

9. DECOMPOSIÇÕES POR IRRADIAÇÃO COM ONDAS ULTRAVIOLETAS

Ana Rita de Araújo Nogueira

Andréa Cavicchioli

Marcos Yassuo Kamogawa

FUNDAMENTOS

A radiação ultravioleta (UV) constitui a porção do espectro eletromagnético localizada entre a radiação visível e os raios-X, com comprimentos de onda (λ) de 40 a 400 nm. A região UV é, geralmente, subdividida em UV-A ($400 < \lambda < 315$ nm), UV-B ($315 < \lambda < 280$ nm) e UV-C ($280 < \lambda < 100$ nm) ou, ainda, em ultravioleta próximo ($400 < \lambda < 200$ nm) e ultravioleta distante (ou no vácuo, $\lambda < 200$).

A radiação UV pode ser produzida artificialmente por diferentes fontes, como as lâmpadas de deutério, de xenônio, as fluorescentes e as de vapor de mercúrio, além de alguns tipos de lasers (lasers de nitrogênio e Nd:YAG). As primeiras são caracterizadas por alta estabilidade, mas também por intensidade limitada, sendo empregadas, por isso, quase exclusivamente em equipamentos que necessitem de tais requisitos, justificando-se assim o custo elevado. Nas lâmpadas de xenônio, o espectro de emissão abrange, também, as regiões visível e do infravermelho, porém o fato de serem fontes dispendiosas restringe seu uso para aplicações que requerem a melhor reprodução artificial da radiação solar. Já as fluorescentes, apesar de mais acessíveis economicamente, têm penetração no UV limitada à região do UV-A.

Em preparo de amostras, as fontes mais utilizadas são as lâmpadas de vapor de mercúrio de alta, média ou de baixa pressão, nas quais a irradiação é o resultado do relaxamento (relaxação) luminescente de átomos de mercúrio excitados durante processos de colisão com correntes de elétrons e íons no interior de tubos fechados. A distinção entre fontes de alta, média e baixa pressão está relacionada à quantidade de mercúrio presente no interior dos tubos que, por sua vez, reflete-se na pressão parcial do elemento no estado gasoso e, mais importante, no espectro de emissão da lâmpada. As lâmpadas de baixa pressão, geralmente denominadas também de germicidas, são essencialmente monocromáticas, com predominância da linha de emissão atômica a 253nm, e apresentam uma intensidade luminosa baixa, mas o fluxo luminoso total pode ser aumentado com a construção de bulbos mais compridos.

Cabe lembrar que a transparência dos vidros de borossilicato decai rapidamente no ultravioleta abaixo de 400nm, resultando, tipicamente, numa redução de 90% na radiação transmitida a 330nm e de mais de 99% para comprimentos de onda menores que 320nm. Por outro lado, a absorção de radiação UV pelo quartzo se torna significativa somente a partir de $\lambda < 260\text{nm}$. Estas observações tornam-se relevantes em situações práticas quando da escolha dos materiais de trabalho (por exemplo, recipientes e vidrarias) em função do tipo da fonte e do comprimento de onda utilizados.

A energia associada às ondas eletromagnéticas da região ultravioleta varia, aproximadamente, de 3 a 31 eV, conforme a frequência. Alguns exemplos são mostrados na Tabela 9.1.

Tabela 9.1 – Espectro eletromagnético: região ultravioleta (Atkins, 1994).

Comprimento de onda λ (nm)	Regiões do espectro	Frequência (10^{14} Hz)	Energia por fóton (eV)	Energia correspondente (kJ mol^{-1})
400	Violeta	7,49	3,10	299
320	UV-A	9,37	3,88	374
290	UV-B	10,34	4,28	413
220	UV-C	13,63	5,64	544
190	UV distante	15,78	6,53	630
40	UV no vácuo	74,95	31,00	2991

A radiação UV carrega, geralmente, energia suficiente para promover transições eletrônicas dos elétrons envolvidos nas ligações químicas de uma série de compostos, especialmente orgânicos (Tabela 9.2). Esta absorção de energia é primeiro passo de toda reação fotoquímica, com a formação de espécies excitadas, na maioria das vezes muito instáveis, que evoluem por processos não fotoquímicos (secundários), podendo resultar em rearranjos internos, ionização ou, ainda, na dissociação das ligações químicas. A cisão homolítica destas ligações é que dá origem aos chamados *radicais livres*, isto é, moléculas dotadas de um elétron desemparelhado (elétron livre) num de seus orbitais externos. Na cisão homolítica os elétrons são igualmente repartidos entre os radicais formados. Esta condição torna as moléculas extremamente reativas, com características de potente oxidante, ou seja, de receptor de elétrons particularmente em relação às moléculas orgânicas.

Tabela 9.2 – Energia de dissociação de ligações (Atkins, 1994).

A:B → A• + •B					
Ligação	kJ mol ⁻¹	Ligação	kJ mol ⁻¹	Ligação	kJ mol ⁻¹
H-H	435	C ₂ H ₅ -H	410	C ₆ H ₅ -Br	301
H-F	569	C ₂ H ₅ -CH ₃	356	C ₆ H ₅ CH ₂ -H	356
H-Cl	431	C ₂ H ₅ -Cl	339	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	293
H-Br	368	C ₂ H ₅ -Br	293	C ₆ H ₅ CH ₂ -Cl	285
H-I	297	H ₂ C=CH-H	452	C ₆ H ₅ CH ₂ -Br	213
F-F	159	H ₂ C=CH-CH ₃	385	HO-CH ₃	377
Cl-Cl	243	H ₂ C=CH-Cl	351	O=CO	531
Br-Br	192	H ₂ C=C ₂ H ₃ -H	368	H-NH ₂	460
I-I	151	H ₂ C=C ₂ H ₃ -CH ₃	301	H ₂ C=CH ₂	720
CH ₃ -H	435	H ₂ C=C ₂ H ₃ -Cl	251	HC≡CH	962
CH ₃ -F	452	H ₂ C=C ₂ H ₃ -Br	197	HO-OH	213
CH ₃ -Cl	351	C ₆ H ₅ -H	460	H-OH	492
CH ₃ -Br	293	C ₆ H ₅ -CH ₃	389	O ₂ N-NO ₂	54
CH ₃ -I	234	C ₆ H ₅ -Cl	360	H-O	428

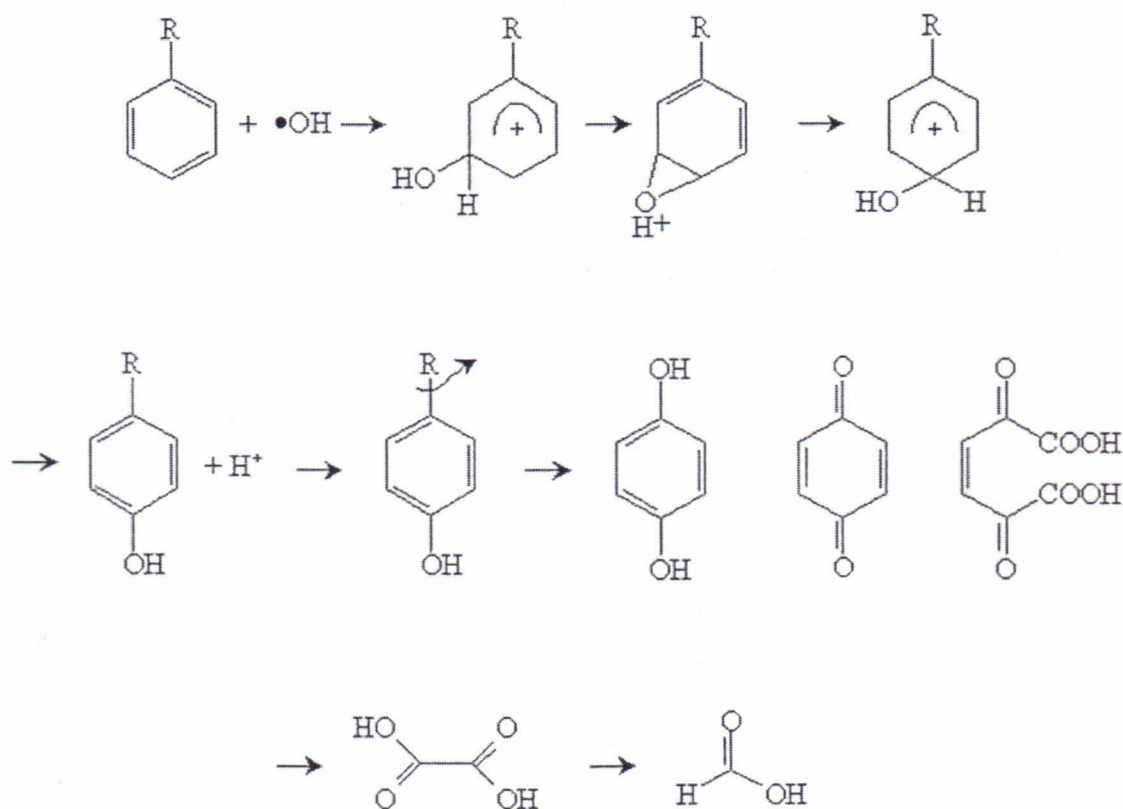
Em solução aquosa, o processo pode atingir as moléculas de oxigênio dissolvido, seja por interação destas com radicais alquila (R•), seja por absorção direta de radiação UV por parte de O₂ com formação do oxigênio singlete (¹O₂). O processo pode envolver a formação de agentes oxidantes intermediários não radicalares como O₃ e H₂O₂, mas de modo geral os pesquisadores estão concordes em considerar o radical hidroxila •OH como a principal espécie oxidante. A geração dos radicais pode ser potencializada com a utilização de agentes oxidantes auxiliares como o H₂O₂, Fe²⁺, Fe³⁺, S₂O₈, O₃, NO₂⁻, NO₃⁻ (em fase homogênea) e TiO₂ (em fase heterogênea), que em alguns casos podem atuar de forma catalítica, sendo a princípio regenerados durante o processo (Tabela 9.3). É o caso do Fe(II) nas reações de Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) e do TiO₂ nos processos fotocatalíticos heterogêneos.

Tabela 9.3 – Reações de geração de radicais utilizando diferentes agentes oxidantes.

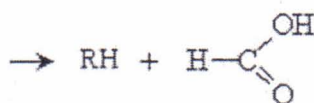
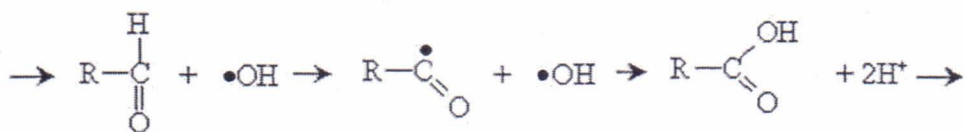
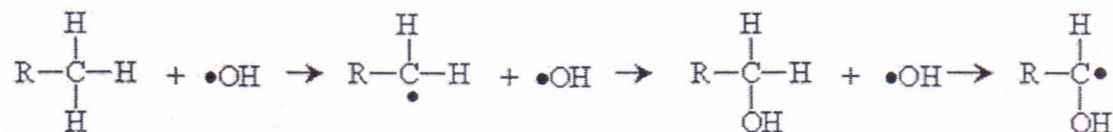
Processo	Reação	Referência
H ₂ O ₂ /UV	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet OH$	De Laat <i>et al.</i> , 1999
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$	De Laat <i>et al.</i> , 1999
Fe ³⁺ /UV	$Fe^{3+} + OH^- + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH$	De Laat <i>et al.</i> , 1999
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow [Fe^{3+}, HO_2] + H^+$ $[Fe^{3+}, HO_2] \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$	De Laat <i>et al.</i> , 1999
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV	$Fe^{3+} + OH^- + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH$ $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet OH$	De Laat <i>et al.</i> , 1999
S ₂ O ₈ /UV	$S_2O_8 + h\nu \rightarrow SO_4^+\bullet + SO_4^{2-}$ $SO_4^+\bullet + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + \bullet OH + H^+$	Roig <i>et al.</i> , 1999
O ₂ -O ₃ /UV	$O_2 + h\nu \rightarrow 2O\bullet$ $O\bullet + O_2 \rightarrow O_3$ $O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow H_2O_2 + O_2$ $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 \bullet OH$	Golimowski e Golimowska, 1996
NO ₂ ⁻ /UV	$NO_2^- + H_2O + h\nu \rightarrow NO + OH^- + \bullet OH$	Golimowski e Golimowska, 1996
NO ₃ ⁻ /UV	$NO_3^- + H_2O + h\nu \rightarrow NO_2 + OH^- + \bullet OH$	Golimowski e Golimowska, 1996
TiO ₂ /UV	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO + (e^-_{bc} + h^+_{bv})^*$ $TiO_2(h^+) + H_2O \rightarrow TiO_2 + \bullet OH + H^+$ $TiO_2(e^-) + O_2 \rightarrow TiO_2 O_2^-\bullet$	Golimowski e Golimowska 1996

* bc = banda de condução, bv = banda de valência.

Alguns autores (Corin et al., 1996; Neffrechoux et al., 2000; Wang et al., 2000) propõem diversos mecanismos de decomposição da matéria orgânica pelos radicais livres, em que a degradação completa passa por diversas etapas de fracionamento: substituição/remoção dos grupamentos, reestruturação das moléculas orgânicas, que são sucessivamente oxidadas pelos radicais até a forma de CO_2 ou compostos voláteis de baixo peso molecular. Um exemplo destes mecanismos é apresentado a seguir:



Mecanismos similares podem ocorrer para estruturas alifáticas, em que sucessivas clivagens resultam na decomposição do composto orgânico, acarretando, na amostra, uma diminuição do teor de carbono orgânico de uma amostra. Se, no anel aromático ou nas olefinas, o radical hidroxila ataca geralmente por meio de uma adição eletrófila, numa cadeia alifática esta espécie causa a extração de um hidrogênio com a geração de um radical alquila, como no seguinte exemplo:



A formação dos radicais oxidantes e a sucessiva clivagem dos compostos orgânicos de alta massa molecular é o ponto chave do procedimento de preparo de amostras com emprego da radiação UV, pois redonda na mineralização (conversão a CO_2 e H_2O e, eventualmente, NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) ou, pelo menos, na fragmentação de complexas estruturas orgânicas que poderiam interferir nas etapas analíticas. A utilização com sucesso deste método de decomposição depende de vários fatores, destacando-se o método de determinação, o analito e a concentração da fração orgânica na amostra. De qualquer forma, a degradação completa é fator imprescindível em procedimentos de determinação de C, N, S e P totais, também realizáveis com esta técnica de pré-tratamento (Oms et al., 2003).

Em determinados casos, se a matriz não interferir significativamente no processo de detecção e as moléculas orgânicas não sofrerem degradação nesta etapa, a quantificação poderá ser realizada antes e depois da digestão do material orgânico, oferecendo-se como técnica de especiação para distinguir entre a fração do analito ligada estavelmente a um substrato orgânico e à porção livre (ou a ele ligada de maneira lábil) (Cavicchioli & Gutz, 2003). De certa forma, esta opção tem maior chance de sucesso, quando combinada com métodos de determinação que apresentem, como característica intrínseca, um baixo poder de decomposição com relação ao material orgânico. Esta é uma característica típica das técnicas eletroanalíticas, as quais, por outro lado, são mais sujeitas a problemas de interferência por constituintes da matriz orgânica.

Existe também a possibilidade de utilizar a radiação UV como técnica de preparo de amostra para a conversão de espécies inorgânicas em diferentes estados de oxidação, proporcionando, também, a discriminação de formas distintas de um mesmo elemento químico como, por exemplo, Cr(III)/Cr(VI), As(III)/As(V), Se(IV)/Se(VI), $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ (Cavicchioli & Gutz, 2003). A possibilidade de se realizar a especiação entre As(III), As(V) e As_{org} talvez seja a aplicação mais bem sucedida neste sentido (Cavicchioli et al., 2004). Cabe, ainda, citar o crescente desenvolvimento de sistemas em que o pré-tratamento com radiação UV é acoplado a etapas de separação, o que potencializa sua aplicação em estudos de especiação (Falter & Ilgen, 1997; Tsalev & Welz, 1998; Buldini et al., 2002). Neste caso, uma coluna cromatográfica atua, tipicamente, na separação de diferentes formas metalo-orgânicas de elementos, como As, Sn e Hg, que sucessivamente são decompostas por irradiação de UV e analisadas com técnicas espectroanalíticas.

DIGESTÕES COM RADIAÇÃO UV

A decomposição por radiação UV tem sido amplamente explorada para amostras líquidas, como águas naturais, efluentes de sistemas de tratamento de esgoto doméstico e industriais, fluídos biológicos, bebidas e extratos de solos (Golimowski & Golimowska, 1996). Sua utilização ganhou destaque com o aprimoramento das técnicas eletroquímicas de análise, que necessitam de soluções com baixo teor de matéria orgânica dissolvida e, principalmente, com concentrações ácidas relativamente baixas ($\text{pH} > 3$, por exemplo).

Os sistemas comerciais de preparo de amostra, como aqueles oferecidos pela Metrohm (Figura 9.1) e pela Kuerner Analysentechnik (Figura 9.2), consistem de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta potência (500 – 1000 W) em posição axial, que irradia ondas ultravioletas através de tubos de quartzo contendo as amostras (6-12 tubos), os quais são posicionados ao redor da lâmpada. Devido à alta potência da lâmpada, essas câmaras possuem aparatos para o controle da temperatura, que inclui a refrigeração com fluxo de água e ventoinhas para dissipação do calor.

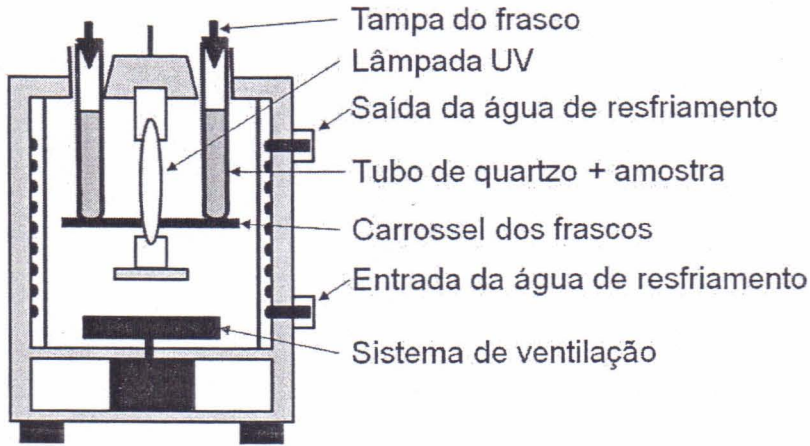


Figura 9.1. Sistema de preparo de amostra empregando radiação UV – Metrohm, UV Digester UV-705. (adaptado de Golimowski & Golimowska, 1996).

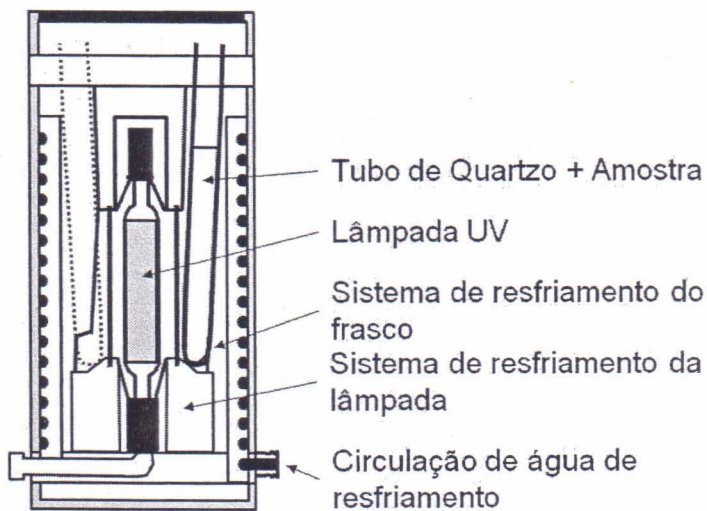


Figura 9.2. Sistema de preparo de amostra empregando radiação UV – Kuerner Analysentechnik, UV-1000. (adaptado de Golimowski & Golimowska, 1996).

Sistemas de preparo de amostra “*Lab-made*”, de modo geral, empregam lâmpadas de alta potência que irradiam as amostras através de janelas transparentes à radiação UV (geralmente sílica fundida). Os sistemas ilustrados nas figuras 9.3 e 9.4 apresentam configurações para tratamento em batelada, em que um volume fixo da amostra é irradiado sob agitação constante e os frascos são resfriados por água fluindo continuamente.

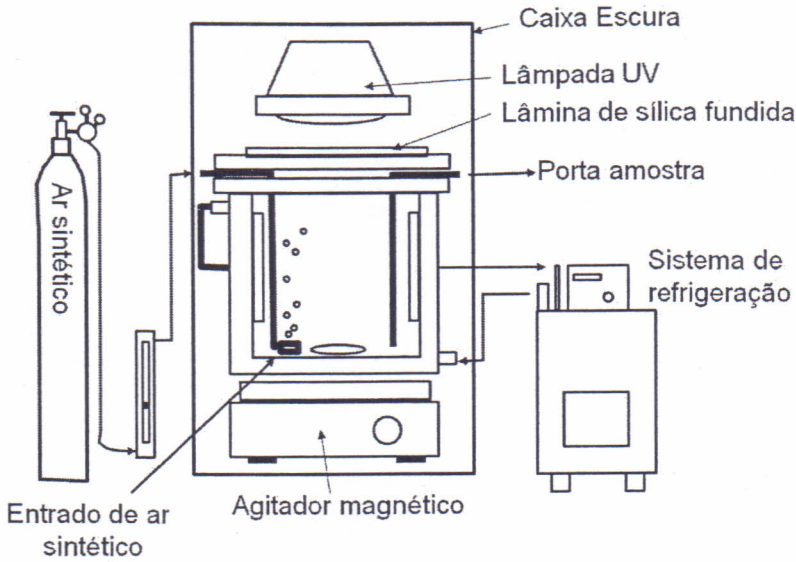


Figura 9.3. Sistema de preparo de amostra empregando radiação UV – sistemas em batelada (Chen et al., 1999).

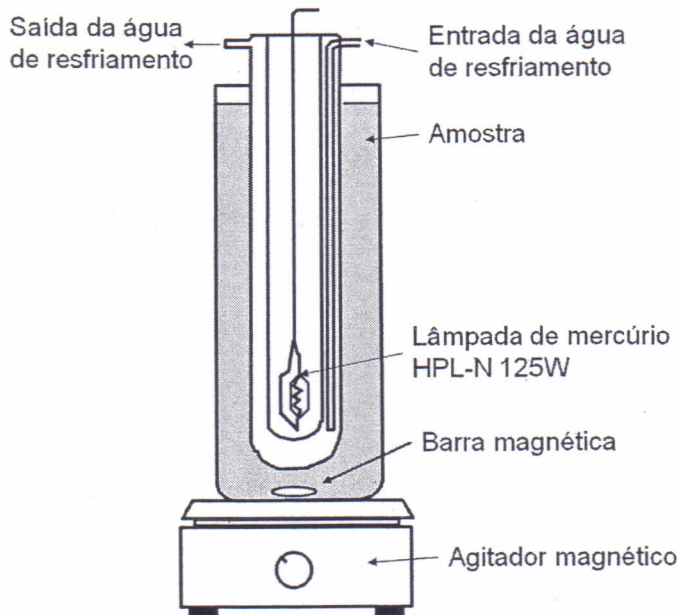


Figura 9.4. Sistema de preparo de amostra empregando radiação UV, lâmpada inserida na solução (Chen et al., 1999).

O tratamento de volumes maiores de amostra ou o tratamento em linha podem ser realizados em sistemas de decomposição em fluxo, nos quais a amostra é constantemente bombeada através de um percurso irradiado por radiação UV. A figura 9.5 ilustra dois exemplos de câmaras empregadas em sistemas de decomposição em fluxo.

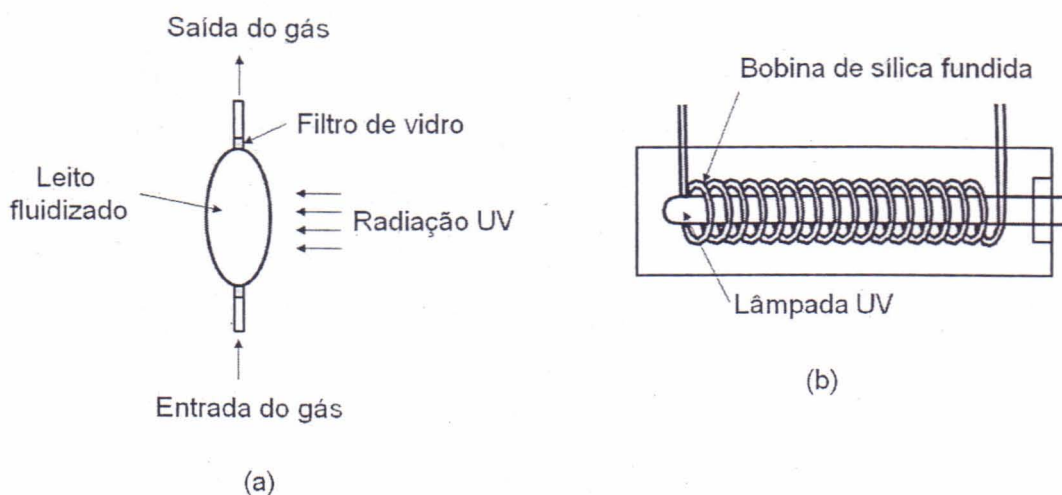


Figura 9.5. Sistema de preparo de amostra empregando radiação UV – sistemas em fluxo, a) câmara de sílica fundida para irradiação de compostos gasosos, b) bobina de sílica fundida para soluções (adaptado de Golimowski & Golimowska, 1996).

Evidentemente, serpentinas de quartzo, embora desejáveis, apresentam a desvantagem de uma maior fragilidade e custo elevado. Uma alternativa a estas dificuldades são as bobinas de tubos de PTFE, que permitem a transmissão de quantidade suficiente de radiação ultravioleta, podendo proporcionar taxas de decomposição maiores comparativamente às bobinas de quartzo (Golimowski e Golimowska, 1996).

A decomposição de amostras em sistemas em batelada (Figuras 9.1 a 9.4) e em fluxo (Figura 9.5) segue procedimentos semelhantes, com diferenças apenas nos volumes de amostra tratada e na eficiência de irradiação, principalmente na segunda modalidade, onde é possível aumentar o tempo de exposição da amostra à radiação através de esquemas de refluxo. Assim, pode-se constatar uma seqüência geral de operações para abertura fotooxidativa de amostras, conforme as seguintes etapas:

- Transferência da amostra para os frascos de irradiação (geralmente de quartzo);
- Adição opcional de um agente oxidante auxiliar: - o peróxido de hidrogênio é o agente oxidante mais utilizado, por gerar facilmente radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$) e por seu produto final ser H_2O . Outros oxidantes, como $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, também podem ser utilizados;
- Fechamento do frasco e subsequente posicionamento no ponto focal da radiação UV: - as tampas dos frascos, geralmente de PTFE, evitam a evaporação da amostra e, também, a contaminação externa. Porém, não havendo problemas de perdas do analito, o fechamento hermético do recipiente não é exigência imprescindível e tampas com uma leve folga ajudam a reduzir os riscos associados ao aumento da pressão a temperaturas operacionais de, geralmente, 60 a 80 °C;

- Início da irradiação: - pode variar de alguns minutos a algumas horas, dependendo da concentração e da composição da matéria orgânica, além que de outros parâmetros operacionais como o tipo e potência da lâmpada, presença de aditivos e temperatura;

Após a irradiação a amostra está pronta para a determinação, não necessitando de nenhuma diluição posterior. Caso haja evaporação de água, o volume evaporado deverá ser repostado ou devidamente ajustado. Algumas características favoráveis ao preparo de amostras com radiação UV merecem destaque:

- não há necessidade da adição de reagentes, o que diminui o risco de contaminações ou a diluição das amostras devido ao emprego de ácidos oxidantes concentrados;
- a decomposição é realizada em baixas temperaturas evitando a perda de elementos voláteis;
- é possível a decomposição de um grande volume de amostra;
- os sistemas são de fácil construção, podendo ser implementados na forma de batelada ou em fluxo;
- o procedimento é de baixo risco para o operador, por trabalhar em baixas temperaturas e não necessitar de agentes oxidantes concentrados;

Por outro lado, os sistemas de digestão UV apresentam algumas desvantagens:

- o tempo de digestão, de modo geral, é longo, sendo necessárias algumas horas de irradiação;
- aplicável somente a amostras líquidas;
- A eficiência da decomposição diminui com o aumento do teor de matéria orgânica, não sendo muito abrangente quanto ao tipo de amostra. Em alguns casos, observam-se elevados teores de carbono residual.

Além do uso em solução de precursores auxiliares para espécies oxidantes, como os já citados H_2O_2 e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, pode-se recorrer ao uso de fotocatalisadores em fase sólida, como TiO_2 em suspensão ou imobilizado em substrato inerte (Cavicchioli & Gutz, 2001). Neste caso, com o aproveitamento de uma faixa mais ampla de radiação UV, decorrente do fato de o TiO_2 ser fotossensível já abaixo de 384 nm, tem-se as vantagens do incentivo na geração de espécies radicalares e de uma maior flexibilidade no tipo de fonte luminosa e de recipientes para a amostra durante a exposição. A contaminação por parte do fotocatalisador ou a adsorção do analito sobre a sua superfície são aspectos que precisam ser cautelosamente avaliados na adoção deste tipo de tratamento.

COMBINAÇÃO DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E RADIAÇÃO MICROONDAS

A decomposição de amostras sólidas ou com elevado teor de carbono, em geral, não é satisfatória em procedimentos fotooxidativos convencionais. Uma alternativa recentemente proposta por Florian & Knapp (2001), permite que matrizes orgânicas complexas, sejam eficientemente decompostas com o emprego simultâneo da radiação UV e radiação microondas. Os autores investigaram o uso de lâmpadas de radiação UV ativadas por radiação microondas, denominadas MWL (figura 9.6), inseridas em frascos de decomposição convencionais, no preparo de amostras de leite desnatado. Os resultados obtidos apresentaram algumas vantagens quando comparados aos sistemas convencionais de decomposição UV. O tempo de preparo foi reduzido em cerca de 5 vezes e os teores de carbono orgânico dissolvido foram 50 vezes menores no sistema utilizando MWL. O emprego de baixos volumes de agente oxidante, 50 μL de HNO_3 e 1 mL de H_2O_2 , permitiu a recuperação de elementos como Cd, Cu e Pb sem a necessidade de diluições posteriores.

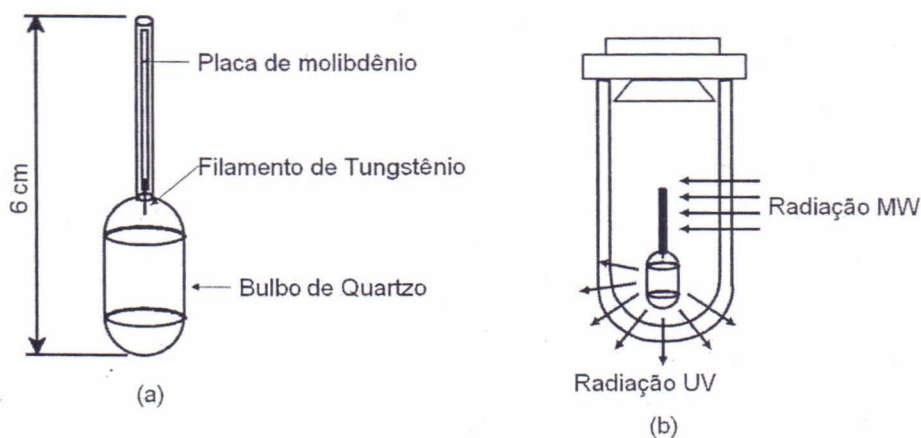


Figura 9.6. a) MWL, Lâmpada ativada por radiação microondas. b) MWL, inserida no frasco de decomposição (Florian & Knapp, 2001).

Com a aplicação simultânea de radiação UV e das microondas numa operação simples (frasco único) e de baixo custo, tem-se um interessante sinergismo entre o efeito térmico e a ação fotoquímica, inclusive com elevada eficiência devido ao fato da lâmpada estar mergulhada na solução. Como desvantagens, ressaltaram a impossibilidade de ativar a MWL a baixas temperaturas e aos superaquecimentos, que causam falhas de emissão, interrompendo a emissão de UV.

Sistemas para a geração de radiação UV ativadas por radiação microondas estão disponíveis no mercado na forma de frascos e tubos, emitindo a radiação UV diretamente na

solução contida em seu interior (Figura 9.7). Esses frascos utilizam o mesmo princípio de funcionamento das MWL sem eletrodos, em que o interior do frasco contém vapor de mercúrio, e os átomos, quando excitados pelas microondas emitem radiação UV.

Horikoshi e colaboradores (2002), utilizando a ativação da lâmpada de vapor de mercúrio pela radiação microondas, propuseram um sistema de fotodegradação em fluxo, no qual duas lâmpadas de UV de 19 cm com vapor de mercúrio-neônio, são posicionadas paralelamente a um tubo de quartzo de igual comprimento, através do qual a amostra circula em fluxo contínuo (Figura 9.8). Nesta configuração, um extrato contendo Rodamina B é simultaneamente aquecido e irradiado por UV, produzindo uma eficiente degradação dos compostos orgânicos.

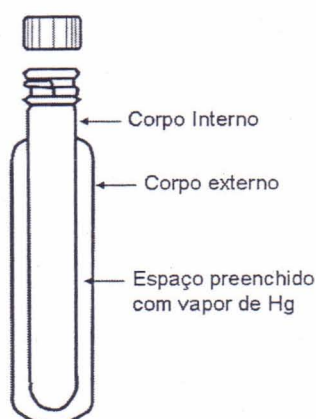


Figura 9.7. Frasco da UMEX de radiação UV ativada por microondas (Umex GmbH Dresden, 2008). Corpo interno de sílica fundida e corpo externo de vidro boro silicato. Maiores informações no site www.umex.de/umex_bra/index.htm.

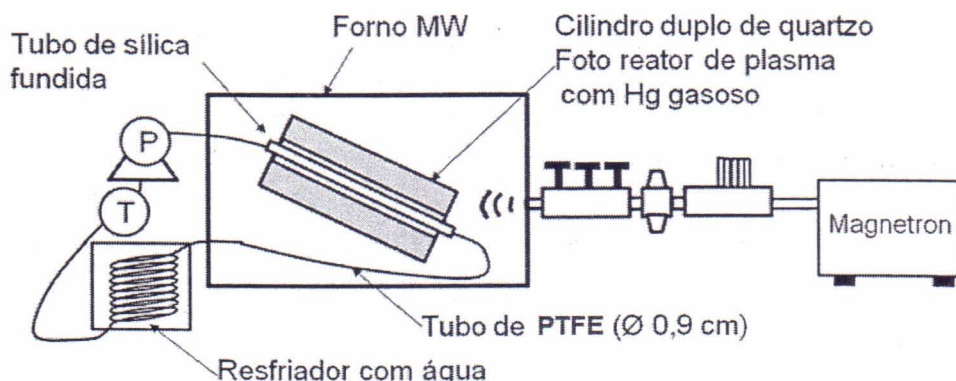


Figura 9.8. – Sistema de fotodegradação ultravioleta-microondas. P: bomba peristáltica; T: sensor de temperatura. (adaptado de Horikoshi et al., 2002).

O uso da radiação microondas combinada a lâmpadas especiais de ultravioleta, de modo geral, reduz o tempo de preparo da amostra e os digeridos apresentam baixos teores de carbono residual. Entretanto, o uso de frascos de alta pressão exige precauções adicionais de segurança e fornos de microondas apropriados, sendo estes itens fundamentais para a segurança do operador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATKINS, P.W. **Physical chemistry**, Oxford University Press, Oxford, Inglaterra, 1994, 218p.

BULDINI, P.L., RICCI, L., SHARMAC, J.L., Recent applications of sample preparation techniques in food analysis, **Journal of Chromatography A**, v. 975, n. 1, 47-70, 2002.

CAVICCHIOLI, A., GUTZ, I.G.R., In-line TiO₂-assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water samples, **Analytica Chimica Acta**, v. 445, p.127-138, 2001.

CAVICCHIOLI, A., GUTZ, I.G.R., O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica, **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913-921, 2003.

CAVICCHIOLI, A., LA-SCALEA, M.A., GUTZ, I.G.R., Analysis and Speciation of Traces of arsenic in Environmental, Food and Industrial Samples by Voltammetry: a Review, **Electroanalysis**, v. 16, n. 9, p. 697-711, 2004.

CHEN, J.N., CHAN, Y.C., LU, M.C., Photocatalytic oxidation of chlorophenols in the presence of manganese ions, **Water Science Technology**, v. 39, n.10-11, p. 225, 1999.

CORIN, N., BACKLUND, P., KULOVAARA, M., Degradation products formed during UV-irradiation of humic water, **Chemosphere**, v. 33, n.2, p. 245, 1996.

DE LAAT, J., GALLARD, H., ANCELIN, S., LEGUBE, B., Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H₂O₂/UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/H₂O₂/UV and Fe(II) or Fe(III)/H₂O₂, **Chemosphere**, v. 39, n.15, p. 2693, 1999.

FALTER, R., ILGEN, G., Coupling of the RP C18 preconcentration HPLC-UV-PCO-system with atomic fluorescence detection for the determination of methylmercury in sediment and biological tissue, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 358, n. 3, p. 407-410, 1997.

FLORIAN, D., KNAPP, G., High-temperature, microwave-assisted UV-digestion: a promising sample preparation technique for trace element analysis. **Analytical Chemistry**, v.73, p.1515, 2001.

GOLIMOWSKI, J., GOLIMOWSKA, K., UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental sample, **Analytica Chimica Acta**, v. 325, p. 111, 1996.

HORIKOSHI, S., HIDAKA, H. SERPONE, N., Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method II. Characteristics of a novel UV-Vis-microwave integrated irradiation device in photodegradation process, **Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry**, v. 153, p.185, 2002.

NEFFRECHOUX, E., CHANOUS, S., PETRIER, C., SUPTIL, J., Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter, **Ultrasonic sonochemistry**, v. 7, p. 255, 2000.

OMS, M.T., CERDÀ, A., CERDÀ, V., Sequential injection system for on-line analysis of total nitrogen with UV-mineralization, **Talanta**, v. 59, n. 2, p. 319-326, 2003.

ROIG, B., GONZALES, C., THOMAS, O., Measurement of dissolved total nitrogen in wastewater by UV photooxidation with peroxodisulphate, **Analytica Chimica Acta**, v. 389, p. 267, 1999.

TSALEV, D.L., WELZ, M.S., Speciation determination of arsenic in urine by high-performance liquid chromatography-hydride generation atomic absorption spectrometry with on-line ultraviolet photooxidation, **Analyst**, v. 123, p. 1703 – 1710, 1998.

UMEX GmbH Dresden, [HTTP://www.umex.de/umex_bra/index.htm](http://www.umex.de/umex_bra/index.htm), acessado em abril de 2008

WANG, G.S., HSIEH, S.T., HONG, C.S., Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, **Water Research**, v. 34, n.15, p.3883, 2000.