

FEP COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO CONTÍNUO PARA TRATAMENTO DE BPA POR MEIO DE UM PROCESSO FOTO FENTON

Gustavo Souza Carvalho Sasdelli ¹; José Luiz Fejfar ²

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

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

Resumo. *O copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno (FEP) pode ser aplicado no lugar do quartzo em reatores fotoquímicos. A montagem de um reator fotoquímico contínuo empregando um tubo flexível de FEP disposto ao redor de uma lâmpada germicida, UVC, foi efetuada neste trabalho. O reator foi empregado na degradação do bisfenol-A (BPA), um desregulador endócrino. Foram efetuados testes empregando BPA, isoladamente, em meio aquoso acidificado e com efluente da síntese do BPA efetuada em escala laboratorial. Os resultados indicam tanto a possibilidade de degradar o BPA isoladamente em meio aquoso, como o BPA juntamente com outras substâncias orgânicas oriundas da síntese deste. Nos testes efetuados, a remoção da carga orgânica do BPA aquoso acidificado (carbono orgânico total, COT) variou de $(72,2 \pm 4,4)\%$ a $(89,5 \pm 7,6)\%$. A remoção da carga orgânica, no caso do efluente contendo BPA oriundo de sua síntese variou de $(13,1 \pm 6,5)\%$ a $(35,4 \pm 4,2)\%$. Análises por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) indicam a possibilidade de remoção completa do BPA em ambos os casos, dependendo da condição em que se opera o reator.*

Introdução

A ocorrência de novos contaminantes nos corpos d'água é fator de preocupação em nossa sociedade. Muitas substâncias químicas produzidas atualmente são de difícil degradação pelos processos de tratamento de água convencionais e acabam contaminando os corpos d'água causando danos ao meio ambiente podendo gerar danos à saúde pública. Metodologias de tratamento de água como a adsorção em carvão ativo, os processos oxidativos avançados, a nanofiltração e a osmose reversa tem sido propostas para esses casos (Ismail et al., 2009).

O bisfenol A (BPA) tem sido amplamente utilizado na fabricação de policarbonatos e resinas epóxi, dentre outros, gerando grande quantidade dessa substância em efluentes industriais, no processo de sua síntese, demandando o desenvolvimento de processos de tratamento eficientes. Estudos recentes indicam que o bisfenol A tenha maior estrogenicidade do que anteriormente reportado. Pequenas doses dessa substância podem causar câncer de próstata, doenças cardiovasculares, diabetes do tipo 2 e anormalidades enzimáticas no fígado (Mohapatra et al., 2010).

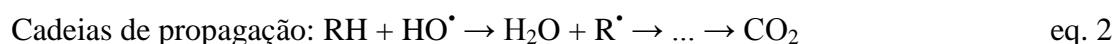
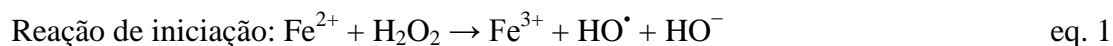
Os processos oxidativos avançados (POA) têm sido aplicados na degradação parcial ou na mineralização de compostos farmacêuticos, surfactantes, aditivos industriais, desreguladores endócrinos, poluentes orgânicos persistentes, etc. Os POA são caracterizados pela geração de radicais hidroxila, muito reativos ($E_0 = 2,73$ V), e pouco seletivos na oxidação da matéria orgânica. A geração de radicais hidroxila é obtida pelo uso de oxidantes como o peróxido de hidrogênio ou o ozônio acompanhados ou não de radiação visível ou ultravioleta ou de catalisadores como íons metálicos ou semicondutores (Nogueira et al., 2009).

Uma vez gerados os radicais hidroxila sofrem reações em cadeia de diversos modos dependendo da estrutura do contaminante orgânico. Hidrocarbonetos são suscetíveis a abstração de átomos de hidrogênio formando radicais na cadeia carbônica que se ligam ao oxigênio molecular dissolvido formando radicais peroxila que continuam sofrendo reações de oxidação em cadeia podendo, em casos fortuitos, serem transformados completamente em

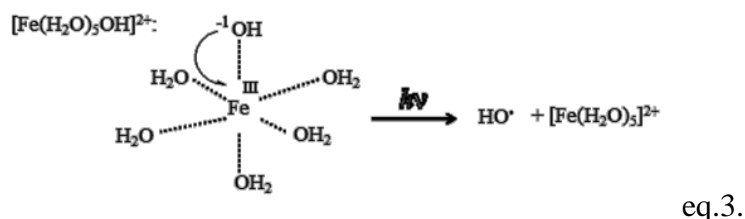
dióxido de carbono ao final do processo – mineralização. Compostos orgânicos contendo ligações π sofrem reações de adição eletrofílica ou de substituição eletrofílica, gerando radicais orgânicos. Pode haver também processos de transferência de elétrons em alguns casos (Tang, 2004).

A aplicação do copolímero de hexafluoropropileno e tetrafluoroetileno (FEP) como material de construção de reatores fotoquímicos contínuos em síntese orgânica por Hook et al. (2005) originou a hipótese de aplicação desse material de construção em reatores contínuos com a finalidade de degradar fotoquimicamente poluentes orgânicos. O FEP, em relação ao quartzo, apresenta menor possibilidade de acúmulo de sujeira, transmite pelo menos 70% da radiação UVC, é quimicamente muito resistente e também menos frágil, não sendo suscetível à corrosão química.

No presente trabalho desenvolvemos um reator contínuo empregando um tubo de FEP enrolado ao redor de uma lâmpada germicida de 36 W (UVC). O reator foi empregado em experimentos visando a degradação do BPA em meio aquoso isoladamente e do BPA presente nos resíduos derivados de sua síntese e purificação. Empregou-se a metodologia denominada Foto Fenton onde a geração dos radicais hidroxila, responsáveis pela degradação da matéria orgânica – eq. 2, ocorre por meio de reação REDOX entre íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio – eq. 1, como também por meio de irradiação de complexos férricos – eq. 3.



Fotólise de complexos aquosos de Fe^{3+} :



Materiais e Métodos

Reagentes

Os reagentes empregados no estudo da degradação fotoquímica do BPA apresentam pureza analítica ou aquela indicada e foram adquiridos das seguintes empresas: Merck S.A. (vanadato de amônio, biftalato de potássio, ácido tioglicólico), Vetec Quim. Fina Ltda. (sulfato ferroso hidratado, ácido sulfúrico, peróxido de hidrogênio 30 – 32% supra puro, ácido acético glacial, permanganato de potássio, acetona, hidróxido de sódio, cloreto de sódio), Quimex S.A (tolueno), Riedel-de Haen AG (bissulfito de sódio 93%) e Casa Americana de artigos para laboratório LTDA. (etanol absoluto, fenol, lauril sulfato de sódio) e foram usados sem purificações adicionais.

Determinações analíticas

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).

A concentração do bisfenol A (BPA) foi determinada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) empregando-se o sistema cromatográfico constituído de bomba Varian 9012, detector ultravioleta Varian 9050, Workstation com software de aquisição e tratamento de dados Star 4.0. A curva de calibração foi construída a partir do bisfenol A sintetizado empregando-se acetona e fenol analiticamente puros, e como catalisador o ácido sulfúrico. As condições analíticas empregadas foram: coluna C-18 (Chromospher, 4,6 mm, 250 mm, 5 μ m de tamanho de partícula, 100 Å de poro), usando mistura inicial de 70% de metanol e 30% de água contendo 0,5% de ácido acético como fase móvel (fluxo: 1,0 mL.min⁻¹) em modo gradiente, variando-se a composição da fase móvel até 100% de metanol em 14 minutos. A detecção foi feita por absorbância em 277 nm e as determinações efetuadas em triplicata. A pureza do bisfenol A empregado foi atestada por meio da medida de seu ponto de fusão corrigido.

A concentração do peróxido de hidrogênio foi determinada por meio de permanganometria, inicialmente, e espectrofotometricamente por meio de reação com o vanadato de amônio (Nogueira, Oliveira e Paterlini, 2005), sendo o método do vanadato de amônio empregado nas determinações efetuadas durante os processos de degradação do BPA.

Síntese e purificação do BPA

O BPA empregado nos testes de degradação foi obtido por meio de síntese em escala laboratorial.

Preparou-se 180 g de uma solução de ácido sulfúrico aquoso a 70% empregando-se 71,2 mL de ácido sulfúrico concentrado (1,8356 g.mL⁻¹) e 42,4 mL de água destilada. A solução aquosa de ácido sulfúrico foi então transferida, quando fria, para um balão tritubulado de 500 mL, fig. 1. Transferiu-se, em seguida, 38 g de fenol fundido (0,40 mol) para um béquer de 250 mL e, sob agitação manual, misturou-se 14 mL de acetona (0,792 g.mL⁻¹; 0,19 mol), 1 mL de tolueno (0,866 g.mL⁻¹) e 0,3 mL de ácido tioglicólico (1,325 g.mL⁻¹). A mistura assim obtida foi transferida para um funil de adição acoplado ao reator.

A solução aquosa de ácido sulfúrico foi aquecida, com auxílio de um banho maria, a 35 - 40 °C. Adicionou-se gota a gota a mistura de fenol, acetona e ácido tioglicólico sobre o ácido sulfúrico aquoso aquecido por cerca de 20 minutos, sob agitação mecânica. A reação foi mantida a 35 - 45 °C por mais uma hora após o término da adição. O BPA contaminado resultante da reação foi transferido para um béquer de 2 L contendo 1 L de água destilada. O sólido resultante foi filtrado a vácuo e lavado até resultar em água de lavagem levemente ácida e seco em dessecador a vácuo (Jermolovicius et al., 1994).

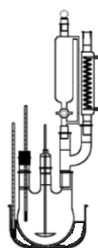


Figura 1 – Esquema do reator usado na síntese do bisfenol A.

O BPA impuro foi recrystalizado empregando-se uma mistura de ácido acético : água destilada 1:1 em volume (cerca de 35 mL), a quente (Armarego, Chai e Christina, 2003). O produto obtido foi filtrado a vácuo, lavado com 45 mL de água destilada e seco em dessecador a vácuo.

Efluentes da síntese do BPA

A água de lavagem dos cristais brutos de BPA após a reação de síntese (1L: água destilada, BPA, ácido sulfúrico, ácido tioglicólico, tolueno) foi misturada à água mãe da recristalização (35 mL de mistura de ácido acético: água 1:1) e à água de lavagem do BPA recristalizado (45 mL). Os resíduos da lavagem do reator, fig. 1, após a síntese, 2 L de água destilada contendo 0,1 g de lauril sulfato de sódio juntamente com 100 mL de acetona e 500 mL de água destilada foram também misturados ao resíduo de síntese do BPA. Juntou-se ao resíduo da síntese toda a água destilada usada no processo de lavagem das vidrarias contaminadas pela síntese do BPA e pelo processo de recristalização. O volume final do efluente atingiu 8 L havendo resíduo sólido de BPA no fundo do frasco de armazenagem do mesmo. A solução assim obtida foi armazenada em um frasco âmbar sendo empregada no estudo da fotodegradação do BPA como afluente no reator fotoquímico, fig. 2, após diluição com água deionizada para que a concentração de BPA fosse próxima de 90 mg.L^{-1} . Quando necessário foram adicionados outros íons necessários à pesquisa, como o cloreto, na forma de cloreto de sódio. O pH foi ajustado com ácido sulfúrico diluído em água na proporção 1:3.

Uma solução aquosa de BPA acidificado, isoladamente, também foi empregada no estudo da degradação do BPA como afluente no reator fotoquímico, fig. 2. Nesse caso a concentração da solução preparada foi de 90 mg.L^{-1} , sendo acidificada com ácido sulfúrico diluído em água na proporção 1:3 até o pH desejado.

Reator fotoquímico

Todos os experimentos de fotodegradação do BPA foram efetuados em reator contínuo, irradiado por meio de lâmpada germicida, UVC, empregando uma espiral de tubulação de FEP disposta ao redor da lâmpada, fig. 2. Uma carcaça de alumínio, no reator fotoquímico, serve de suporte para a lâmpada e a espiral de FEP e também como elemento refletor para a radiação UVC. Os valores medidos da carga orgânica (COT), concentração final de peróxido de hidrogênio ($\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2\text{final}}$), pH medidos na saída do reator só foram colhidos após medidas iniciais mostrarem que o reator encontra-se em regime.

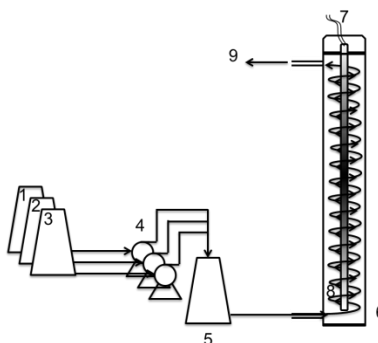


Figura 2 – Esquema do reator usado na pesquisa sobre a degradação do bisfenol A: Tanques de armazenamento (1,5 L) do peróxido de hidrogênio (1), da solução aquosa de bisfenol A (2) e da solução de sulfato ferroso (3); Bomba de pistão (Carlo-Erba) (4); Tanque de mistura, 125 mL, agitado por meio de barra magnética (5); Conjunto refletor de alumínio polido (6) contendo tubulação de FEP de 5,5 m (comprimento) x 4,8 mm (diâmetro interno) x 6,4 mm (diâmetro externo) (8) enrolada ao redor da lâmpada germicida (Philips TUV PL-L 36 W, 385 nm) (7); Saída do efluente tratado (9).

Amostras de efluentes no tanque de mistura e na saída do reator fotoquímico foram colhidas para análise do valor do COT, verificação da presença do BPA por CLAE e determinação da concentração de peróxido de hidrogênio residual espectrofotometricamente. As reações de fotodegradação foram interrompidas pela adição de metanol (Dezotti, Maciel e Sant'Anna, 2004) em volume igual ao colhido para análise cromatográfica (CLAE) e pela adição de bissulfito de sódio aquoso (1 M) em volume equivalente a 5% do colhido para

análise do COT. Testes foram efetuados para avaliar a estabilidade das amostras tratadas desse modo.

A influência da irradiação UVC no processo de degradação da matéria orgânica foi avaliada efetuando-se ensaios com a lâmpada do reator ligada e desligada e comparando-se os resultados.

Resultados e Discussão

Síntese e purificação do BPA

O ponto de fusão do BPA (corrigido) obtido foi de 156 - 157 °C, sendo o relatado na literatura de 158 °C (Armarego, Chai e Christina, 2003). O rendimento do produto, após a recristalização, foi de 26,11g (30 %).

Composição aproximada do resíduo da síntese do BPA

A análise do efluente simulado no processo de síntese do BPA teve sua concentração de BPA determinada 494,6 mg.L⁻¹ (CLAE, fig. 3). A composição aproximada do efluente da síntese do BPA é mostrada na tabela 1.

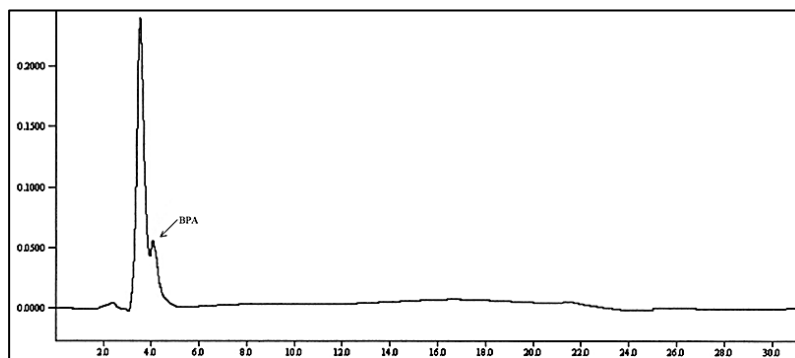


Figura 3 – Cromatograma da solução aquosa obtida a partir dos resíduos do BPA.

Tabela 1 - Composição aproximada do efluente da síntese do BPA*

COMPONENTE	% de carbono	Conc. (mg.L ⁻¹)	TOC _(calc.) (mg.L ⁻¹)	OBS.:
BPA	78,9	495	391	Corpo de fundo, solução saturada. (determinado por CLAE)
Acetona	62,0	9900	6138	Lavagem do reator e vidrarias.
Ác. Sulfúrico	0,0	16337	0	Proveniente da síntese do BPA.
Ác. tioglicólico	26,1	50	13	Proveniente da síntese do BPA.
Tolueno	91,2	108	98	Proveniente da síntese do BPA.
Lauril sulfato de sódio	52,9	13	7	Lavagem do reator e vidrarias.
Ácido acético	40,0	2295	918	Procedimento de recristalização.
Fenol	76,6	235	180	Considerando-se a reação estequiométrica entre a acetona e o fenol; fenol em ligeiro excesso.
TOC _{CALCULADO TOTAL} =			7745	

* Efluente do reator de síntese não diluído.

Degradação fotoquímica do BPA

As tabelas 2 e 3 mostram os resultados obtidos nos experimentos de fotodegradação do BPA isoladamente e como resíduo de síntese, respectivamente.

Tabela 2 – Experimentos de fotodegradação empregando-se o BPA_(aq.) isoladamente.

EXP.	PROPORÇÃO MÁSSICA / VAZÃO (mL.s ⁻¹)				% DE REMOÇÃO DO COT			pH _o / pH _f	COT _o (mg.L ⁻¹)	C _{H₂O₂final} (mg.L ⁻¹) / % REMOÇÃO
	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	BPA	Cl ⁻	Tanque mistura	Saída reator APAGADA	lâmpada LIGADA			
1	5,6	3	1	-.-	-.-	-.-	64,8±4,8	2,0	56,0 ± 2,1	1,5
	0,1	0,05	0,7	-.-				2,2		99,6
2	10	3	1	-.-	-.-	-.-	75,9±5,7	2,0	50,2 ± 1,9	0,9
	0,2	0,05	0,7	-.-				2,3		99,9
3	15	3	1	-.-	22,3±3,8	20,8±3,7	72,2±4,4	2,0	54,5 ± 1,7	360
	0,1	0,05	0,7	-.-				2,8		67,6
4	15	3	1	-.-	-.-	-.-	89,7±7,6	2,0	60,4 ± 3,4	-.-
	0,1	0,05	0,7	-.-				-.-		-.-
5	30	3	1	-.-	-.-	-.-	80,7±6,0	2,0	50,2 ± 1,9	192
	0,2	0,05	0,7	-.-				2,2		90,3

C_o BPA ≈ 90 mg.L⁻¹. f = final.

Tabela 3 – Experimentos de fotodegradação do BPA empregando-se o resíduo aquoso da síntese do BPA diluído para C_o BPA ≈ 90 mg.L⁻¹.

EXP.	PROPORÇÃO MÁSSICA / VAZÃO (mL.s ⁻¹)				% DE REMOÇÃO DO COT			pH _o / pH _f	COT _o (mg.L ⁻¹)	C _{H₂O₂final} (mg.L ⁻¹) / % REMOÇÃO
	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	BPA	Cl ⁻	Tanque mistura	Saída reator APAGADA	lâmpada LIGADA			
6	15	1	1	-.-	11,6±5,5	-.-	13,1±6,5	1,3	1317 ± 52	654
	0,1	0,05	0,7	-.-				1,6		41,1
7	15	3	1	-.-	-.-	17,3±2,9	35,4±4,2	1,3	1417 ± 40	544
	0,1	0,05	0,7	-.-				1,4		51,0
8	30	1	1	-.-	27,4±5,4	-.-	26,5±7,4	1,3	1317 ± 52	n.d.
	0,1	0,05	0,7	-.-				1,6		n.d.
9	15	3	1	-.-	-.-	19,6±8,3	20,0±8,3	2,0	1455 ± 113	879
	0,1	0,05	0,7	-.-				2,3		20,9
10	15	3	1	55,6	16,5±9,4	-.-	15,3±7,0	2,0	1516 ± 63	1027
	0,1	0,05	0,7	0,7				2,3		7,5

Nos experimentos 5 a 8 o pH é o natural do efluente diluído.

A mistura de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, constitui um poderoso oxidante sendo o radical hidroxila a espécie que apresenta maior reatividade no meio reacional (Walling, 1975). A diminuição da carga orgânica no efluente dos reatores fotoquímicos pode ser mensurada quando o processo de degradação da matéria orgânica ocorre gerando dióxido de carbono, mineralização. A diminuição da carga orgânica (COT) por meio do mecanismo de Fenton ocorre no tanque de mistura tanto no caso dos experimentos efetuados com o BPA aquoso isoladamente como no caso do efluente de síntese do BPA, tabelas 2 e 3, respectivamente. A irradiação do meio reacional provoca aumento da degradação da matéria orgânica pela geração de maior quantidade de radicais hidroxila pela fotólise de complexos férricos aquosos, eq. 3, pela fotólise do peróxido de hidrogênio ou pela geração de outros intermediários radicalares pela fotólise da matéria orgânica (Zepp, Faust e Hoigne, 1992). O efeito da irradiação na mineralização da matéria orgânica, remoção do COT, é maior no caso do BPA_(aq.) do que no efluente da síntese do BPA. Isso se deve à menor

transmitância na região do UV do efluente de síntese do BPA, figura 4, e também pela maior carga orgânica inicial.

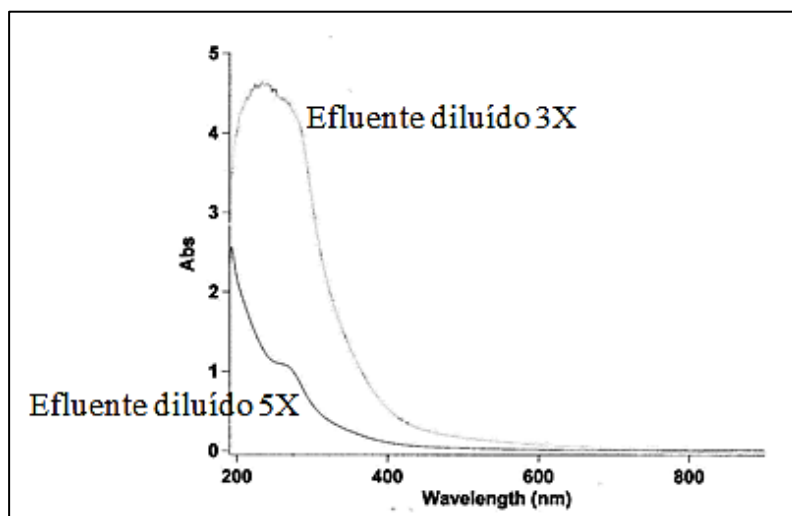


Figura 4 – Espectro UV-Vis. típico do efluente após a degradação fotoquímica do resíduo da síntese do BPA.

O pH ótimo para as reações de Fenton situa-se entre 2,0 e 4,0 segundo Tang (2003). Nossos testes iniciais com o efluente da síntese do BPA foram efetuados no pH natural do efluente e resultaram em menor percentual de mineralização da matéria orgânica em relação ao BPA aquoso. O ajuste do pH para 2,0 no experimento 9 não resultou em maior mineralização da matéria orgânica.

A reação de Fenton é muito lenta no caso da acetona e do ácido acético (Tang, 2003) o que, em nosso caso contribui, provavelmente, para a menor mineralização da matéria orgânica no caso do efluente da síntese do BPA.

A concentração de radicais hidroxila está diretamente ligada à concentração de peróxido de hidrogênio, no entanto o aumento excessivo da concentração de peróxido de hidrogênio pode acarretar em reação entre o peróxido de hidrogênio e os radicais hidroxila resultando em radicais peroxila muito menos reativos (Tang, 2003). Existe, portanto, uma quantidade ideal de peróxido de hidrogênio em relação ao substrato orgânico a ser degradado. Comparando-se os experimentos efetuados com o BPA aquoso, exp. 1 comparado com os exp. 3 e 4, nota-se aumento da quantidade de produto mineralizado quando aumentamos a quantidade de peróxido inicial. Comparando-se os exp. 2 e 5, com maior vazão em relação aos exp. anteriores, o aumento da proporção de peróxido de hidrogênio não acarreta maior mineralização da matéria orgânica.

A proporção $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ pode afetar a quantidade de radicais hidroxila formados. Podemos notar maior quantidade de produto mineralizado nas condições do experimento 7 em relação ao exp. 6 em que empregou-se menor quantidade de íons ferrosos em relação ao peróxido de hidrogênio. O aumento da quantidade de peróxido de hidrogênio também provoca aumento da quantidade de matéria orgânica mineralizada, exp. 6 e 8. A relação $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Fe}^{2+}$ empregada no exp. 7 resultou em maior quantidade de matéria orgânica mineralizada, no entanto.

A presença de inibidores radicalares, como o cloreto, pode afetar drasticamente a degradação da matéria orgânica (Tang, 2003). A presença de cloreto no exp. 10 diminui em 43% a quantidade de matéria orgânica mineralizada em relação ao exp. 7.

A presença de BPA no efluente do reator fotoquímico pode ser verificada por meio de cromatografia líquida, fig. 5 e 6.

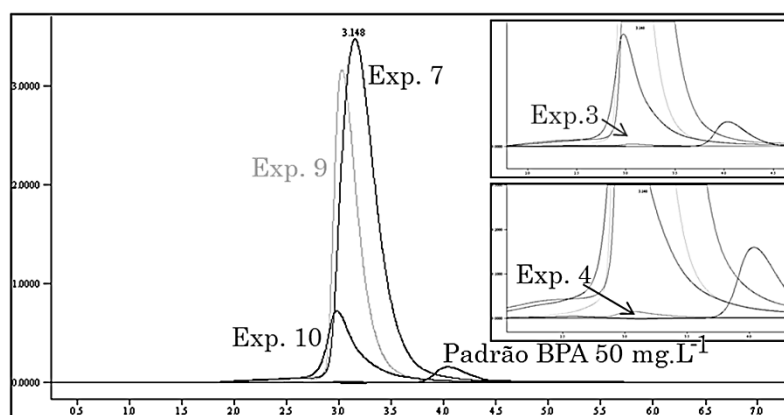


Figura 5 – Cromatogramas (CLAE) obtidos a partir do efluente do reator fotoquímico em relação a experimentos selecionados em comparação ao padrão de BPA.

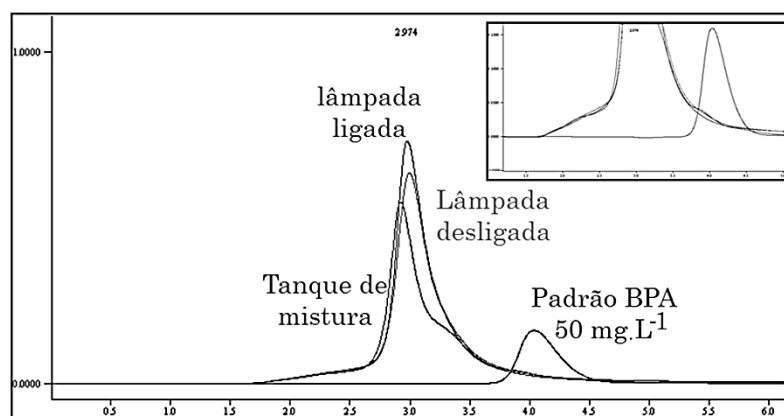


Figura 6 – Cromatogramas (CLAE) obtidos a partir do efluente do reator fotoquímico em relação ao experimento 9 em relação ao padrão de BPA.

Nota-se a remoção do BPA tanto do efluente de sua síntese como de sua solução aquosa, fig. 5 e 6. O processo de degradação ocorre em grande parte devido à reação de Fenton, mas pode-se notar que o processo foto Fenton, fig. 6, é responsável pela remoção de BPA residual quando comparamos os cromatogramas obtidos com o efluente do reator fotoquímico irradiado e não irradiado.

Conclusões

É possível remover, por meio de processo foto Fenton, o BPA em meio aquoso acidificado isoladamente e em meio a subprodutos e solventes originados de sua síntese e na presença de cloretos, por meio de processo contínuo. O processo principal de remoção da carga orgânica é a reação de Fenton, sendo importante também o uso de radiação UV para garantir a remoção de traços de BPA no efluente do reator.

Nada se pode afirmar quanto à diminuição da toxicidade do efluente já que não foram efetuados testes para avaliação desse parâmetro.

Referências Bibliográficas

Armarego, W.; Chai L.F.; Christina, L.L. (2003) *Purification of Laboratory Chemicals*. 5th Edition. Austrália, Elsevier.

- Dezotti, M.; Maciel, R.; Sant'anna Junior, G. L. (2004) Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, **57(7)**, 711 – 719.
- Hook, B. D. A.; Dohle, W.; Hirst, P. R.; Pickworth, M.; Berry, M. B. e Booker-Milburn, K. I. (2005) A Practical Flow Reactor for Continuous Organic Photochemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, **70**, 7558 – 7564.
- Ismail, A. F.; Bolong, N.; Salim, M. R.; Matsuura, T. (2009) A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, **239**, 229 – 246.
- Jermolovicius, L. J.; Nogueira, J. M.; Kaloubek, P. S.; Castro, E. D. Carvalho, D. R. (1994) *Material de Suporte das Aulas de Laboratório de Química Orgânica*. São Caetano do Sul. Escola de Engenharia Mauá. (Apostila da disciplina Química Orgânica I e II, Curso de Engenharia Química).
- Mohapatra, D. P.; Brar, S. K.; Tyagi, R. D. e Surampalli, R. Y. (2010) Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge – Fate of bisfenol A. *Chemosphere*, **78**, 923 – 941.
- 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.
- Tang, W. Z. (2003) *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. 1st ed. Boca Raton, Florida, CRC Press.
- Walling, C. (1975) Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, **8**, 125 – 131.
- Zepp, R. G., Faust, B. C. e Hoigne, J. (1992), Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environmental Science & Technology*, **26(2)**, 313 – 319.