

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Degradação de fenol em amostras aquosas utilizando persulfato ativado por ferro(III) associado a quelante e luz visível

AUTORES:

Avylla Alobendny Barreto de Souza; Joyce Azevedo Bezerra de Souza; Letícia Pontes de Araújo; Osvaldo Chiavone Filho

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

DEGRADAÇÃO DE FENOL EM AMOSTRAS AQUOSAS UTILIZANDO PERSULFATO ATIVADO POR FERRO(III) ASSOCIADO A QUELENTE E LUZ VISÍVEL

Resumo

A contaminação das águas por compostos derivados de petróleo, como o fenol, é uma preocupação ambiental séria devido a sua toxicidade e persistência no meio ambiente. O fenol é um contaminante comum em resíduos industriais, principalmente da indústria petroquímica, que pode desencadear impactos negativos à vida humana e as espécies aquáticas. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são técnicas promissoras para a remoção de poluentes orgânicos persistentes, utilizando agentes oxidantes poderosos que geram radicais livres, capazes de converter os contaminantes orgânicos em substâncias menos ofensivas. Dentre as técnicas de POAs, a fotodegradação do fenol usando o persulfato ativado por radiação luminosa destaca-se pela sua eficiência, visto ao ser ativado pela luz, o persulfato de sódio (PS) gera radicais sulfato capazes de degradar o fenol, sob condições ambientais diversas. A ativação do persulfato pode ser realizada por vários métodos, incluindo a catálise metálica (uso de metais como ferro, cobre), associado à quelantes, irradiação e ajuste de pH, por exemplo. Diante do exposto, o objetivo desse trabalho é avaliar a degradação do fenol em soluções aquosas através da utilização dos sistemas PS/Fe³⁺/Q com e sem irradiação de luz visível, verificando as melhores condições experimentais de degradação encontradas, avaliando a influência da ação da luz na melhoria da degradação do contaminante. Em síntese, foram realizados dois planejamentos experimentais 2² + 3 pontos centrais com as variáveis concentração de persulfato (5 - 15 mM), FeCl₃ (1 - 3 mM), com um valor fixo de ácido cítrico (5 mM), com e sem irradiação à luz visível, com concentração inicial de 40 mg.L⁻¹, sob pH 3,0 e tempo reacional de 120 minutos. As amostras coletadas foram levadas para análise no equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados obtidos demonstraram que a degradação máxima de fenol do processo PS/Fe³⁺/Q/Luz visível, obtida sob condições de 15 mM de persulfato de sódio e 3 mM de Fe³⁺, foi de 96,64% mostrando-se ser superior ao processo PS/Fe³⁺/Q que apresentou degradação máxima de 52,95%, sob condições de 5 mM de persulfato de sódio e 1 mM de Fe³⁺. Desta forma, verificou-se que os dois sistemas resultaram em uma alta eficiência na quebra das moléculas de fenol, mostrando-se como uma alternativa promissora e eficiente para o tratamento de águas contaminadas, mas que podem ser feitas alterações nas condições experimentais para obter melhores condições de degradação.

Palavras-chave: Persulfato, Degradação, Fenol, Tratamento.

Abstract

The contamination of water by petroleum-derived compounds, such as phenol, is a serious environmental concern due to its toxicity and persistence in the environment. Phenol is a common contaminant in industrial waste, particularly from the petrochemical industry, and can have negative impacts on human life and aquatic species. Advanced Oxidation Processes (AOPs) are promising techniques for the removal of persistent organic pollutants, utilizing powerful oxidizing agents that generate free radicals capable of converting organic contaminants into less harmful substances. Among the AOP techniques, the photodegradation of phenol using persulfate activated by light radiation stands out for its efficiency. When activated by light, sodium persulfate (PS) generates sulfate radicals that can degrade phenol under various environmental conditions. Persulfate activation can be achieved by several methods, including metallic catalysis (using metals such as iron and copper), chelation, irradiation, and pH adjustment, for example. Given the above, the objective of this work is to evaluate the degradation of phenol in aqueous solutions using PS/Fe³⁺/Q systems with and without visible light irradiation, determining the optimal

experimental conditions for degradation and assessing the influence of light on improving contaminant degradation. In summary, two experimental designs were conducted, a 2² factorial with 3 central points, with the variables of persulfate concentration (5 - 15 mM), FeCl₃ (1 - 3 mM), with a fixed value of citric acid (5 mM), with and without visible light irradiation, with an initial concentration of 40 mg.L⁻¹, at pH 3.0 and a reaction time of 120 minutes. The collected samples were analyzed using high-performance liquid chromatography (HPLC). The results showed that the maximum phenol degradation in the PS/Fe³⁺/Q/Visible light process, achieved under conditions of 15 mM sodium persulfate and 3 mM Fe³⁺, was 96.64%, demonstrating superiority over the PS/Fe³⁺/Q process, which showed a maximum degradation of 52.95% under conditions of 5 mM sodium persulfate and 1 mM Fe³⁺. Thus, it was found that both systems resulted in high efficiency in the breakdown of phenol molecules, proving to be a promising and efficient alternative for the treatment of contaminated water, though experimental conditions can be optimized further for better degradation performance.

Keywords: Persulfate, Degradation, Phenol, Treatment.

Introdução

A presença de compostos orgânicos tóxicos, como o fenol, em corpos hídricos representa um enorme desafio ambiental devido à sua alta toxicidade e persistência. O fenol, bastante utilizado em algumas indústrias como a petroquímica, farmacêutica e de resinas sintéticas, é um contaminante prioritário que pode causar sérios danos à saúde humana e à vida aquática. Os fenóis não só representam ameaças substanciais, mas também revelam uma persistência alarmante nas águas residuais, o que justifica medidas regulamentares rigorosas por parte da Agência de Proteção Ambiental (EPA) para priorizar o seu controle. Originários de indústrias como a de refino de petróleo e fabricação de medicamentos, os fenóis apresentam uma propensão preocupante para induzir danos graves e irreversíveis aos órgãos, um fato bem estabelecido na literatura científica (Ahmed *et al.*, 2024). As águas produzidas derivadas do petróleo, são uma mistura de água e contaminantes, entre esses contaminantes estão presentes os hidrocarbonetos dissolvidos e emulsificados, metais pesados, sólidos em suspensão, produtos químicos usados no processo de perfuração e extração, e substâncias radioativas naturais. Entretanto, o tratamento e a gestão dessas águas são essenciais para minimizar impactos ambientais e de saúde, exigindo técnicas avançadas para remoção de contaminantes e redução da toxicidade antes de qualquer descarte ou reutilização.

Métodos tradicionais de tratamento de efluentes não são suficientemente eficazes na remoção completa de compostos fenólicos. Nesse cenário, os Processos Avançados de Oxidação (POAs), surgem como uma solução promissora para a degradação de contaminantes persistentes. O bom desempenho obtido pelos POAs deve-se a capacidade de gerar espécies reativas oxidantes, que são capazes de oxidar uma ampla série de poluentes orgânicos e até mesmo produtos menos tóxicos ou totalmente mineralizados (Ahmed *et al.*, 2024). Entre os diversos sistemas de POAs, os que fazem uso do persulfato, dentre eles o persulfato de sódio (PS), tem se destacado, pois possuem a capacidade de ser ativado, gerando o radical sulfato (SO₄^{•-}) e/ou o radical hidroxila (•OH) possuindo alta eficiência da degradação dos compostos orgânicos sob diferentes condições (Lin; Liang; Chen, 2011).

A ativação do persulfato pode ser realizada por vários métodos, incluindo radiação luminosa e íons metálicos de transição como o ferro (Fe³⁺), buscando intensificar o processo oxidativo. A radiação luminosa é capaz de quebrar a molécula de PS, sendo assim também capaz de gerar radicais sulfato (Equação 1) (Ahmed *et al.*, 2024).



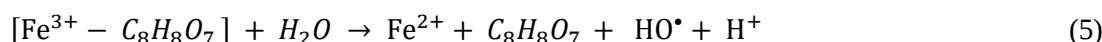
O ferro, por sua vez, quando presente na forma de Fe³⁺, age como um catalisador e a eficiência do processo de geração dos radicais sulfato pode ser aprimorada com a presença de agentes quelantes.

Embora a ativação do persulfato com íons de ferro Fe^{3+} seja uma técnica eficaz para degradação, a possibilidade de precipitação do ferro pode diminuir a eficiência do processo oxidativo. Os agentes quelantes são benéficos porque mantêm o ferro Fe^{3+} em solução, prevenindo sua precipitação e estabilizando sua forma cataliticamente ativa. Isso aumenta a eficiência dos processos em que o ferro atua como catalisador, como a geração de radicais sulfato (Ahmed *et al.*, 2024).

Os POAs do tipo Fenton, que utilizam o sistema Fe(II)/PS (Equação 2), geralmente apresentam um desempenho superior quando confrontados com sistemas que utilizam a irradiação com PS para gerar radicais, graças a rápida ativação dos oxidantes no primeiro caso. Contudo, em virtude do aumento de Fe^{2+} e de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ no sistema, pode ocorrer reduções significativas nas taxas de degradação, por causa do sequestro dos radicais sulfato, como demonstrado na Equação 3, além da possibilidade de precipitação do Fe^{2+} e Fe^{3+} no sistema, caso o pH não esteja abaixo de 3,0, reduzindo ainda mais a eficiência do processo (Govindan *et al.*, 2014; Bu *et al.*, 2017).



Para contornar tais adversidades, o uso de um agente quelante (Q), como o ácido cítrico, pode atuar para que o ferro se mantenha em sua forma solúvel, como demonstrado na Equação 4 (Ling *et al.*, 2017), além de permitir uma expansão na faixa do pH reacional durante a fotólise, aumentando a eficiência de obtenção dos íons férrico, resultando em uma maior produção de ferro ferroso (Equação 5) (Ahmed *et al.*, 2024).



Diante do exposto, o objetivo desse trabalho é avaliar a eficácia desses métodos para a degradação do fenol em soluções aquosas por meio da comparação de dois processos de POA $\text{PS/Fe}^{3+}/\text{Q}$ e $\text{PS/Fe}^{3+}/\text{Q/Luz visível}$, buscando verificar as melhores condições experimentais para a maior degradação de fenol, que irá proporcionar uma solução sustentável e tecnicamente viável para a remediação de efluentes industriais, contribuindo significativamente para a diminuição dos impactos ambientais e a saúde em um contexto geral causados pela poluição por compostos derivados do petróleo.

Metodologia

Para o preparo do efluente sintético foi necessário adicionar 40 mg de fenol em 1 litro de água destilada, procurando atingir uma concentração de 40 mg.L^{-1} . O efluente sintético foi inserido e armazenado em um frasco de âmbar de 1 litro, até ser utilizado, para que não houvesse fotodegradação.

Alguns produtos químicos de categoria analítica foram utilizados para este estudo. A água destilada foi utilizada para a preparação de todas as soluções, além disso, foram utilizados vários reagentes como o fenol (5%, Dinâmica). Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95%, Dinâmica) e o hidróxido de sódio (NaOH , 98%) foram utilizados no ajuste do pH da solução de fenol. Como oxidante foi utilizado o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 99%, Dinâmica), como agente de ativação e fonte de ferro foi usado o cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97%, Dinâmica), e o ácido cítrico anidro ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5%, Dinâmica) foi usado como um agente quelante. Metanol (CH_3OH , 99,8%, Dinâmica) como utilizado para parar a reação.

A princípio, foi elaborado um planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais, com as variáveis concentrações de persulfato de sódio (5 - 15 mM), FeCl_3 (1 - 3 mM) e mantendo a concentração

de ácido cítrico fixa (5 mM). O pH foi ajustado para 3,0 (Hollanda *et al.*, 2024) e o tempo reacional foi de 120 minutos. Os experimentos de degradação do fenol foram realizados em um reator fotoquímico (béquer encamisado) de 250 mL, acoplado a um banho termostático que manteve o sistema sob a temperatura de 20°C. A este reator, foram adicionados 50 mL da solução de fenol a 40 mg.L⁻¹, adicionando os volumes das soluções de oxidante, catalisador e quelante, de acordo com as condições experimentais previamente estabelecidas. Os dois sistemas foram realizados com as mesmas condições, diferindo-os apenas pela inserção da irradiação de luz visível. Para este processo, o sistema foi exposto a uma lâmpada metálica (Ourolux, 150 W) com invólucro, que emitia radiação no espectro visível. Além disso, foram feitos dois ensaios controle em cada sistema, um apenas com o fenol, Fe³⁺ (2 mM) e quelante (5 mM), outro com PS (10 mM), fenol e quelante (5 mM), tanto para o sistema com luz como para o sem luz. Após os ensaios experimentais, as amostras foram coletadas em seringas e filtros (PTFE Hidrofílico 0,46 µm, Nova Analítica) e 0,9 mL do filtrado foi adicionada em um frasco vials que continha 0,1 mL de metanol, e levadas para serem analisadas no equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, Prominence UFLCX-R, Shimadzu).

Resultados e Discussão

Os resultados dos processos de degradação do fenol para os dois tipos de POAs estudados encontram-se descritos na Tabela 1.

Os resultados do sistema PS/Fe³⁺/Q, apresentaram diferentes taxas de degradação, de acordo com as condições experimentais analisadas. A condição experimental que apresentou a melhor degradação foi o ensaio 1 que, sob as condições experimentais -1 de Fe³⁺ e -1 de PS, apresentou um percentual de degradação de 52,95%. Este cenário, utilizando as menores condições de oxidante e catalisador, indicam que todo o ferro solúvel presente no meio, em atuação com o quelante, foi suficiente para ativar todo o PS no meio, permitindo a geração de radicais que degradaram o fenol. O ensaio 4 do mesmo sistema teve um segundo melhor percentual de degradação com percentual de 49,68% com níveis máximos de Fe³⁺ e PS (respectivamente os níveis +1 e +1) que, por conter níveis altos do catalisador e do oxidante obteve um bom percentual de degradação. Embora o ponto 4 tenha tido o segundo maior percentual de degradação, ele não apresentou um desempenho similar ou superior ao primeiro ensaio por possuir uma elevada dosagem do catalisador e oxidante, que desencadeou no sistema um excesso de radicais que, por meio de reações colaterais indesejáveis e pela competição dos radicais, acabou diminuindo a remoção do contaminante. O ensaio 3 foi o que apresentou o menor resultado de degradação com 19,77% devido à alta concentração de Fe³⁺ presente, causando uma sobrecarga no quelante e, precipitando uma parte do Fe³⁺, corroborando para uma queda na ativação do persulfato e diminuir a formação de radicais sulfato (Ahmed *et al.*, 2024). Os pontos centrais do planejamento apresentaram uma média de degradação do fenol de 34,03% e desvio de 3,20% entre eles, indicando os valores próximos entre si.

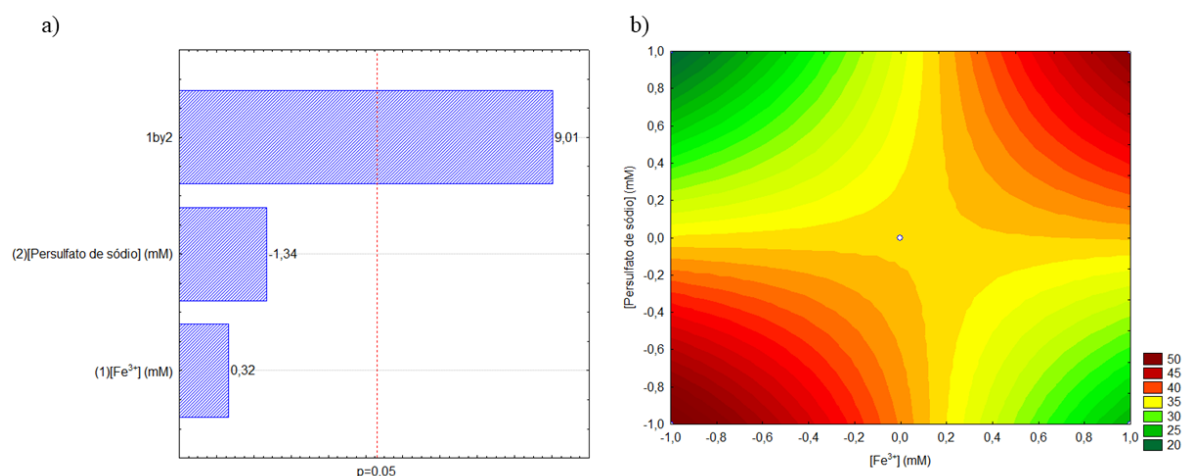
Tabela 1 - Degradação do fenol para os sistemas PS/SA/Q e PS/SA/Q/Luz visível com duas horas de reação com [fenol]₀ = 40 mg/L; quelante: [ácido cítrico] = 5 mM

Ensaio Experimental	Nível (x1) [Fe ³⁺] mM	Nível (x2) [PS] mM	Degradação de fenol (%)	Degradação de fenol (%)
1	1,0	5,0	52,95	57,10
2	3,0	5,0	25,12	47,27
3	1,0	15,0	19,77	96,64
4	3,0	15,0	49,68	72,94
5	2,0	10,0	30,50	76,74
6	2,0	10,0	36,75	85,98
7	2,0	10,0	34,85	86,16

Os resultados do sistema PS/Fe³⁺/Q, apresentaram diferentes taxas de degradação, de acordo com as condições experimentais analisadas. A condição experimental que apresentou a melhor degradação foi o ensaio 1 que, sob as condições experimentais -1 de Fe³⁺ e -1 de PS, apresentou um percentual de degradação de 52,95%. Este cenário, utilizando as menores condições de oxidante e catalisador, indicam que todo o ferro solúvel presente no meio, em atuação com o quelante, foi suficiente para ativar todo o PS no meio, permitindo a geração de radicais que degradaram o fenol. O ensaio 4 do mesmo sistema teve um segundo melhor percentual de degradação com percentual de 49,68% com níveis máximos de Fe³⁺ e PS (respectivamente os níveis +1 e +1) que, por conter níveis altos do catalisador e do oxidante obteve um bom percentual de degradação. Embora o ponto 4 tenha tido o segundo maior percentual de degradação, ele não apresentou um desempenho similar ou superior ao primeiro ensaio por possuir uma elevada dosagem do catalisador e oxidante, que desencadeou no sistema um excesso de radicais que, por meio de reações colaterais indesejáveis e pela competição dos radicais, acabou diminuindo a remoção do contaminante. O ensaio 3 foi o que apresentou o menor resultado de degradação com 19,77% devido à alta concentração de Fe³⁺ presente, causando uma sobrecarga no quelante e, precipitando uma parte do Fe³⁺, corroborando para uma queda na ativação do persulfato e diminuir a formação de radicais sulfato (Ahmed *et al.*, 2024). Os pontos centrais do planejamento apresentaram uma média de degradação do fenol de 34,03% e desvio de 3,20% entre eles, indicando os valores próximos entre si.

A análise estatística do planejamento foi realizada para um intervalo de confiança de 95% e obteve um R² = 0,961. De acordo com os resultados, apenas a combinação entre as variáveis Fe³⁺ e PS foi significativamente significativa, tendo em vista que apenas essa combinação apresentou o p-valor inferior a 0,05 (quesito necessário para ser considerada estatisticamente significativa, mediante o limite de confiança de 95%), como pode ser observado na Figura 1a, indicando que os limites das demais variáveis devem ser alterados para que possam apresentar valores mais condizentes e que apresentem melhores resultados de degradação. De acordo com o conjunto de dados da degradação do fenol, obteve-se a superfície de contorno (Figura 1b), que indica quais as regiões das variáveis estudadas podem promover uma maior taxa de degradação do fenol. Diante do observado, percebe-se que as maiores taxas de degradações de fenol podem ser obtidas nos extremos das variáveis, nos níveis -1 e -1 e +1 e +1 (áreas vermelhas do gráfico), permitindo que estudos futuros possam ser realizados considerando estes resultados.

Figura 1 – a) Gráfico de Pareto com as variáveis estudadas no processo; b). Superfície de contorno para o conjunto de resultados da degradação do fenol para o sistema PS/Fe³⁺/Q.



A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos com a análise de variância (ANOVA) deste sistema. Por meio dos valores, reafirma-se que apenas a combinação entre as variáveis 1 e 2 foi a que apresentou resultado estatisticamente significativo (p -valor $< 0,05$) e é possível verificar que para os resultados encontrados, o sistema pode ser classificado como significativo, tendo em vista que a razão entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} foi maior que 1 ($F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}} > 1$). Dos resultados obtidos, é possível gerar um modelo, que correlaciona as variáveis analisadas (Equação 6), em que x_1 é a concentração de Fe^{3+} e x_2 a concentração de PS. O modelo obtido é eficaz para prever valores de degradação de fenol pertencentes à faixa dos níveis das variáveis estudadas, visto que correlaciona tais dados, mas não consegue prever taxas de degradação fora das condições avaliadas, tendo em vista que o sistema não apresentou caráter preditivo, apenas significativo.

$$\text{Degradação de fenol (\%)} = 35,66 + 0,52 * x_1 - 2,15 * x_2 + 14,43 * x_1 * x_2 \quad (6)$$

Tabela 2 – Análise de variância (ANOVA) para os dados do sistema PS/ Fe^{3+} /Q.

Fonte	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	p	F_{cal}	$F_{\text{tab } 3,3}$	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
[Fe^{3+}]	1,08	1	1,08	0,776			
[PS]	18,57	1	18,57	0,310			
1 por 2	833,47	1	833,47	0,012			
Regressão	853,13	3	284,37		24,78	9,28	2,67
Resíduo	34,42	3	11,47				
Total	887,55	6					

Os resultados da degradação do fenol para o sistema PS/ Fe^{3+} /Q/Luz visível também estão registrados na Tabela 1. Verificou-se que a melhor degradação alcançada para este sistema foi encontrada no Ensaio 3, com percentual de 96,64%, sob as condições -1 de Fe^{3+} e +1 de PS. Para este ponto, percebe-se que a menor concentração do catalisador, associado ao quelante e a irradiação de luz visível foi eficiente e conseguiu ativar o PS que estava em grande concentração no meio, possibilitando a geração de uma elevada quantidade de radicais sulfato e hidroxilas, permitindo uma degradação de quase todo o fenol pertencente ao meio experimental. A segunda melhor condição para este sistema foi obtida com as condições centrais do planejamento, que apresentou uma média de 82,96% de degradação de fenol, por causa das concentrações significativas tanto de Fe^{3+} quanto de persulfato, que permitiram um bom desempenho. O terceiro melhor desempenho foi obtido com o Ensaio 4, que continha as maiores concentrações tanto de oxidante e de catalisador, não apresentando um desempenho tão elevado pelas razões similares ao ocorrido no sistema PS/ Fe^{3+} /Q (elevada concentração do oxidante e do catalisador que geraram muitos radicais e acabou ocorrendo o efeito sequestrante, diminuindo a ação dos radicais da degradação do fenol).

Com a análise estatística deste conjunto de dados, verificou-se que das duas variáveis analisadas, apenas a concentração de PS foi estatisticamente significativa, para um intervalo de confiança de 95%. De acordo com ANOVA, conclui-se que os resultados e o modelo obtido não foram significativos, tendo em vista que a razão entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} apresentou o valor de 0,36.

Ao ser feita a comparação entre os dois sistemas, observa-se que houve uma melhoria significativa na taxa de degradação de fenol ao ser introduzida a irradiação UV. Em todos os ensaios

experimentais houve um aumento na remoção, atingindo uma melhoria de 43,72% no ponto com maior remoção. Este incremento na degradação do fenol no segundo sistema deve-se à maior geração de radicais sulfato e hidroxila proporcionada pela irradiação da luz visível. Como resultado, ocorreu uma maior mineralização do fenol no segundo sistema em comparação com o primeiro, no qual a geração de radicais foi obtida apenas através da ativação do PS por catálise metálica.

Conclusões

Os resultados deste estudo apresentaram que ambos os sistemas PS/Fe³⁺/Q e PS/Fe³⁺/Q/Luz visível foram eficazes na degradação do fenol em soluções aquosas contaminadas com fenol, sob as condições avaliadas. Entretanto, o sistema PS/Fe³⁺/Q/Luz visível demonstrou possuir uma eficiência superior dentre os dois, apresentando uma degradação máxima de 96,64%, sob as condições experimentais de 1 mM de Fe³⁺, e 15 mM de persulfato de sódio. Tal desempenho pode ter sido alcançado pelo fato da ativação do persulfato por radiação luminosa gerar radicais sulfato altamente reativos, resultando em uma maior taxa de degradação do fenol. Além disso, o uso de ácido cítrico como agente quelante mostrou-se benéfico na estabilização dos íons metálicos, aumentando a disponibilidade de Fe²⁺ e melhorando a eficiência do processo. Todavia, pode-se destacar a importância de otimizar as condições experimentais, como a concentração de persulfato e Fe³⁺, para alcançar melhores resultados na degradação do fenol em efluentes contaminados, além do estudo destes sistemas sem a utilização do agente quelante para verificar a eficiência da remoção do fenol.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Fotoquímica e Equilíbrio de Fases (FOTEQ), ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP e a Central Analítica do Instituto de Química, pela colaboração para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- AHMED, Sameh; GOGINA, Elena; MAKISHA, Nikolay. Photodegradation of phenol using UVC-activated persulfate and chelated-Fe(III) combined system: rsm modeling, mechanism, effect of coexisting ions, and effect of heavy species. **J. Water Process Eng.**, [S.L.], v. 60, p. 105104, abr. 2024.
- BU, Lingjun; ZHOU, Shiqing; SHI, Zhou; BI, Chen; ZHU, Shumin; GAO, Naiyun. Iron electrode as efficient persulfate activator for oxcarbazepine degradation: performance, mechanism, and kinetic modeling. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 178, p. 66-74, maio 2017. Elsevier BV.
- BUDAEV, Sayan L.; BATOEVA, Agniya A.; TSYBIKOVA, Belegma A.; KHANDARKHAEVA, Marina S.; ASEEV, Denis G.. Photochemical degradation of thiocyanate by sulfate radical-based advanced oxidation process using UVC KrCl-excilamp. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 9, n. 4, ago. 2021.
- GOVINDAN, Kadarkarai; RAJA, Mohan; NOEL, Michael; JAMES, E.J.. Degradation of pentachlorophenol by hydroxyl radicals and sulfate radicals using electrochemical activation of peroxomonosulfate, peroxodisulfate and hydrogen peroxide. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 272, p. 42-51, maio 2014. Elsevier BV.
- LIN, Ya-Ting; LIANG, Chenju; CHEN, Jiun-Hua. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere*, [S.L.], v. 82, n. 8, p. 1168-1172, fev. 2011. Elsevier BV.
- LING, Li; ZHANG, Dapeng; FAN, Chihhao; SHANG, Chii. A Fe(II)/citrate/UV/PMS process for carbamazepine degradation at a very low Fe(II)/PMS ratio and neutral pH: the mechanisms. **Water Research**, [S.L.], v. 124, p. 446-453, nov. 2017.

NICKHESLAT, Ali; AMIN, Mohammad Mehdi; IZANLOO, Hassan; FATEHIZADEH, Ali; MOUSAVI, Seyed Mohammad. Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide. **J Environ Public Health**, [S.L.], v.2013 OU, Xiaoxia; QUAN, Xie; CHEN, Shuo; ZHANG, Fengjie; ZHAO, Yazhi. Photocatalytic reaction by Fe(III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution. **J. Photochem. Photobiol., A**, v. 197, n. 2-3, jun. 2008.