



IBP1316_06 REMEDIÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS COM HIDROCARBONETOS USANDO OS REAGENTES DE FENTON

Syllos S. Silva¹, Douglas N. Silva²,
Oswaldo Chivone-Filho³

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

A contaminação de solos tem recebido atenção especial da sociedade devido ao excessivo aumento de áreas contaminadas em todo o mundo. Entre os principais poluentes estão os hidrocarbonetos, como fenol, benzeno e tolueno, que apresentam alta toxicidade. Os métodos convencionais de tratamento não são efetivos porque geram resíduos que necessitam de tratamento ou de disposição apropriada. O objetivo deste trabalho é promover a remediação de solos, através dos reagentes de Fenton, reação entre íons férricos e ferrosos e peróxido de hidrogênio para gerar radicais hidroxila, altamente oxidantes e não seletivos, capazes de promover a oxidação dos compostos orgânicos adsorvidos ao solo. Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro de 80 cm (altura) e 10 cm (diâmetro), e o monitoramento foi feito através de cromatografia gasosa, análise de ferro total, pH, umidade e porosidade do solo. O solo foi contaminado e empacotado na coluna, onde foram adicionados os reagentes de Fenton. Os resultados mostram uma remoção entre 78% e 99% (solo arenoso) e 56% e 96% (solo argiloso). As análises da água coletada no fundo da coluna não apresentam traços dos contaminantes deste estudo, confirmando a viabilidade do processo Fenton para a remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos.

Abstract

Soils contamination has been receiving special attention of the society due to great amount of contaminated areas around of the world. Among the principal pollutants they are hydrocarbons, as phenol, benzene and toluene, that present high toxicity and they contaminate the soil and the groundwater. The conventional methods of treatment are not effective because they generate residues that need treatment or appropriate disposition. The objective of this work is to study the use of the Fenton's reagents to the soils remediation contaminated with these compounds. This technology consists in the reaction between ferrous and ferric ions and hydrogen peroxide to generate hydroxyl radicals, highly and not selective oxidizers, which they promote the oxidation of the organic compounds sorbed in soils. The experiments were accomplished in glass column of 80 cm of height and 10 cm of diameter, and the monitoring it was done through gaseous chromatography. They were still realized analyses of total iron, pH, humidity and porosity of the soil. The soil was impregnated with the pollutant in study and after the ventilation, was packed in the column, where the solutions of ferrous sulfate and hydrogen peroxide were added. The results show the efficiency of the process removal between 78% and 99% for the sandy soil and 56% and 96% for the loamy soil. The sandy soil is more permeable, which explains the better efficiency of removal. The analysis of the water collected in the bottom of the column it didn't demonstrate the presence of any compounds of this study, what proves the degradation these compounds, confirming the viability of the use of the Fenton's reagents for the soil remediation contaminated with hydrocarbons.

¹ Graduando em Engenharia Química (DEQ/UFRN), Bolsista CNPq/PIBIC

² Doutorando Escola Politécnica da USP, Professor Substituto (DEQ/UFRN)

³ PHD, Professor Adjunto do DEQ/UFRN

⁴ PHD, Professor Titular da Escola Politécnica da USP

1. Introdução

A relação do homem com o meio ambiente nunca esteve tão em foco como na atualidade. O uso cada vez mais indiscriminado de recursos naturais e a falta de atenção com os rejeitos nas últimas décadas geraram um passivo ambiental de enorme impacto sobre a sociedade atual (Watts, 1998). Apesar dos esforços em se controlar as emissões e a produção de efluentes e resíduos, muito a que ser feito para atingirmos um nível aceitável de convivência entre o ser humano e o meio ambiente, em especial aquele em que estamos inseridos. Ao longo dos anos os efluentes e resíduos gerados contaminaram águas superficiais e principalmente o solo e águas subterrâneas. São muitas as áreas contaminadas em todo o mundo, e os principais contaminantes são pesticidas e herbicidas (Sun e Pignatello, 1992), nitroaromáticos e explosivos (Li et al., 1997), compostos organoclorados (Lu, 2000), Urânio e outros elementos radioativos (Fisene, 1996), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Nam et al., 2001), hidrocarbonetos alifáticos (Watts e Stanton, 1999) e petróleo e seus derivados (Kong et al., 1998), destacando-se a gasolina e seus derivados (Watts et al., 2000), além de outros combustíveis (Galvão et al., 2006). O aumento do número de veículos tem provocado um aumento, cada vez maior, no número de postos de serviço para a distribuição de combustíveis tais como gasolina e óleo diesel. É comum o vazamento e derramamento destes combustíveis no subsolo como resultado de corrosão ou falha estrutural nos tanques de estocagem, em especial os mais antigos, resultando na contaminação de solos e águas subterrâneas (Manzochi, 2001). O desenvolvimento de técnicas adequadas para a remediação destas áreas contaminadas tem recebido especial atenção da comunidade acadêmica (Siegrist et al., 2000). Os derivados de petróleo, em especial os combustíveis, apresentam quantidades significantes de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX).

Quando um contaminante orgânico atinge o subsolo pode se encontrar em até 4 fases, conforme a Figura 1:

- (a) fase livre – constitui-se em um véu não miscível sobre o topo do freático livre;
- (b) fase dissolvida – compreende a parte do contaminante que se dissolve na água do lençol freático;
- (c) fase adsorvida ou residual – consiste no halo de dispersão entre a fonte e o nível do freático e caracteriza-se por uma fina película de contaminantes envolvendo grumos de solo ou descontinuidade na rocha, é a fase mais importante para contaminantes viscosos;
- (d) fase vaporizada – compreende uma fase gasosa dos componentes voláteis que ocupa vazios do solo ou da rocha.

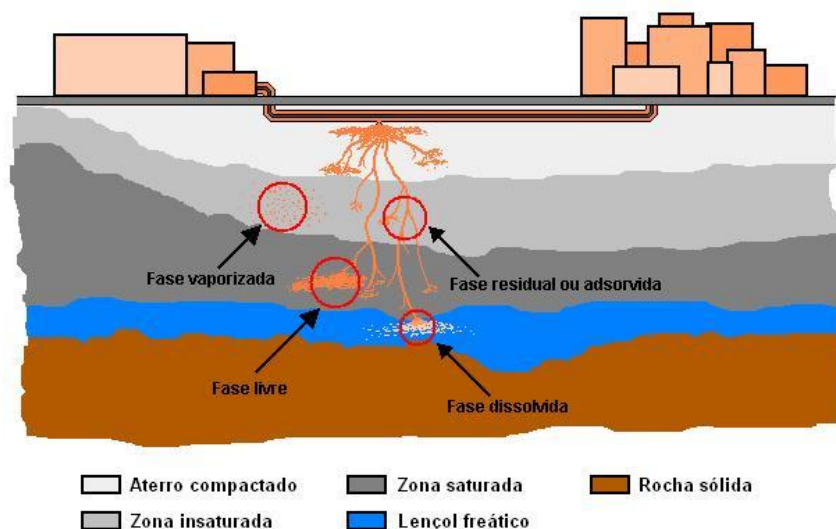


Figura 1. Comportamento de contaminantes orgânicos em subsolo. Principais fases nas quais os contaminantes são encontrados (Costa et al., 1999).

O equilíbrio entre estas fases está relacionado com propriedades como a pressão de vapor e a solubilidade em água, e pode ser expressa pelas leis de Raoult e de Henry. Os compostos mais voláteis escapam do subsolo, ou estão em fase vaporizada; os compostos com alta solubilidade se encontram em fase dissolvida e compostos com baixa volatilidade (alta pressão de vapor) e baixa solubilidade se encontram em fase livre e principalmente em fase adsorvida.

Os compostos BTEX apresentam em sua estrutura molecular a presença do anel aromático, o que os torna bastante tóxicos à biota da área contaminada, o que dificulta o processo de bioremediação. Estes compostos apresentam densidade menor que a da água, por isso, não ocorre migração para regiões abaixo do lençol freático, e devido a sua

baixa solubilidade (tabela 1), os métodos convencionais de tratamento (bombeamento e tratamento, por exemplo) não são eficientes.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de alguns hidrocarbonetos (Daubert e Danner, 1995*; McAuliffe, 1966**; Seidell, 1941***).

Composto	Densidade (g/cm ³)	Temperatura de ebulição (°C)	Pressão de vapor (bar)	Solubilidade em água (mg/L) a 25°C	Viscosidade (centiPoise)
Benzeno	0,873	80,09	0,1264	1780**	0,6
Tolueno	0,86391	110,63	0,0384	515**	0,55435
Etilbenzeno	0,86359	136,20	0,01278	152**	0,64
orto-Xileno	0,87588	144,43	0,0086	175**	0,75773
para-Xileno	0,85672	138,36	0,0117	Não disponível	0,61
meta-Xileno	0,86017	139,12	0,0112	Não disponível	0,58144
Fenol (41°C)	0,58959	181,84	46,74	86600***	4,56
Água	0,99468	100,00	0,0317	—	0,91

Outros contaminantes encontrados em larga escala são os fenóis e seus derivados. Compostos fenólicos são facilmente encontrados como produtos ou subprodutos em diversos processos industriais, tais como processos petroquímicos, processamento de castanha de caju (Líquido da Castanha de Caju - LCC), herbicidas e pesticidas, entre outros.

Os métodos convencionais de remediação de solos não são eficientes para estes compostos, pois os mesmos apresentam baixa solubilidade e baixas pressões de vapor. Técnicas alternativas para tratamento de solos tem sido uma área de estudo que vem recebendo atenção especial devido a grande incidência de áreas contaminadas em todo o mundo.

Uma técnica de remediação *in situ* que tem se mostrado bastante promissora consiste no uso de oxidação ativa com os reagentes de Fenton (Silva et al., 2005; Watts et al., 2000). A reação de Fenton (Fenton, 1894) consiste na formação de radical hidroxila (HO•) a partir da reação entre um sal de ferro II e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) de acordo com a equação 1:



Os radicais hidroxila são altamente oxidantes (E° = 2,7 V), não seletivos, e capazes de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos, podendo levar a completa mineralização da matéria orgânica (Sun e Pignatello, 1992). Uma vez presente no meio, o radical hidroxila oxida a matéria orgânica conforme mostra a equação 2:



O íon férrico pode ser reduzido a íon ferroso (Henle et al., 1996), como mostra a equação 3, dando origem ao radical hidroperoxila, que contribui com o processo de oxidação com menor poder oxidante (E° = 1,8 V).



O reagente de Fenton foi exaustivamente testado no tratamento de efluentes, mesmo os mais complexos, como efluentes de alta salinidade (Moraes et al., 2004). Ultimamente, o uso destes reagentes tem sido documentado para o tratamento de áreas contaminadas com compostos orgânicos altamente recalcitrantes (Tyre et al., 1991; EPA, 1998 e Siegrist et al., 2000).

Nosso planeta apresenta uma grande variedade de solos, com características bastante variadas, sendo encontradas faixas de condutividade hidráulica que oscilam entre 10⁻¹¹ cm.s⁻¹ para folhelhos, rochas ígneas e metamórficas e 10² cm.s⁻¹ para cascalho (Freeze e Cherry, 1979). A permeabilidade é importante porque define a facilidade do contaminante ou dos reagentes migrarem através do solo. Para este estudo utilizaram-se solos argilosos e arenosos verificando o comportamento em solos de alta e baixa permeabilidade. A tabela 2 apresenta algumas propriedades dos solos estudados.

Tabela 2 - Propriedades Físico-químicas dos solos utilizados nestes experimentos.

Propriedades	Solo Arenoso	Solo argiloso
umidade (%)	0,1	30,05
porosidade (%)	21,02	63,17
[ferro] (ppm)	13,2	41,32
pH	8,28	8,87

2. Materiais e Métodos

Todos os ensaios foram realizados em uma coluna de vidro de borossilicato, com as dimensões de 10 cm de diâmetro x 80 cm de altura, como mostra a Figura 2. A metodologia do planejamento experimental (fatorial completo 2²) foi utilizada para estudar uma faixa de concentração dos reagentes de Fenton para cada um dos contaminantes (compostos fenólicos e benzeno), de acordo com a tabela 3.

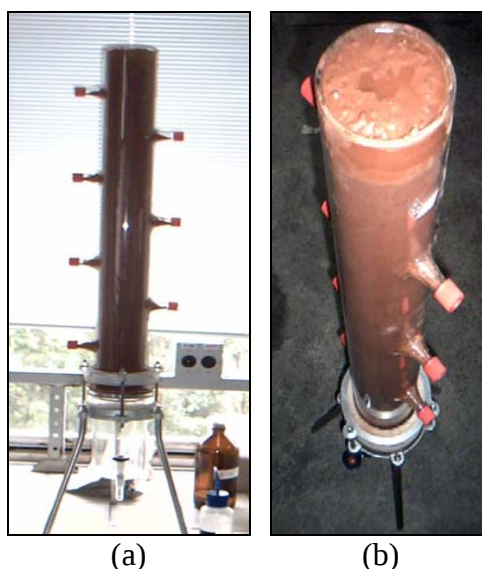


Figura 2 – Coluna para estudo da re-mediação de solos contaminados.

Tabela 3. Valores das variáveis utilizados no planejamento experimental.

	Compostos fenólicos		Benzeno	
	Nível mínimo	Nível máximo	Nível mínimo	Nível máximo
Ferro II	5 milimol/L	10 milimol/L	5 milimol/L	10 milimol/L
H ₂ O ₂	2,2 mol/L	4,4 mol/L	0,55 mol/L	1,1 mol/L

A contaminação do solo com benzeno foi feita por contato direto e agitação vigorosa. Para a contaminação com compostos fenólicos o solo foi embebido em uma solução fenólica contendo fenol (580 mg/L), ácido 2,4-diclofenóxiacético (700 mg/L) e 2,4-diclorofenol (1000 mg/L). A mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos para aumentar a homogeneidade da contaminação. Em seguida, as amostras foram deixadas sob ventilação até secar e “empacotadas” na coluna da figura 2. O solo foi empacotado sem pressão na coluna, e em seguida, foram injetadas as soluções de ferro (II) e peróxido de hidrogênio. Durante 3 (três) dias foram injetados 150 mL (compostos fenólicos) e

300 mL (benzeno) de cada uma das soluções, no topo da coluna, divididas em três frações iguais e adicionadas a cada 24h. A coluna foi desempacotada 24h após a última injeção de cada experimento, sendo realizadas as seguintes análises:

1. Umidade: Uma amostra de aproximadamente 1g do solo foi pesada e seca em estufa TECNAL TE-394/1 (Temperatura de 100 a 105 °C) por 1h. Após o resfriamento em dessecador, mediu-se a massa novamente e pela diferença entre as massas medidas determina-se a massa de água.
2. Porosidade: Pesou-se uma massa de solo que ocupe um volume correspondente (10 mL) em uma proveta. Em seguida completa-se o volume com água e pela diferença tem-se a quantidade percentual de poros.
3. Concentração de ferro: O ferro presente na amostra é extraído por meio de um ataque sulfúrico. A amostra de solo foi imersa em uma solução de ácido sulfúrico (1:1) e aquecida durante 30 minutos (Classen et al., 1997). A solução resultante foi filtrada e levada para leitura da concentração em um espectrômetro de absorção atômica (SpectraAA-10plus, Varian) usando acetileno na queima, com fenda de 0,2 mm e leitura no comprimento de onda de 248,3 nm.
4. pH: A amostra de solo foi imersa em água por 1 (uma) hora a fim de promover o equilíbrio eletrostático entre os íons presentes nas fases sólida e aquosa (Classen et al., 1997). Após esse período, foi realizada a leitura do pH em um potenciômetro TECNAL Tec-3MP.

Concentração de orgânicos (fenóis e benzeno): Os orgânicos presentes no solo são extraídos do solo usando clorofórmio como extrator (5 gramas de solo e 20 mL de clorofórmio). O extrato obtido é levado ao cromatógrafo gasoso (Star 3400 CX, Varian) equipado com uma coluna DB-WAX (15m x 0,53 mm x 1 µm), detector de chama (FID), com a temperatura do injetor a 180 °C, temperatura do detector a 195 °C e programação na coluna iniciando a 40 °C, até 60 °C (razão de 2,5 °C por minuto), seguido de elevação até 190 °C (razão de 7,5 °C por minuto), sendo mantida esta temperatura por 15 minutos.

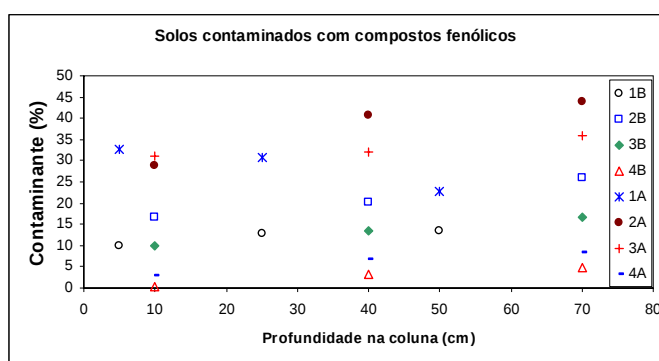
3. Resultados e Discussões

Os experimentos foram realizados sempre na mesma coluna, à temperatura ambiente, que variou entre 21 e 38°C, e sem ajuste no pH inicial. Foram retiradas amostras de alguns pontos da coluna, espaçados igualmente ao longo da mesma. Para facilitar a descrição das colunas, estabeleceu-se um código para cada coluna de acordo com a tabela 4.

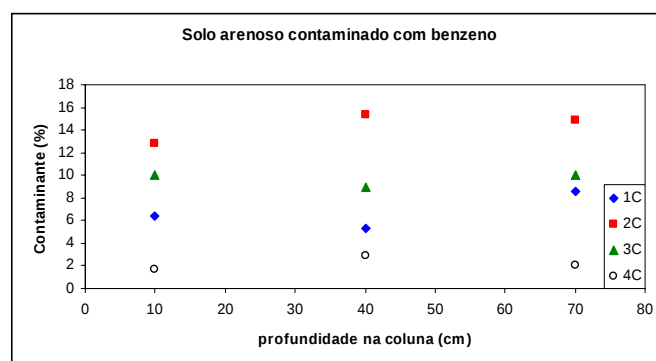
Tabela 4. Código das colunas de acordo com o planejamento experimental.

Nível codificado de ferro	Nível codificado de H ₂ O ₂	Compostos fenólicos		Benzeno
		Solo argiloso	Solo arenoso	Solo arenoso
+	-	1A	1B	1C
-	-	2A	2B	2C
-	+	3A	3B	3C
+	+	4A	4B	4C

A Figura 3 mostra o percentual de degradação para os experimentos divididos por tipo de solo e de contaminante. Em ambos os casos, pode-se observar que as menores concentrações encontram-se no topo da coluna, onde são aplicados os reagentes. Observa-se ainda que as colunas em que foram adicionados os reagentes mais concentrados, a eficiência de degradação foi maior. Este resultado era esperado, uma vez que uma maior concentração de reagentes gerará uma maior concentração de radicais hidroxila e uma maior oxidação dos contaminantes.



(a)

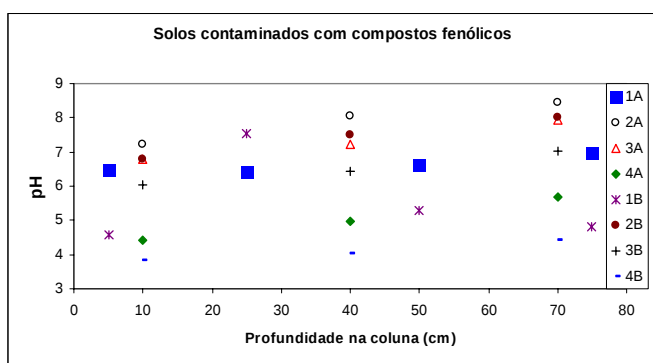


(b)

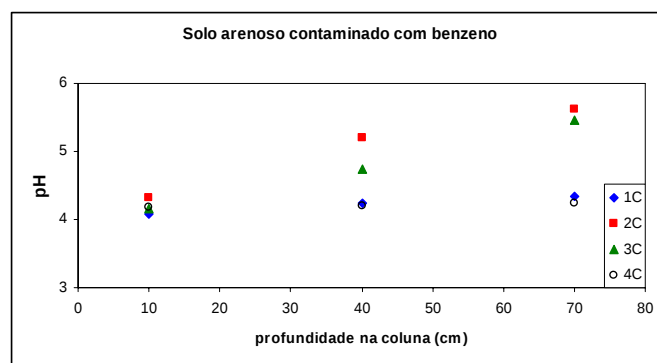
Figura 3. Concentração (percentual) de contaminantes no solo após a remediação com o processo Fenton; (a) solos contaminados com compostos fenólicos, (b) solo contaminado com benzeno.

Observa-se ainda que o solo argiloso apresentou uma menor degradação ao longo da coluna. Apesar de apresentar menor porosidade total, o solo arenoso tem seus poros interconectados (porosidade efetiva), que lhe atribui maior permeabilidade. Devido a isto, os reagentes conseguem migrar e permear por uma superfície maior dos grãos que no caso do solo argiloso. Os meios cujos poros não estão ligados entre si são descritos como impermeáveis ao escoamento de fluidos e aqueles com poros interconectados, como permeáveis. Além disso, por não serem interconectados, os poros da argila aprisionam os contaminantes em pontos onde a solução dos reagentes não consegue migrar. O escoamento dos reagentes ao longo da coluna ocorre através destes poros interconectados, e como no solo argiloso a permeabilidade é baixa, observa-se a formação de caminhos preferenciais.

A oxidação com os reagentes de Fenton leva a formação de compostos intermediários. À medida que a reação ocorre são formados álcoois, aldeídos e por fim, antes da mineralização total a gás carbônico, formam-se ácidos carboxílicos. Quanto mais efetivo for o processo, maior a formação de ácidos, e menor o pH final na coluna. A figura 4 mostram os resultados do pH para os solos argiloso e arenoso, e estes dados mostram um comportamento compatível com a degradação dos contaminantes, ou seja, as colunas com menor pH, são aquelas que apresentam o menor percentual de contaminante ao final do processo (maior eficiência na degradação).

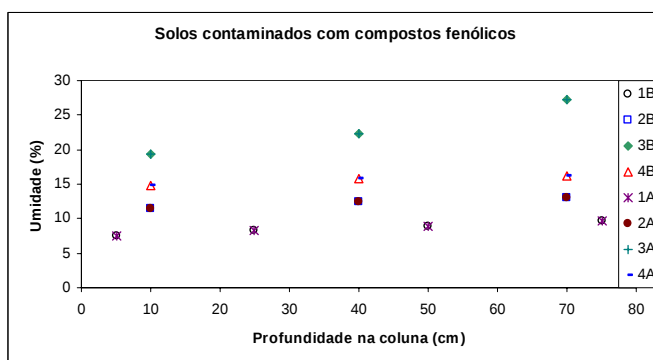


(a)

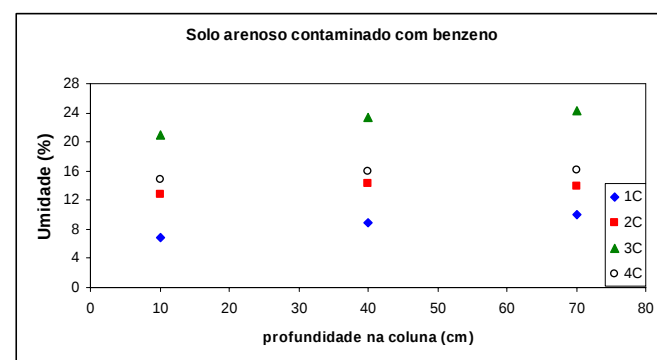


(b)

Figura 4 - Valores de pH para os diferentes solos e contaminantes ao final do processo.



(a)



(b)

Figura 5 – Valores de umidade para os diferentes solos e contaminantes ao final do processo.

A reação de Fenton se processa de forma bastante rápida, por isso, os reagentes são injetados separadamente para evitar que reajam no próprio recipiente onde estão acondicionados. Por serem injetados um de cada vez, e pelo fato de que a migração em subsuperfície ocorre de forma aleatória, e sempre pelo caminho menos obstruído por contaminantes ou por outra solução, pode ocorrer que o peróxido se decomponha em água e oxigênio, em lugar de reagir com os íons ferrosos. Quando isto ocorre, o oxigênio gerado fica aprisionado nos grãos do subsolo, e este comportamento causa uma redução na umidade, pois os poros que seriam ocupados pela água estarão ocupados por gases como o oxigênio. Esta observação é confirmada pela figura 5, na qual se percebe claramente que os experimentos

realizados com menor concentração de íons ferrosos apresentam menor umidade na coluna, devido a decomposição do H_2O_2 .

A porosidade final do solo será maior de acordo com o aumento da concentração de ferro, conforme mostra a figura 6. Podemos levar em conta duas razões para este efeito. Por ser uma reação expansiva, uma maior concentração de ferro promoverá uma reação mais efetiva, ou seja, uma maior área superficial será afetada pelo processo. Outra razão seria a deposição de ferro sobre os grãos do solo, o que também aumentaria a área superficial, formando novas “galerias” e aumentando a porosidade.

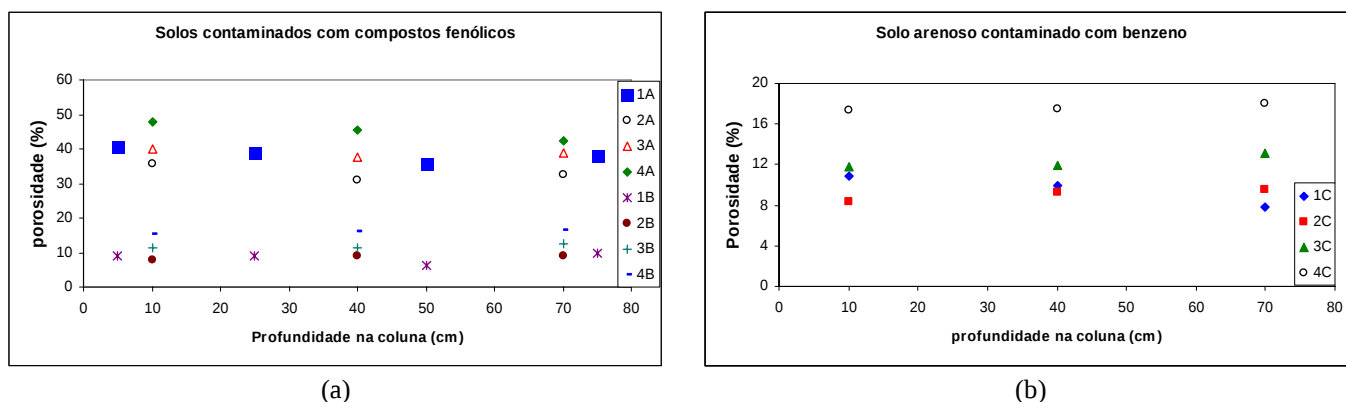


Figura 6 – Valores de porosidade para os diferentes solos e contaminantes ao final do processo.

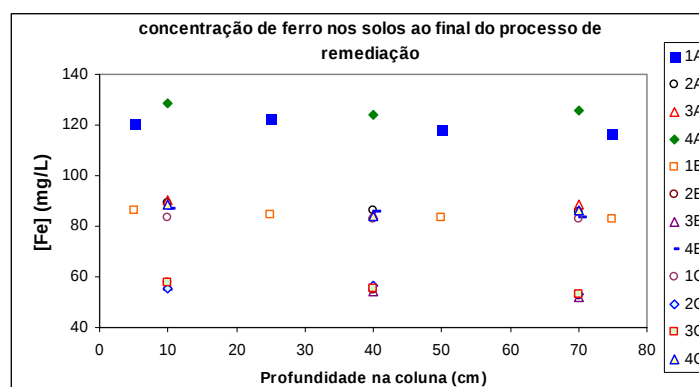


Figura 7 – Concentração de ferro nos solos após o processo de remediação.

Os experimentos realizados com soluções mais concentradas de ferro apresentaram maior deposição no solo. As análises mostram um aumento na concentração de ferro no solo, após o processo de remediação, na faixa de 40 mg/L quando se usa uma solução de ferro com concentração de 5 mM e de 80 mM para soluções com concentração de 10 mM, como mostra a figura 7. Algumas colunas apresentam pH alcalino, e nesta situação o ferro precipita sob a forma de hidróxidos, reduzindo a efetividade do processo, pela ausência do ferro para reagir com peróxido de hidrogênio e obstruindo os poros do subsolo.

Os resultados dos experimentos mostram a aplicabilidade do processo na remediação de áreas contaminadas, em especial, com solos arenosos, onde a permeabilidade é maior e os reagentes migram com maior facilidade, permeando por toda a região contaminada. Uma ampliação de escala para solos arenosos seria facilitada pela interconexão entre os poros, sendo mais complexa para o caso de solos argilosos.

4. Conclusões

O processo Fenton se apresentou bastante eficiente, uma vez que foi feita apenas uma etapa de tratamento. Para aplicações em campo, por exemplo, realizam-se o processo repetidas vezes. O uso de ferro em solução aumentará a concentração de ferro no solo, e deve-se tomar um cuidado adicional para evitar a inutilização do solo, devendo ser observada a compatibilidade com o uso a que se destinará o solo. Porém, solos com altas concentrações naturais de ferro são promissores para o uso deste método, pois os mesmos poderão reagir com o peróxido adicionado. O uso de

H₂O₂ também apresenta a grande vantagem de gerar oxigênio, no meio, o que pode ser bastante vantajoso na recuperação da biota do solo, ou mesmo para um refinamento através de bioremediação.

5. Agradecimentos

Este trabalho tem o suporte financeiro da ANP (Agência Nacional do Petróleo), FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e CAPES – CEPEMA (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Centro de Pesquisa em Meio Ambiente). Os autores agradecem a reserva florestal do Parque das Dunas por ceder o solo utilizado neste estudo.

6. Referências

- CLASSEN, M. E. C.; BARRETO, W. O.; PAULA, J. L.; DUARTE, M. N. Manual de Métodos de Análise de Solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, segunda edição, p. 3–131, 1997.
- COSTA A. F. U., AZAMBUJA E., NANNI A. S. Métodos Elétricos Aplicados à Detecção da Contaminação do Subsolo Provocada por Combustíveis no Rio Grande do Sul, Brasil. 6 th International Congress of the Brazilian Geophysical Society, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- DAUBERT, T. E., DANNER, R. P.; DIPPR Data Compilation; Version 12.0; AIChE; New York, 1995.
- EPA, Field Applications of in Situ Remediation Technologies: Chemical Oxidation. Solid Waste and Emergency Responses. September 1998.
- FENTON H. J. H., Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. J. Chem. Soc. v. 65, p. 899, 1894.
- FREEZE, R. A. AND J. A. CHERRY. Groundwater. Prentice Hall Inc., 1979.
- FISENNE I. M., Usdoe Remediation Site Case Study. Environment International, v. 22. Suppl. 1, S243-S249. 1996.
- GALVÃO, S. A. O., MOTA, A. L. N., SILVA, D. N., MORAES, J. E. F., NASCIMENTO, C. A. O., CHIAVONE-FILHO, O., Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. Science of the Total Environment, Article in Press, 2006.
- HENLE, E. S.; LUO, Y.; LINN S. Fe²⁺, Fe³⁺, and Oxygen React with DNA-Derived Radicals Formed During Iron-Mediated Fenton Reactions, Biochemistry, v. 35, p. 12212-12219. 1996.
- KONG SUNG-HO, WATTS R. J., CHOI JIN-HO, Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide. Chemosphere, v. 37(8), p. 1473-1482. 1998.
- Li Z. M., Peterson M. M., Comfort S. D., Horst G. L., Shea P. J., Oh B. T., Remediating TNT-Contaminated Soil by Soil Washing and Fenton Oxidation. The Science of the Total Environment, v. 204, p. 107-115. 1997.
- LU M. C. , Oxidation of Chlorophenols with Hydrogen Peroxide in the Presence of Goethite. Chemosphere, v. 40, p. 125-130. 2000.
- MCAULIFFE, C. Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin and Aromatic Hycarbons. The Journal of Physical Chemistry. v. 70, n. 4, p. 1267 – 1275. 1966.
- MANZOCHI, C. Engenharia Ambiental: banco de dados podem orientar soluções em vazamentos de combustível, Ciência Hoje, v.29, n.174, p.40-41, 2001
- MORAES J. E. F., QUINA F. H., NAS-CIMENTO C. A. O., SILVA D. N. E CHIAVONE-FILHO O. (2004), “Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process” Env. Sci. Tech. 38 (4), p. 1183-1187.
- NAM K., RODRIGUEZ W., KUKOR J. J., Enhanced Degradation of polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Biodegradation Combined with a Modified Fenton Reaction. Chemosphere, v. 45, p. 11-20. 2001.
- Seidell, A. Solubilities of Organics Compounds. 3rd Edition, v. 2, p. 372, National Institute of Health. 1941.
- SIEGRIST R. L., URYNOWICZ M. A., WEST O. R. In Situ Chemical Oxidation for Remediation of Contaminated Soil and Ground Water. Ground Water Currents – Developments in Innovative Ground Water Treatment. v.37, p. 1-3, 2000.
- SILVA, D. N., ZAGATTO, P. J. P., GUARDANI, R. AND NASCIMENTO, C. A. O. Remediation of Polluted Soils Contaminated with Linear Alkylbenzenes Using Fenton's Reagent, Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 48 (Special), p. 257-265, 2005.
- SUN Y., PIGNATELLO J. J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. J. Agric. Food Chem. v. 40 (2), p. 322-327, 1992.
- TYRE B. W., WATTS R. J., MILLER G. C., Treatment of Four Bioreactory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide. J. Env. Qual. v. 20, p. 832-838, 1991.
- WATTS R. J., HALLER D. R., JONES A. P., TEEL A. L., A Foundation for the Risk-Based Treatment of Gasoline-Contaminated Soils Using Modified Fenton's Reactions. Journal of Hazardous Materials v. 76(B), p. 73-89, 2000.
- WATTS R. J., Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors. Wiley, New York, 1998.

WATTS R. J., STANTON P. C. Mineralization of Sorbed and NAPL-Phase Hexadecane by Catalyzed Hydrogen Peroxide. *Wat. Res.* v. 33 (6), p. 1405-1414, 1999.