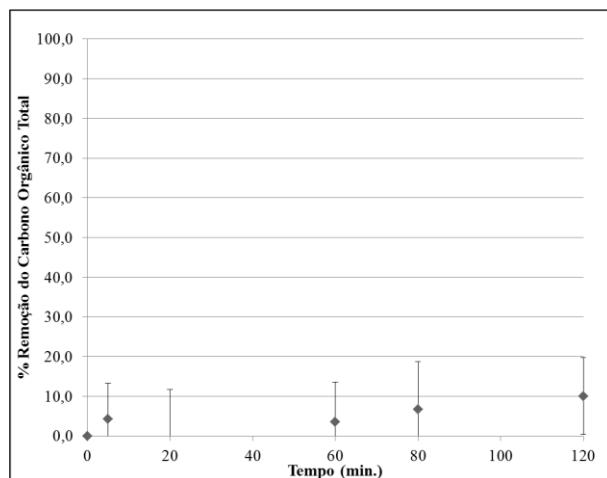


Fig. 6. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 4 – 100% do íon cloreto em relação à média oceânica.

Pode-se notar que a remoção da matéria orgânica presente na água contaminada por hidrocarbonetos oriundos da gasolina na presença de íons cloreto por meio de processos oxidativos avançados é dificultada; sendo impraticável em concentrações desse íon

semelhantes 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.

Influência do íon sulfato

A tabela 4 e 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 ⁻ (g.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (g.L ⁻¹)	COT	% remoção [†] H ₂ O ₂
5	-	0,14	79,9 ± 11,0	100,0
6	-	1,36	74,5 ± 15,2	98,8
7	-	2,71	73,5 ± 7,5	98,8

[‡] pH = 2,5 C_{0Fe²⁺} = 40 mg.L⁻¹ e C_{0H₂O₂} = 680 mg.L⁻¹. [†] Resultados obtidos em 120 min. de reação a 25 °C.

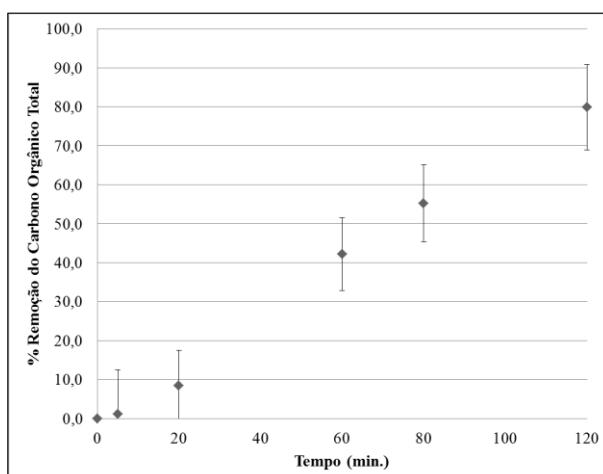


Fig. 7. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 5 – 5% do íon sulfato em relação à média oceânica.

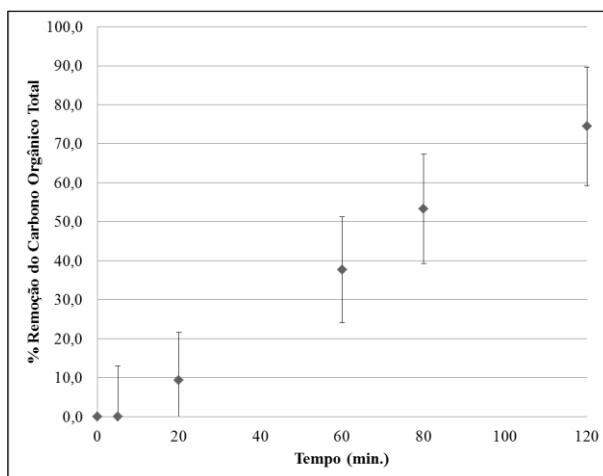


Fig. 8. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 6 – 50% do íon sulfato em relação à média oceânica.

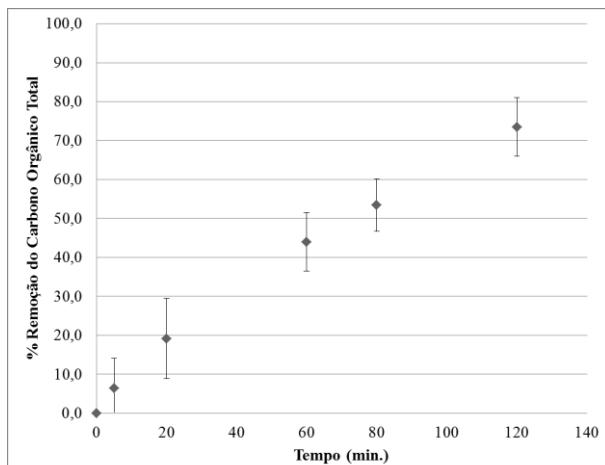


Fig. 9. Remoção do COT durante o processo oxidativo avançado, exp. 7 – 100% do íon sulfato em relação à média oceânica.

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).

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 batelada empregado pode 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> acessado em 10/11/2013.
- Caregnato, P; Rosso, J. A.; Soler J. M.; Arques, A; Mårtire, D. O. e Gonzalez, M. C. (2013), Chloride anion effect on the advanced oxidation processes of methidathion and dimethoate: Role of Cl_2^- radical. *Water Research*, 47, 351-362.

- 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_2O_2 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.
- 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.
- Tang, W. Z. (2003), *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*. 1st 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.