

《原著》

## 펜톤 및 펜톤 유사반응에서 말론산을 이용한 과산화수소의 안정화

김지은 · 하태욱 · 김영훈\*  
안동대학교 환경공학과

### Stabilization of Hydrogen Peroxide using Malonic Acid in Fenton and Fenton-like reactions

Jee-Eun Kim · Tae-Wook Ha · Young-Hun Kim\*  
Department of Environmental Engineering, Andong National University

#### ABSTRACT

Hydrogen peroxide takes much of the cost for Fenton reaction applied for treatment of organic contaminants. Therefore, the effective use of hydrogen peroxide makes the technology more cost effective. The effective use of hydrogen peroxide is especially needed in the soil and groundwater remediation where complete mixing is not possible and it takes a long time for reactive species to transport to the fixed target compounds. Stabilization ability for hydrogen peroxide of malonic acid was evaluated in Fenton and Fenton-like reactions in this study. Malonic acid contributes on the stabilization of hydrogen peroxide by weak interaction between iron and the stabilizer and inhibiting the catalytic role of iron. The stabilization effect increased as the solution pH decrease below the  $pK_{a1}$ . The stabilization effect increased as the concentration of malonic acid increased and the effect was maximized at the malonic acid concentration of about ten times higher than the iron concentration. The model organic contaminant was successfully oxidized in the presence of the stabilizer but the degradation rate was slower than the system without the stabilizer. The stabilization effect was also proved in a Fenton-like reaction where magnetite and hematite were used instead of soluble iron species.

**Key words :** Fenton oxidation, Fenton-like reactions, Stabilization, Life-time, Malonic acid

#### 1. 서 론

과산화수소( $H_2O_2$ )는 오존( $O_3$ ), 과망간산칼륨( $KMnO_4$ ) 등의 산화제와 함께 유기오염물의 산화적 처리에 가장 주요하게 사용되는 산화제이다. 과산화수소는 물을 분해산물로 생성하므로 매우 친환경적인 산화제로 평가된다. 과산화수소는 철 이온과 함께 반응하여 수산화 라디칼(OH)을 생성하며, 이를 펜톤반응(Fenton's reaction)이라 한다(Fenton et al., 1894). 많은 연구는 유기오염물질의 분해를 목적으로 수행되었으며, 반응속도 및 메커니즘에 관한 논문이 다수 발표되었다(Baciocchi et al., 2004, Kwan and Voelker, 2003, Yap et al., 2011, Watts et al., 2005). 펜톤반응에서 생성된 수산화 라디칼은 과산화수소에 비해 매우 강한 산화력을 가지므로 유기물 등에 대하

여 더욱 신속한 산화반응을 유발하며, 독성유기물질을 포함한 대부분의 수중유기물질을 산화분해 할 수 있다. 폐수처리공정에서 고도산화공법으로 이용되고 있으며, 최근에는 토양지하수오염 복원에 적용되고 있다. 토양환경에서는 철 이온의 주입 없이 과산화수소를 주입하여 펜톤반응과 유사한 반응을 유도할 수 있으며, 이를 펜톤유사반응(Fenton-like reaction)이라 한다. 펜톤유사반응은 토양 내에 존재하는 철 및 전이금속이 주입된 과산화수소에 촉매로 작용하여 수산화 라디칼을 생성한다(Kakaria and Watts, 1997, Vicente et al., 2011, Watts et al., 2005, Watts et al., 2007). 국내외에서 유류 등의 유기물로 오염된 토양에 대하여 펜톤유사반응을 이용한 오염복원공법이 사용되고 있으며, 특히 고농도 오염, 독성유기물에 의한 오염 등 생물학적 처리가 어려운 오염지역에 비교적 쉽게 적용

\*Corresponding author : youngkim@andong.ac.kr

원고접수일 : 2013. 8. 21 심사일 : 2013. 11. 4 게재승인일 : 2013. 11. 4  
질의 및 토의 : 2014. 2. 28 까지

될 수 있다. 펜톤산화반응을 이용한 오염복원공법은 생물학적, 열적 처리 등의 공법과 비교하여 오염물질 분해속도가 매우 빠르다. 따라서 신속한 처리가 요구되는 경우와 오염토지의 경제적, 산업적 필요성이 큰 경우의 오염토양 복원에 선호되는 기술이다. 그러나 펜톤산화법은 토양 내로 주입 시 과산화수소 소모량이 많아 다른 산화법과 비교하여 산화제 투입량이 과다하게 되므로 경제성 측면에서 문제점이 발생한다. 토양 환경에서는 수용액과 달리 유체의 이동 및 혼합이 용이하지 않으며, 반응성 라디칼이 오염분해 반응에 기여하지 못하고 소모되는 비율이 높아진다. 토양 내로 주입된 과산화수소는 철 이온 및 전이금속이온과 반응하여 수산화 라디칼을 생성하면서 분해되기 시작하며, 수명이 짧은 수산화 라디칼은 토양 내 오염지역에 도달하는 과정에서 많은 양이 소모된다. 과산화수소는 상온에서 비교적 안정하여 철 이온을 포함한 촉매물질과의 접촉을 피할 경우 수질 및 토양 환경에서 쉽게 분해되지 않으나, 촉매물질을 제거할 경우 펜톤반응이 유발되지 않아 효과적인 산화처리가 이루어지지 않는다. 최근 철 이온의 활동도를 떨어뜨려 과산화수소 분해율을 감소시키는 과산화수소 안정화 연구가 국내외에서 수행되고 있다. 인산염은 철 이온을 침전시키거나 안정한 착물을 형성하여 촉매작용을 방해하고 결과적으로 과산화수소의 안정화 효과를 얻을 수 있다(Croft et al., 1992, Jung et al., 2009, Liu et al., 2006). 펜톤반응에 관하여 많은 논문을 발표해 온 Watts 그룹은 유기산에 의해 과산화수소의 안정화도가 가능하다고 발표하였으며, 펜톤유사반응에서는 토양구성물질에 따라 안정화 효율이 영향을 받는다고 발표하였다(Prasad et al., 1997). 최근 Jung등은 과산화수소의 안정화에는 용액의 pH가 큰 영향을 미치며 프탈산을 이용한 연구에서 과산화수소가 안정화되는 효과를 입증하였다.

본 연구에서는 펜톤 및 펜톤유사반응에서 유기산인 말론산의 과산화수소 안정화 효과를 실험적으로 증명하였다. 과산화수소 안정화율과 모델오염물질인 nitrobenzene이 존재할 경우 안정화율 및 오염물질의 분해율을 비교하여 논의 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 시약은 모두 고순도의 시약이며 구입 후 추가정제 없이 사용하였다. 펜톤 및 펜톤유사반응 실험에 Malonic acid(Extra pure, Junsei)와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%,

Junsei)가 사용되었고, 펜톤실험에 촉매물질로 FeSO<sub>4</sub>(Extra pure, DUKSAN)를 펜톤유사반응에는 Magnetite(Junsei)와 Hematite(Kanto)를 사용하였다. 과산화수소의 정량분석에는 KMnO<sub>4</sub>(Extra pure, DC chemical)와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(95%, DUKSAN)가 사용되었고, 산화분해 대상물질로 nitrobenzene(99%, Aldrich)을 사용하였으며 nitrobenzene의 추출용매로 Hexane(HPLC grade, J.T Baker)이 사용되었다. 용액의 pH는 HCl(37%, MERCK)과 NaOH(Extra pure, SAMCHUN)를 희석하여 조절하였다.

### 2.2. 실험방법

과산화수소 안정화 실험은 200 ml 용량의 유리병을 희분식 반응조로 사용하였으며, 모든 실험은 실온에서 수행되었다. 과산화수소의 안정화에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위해 용액의 pH를 변화시키면서 말론산에 의한 안정화 효과를 확인하였다. 용액의 pH는 말론산의 pK<sub>a1</sub>(pH 2.8), pK<sub>a2</sub>(pH 6) 전 후로 조절하여 실험하였으며, 말론산의 농도는 0.05 M, 철 이온의 농도는 0.017 M, 그리고 과산화수소의 농도는 0.103 M에서 진행하였다. 말론산과 철 이온을 각 농도에 맞게 넣은 후 pH를 조절하고, 과산화수소를 첨가하였다. 시료는 10 ml을 채취하여 0.45 μm 막 여과지(cellulose ester)를 사용하여 여과한 후 즉시 분석하였다. 과산화수소의 농도는 KMnO<sub>4</sub> 표준용액 적정법으로 정량분석 하였다(Nogueira et al., 2005). 말론산이 과산화수소의 안정화에 미치는 영향을 알아보기 위해 말론산의 농도를 0.0-1.0 M 범위에서 변화시키며 실험하였다. 이 때 과산화수소의 농도는 0.103 M, 철 이온의 농도는 0.017 M, 용액의 pH는 4.5로 하여 실험하였다. 본 실험에서의 최적으로 확인된 펜톤반응 실험조건에서 모델오염물질인 nitrobenzene을 주입하여 산화분해반응 실험을 수행하였으며, 동시에 과산화수소의 안정화 정도와 pH 변화 등을 측정하였다. Nitrobenzene은 Hexane으로 액-액 추출 한 다음 GC-FID (Agilent, 7890A)로 분석하였다. 용존 철의 농도를 측정하기 위해 시료채취 및 여과 후 질산을 첨가하여 철의 침전을 방지하고, 원자흡수분광분석기(PerkinElmer, AAnalyst 100)를 이용하여 분석하였다.

펜톤유사반응의 과산화수소 안정화 실험에서도 펜톤반응과 같은 조건으로 실험을 진행하였으며, FeSO<sub>4</sub> 대신 마그네타이트 또는 헤마타이트를 투입하였다. pH 4.5, 과산화수소의 농도는 0.103 M, 말론산의 농도는 0.3 M로 하여 마그네타이트와 헤마타이트를 사용하여 실험하였다. 실험 결과 과산화수소가 말론산에 의해 안정화되는 것을 확인하였으며, 모델오염물질인 nitrobenzene을 넣어 펜톤산화반

응을 확인하였다. 용액의 pH는 4.5이고, 과산화수소의 농도는 0.103 M, 말론산의 농도는 0.1 M로 고정하여 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

말론산과 철 이온의 반응을 조사하기 위해 철 이온 용액, 말론산 용액, 철 이온-말론산 혼합용액의 자외선-가시광선영역의 흡광도를 분석하였다(Fig. 1). 혼합 전 후 용존 철 이온의 농도를 측정하였다. pH 1에는 혼합 전 후 흡광도의 변화가 크지 않으며 용존 철 이온의 농도변화도 미미하였다. pH 4.5 용액에서는 자외선 전 영역에서 흡광도가 증가하였으며 용존 철 농도의 변화는 미미하였다. 이는 pH 1 조건과 비교하여 철 이온과 말론산의 약한 결합은 형성되거나 침전 등은 발생하지 않는 것으로 판단된다. 그러나 용액의 pH를 중성영역으로 증가시킨 경우 혼합용액의 흡광도는 증가하고 혼합 전 철 이온의 농도는 약 1 mM 정도이나 말론산 용액과 혼합 후 용존 철 이온의 농도는 2.3 mM로 증가되었다. 이는 용액의 pH가 증가됨에 따라 철 이온은 철 수산화물 침전으로 용액에서 제거되지만 말론산의 투입으로 말론산과 착물을 형성한 철 이온의 증가로 용존 철의 총 농도는 증가된 것으로 판단된다. 이는 말론산이 철 이온과 결합하여 철 이온의 촉매적 역할은 억제하면서 용액의 철 이온 농도는 높게 유지할 수 있는 능력이 있음을 보여준다.

#### 3.1. 다양한 조건에서의 과산화수소의 안정화

Fig. 2는 용액의 pH 및 말론산 유무에 따라 과산화수소의 안정화 정도를 보여준다. 용액의 pH를 각각 1.0, 4.5, 7.0으로 조절하였으나 반응 초기 급격한 과산화수소의 분해반응에 의해 용액의 pH는 전반적으로 낮게 유지되었으며 각각 1.1, 1.7, 2.3 부근에서 안정화되었다. pH 완충 용액의 사용 없이 용액의 pH를 반응시간 별로 측정하여 표시하였다. 전체적인 경향은 말론산이 첨가된 경우 과산화수소의 분해가 지연되어 안정화되는 효과를 보였으며 pH별 비교에서는 낮은 pH에서 보다 안정화되는 경향을 보여주고 있다. 이는 phthalic acid 등을 사용한 선행 연구에서도 유사한 경향을 보였으며 유기산이 과산화수소의 안정화에 기여하며 그 안정화 정도는 낮은 pH에서 보다 효과적임을 보여준다(Jung et al., 2009). 반응속도론적 측면에서는 말론산이 첨가되지 않은 경우 초기 매우 빠른 과산화수소의 분해가 이루어지며 점차 분해속도가 느려지는 유사 1차 반응에 가까우며, 말론산이 투입된 경우 반

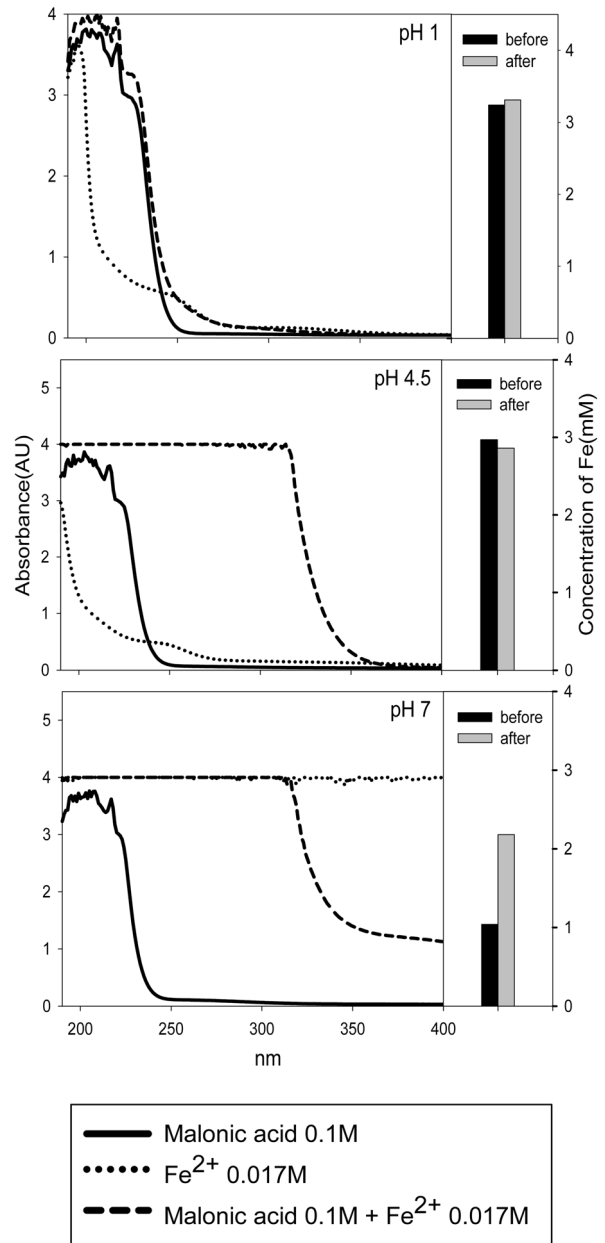


Fig. 1. The absorption spectrum of malonic acid with the addition of ferrous iron and concentration of dissolved iron after complex formation.

응시간에 따라 직선적 농도저감을 보이며 이는 0차 반응에 가깝다고 할 수 있다.

철 이온의 농도를 0.017 M로 고정하고 말론산의 농도를 변화시키면서 과산화수소의 안정화 정도를 측정하였다(Fig. 3). 말론산의 농도가 증가하면서 안정화 효율도 점차 증가한다. 말론산의 농도가 0.3 M이 되면서 안정화 효율은 최대가 되고 0.5 M, 1.0 M로 증가하여도 추가적 안정화 효율이 얻어지지 않는다. 철 이온의 농도보다 낮은

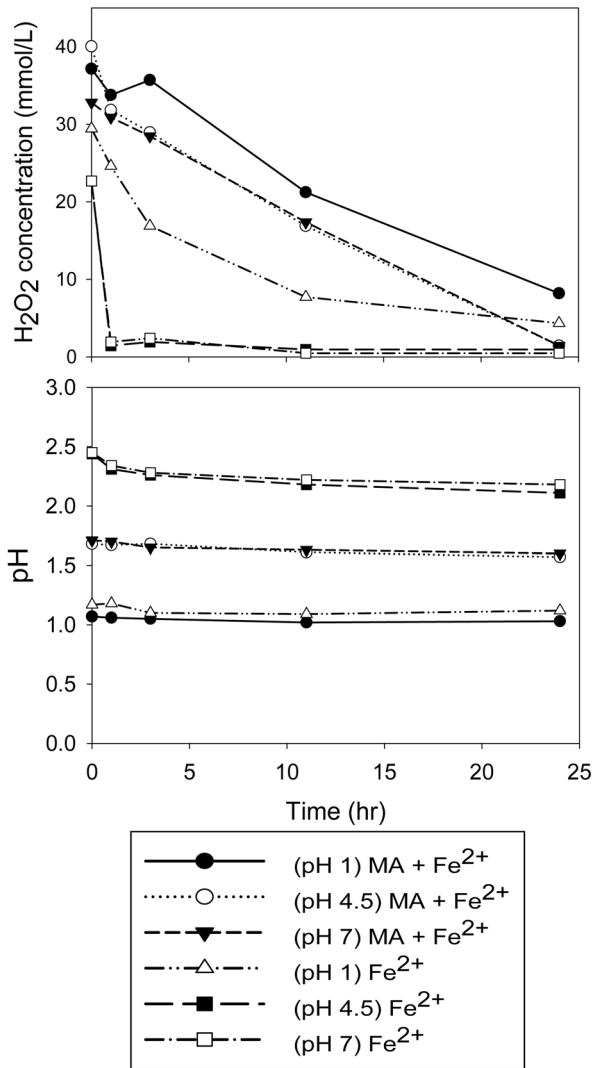


Fig. 2. Stabilization of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Fenton reactions with variable pH.

농도의 말론산 농도, 즉 0.005 M, 0.01 M의 농도에서는 안정화 효과가 거의 나타나지 않으며 철 이온의 농도 이상으로 안정화제인 말론산을 첨가하였을 경우 안정화 효과가 나타났다. 이는 대부분의 철 이온이 말론산과 결합하여 촉매적 작용이 저해된 다음 안정화 효과가 나타나는 것을 의미하여 높은 안정화 효율을 얻기 위해서는 철 이온의 십 여배 이상의 안정화제의 첨가가 필요함을 나타낸다. 펜톤 산화 반응을 이용하여 모델 유기오염물질인 nitrobenzene의 분해실험을 수행하였다(Fig. 4). 반응 전 용액의 pH는 4.5로 조절되었으나 반응이 시작되면서 철 이온이 첨가되지 않은 경우 6 부근에서 변화를 보이고 있으며 말론산을 투입한 경우 4 부근에서 안정적으로 산도가 유지되었다. 반면 철 이온이 첨가되고 말론산이 첨가

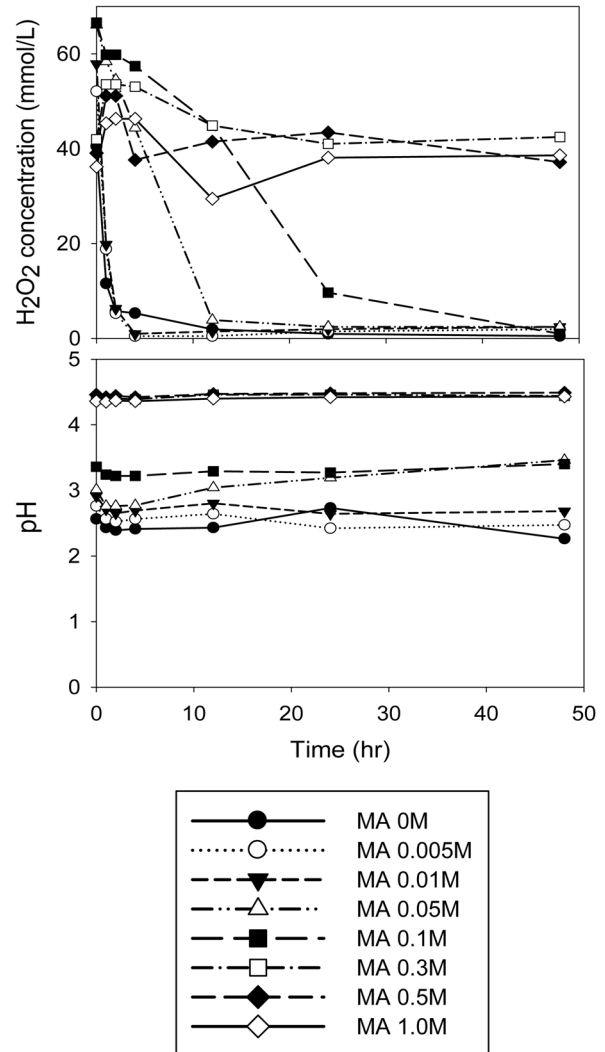


Fig. 3. Stabilization of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Fenton reactions with variable concentration of malonic acid.

되지 않은 경우 pH는 72시간의 실험수행기간 동안 2 부근에서 유지되고 있다. 과산화수소의 농도변화를 살펴보면 철 이온이 첨가되지 않은 경우 과산화수소의 초기농도는 반응시간 72시간 동안 거의 변화되지 않고 안정적으로 유지되었다. 이는 철 등 촉매물질이 존재하지 않을 경우 과산화수소는 수 환경에서 비교적 안정한 물질임을 보여주고 있다. 철 이온이 첨가된 경우 1시간 후 90% 이상의 과산화수소가 분해되었다. 반면 말론산이 첨가된 경우 과산화수소의 분해속도는 매우 느려지며 과산화수소는 72시간에 걸쳐 천천히 소모되는 것을 알 수 있다. 분해속도는 과산화수소의 농도에 비례하지 않고 0차 반응에 가까운 경향을 보여주고 있다. 말론산이 첨가되지 않은 경우 초기에 급격히 농도가 저감되고 점차 분해속도가 느려지

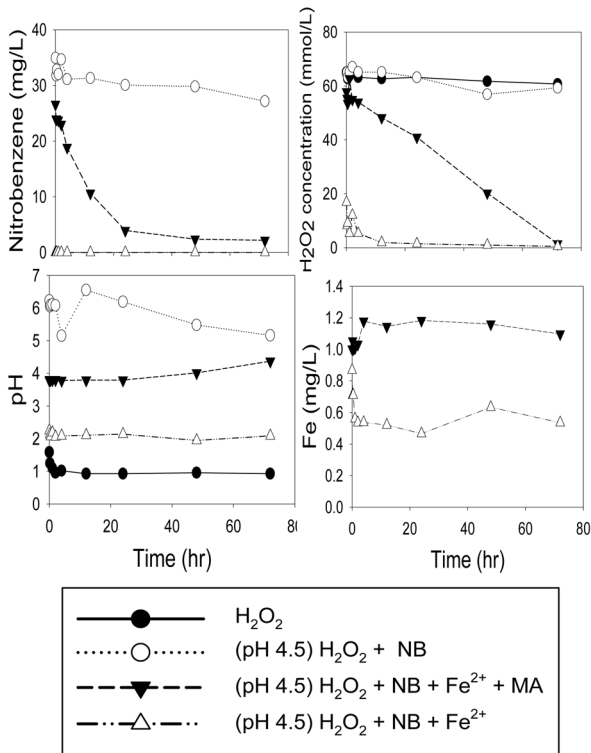


Fig. 4. Fenton oxidation of nitrobenzene in the presence of malonic acid as a stabilizer and the stability of hydrogen peroxide.

는 1차 반응과 유사한 것과 매우 대조적이다. 용존성 철 이온의 농도는 말론산이 첨가된 경우 비교적 높게 유지되었으며 말론산이 첨가되지 않은 경우 초기 몇 시간에 40-50%의 철 이온이 제거된 것을 알 수 있다. 이는 앞선 연구에서 설명한 바와 같이 말론산이 철 이온과 결합하여 철 이온이 침전되지 않고 용해상태로 존재하는 것을 용이하게 하는 것으로 판단된다. 모델 오염물질인 nitrobenzene의 분해속도를 살펴보면 말론산이 첨가되지 않은 경우 초기 매우 높은 분해반응속도를 보이며 1-2시간 내에 모두 분해된 것으로 나타났다. 안정화제인 말론산이 존재하는 경우 분해속도가 느려져 72시간에 걸쳐 서서히 분해되는 것을 알 수 있다. 분해속도는 유사 1차 반응에 따르는 것으로 나타났다. 이는 안정화제의 존재 하에서 철 이온의 촉매역할을 억제하여 과산화수소의 분해속도를 저감하지만 동시에 오염물질의 분해속도도 느려지는 것을 보여준다. 그러므로 완전히 혼합이 이루어지는 시스템에서는 안정화제를 사용하지 않고 신속히 분해하는 것이 보다 유리할 것으로 판단된다. 그러나 토양-지하수 환경과 같이 혼합이 용이하지 않고 긴 반응시간이 요구되는 경우 안정화제가 필요할 것으로 판단된다.

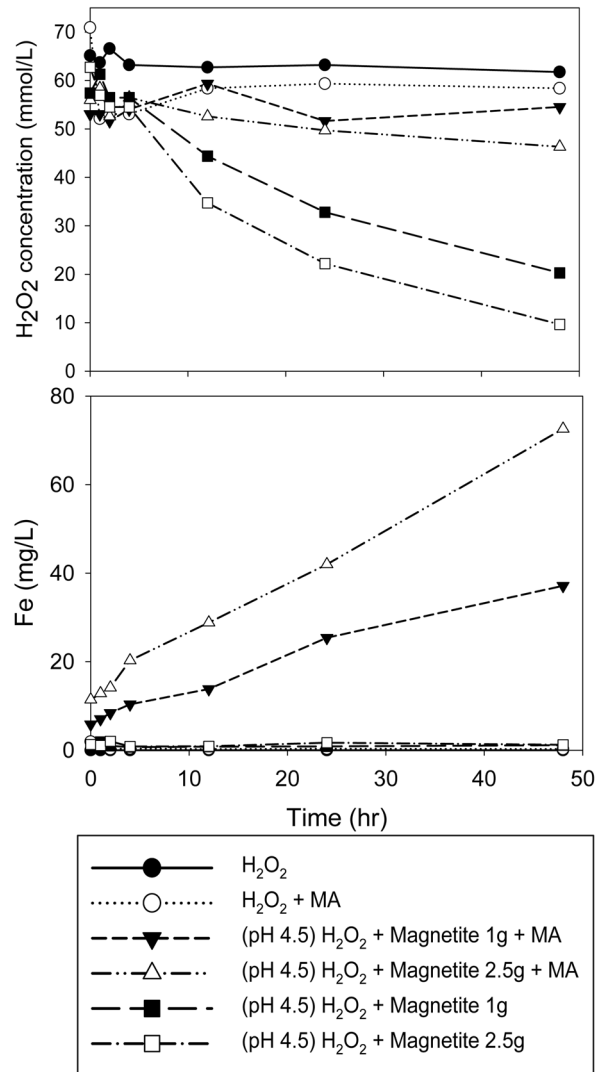


Fig. 5. Stabilization of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the Fenton-like reaction with magnetite.

펜톤유사반응은 토양에 존재하는 철 이온을 포함하는 전이금속이온에 의해 과산화수소가 분해되어 수산화 라디칼을 발생하고 이를 이용한 오염물질의 산화분해를 촉진하는 것으로 펜톤반응에 비해 보다 복잡하고 예측이 어렵다. 본 연구에서는 대표적인 철 산화물인 magnetite와 hematite의 존재 하에서 펜톤유사반응을 유도하였으며, 이때 말론산에 의해 과산화수소가 안정화되는 것을 확인하였다.

### 3.2. 펜톤유사반응에서 과산화수소의 안정화

Fig. 5는 마그네타이트의 존재 하에서 과산화수소의 농도변화와 수용액에서 용존성 철 이온의 농도를 보여주고 있다. 과산화수소의 농도변화를 살펴보면 펜톤반응에 비

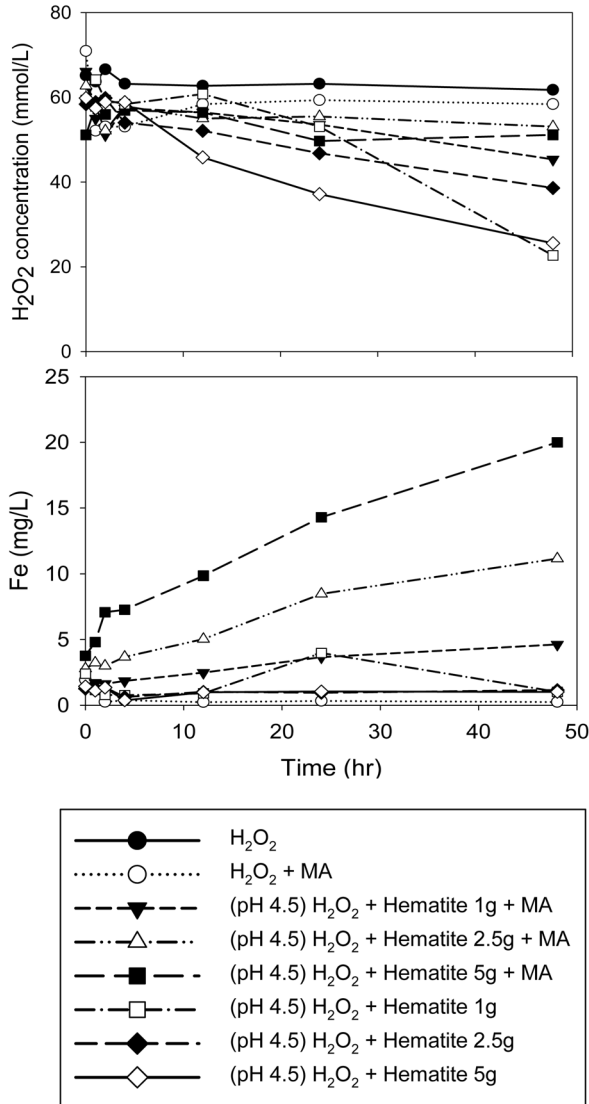


Fig. 6. Stabilization of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Fenton-like reaction with hematite.

해 낮은 분해속도를 볼 수 있으며 일반적으로 말론산이 첨가된 경우가 말론산이 첨가되지 않은 경우에 비해 과산화수소가 천천히 분해되어 안정화 효과가 있는 것으로 나타났다. 용존성 철 이온의 농도는 말론산이 첨가되지 않은 경우 매우 낮게 유지되며 말론산이 첨가된 경우 용존성 철 이온의 농도가 계속 증가하여 48시간이 경과한 경우 1g, 2.5g의 산화철이 첨가된 경우 각각 35 mg/L, 70 mg/L의 농도를 보이고 있다. 안정화제가 없는 경우와 비교하여 수십 배의 높은 철 이온 농도를 유지하면서도 과산화수소의 안정화가 이루어지는 것은 펜톤반응 실험과 같이 말론산이 철 이온의 촉매작용을 저해하기 때문으로 사료된다. 이러한 안정화 효과는 말론산과 철 이온의 비

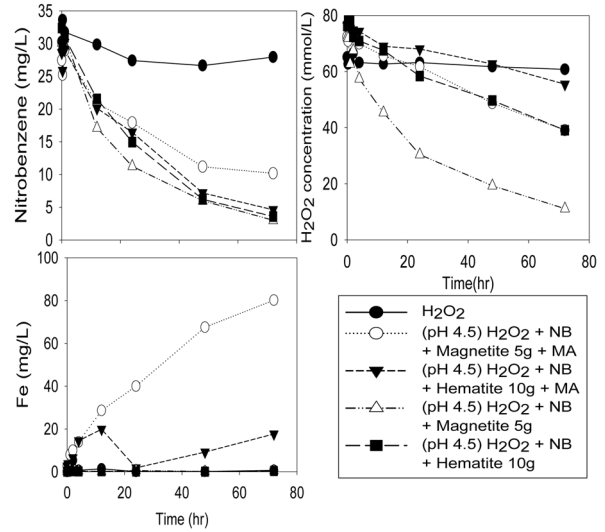


Fig. 7. Fenton-like oxidation of nitrobenzene in the presence of malonic acid as a stabilizer and the stability of hydrogen peroxide.

에 따라 다르게 나타날 것으로 예상되며 말론산이 철 이온과 모두 결합하여 소모될 때까지 안정화 효과가 지속될 것으로 예상된다. 펜톤유사반응에서의 안정화 효과는 헤마타이트를 이용한 실험(Fig. 6)에서도 매우 유사하게 나타나고 있다. 마그네타이트와 비교하여 헤마타이트는 철 이온의 용출속도가 느려 5g의 헤마타이트가 투입된 경우 48시간 경과 시 용존성 철 이온의 최고농도는 약 20 mg/L이다.

마그네타이트와 헤마타이트를 이용한 펜톤유사반응 실험에서 모델오염물질로 nitrobenzene을 사용하였다. 오염물질의 분해속도, 과산화수소의 분해속도, 철 이온의 용출속도를 동시에 측정하여 비교하였다(Fig. 7). Nitrobenzene의 분해속도는 마그네타이트 5g과 malonic acid가 포함된 경우 다른 반응조건에 비해 다소 느린 반응을 보이고 있으나 헤마타이트 10g과 malonic acid가 포함된 경우와 malonic acid를 포함하지 않은 마그네타이트 5g, 헤마타이트 10g은 반응속도가 비슷하다. 과산화수소의 안정화 상태를 살펴보면 안정화제가 첨가되지 않은 마그네타이트 시스템에서 가장 빠른 과산화수소 분해가 관찰되고 다른 3개의 반응조건은 유사한 분해경향을 보이고 있다. 모델오염물질의 분해가 약 80% 이상 이루어진 상태에서 과산화수소의 잔존량은 안정화제가 투입된 경우 50-70% 정도 이나 안정화제가 첨가되지 않은 경우 약 20-50%의 잔존율을 보이고 있어 펜톤유사반응 실험에서도 안정화제의 사용은 과산화수소의 효율적 사용에 도움이 되는 것이 증명되었다. 용존 철 이온의 농도는 펜톤반응에서와 유사하

게 말론산이 포함된 경우 높게 나타나며 이는 말론산과 철 이온의 결합에 의해 용액에 용해된 상태로 존재하기 용이하기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

펜톤 및 펜톤유사반응에서 유기산인 말론산을 과산화수소의 안정화제로 사용하여 그 효율을 평가하였다. 말론산은 펜톤반응과 산화철을 사용한 펜톤유사반응에서 철 이온의 촉매효율을 저해하여 과산화수소의 안정화제로 역할을 할 수 있음이 증명되었다. 구체적으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

말론산은 철 이온과 약한 결합을 형성하며 이러한 현상은 자외선-가시광선영역의 흡광도를 통하여 간접적으로 증명되었다. 이때 높은 pH에서는 용존 철 이온의 양이 감소하는 특징을 보여 침전 등에 의해 제거된 것으로 판단된다. 말론산의 안정화제 효과는 용액의 pH에 영향을 받으며 낮은 pH가 보다 안정화에 도움이 되는 것으로 나타났다. 일반적으로 안정화 효과는 안정화제의 농도가 증가할수록 증가하나 철 이온에 비해 약 10-20배정도의 농도에서 최대의 안정화 효율을 얻을 수 있었다. 말론산의 과산화수소 안정화 효과는 펜톤반응에서 뿐만 아니라 마그네타이트 또는 헤마타이트 등이 첨가된 펜톤유사반응에서도 입증되었으며 모델오염물질이 성공적으로 분해되고 그 분해속도는 말론산이 첨가되지 않은 경우와 유사하였다. 말론산을 안정화제로 사용할 경우 과산화수소의 안정화는 얻을 수 있으나 오염물질의 분해속도는 유사하거나 다소 감소되는 경향을 감안하면 완전한 혼합이 쉽게 이루어지는 수용액상에서의 펜톤반응보다 혼합이 어렵고 과산화수소의 확산이 요구되는 토양오염복원과 같은 비교적 오랜 시간이 필요한 경우 안정화제의 효과가 보다 클 것으로 판단된다.

#### 사 사

2011년 안동대학교 ACE사업의 연구비 지원으로 수행된 연구임.

#### 참 고 문 헌

Baclocchi, R., Boni, M.R., and Aprile, L., 2004, Application of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lifetime as an indicator of TCE Fenton-like oxidation in soils, *J. Hazard. Mater.*, **B107**, 97-102.

Croft, S., Gilbert, B.C., Smith, J.R.L., Stell, J.K., and Sanderson, W.R., 1992, Mechanisms of peroxide stabilization. An investigation of some reactions of hydrogen peroxide in the presence of aminophosphonic acids, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 153-160.

Fenton, H.J.H., 1894, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.*, **65**, 899-910.

Jung, Y.S., Lim, W.T., Park, J.Y., and Kim, Y.H., 2009, Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, *Environ. Technol.*, **30**, 183-190.

Kakaria, P.K.C. and Watts, R.J., 1997, Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil, *J. Environ. Eng.*, **123**, 11-17.

Kwan, W.P. and Voelker, B.M., 2003, Rates of hydroxyl radical generation and organic compound oxidation in mineral-catalyzed Fenton-like systems, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1150-1158.

Liu, C., Li, F., Li, X., Zhang, G., and Kuang, Y., 2006, The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole, *J. Mol. Catal. A.*, **252**, 40-48.

Nogueira, R.F.P., Oliveira, M.C. and Paterlini, O., 2005, Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate, *Talanta*, **66**, 86-91.

Prasad, K.C. and Watts, R.J., 1997, Depth of Fenton-like oxidation in remediation of surface soil, *J. Environ. Eng.*, **123**, 11-17.

Vicente, F., Rosas, J.M., Santos, A. and Romero, A., 2011, Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process, *Chem. Eng. J.*, **172**, 689-697.

Watts, R.J., Finn, D.D., Cutler, J.T.S., and Teel, A.L., 2007, Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of sub-surface solids, *J. Contam. Hydrol.* **91**, 312-326.

Watts, J.R., Sarasa, J., Loge, F.J., and Tell, A.L., 2005, Oxidative and reductive pathways in manganese-catalyzed Fenton's reactions, *J. Environ. Eng.*, **131**, 158-164.

Yap, Chiew Lin., Gan, Suyin., Ng, HeenKiat., 2011, Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated, *Chemosphere*, **83**(11), 1414-1430.