

Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Study of advanced oxidation of basic dyes by Fenton reaction ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Thiago Romário Soares Paulino¹, Rinaldo dos Santos Araújo², Bruno César Barroso Salgado³

RESUMO

O processo de oxidação avançada do tipo reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) foi estudado neste trabalho para descoloração de dois efluentes sintéticos, contendo os corantes Azul de Metileno (AM) e Rodamina B (RB). Experimentalmente, soluções em concentração de 10 mg L⁻¹ dos corantes foram submetidas a diferentes dosagens de agente oxidante (H_2O_2) e catalisador (Fe^{2+}) em uma temperatura de 27 °C e pH 3. Os resultados obtidos apresentaram altos níveis de remoção de cor, com eficiência da ordem de 96% para o AM e 86% no RB. Os dados mostraram bom ajuste ao modelo cinético. O monitoramento do espectro de absorção dos corantes mostrou uma diminuição da amplitude dos picos relacionados aos grupos cromóforos em ambos compostos, corroborando com os níveis de eficiência alcançados. A análise de remoção de matéria orgânica em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) não acompanhou a mesma taxa de decréscimo de descoloração, obtendo-se reduções de 40,9% para o AM e 25,5% para o RB.

Palavras-chave: Fenton; descoloração; cinética; corantes básicos.

ABSTRACT

The process of advanced oxidation by Fenton reaction ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) was studied in this work for decolorization of two synthetic effluents, containing the dyes Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RB). Experimentally, solutions at concentrations of 10 mg L⁻¹ of the dyes were exposed to different concentrations of the oxidizing agent (H_2O_2) and catalyst (Fe^{2+}) at a temperature of 27 °C and pH 3. The results showed high levels of color removal, with efficiency of 96% for MB and 86% RB. The data showed good adjustment to the kinetic model. The monitoring of the absorption spectrum of the dyes showed a reduction in amplitude of the peaks related to the chromophoric groups in both compounds, confirming the levels of efficiency achieved. The analysis of removal of organic matter in terms of Chemical Oxygen Demand (COD) did not follow the same rate of decrease of decoloration, resulting in reductions of 40.9% for MB and 25.5% for the RB.

Keywords: Fenton; decoloration; kinetic; basic dyes.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial tem acarretado no lançamento de despejos contendo substâncias cada vez mais persistentes ao poder de autodepuração dos corpos hídricos. O setor têxtil, em especial, utiliza uma grande demanda de água em seus processos, produzindo volumes significativos de águas residuárias que podem trazer sérios riscos ao meio ambiente. (JIRARATANANON *et al.*, 2000).

As substâncias corantes provindas do setor têxtil contribuem significativamente para a poluição de ecossistemas hídricos devido à dificuldade imposta quanto à penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético, além de serem compostos com características de baixa biodegradabilidade e seus produtos secundários, como

as aminas aromáticas, possuem potencial carcinogênico (RAUF; MEETANI; HISAINDEE, 2011; NEAMTU *et al.*, 2002). Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias eficientes e baratas de tratamento constitui uma necessidade e consideráveis esforços de pesquisa estão sendo dedicados nesse campo (ZAZO *et al.*, 2006).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) apresentam uma elevada eficiência no tratamento de corantes sintéticos e outros poluentes de difícil degradação (ZHAO *et al.*, 2012). Esta eficiência dos POAs está relacionada ao uso de fortes agentes oxidantes, tais como ozônio ou peróxido de hidrogênio, e de catalisadores que podem estar em forma homogênea (FeSO_4 , FeCl_2) ou heterogênea (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , GaP e ZnS).

Trabalho realizado no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) - Maracanaú (CE), Brasil.

¹Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária pelo IFCE - Maracanaú (CE), Brasil

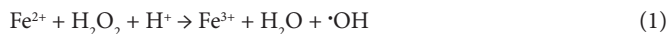
²Doutor em Química pela Universidade Federal do Ceará. Professor do Departamento de Química e Meio Ambiente do IFCE - Fortaleza (CE), Brasil.

³Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental pelo IFCE. Professor do Eixo de Química e Meio Ambiente do IFCE - Maracanaú (CE), Brasil.

Endereço para correspondência: Bruno César Barroso Salgado - Avenida Parque Central, s/n - Distrito Industrial I - 61939-140 - Maracanaú (CE), Brasil - E-mail: brunocefetce@yahoo.com.br

Recebido: 15/02/13 - **Aceito:** 26/11/14 - **Reg. ABES:** 111627

A reação Fenton utiliza a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por íons ferrosos em meio ácido com a finalidade de produzir radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (SUN *et al.*, 2007), sendo esta espécie a principal responsável pela eficiência na degradação de poluentes. O $\cdot\text{OH}$ é caracterizado por possuir um elevado potencial de oxidação, provocando a quebra de moléculas poluidoras e gerando compostos quimicamente mais simples, podendo levar, em certos casos, até a mineralização (CO_2 , H_2O) (HSING *et al.*, 2007; OTURAN *et al.*, 2008). O mecanismo da reação Fenton é apresentado na Equação 1 (ZHAO *et al.*, 2012).



A reação Fenton vem sendo aplicada na descontaminação de solos e águas subterrâneas (VENNY; GAN; NG, 2012) e efluentes aquosos com diversos poluentes, como a atrazina (CHAN & CHU, 2003), ácidos húmicos (WU *et al.*, 2011), ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (GHISELLI *et al.*, 2004), 2,4-diclorofenol (KARCI *et al.*, 2012), fenol (PONTES & PINTO, 2011), lixiviado de aterro sanitário (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009), nitrobenzeno (CARLOS *et al.*, 2010), 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) (AYOUBA *et al.*, 2010), corantes (SALGADO *et al.*, 2009) e outros poluentes (BIANCO; MICHELIS; VEGLIÒ, 2011).

O objetivo desse trabalho é avaliar a aplicação da reação Fenton na descoloração de soluções aquosas sintéticas contendo os corantes Azul de Metileno e Rodamina B. Foram avaliados os efeitos cinéticos de descoloração da reação a partir da variação dos parâmetros de concentração do catalisador (Fe^{2+}) e agente oxidante (H_2O_2), bem como o monitoramento por varreduras espectrais e remoção de matéria orgânica em termos de DQO.

METODOLOGIA

Os corantes básicos Azul de Metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CI: 52015, classe fenotiazínica), fornecido pelo fabricante ISOFAR, e Rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, CI: 45170, classe xanteno), fornecido pelo fabricante DINÂMICA, foram adotados como moléculas modelo para os estudos de oxidação. Ambos compostos possuem grau analítico e foram utilizados sem qualquer processo de purificação prévia. As estruturas moleculares destes corantes estão representadas na Figura 1.

Foram preparadas soluções sintéticas com uma concentração inicial de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante solubilizado em água destilada. Peróxido de hidrogênio (35% v/v) foi utilizado como fonte $\cdot\text{OH}$, sendo preparada uma solução estoque de 125 mM, enquanto que o sulfato ferroso heptahidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como única fonte de íons ferrosos (Fe^{2+}), preparando-se sua solução estoque com uma concentração de 25 mM. Para garantir uma total disponibilidade de espécies cataliticamente ativas, a solução ferrosa teve seu pH reduzido a 2 com o objetivo de evitar a sua inativação na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Para ajuste

de pH, soluções 0,5 M de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio foram adicionadas, conforme o caso.

Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente (27°C). O reator utilizado nos estudos de descoloração possui um volume reacional de 250 mL com forma retangular horizontal fechada, sendo constituído de vidro com uma camada externa de tinta negra para impedir a penetração da luz.

A reação Fenton se processou ao adicionar, primeiramente, volumes específicos da solução estoque de Fe^{2+} para se obter concentrações finais no reator de 0,01 a 0,05 mM. O pH da solução foi, então, devidamente ajustado para $3\pm 0,5$ com solução 0,5 M de H_2SO_4 , sendo este valor reportado da literatura como o ótimo para promoção da reação Fenton (SUN *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2012).

A reação foi iniciada a partir da adição de volumes pré-estabelecidos da solução estoque de H_2O_2 à solução corante no reator, sendo alcançadas dosagens iniciais de H_2O_2 para faixa de concentração de 0,05 a 0,25 mM.

As análises ocorreram a partir de alíquotas de 5 mL coletadas em tempos pré-determinados e imediatamente alcalinizadas com NaOH 0,5 M afim de precipitar o ferro sob a forma de íons férricos (Fe^{3+}), inativando o catalisador e cessando a reação. Após 60 minutos de repouso, as alíquotas foram centrifugadas a 3.000 rpm e a fase sobrenadante foi submetida a filtração em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$) e a análise de cor segundo absorbância. Todas as amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 100. Os comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes AM e RB foram identificados em 665 e 560 nm, respectivamente, por meio do espectro de absorção em UV-vis.

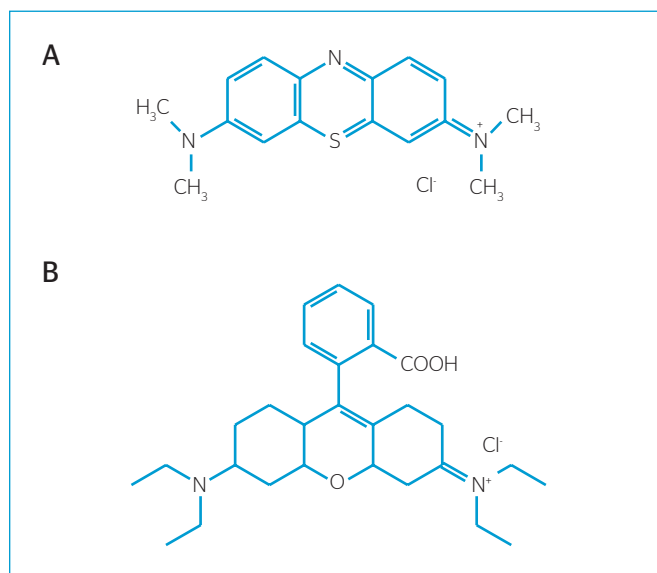


Figura 1 - Estruturas moleculares dos corantes Azul de Metileno (AM) - Basic Blue 9 (A), Rodamina B (RB) - Basic Violet 10 (B).

A estimativa de eficiência de descoloração foi dada a partir da Equação 2, onde a_0 é a absorvância inicial da solução a ser degradada e a_1 é a absorvância final da mesma em certo tempo reacional.

$$\text{Eficiência (\%)} = (1 - a_1/a_0) \times 100 \quad (2)$$

A partir dos resultados de absorvância, foi aplicado o modelo proposto por Chan e Chu (2003), o qual está representado na Equação 3.

$$C_1/C_0 = 1 - t/(\rho + \sigma \cdot t) \quad (3)$$

Onde C_1 é a concentração (absorvância) do produto remanescente no sistema após um tempo reacional t (min) e C_0 é a concentração (absorvância) inicial do poluente orgânico (corante). Os parâmetros cinéticos ρ e σ representam a cinética reacional (min) e a capacidade oxidativa do sistema (adimensional), respectivamente.

A Equação 3 pode ser linearizada como mostrado na Equação 4, o que permite obter os valores de ρ e σ a partir da construção de um gráfico $t/(1 - C_1/C_0)$ versus t .

$$t/(1 - C_1/C_0) = \rho + \sigma \cdot t \quad (4)$$

Ao aplicar-se uma regressão linear, têm-se os valores de ρ e σ correspondentes aos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

A tangente da curva de decréscimo em um determinado tempo pode ser obtida através da derivação da Equação 3, resultando na Equação 5:

$$(dC_1 / C_0) / dt = -\rho / (\rho + \sigma \cdot t)^2 \quad (5)$$

Desta forma, quanto maior for a razão $1/\rho$ (na condição de $t = 0$), mais rápida será a razão de decréscimo do composto estudado. Quando t é longo e tende ao infinito o valor da constante $1/\sigma$ nos mostra a fração máxima teórica de remoção, a qual é equivalente à capacidade máxima de oxidação do processo ao final da reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência de Descoloração da Reação Fenton

Os resultados de eficiência de descoloração (%) estão apresentados na Tabela 1. A eficiência da reação Fenton sobre os corantes foi diretamente afetada pela concentração das espécies químicas envolvidas: H_2O_2 e Fe^{2+} . A remoção de cor apresentou uma variação de 75 a 96% para o corante Azul de Metileno e de 35 a 86% para o corante Rodamina B.

Pode-se observar uma elevação dos níveis eficiência de descoloração com o aumento das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} . Tal acréscimo na remoção de cor se dá por uma maior produção de radical hidroxila, sendo esta espécie gerada em maior quantidade a partir de maiores concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} , conforme Equação 1 (OTURAN *et al.*, 2008). É identificada que a relação entre os reagentes Fenton e a eficiência de descoloração é de direta proporcionalidade. Resultados semelhantes foram reportados por Sun *et al.* (2007).

Percebe-se ainda uma maior resistência do corante Rodamina B ao ataque dos radicais hidroxila em comparação ao corante Azul de Metileno, sendo este último removido a níveis de 96% e o Rodamina B degradado em 86% quando da aplicação das dosagens máximas de catalisador e agente oxidante (0,05 e 0,025 mM, respectivamente).

Modelagem Cinética de Degradação dos Corantes

A partir dos dados de absorvância obtidos nos tempos pré-determinados, foi aplicado o modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003) nos corantes Azul de Metileno e Rodamina B. As curvas cinéticas levantadas de ambos os corantes estão apresentadas na Figura 2, enquanto que as constantes cinéticas advindas da aplicação do modelo proposto estão dispostas na Tabela 1.

Observa-se da Tabela 1 que a velocidade reacional ($1/\rho$) e a capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$) tiveram acréscimos proporcionais com a elevação da concentração dos agentes oxidantes (H_2O_2) e catalisador (Fe^{2+}), constatando-se comportamentos diferentes em cada corante.

Tabela 1 - Eficiência de descoloração das soluções de AM e RB frente à reação Fenton.

[Fe ²⁺]:[H ₂ O ₂] mM	Azul de Metileno				Rodamina B			
	Eficiência (%)	1/ρ (min ⁻¹)	1/σ	R ²	Eficiência (%)	1/ρ (min ⁻¹)	1/σ	R ²
[0,01:0,25]	88,2	0,221	0,928	0,989	34,8	0,356	0,341	0,998
[0,02:0,25]	91,0	0,413	0,949	0,998	49,3	0,326	0,497	0,999
[0,03:0,25]	93,4	0,510	0,951	0,998	62,4	0,393	0,635	0,999
[0,04:0,25]	94,0	0,973	0,969	0,999	71,2	0,359	0,711	0,997
[0,05:0,25]	96,2	1,086	0,979	0,999	85,8	0,464	0,856	0,997
[0,05:0,05]	75,5	0,400	0,772	0,998	60,7	0,204	0,633	0,995
[0,05:0,10]	80,6	0,446	0,825	0,998	66,2	0,293	0,673	0,998
[0,05:0,15]	89,4	0,752	0,903	0,999	72,0	0,373	0,728	0,998
[0,05:0,20]	92,9	1,074	0,943	0,999	74,1	0,441	0,738	0,998

No corante Azul de Metileno é observado que uma elevação da concentração de catalisador em 5 vezes, de 0,01 para 0,05 mM ($[H_2O_2]$ fixa em 0,25 mM), proporcionou um aumento aproximadamente de mesma magnitude na velocidade reacional ($1/\rho$); porém, sem alterações significativas na capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$), sendo esta constante cinética mais influenciada pelo H_2O_2 , observando-se variação de 0,772 a 0,979.

O corante Rodamina B se comportou de maneira contrária ao Azul de Metileno, constatando-se menores taxas de descoloração ($1/\rho$) pela variação de concentração do catalisador e mais sensível à variação de concentração do agente oxidante. Com relação à capacidade oxidativa do sistema ($1/\sigma$), observou-se uma maior influência pela variação da $[Fe^{2+}]$, com valores desde 0,341 a 0,856.

Os diferentes comportamentos dos corantes estudados, bem como a maior resistência de descoloração do corante Rodamina B, podem ser aferidos à estrutura molecular de cada molécula, ou a influência da quantidade e disposição dos anéis aromáticos, o que torna a molécula do corante Azul de Metileno mais suscetível à degradação.

O modelo cinético proposto demonstrou elevada aplicabilidade, apresentando coeficiente de regressão linear superior a 0,99 em todos os experimentos, denotando um bom ajuste aos dados experimentais.

Monitoramento do Espectro de Absorção UV-Vis

As alíquotas coletadas nos intervalos de tempo foram submetidas à análise de varredura espectral para acompanhamento do perfil de absorção de cada corante na região do visível no decorrer da reação Fenton.

Na Figura 3 estão dispostos os espectros de absorção do Azul de Metileno (A) e do Rodamina (B) antes e no decorrer da reação Fenton.

Como mostrado na Figura 3A, os picos de absorção da solução inicial do Azul de Metileno são mostrados na região do visível a 665 nm e na região do UV em 245 e 290 nm. O pico localizado em 665 nm corresponde ao grupo cromóforo do corante (ligação dimetilamino), enquanto que os picos presentes em 245 e 290 nm são atribuídos aos anéis benzeno da molécula do AM. Após aplicação da reação Fenton, é observada uma redução da amplitude dos picos identificados.

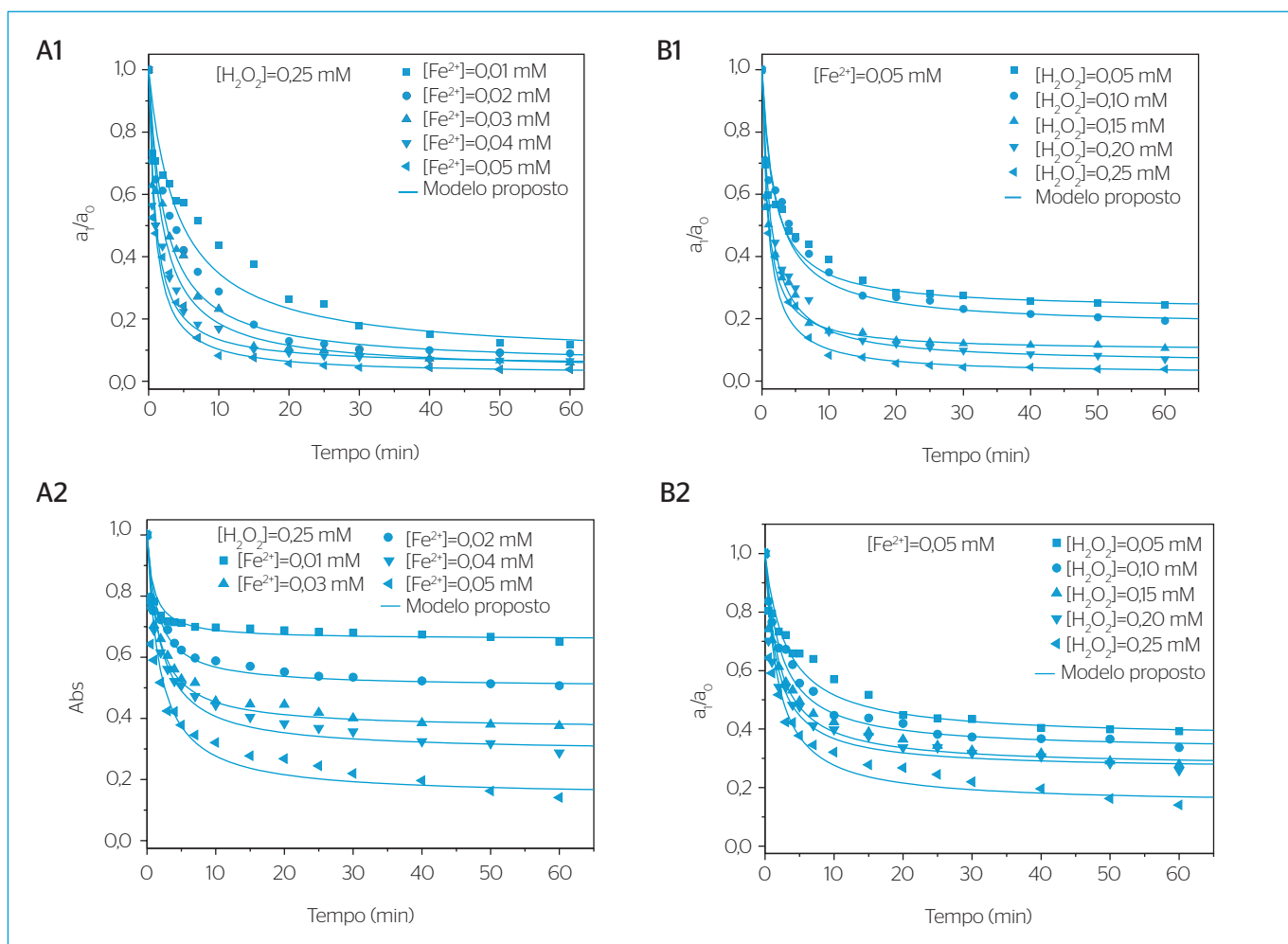


Figura 2 - Modelagem cinética de descoloração do Azul de Metileno (A) e Rodamina B (B) frente à reação Fenton, variando-se a concentração de Fe^{2+} (1) e H_2O_2 (2). $C_0 = 10$ mg L^{-1} ; pH = 3.

O rápido decaimento da banda de absorção a 665 nm pode ser atribuído a N-desmetilação do AM, corroborando com a clivagem do grupo cromóforo responsável pela coloração do corante. As bandas localizadas a 245 e 290 nm diminuíram significativamente, não sendo observada a formação de novas bandas. Tal fato implica que uma decomposição oxidativa via reação Fenton de espécies fenotiazínicas ocorreu sem formação de intermediários contendo este grupamento. Assim, reações de N-desmetilação, desaminação e degradação oxidativa se fizeram presentes durante a reação Fenton do Azul de Metileno (LIANG *et al.*, 2012).

A Figura 3B apresenta a variação espectral do Rodamina B no decorrer da reação Fenton. São observadas bandas de absorção na região do em 260 e 350 nm, relativas à fração aromática do corante, e uma banda em 554 nm correspondente ao grupo cromóforo do corante de classe xanteno. Constata-se uma redução significativa do pico localizado em 554 nm frente

à aplicação da reação Fenton. A remoção de cor pela ação dos radicais hidroxila está relacionada a reações de N-desacetilação e clivagem da ligação do grupamento carboxifenil (AI *et al.*, 2007; HE *et al.*, 2009; KORMANN *et al.*, 1988). Paralelamente, observa-se uma redução das bandas espectrais da região do UV (260 e 350 nm), relativas aos anéis benzeno do RB, não havendo formação de novas bandas. Hou *et al.* (2011) também investigaram a oxidação do RB via reação Fenton, sendo reportada a formação de ácidos orgânicos (oxálico, fórmico e acético) como produtos reacionais.

A remoção de matéria orgânica foi avaliada em termos da Demanda Química de Oxigênio (DQO). A aplicação da reação Fenton sobre os corantes em estudo propiciou reduções da ordem de 40,9% de DQO no Azul de Metileno e 25,5% para o Rodamina B na condição das concentrações máximas de H_2O_2 e Fe^{2+} . Observa-se que a redução deste parâmetro não acompanhou em mesma magnitude a redução de cor em ambos os corantes. Su *et al.* (2011) afirmam que, embora o grupo cromóforo do corante seja destruído por radicais $\cdot OH$, alguns intermediários de degradação incolores podem ser formados na solução durante a reação. A baixa redução de DQO frente à elevada remoção de cor pode estar relacionada à formação de subprodutos de reação (MARTÍNEZ-HUITLE & BRILLAS, 2009).

A concentração de H_2O_2 foi avaliada ao término da reação Fenton para as dosagens máximas de agente oxidante e catalisador. O método de determinação adotado se baseia na medida espectrofotométrica do H_2O_2 residual em reação com o vanadato de amônio (OLIVEIRA *et al.*, 2001). Os resultados demonstraram uma concentração de H_2O_2 abaixo do limite de quantificação ($55 \mu mol.L^{-1}$) em ambos os corantes, denotando uma total conversão do peróxido de hidrogênio inicial em radicais hidroxila por intermédio da ação catalítica dos íons ferrosos.

CONCLUSÃO

A reação Fenton mostrou elevada eficiência na remoção de cor dos corantes Azul de Metileno e Rodamina B, apresentando remoções da ordem de 96 e 86%, respectivamente, nas dosagens máximas de agente oxidante (H_2O_2) e catalisador (Fe^{2+}).

O modelo cinético proposto se ajustou bem aos dados experimentais. Constatou-se, ainda, uma relação de direta proporcionalidade entre as concentrações de agente oxidante e catalisador e a velocidade reacional, bem como com a capacidade oxidativa do sistema.

Um monitoramento do espectro de absorção UV-Vis demonstrou uma redução significativa dos picos de absorção relativos aos grupos cromóforos em ambos os corantes, evidenciando a ação dos $\cdot OH$ na clivagem das ligações destes grupamentos.

A análise de DQO demonstrou que a redução do teor de matéria não acompanhou o mesmo nível de eficiência de remoção de cor, sugerindo a formação de produtos reacionais resistentes ao ataque dos radicais hidroxila. Percebeu-se, ainda, uma maior facilidade de degradação do corante Azul de Metileno em comparação ao Rodamina B.

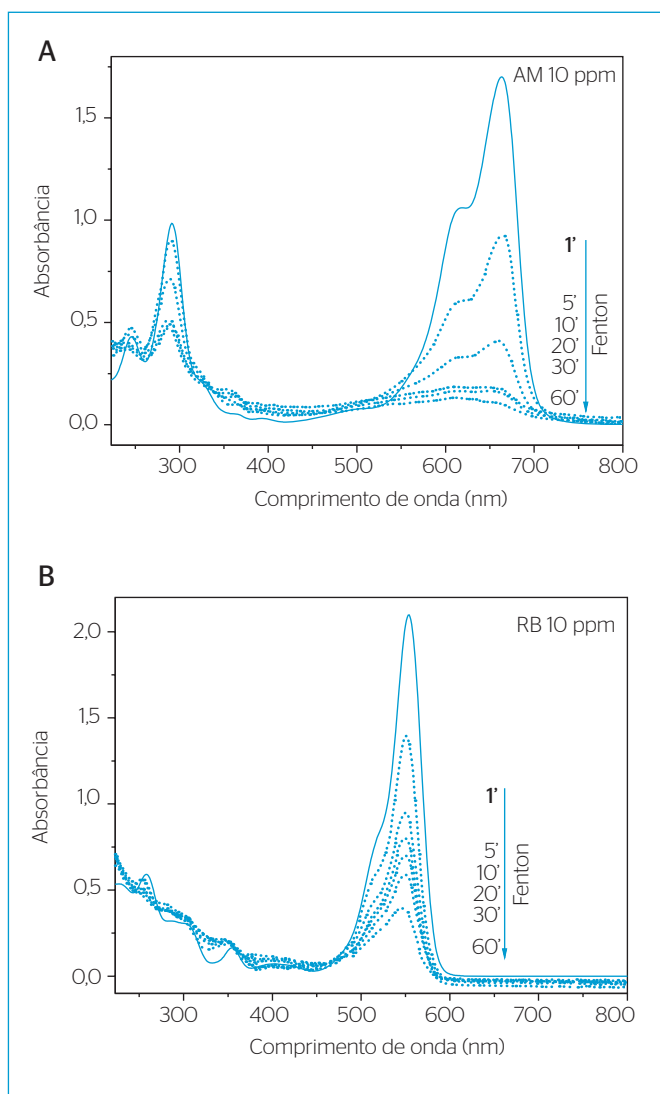


Figura 3 - Varredura espectral do Azul de Metileno (A) e RB (B) antes e após aplicação da reação Fenton. $C_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 3$; $[H_2O_2] = 0,25 \text{ mM}$; $[Fe^{2+}] = 0,05 \text{ mM}$.

REFERÊNCIAS

- AI, Z.H.; LU, L.R.; LI, J.P.; ZHANG, L.Z.; QIU, J.R.; WU, M.H. (2007) Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires as iron reagent. 1. Efficient degradation of rhodamine B by a novel sono-Fenton process. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 11, p. 4087-4093.
- AYOUBA, K.; VAN HULLEBUSCH, E.D.; CASSIR, M.; BERMOND, A. (2010) Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 178, p. 10-28.
- BIANCO, B.; MICHELIS, I.D.; VEGLIÒ, F. (2011) Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 1733-1738.
- CARLOS, L.; NICHELA, D.; TRISZCZ, J.M.; FELICE, J.I.; GARCÍA EINSCHLAG, F.S. (2010) Nitration of nitrobenzene in Fenton's processes. *Chemosphere*, v. 80, n. 3, p. 340-345.
- CHAN, K.H. & CHU, W. (2003) Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. *Chemosphere*, v. 51, n. 4, p. 305-311.
- GHISELLI, G.; JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; MANSILLA, H.D. (2004) Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 167, p. 59-67.
- HE, Z.; SUN, C.; YANG, S.G.; DING, Y.C.; HE, H.; WANG, Z.L. (2009) Photocatalytic degradation of rhodamine B by Bi₂WO₆ with electron accepting agent under microwave irradiation: mechanism and pathway. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1477-1486.
- HERMOSILLA, D.; CORTIJO M.; HUANG, C.P. (2009) Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of the Total Environment*, v. 407, n. 11, p. 3473-3481.
- HOU, M.F.; LIAO, L.; ZHANG, W.D.; TANG, X.T.; WAN, H.F.; YIN, G.C. (2011) Degradation of rhodamine B by Fe(O)-based Fenton process with H₂O₂. *Chemosphere*, v. 83, n. 9, p. 1279-1283.
- HSING, H.J.; CHIANG, P.C.; CHANG, E.E.; CHEN, M.Y. (2007) The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, n. 1, p. 8-16.
- JIRARATANANON, R.; SUNGPET, A.; LUANGSOWAN, P. (2000) Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*, v. 130, n. 2, p.177-183.
- KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBOLET, M. (2012) Transformation of 2,4-dichlorophenol by H₂O₂/UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 230, n. 1, p. 65- 73.
- KORMANN, C.; BAHNEMANN, D.W.; HOFFMANN, M.R. (1988) Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand. *Environmental Science & Technology*, v. 22, n. 7, p. 798-806.
- LIANG, X.; ZHONG, Y.; ZHU, S.; MA, L.; YUAN, P.; ZHU, J.; HE, H.; JIANG, Z. (2012) The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 199-200, p. 247-254.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.87, n. 3-4, p.105-145.
- NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. (2002) Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 53, n. 2, p. 93-99.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; GOMES NETO, J.A.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER, J.J.R. (2001) Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. *Química Nova*, v. 24, n. 2, p. 188-190.
- OTURAN, M.A.; GUIVARCH, E.; OTURAN, N.; SIRÉS, I. (2008) Oxidation pathways of malachite green by Fe³⁺-catalyzed electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 244-254.
- PONTES, R.F.F. & PINTO, J.M. (2011) Optimal synthesis of Fenton reactor networks for phenol degradation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, n. 6A, p. 706-721.
- RAUF, M.A.; MEETANI, M.A.; HISAINDEE, S. (2011) An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, v. 276, p. 13-27.
- SALGADO, B.C.B.; NOGUEIRA, M.I.C.; RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; BUARQUE, H.L.B.; ARAÚJO, R.S. (2009) Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e Foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). *Engenharia Ambiental e Sanitária*, v. 14, n. 1, p. 1-8.
- SU, C.; PUKDEE-ASA, M.; RATANATAMSKUL, C.; LU, M. (2011) Effect of operating parameters on decolorization and COD removal of three reactive dyes by Fenton's reagent using fluidized-bed reactor. *Desalination*, v. 278, p. 211-218.
- SUN, J.H.; SUN, S.P.; WANG, G.L.; QIAO, L.P. (2007) Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, v. 74, p. 647-652.
- VENNY; GAN, S.; NG, H.K. (2012) Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils. *Chemical Engineering Journal*, v. 213, p. 295-317.
- WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; ZHAO, R.; CHEN, D. (2011) Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 379, n. 1-3, p. 151-156.
- ZAZO, J.A.; CASAS, J.A.; MOHEDANO, A.F.; RODRÍGUEZ, J.J. (2006) Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65, n. 3-4, p. 261-268.
- ZHAO, H.; WANG, Y.; WANG, Y.; CAO, T.; ZHAO, G. (2012) Electro-Fenton oxidation of pesticides with a novel Fe₃O₄@Fe₂O₃/activated carbon aerogel cathode: High activity, wide pH range and catalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 125, p. 120-127.