

I-241 - APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR DIESEL/BIODIESEL

Fabírcia Aguiar Gian⁽¹⁾

Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG.

Nathália Braga Amaral⁽²⁾

Graduanda em Química Tecnológica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG.

Mônica Maria Diniz Leão⁽³⁾

Engenheira Química, Professora Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, DESA-UFMG.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. DESA- Universidade Federal de Minas Gerais. UFMG. Av. Antônio Carlos - Pampulha – Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 31270-901 - Brasil - Tel: +55 (31) 3409-1724 - e-mail: fabricia.gian@gmail.com

RESUMO

Dentro do contexto da remediação de águas contaminadas, tem-se dado destaque ao processo foto-Fenton, por demonstrar elevada capacidade de degradação de inúmeros poluentes ambientais, incluindo aqueles sabidamente resistentes frente a outras tecnologias de tratamento.[1] A oxidação isolada no Processo Fenton pode não mineralizar completamente os poluentes, transformando os compostos orgânicos em intermediários resistentes à oxidação posterior, devido à complexação destes intermediários com íons férricos, Fe^{3+} . [2] O uso de luz UV no sistema Fenton reduz Fe^{3+} a Fe^{2+} , o que aumenta a decomposição de H_2O_2 e a produção de radicais $\bullet OH$, e fotolisa compostos orgânicos complexados com esse cátion. [3,4] No presente trabalho foram realizados testes de planejamento fatorial e superfície de resposta para escolher as condições que combinam maior taxa de degradação e menor quantidade de reagentes na degradação do B0 e B100 por processo foto-Fenton. Levando-se em consideração as melhores condições obtidas nos testes realizados com B0 e B100, foi realizado um estudo da degradabilidade de misturas de biodiesel e diesel por processo foto-Fenton.

PALAVRAS-CHAVE: Foto-Fenton, Processos Oxidativos Avançados, Águas Contaminadas por Biodiesel e Diesel.

INTRODUÇÃO

Episódios de contaminação por hidrocarbonetos de petróleo são relatados com bastante frequência, principalmente em função de acidentes envolvendo transporte e estocagem de combustíveis. A contaminação por esse tipo de substância interfere no ecossistema da área afetada, poluindo o solo, ar, fauna, vegetação, águas superficiais e subterrâneas e, por isso, tem-se tornado uma das grandes preocupações ambientais [5].

Sendo assim, cresce o interesse por fontes alternativas de energia para substituição do petróleo que, além de ser uma fonte prevista de esgotamento futuro, é a causa de sérios problemas ambientais. A possibilidade de emprego do biodiesel em motores do ciclo diesel é bastante atrativa por tratar-se de uma fonte renovável de energia, apresentar uma maior biodegradabilidade e baixo potencial tóxico. No cenário brasileiro, o seu uso também está relacionado com a redução da dependência de importação deste combustível [5,6,7].

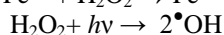
As propriedades físico-químicas do biodiesel são similares ao do diesel, podendo substituir o combustível fóssil totalmente ou parcialmente. As misturas binárias de óleo diesel e biodiesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura [4,6].

O efeito da adição do biodiesel sobre a biodegradabilidade das misturas diesel/biodiesel não é bem estabelecido e é importante que sejam obtidos dados sobre formas alternativas ao processo biológico para trabalhos de descontaminação de águas e solos. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como o Fenton e o foto-Fenton, são técnicas limpas, rápidas, baratas e não seletivas que têm mostrado alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos. Através de reações de oxidação iniciadas por radicais hidroxila ($\bullet OH$), os POAs convertem a matéria orgânica em CO_2 e H_2O ou, no caso de pré-tratamentos, podem aumentar a biodegradabilidade da matéria orgânica [4].

O sistema foto-Fenton consiste na reação entre as substâncias orgânicas com os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por íons ferrosos em meio ácido (Equação 1). A luz ultravioleta aumenta a eficiência do processo devido à maior velocidade de produção de radicais hidroxila nos processos fotoquímicos e à reciclagem mais rápida do Fe^{2+} , conforme mostrado na Equação 2.



(Equação 1)



(Equação 2)

O íon ferroso possui características coagulantes, conferindo ao processo Fenton, além da função de oxidação, a função de coagulação. O radical hidroxila, devido à sua alta reatividade, pode iniciar diferentes tipos de reações com variados grupos funcionais, formando radicais orgânicos instáveis que são posteriormente oxidados em CO_2 , H_2O e ácidos inorgânicos. Na presença de excesso de H_2O_2 , porém, o reagente pode também atuar como sequestrador de radical hidroxila e prejudicar o processo de degradação. [4].

OBJETIVOS

O objetivo geral do artigo consiste investigar as melhores condições de tratamento das misturas diesel/biodiesel através do processo foto-Fenton e determinar a equação cinética para a degradação do substrato.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliação da degradação química de misturas de diesel e biodiesel em água através de processos oxidativos avançados.
- Verificação, através de um estudo de planejamento fatorial e de superfície resposta, de quais são as melhores condições de tratamento das misturas diesel/biodiesel através do processo Foto-Fenton.
- Realização de um estudo cinético das reações ocorrida com misturas de diesel/biodiesel no processo Foto-Fenton nas melhores condições obtidas pelo planejamento fatorial.

METODOLOGIA

PREPARAÇÃO E ANÁLISE DE AMOSTRAS

As amostras foram preparadas mantendo-se 400g da mistura diesel/biodiesel desejada em 5L de água deionizada, sob agitação em recipiente aberto, durante 48 horas. Ao final do período de solubilização as amostras foram decantadas e filtradas. Foram utilizadas amostras nas seguintes proporções: B100 (100 % de biodiesel), B75 (75% de biodiesel e 25% diesel), B50, B25, B5 e B0 (0% de biodiesel e 100% diesel).

A degradação da matéria orgânica nos processos estudados foi avaliada pela análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo método colorimétrico, refluxo fechado (APHA, 2005). Para se determinar a concentração de peróxido residual da amostra ao longo da reação foi utilizado o método iodométrico (US PEROXID, 2011). Nesse método, a concentração de H_2O_2 é determinada pela oxidação do iodeto a iodo, em meio ácido, na presença de molibdato. O iodo formado é titulado com solução de tiosulfato tendo o amido como indicador. Foram submetidas ao teste 5ml de amostra a cada 5 minutos, até se determinar a ausência de peróxido residual.

ENSAIOS DE FOTO-FENTON

Os experimentos de foto-Fenton foram realizados com 900mL de amostra filtrada com pH previamente acertado para 3,7. Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 5%) foram adicionados nas quantidades estabelecidas no planejamento fatorial, em dois níveis. A reação foi preparada em béqueres de 1L, cobertos com papel alumínio de modo a evitar interferência da luz e colocada em um foto-reator de bancada equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio 80 W, um sistema de refrigeração e circulação para manter a temperatura perto de 25°C e de um agitador magnético para promover agitação em aproximadamente 150 rpm. Ao longo da reação foram coletadas alíquotas de amostras, que eram neutralizadas com NaOH 0,1N, e a reação de Fenton era interrompida pela adição de catalase. Após filtração com membranas de filtro 45mm (Sartorius) era realizada a análise de DQO.

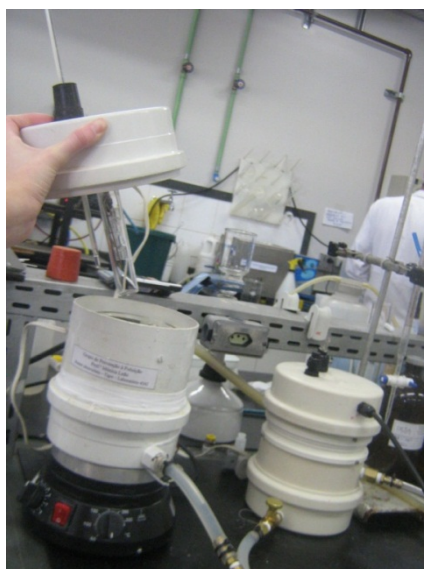


Figura 1 - Foto-reator aberto assentado sobre agitador magnético.

Os ensaios de oxidação do diesel (B0) e biodiesel (B100) por processo foto-Fenton foram delineados por planejamento fatorial 2², sendo que as variáveis do processo foram as relações $[H_2O_2]:DQO_0$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$, e a variável de resposta, a redução da DQO. Os valores correspondentes dos níveis baixos e altos para as variáveis estudadas foram $[H_2O_2]: DQO_0 = 2:1(-)$ e $4:1 (+)$, $[H_2O_2]: [Fe^{2+}] = 5:1 (-)$ e $10:1(+)$ para o B0 e $[H_2O_2]: DQO_0 = 0,5:1(-)$ e $2:1(+)$; $[H_2O_2]: [Fe^{2+}] = 10:1(-)$ e $20:1(+)$ para B100.

Os testes de Planejamento Fatorial foram realizados em quadruplicata para B0 e duplicata para B100. Foram retiradas alíquotas das amostras no 1º, 5º, 30º e 60º minutos para análise da DQO e alíquotas a cada 5 minutos para teste de peróxido residual.

Uma vez executado o planejamento fatorial dos experimentos, utilizou-se o Planejamento Composto Central (PCC) para a análise da superfície de resposta e seleção das condições que possibilitam maior taxa de degradação com utilização de menor quantidade de reagentes.

Os estudos cinéticos foram realizados utilizando-se a proporção ótima encontrada, com acompanhamento da degradação da matéria orgânica pela análise de DQO.

RESULTADOS OBTIDOS

Ao final de 60 minutos de reação foto-Fenton, os resultados de remoção da DQO obtidos para cada ensaio do planejamento fatorial para o B0 estão organizados na Tabela 1, abaixo. As variáveis estudadas e seus respectivos níveis altos e baixos correspondem a $[H_2O_2]: DQO_0 = 2:1(-)$ e $4:1 (+)$, $[H_2O_2]: [Fe^{2+}] = 5:1 (-)$ e $10:1(+)$.

A partir de uma análise dos resultados, é possível perceber que as maiores remoções de DQO (70%, 72%, 64%) foram atingidas quando se trabalhou nos valores dos níveis altos das razões $[H_2O_2]: DQO_0$ e $[H_2O_2]: [Fe^{2+}]$. Detectou-se a presença de peróxido residual somente até os primeiros 15 minutos em praticamente todos os testes.

Os ensaios com B100 foram realizados em duplicata, nas relações $[H_2O_2]:[DQO_0] = 0,5:1 (-)$ e $2:1(+)$ e $[H_2O_2]: [Fe^{2+}] = 10:1(-)$ e $20:1 (+)$ para os níveis baixos e altos. Os resultados de remoção de DQO ao final do teste estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 1– Matriz Planejamento Fatorial 2² empregada nos testes de foto-Fenton do B0, para as variáveis [H₂O₂]:DQO₀ e [H₂O₂]: [Fe²⁺] .DQO₀=150 mgO₂/L pH = 3.5; t=1h.

Teste	[H ₂ O ₂]:DQO ₀ mg /mgO ₂	[H ₂ O ₂]: [Fe ²⁺] mg /mg	Remoção DQO (%)	H ₂ O ₂ Residual (%)
1	-1	+1	60	0
2	-1	-1	54	0
3	+1	+1	70	0
4	+1	-1	55	0
5	+1	-1	45	0
6	+1	+1	64	0
7	-1	+1	50	0
8	-1	+1	47	0
9	+1	-1	41	0
10	+1	+1	53	0
11	-1	-1	54	0
12	+1	+1	72	0
13	-1	-1	55	0
14	+1	-1	60	0
15	-1	+1	64	0
16	-1	-1	69	0

Tabela 2 – Matriz Planejamento Fatorial 2² empregada nos testes de foto-Fenton para B100. DQO₀ = 1000 mgO₂/L; pH = 3.5; t=1h.

Teste	[H ₂ O ₂]:DQO ₀ mg /mgO ₂	[H ₂ O ₂]: [Fe ²⁺]mg /mg	Remoção DQO (%)	H ₂ O ₂ Residual (%)
1	- 0,5	+20	96	0
2	- 0,5	-10	96	0
3	+ 2	+20	97	0
4	+ 2	-10	100	0
5	+ 2	-10	98	0
6	+ 2	+20	97	0
7	- 0,5	+20	96	0
8	- 0,5	-10	90	0

Para os testes com amostra de B100, o peróxido residual já não pôde ser detectado logo nos primeiros minutos de reação. Os resultados indicaram uma redução de aproximadamente 100% da DQO sob todas as condições testadas, demonstrando que o B100 é um composto facilmente degradável e necessita de pequenas quantidades de H₂O₂ e Fe²⁺ para sua oxidação. Ainda assim, as melhores respostas foram obtidas para [H₂O₂]:DQO=0,5 e [H₂O₂]:[Fe²⁺]= 20.

Com base nos resultados atingidos no planejamento fatorial, realizou-se o Planejamento Composto Central (PCC) para a análise da superfície de resposta e seleção das condições que possibilitam maior taxa de degradação com utilização de menor quantidade de reagentes. O PCC é um planejamento fatorial completo 2k, para k fatores, com replicas no ponto central e 2K axiais e o consistiu de 13 experimentos com 2 réplicas, seguindo-se uma matriz de experimentos para a amostra de B0 nos valores de níveis baixos e altos: [H₂O₂]:DQO₀ = 1 (-1) e 3 (+1) e [H₂O₂]:[Fe²⁺] 4 (-1) e 12 (+1), apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Matriz do planejamento composto central empregado nos ensaios de foto-Fenton para B0 e resultados da variável resposta. $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$ e 3 e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ e 12 para os níveis baixos e altos. $[DQO_0]=150 \text{ mgO}_2/\text{L}$; $\text{pH} = 3.5$; $t=1\text{h}$; 150rpm .

Testes	$[H_2O_2]:DQO_0$	$[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$	Redução DQO (%)
1	+1	-1	70
2	0	1.41421	55
3	-1	+1	49
4	0	-1.41421	60
5	0	0	76
6	0	0	74
7	1.41421	0	84
8	+1	+1	71
9	0	0	78
10	0	0	85
11	1.41421	0	74
12	-1	+1	47
13	0	0	70
14	0	1.41421	54
15	+1	+1	74
16	-1	-1	74
17	0	0	62
18	-1	-1	72
19	0	0	73
20	0	0	66
21	0	0	83
22	0	-1.41421	58
23	+1	-1	71
24	-1.41421	0	50
25	0	0	69
26	-1.41421	0	48

A modelagem matemática foi construída relacionando as variáveis independentes $[H_2O_2]:DQO$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ e a variável de resposta, a redução da DQO. Ela foi melhor descrita por uma equação polinomial de segunda ordem, que apresentou um coeficiente de determinação (R^2) satisfatório de 0,86. O teste de falta de ajuste não foi significativo ($p > 0,05$):

$$y = 50,1844 + 8,1283x_1 + 2,7261x_2 - 3,3938x_1^2 - 0,4387x_2^2 + 1,6875x_1x_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde $x_1 = [H_2O_2]:DQO_0$

$x_2 = [H_2O_2]:[Fe^{2+}]$

A solução da equação mostra que o valor ótimo da relação $[H_2O_2]:[DQO_0] = 3,5$, e a razão entre os reagentes $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10$.

Com base na equação, foram traçados os gráficos de superfícies de resposta (3D) e de contorno (2D), conforme apresentado na Figura 2.

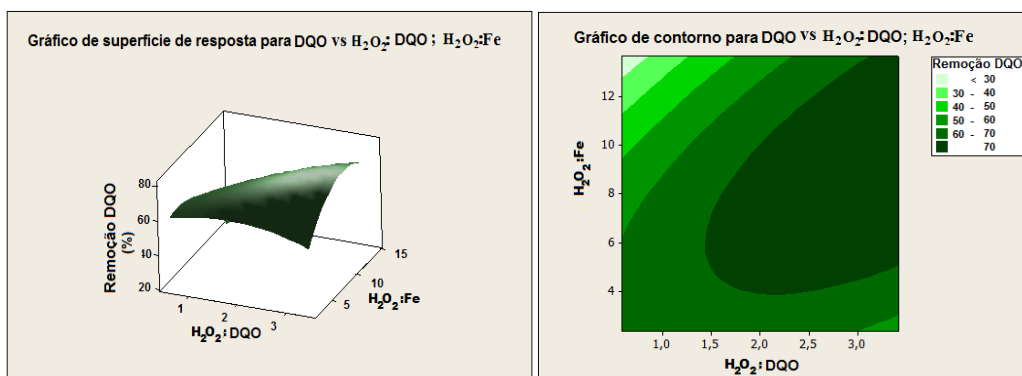


Figura 2 – (a) Superfície de resposta e (b) Curvas de contorno para remoção de DQO em função da concentração de H_2O_2 e íons ferrosos para processo foto-Fenton B0. $[H_2O_2]:DQO_0 = 3:1$ (alto) e 1:1 (baixo) e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 12:1$ (alto) e 4:1 (baixo) para os níveis altos e baixos; pH = 3.5; t=1h; 150rpm.

As análises dos testes demonstram que a eficiência da remoção da DQO aumenta com o aumento dos níveis dos fatores, implicando que as maiores remoções ocorreram em concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio e reduzidas de Fe^{2+} . Assim, estabeleceu-se $[H_2O_2]:[DQO_0]=1$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]=4$ para a realização dos estudos cinéticos com as misturas de diesel/biodiesel: B0, B5, B25, B50, B75 e B100, proporção que mostrou possibilitar uma boa remoção da matéria orgânica com uma quantidade pequena de reagentes.

As reações do processo foto-Fenton realizadas com as diversas misturas de diesel/biodiesel atingiram uma remoção da matéria orgânica superior a 80% para B25, B50 e B75, enquanto para B0 e B5 esta remoção foi de, aproximadamente, 60%. Além disso, observou-se que o tempo de reação decresce com o aumento da quantidade de biodiesel na mistura. O B0, B5 e B25 estabilizaram-se nos primeiros 10 minutos de reação, mas B0 e B5 ainda demonstraram um leve decaimento da DQO nos 30 e 60 minutos, atribuindo-se este fato à possibilidade de degradação de complexos orgânicos de Fe^{3+} de difícil decomposição por fotólise em tempo superior a 30 minutos[3]. Já as amostras de B50, B75 e B100 atingiram o resultado final em menos de 5 minutos. Esses resultados podem ser comparados na Figura 3.

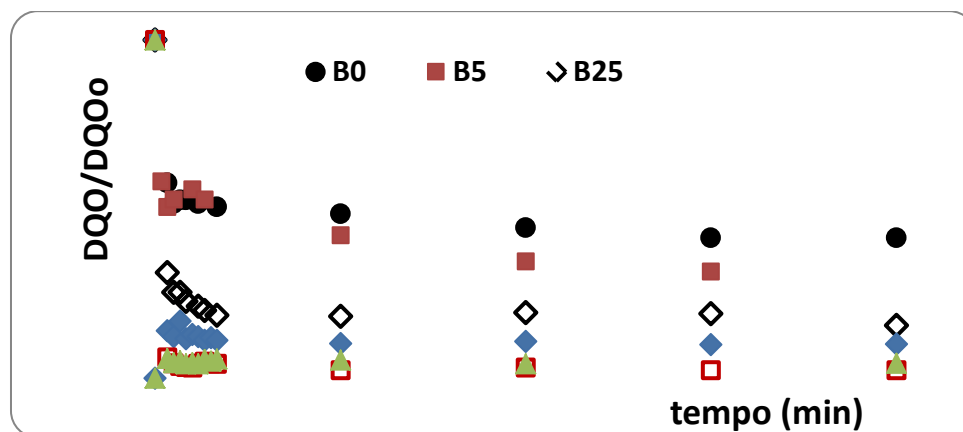


Figura 3 – Variação da DQO em testes de oxidação do B0, B5, B25, B50 B75 e B100 por foto-Fenton; nas condições experimentais $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$, $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ pH=3,6; 150 rpm; pH = 3.5; t=2h; 150 rpm.

Observa-se também que, mesmo utilizando uma quantidade muito pequena de reagentes, se comparado com outros estudos na literatura [10,11,12], foi possível obter uma remoção da matéria orgânica superior a 80% para B25, B50 e B75, enquanto para B0 e B5 esta remoção foi de, aproximadamente, 60%. Comparando com o processo Fenton [13], o tratamento foto-Fenton apresentou uma maior remoção da DQO principalmente para as misturas com uma quantidade menor de biodiesel, aumentando para o B0 de 40 % para 60 % e B25 de 70% para 80%.

As constantes cinéticas foram determinadas a partir dos três primeiros minutos de reação, sendo o melhor ajuste obtido para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem que apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,95, conforme. Tabela 4 e Figura 4.

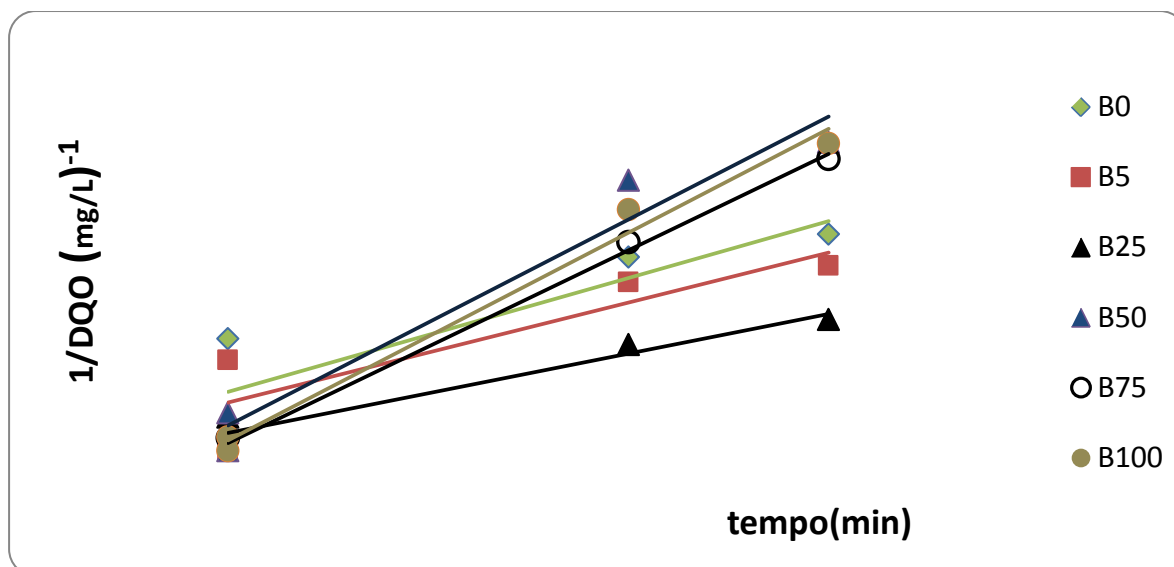


Figura 4 – Cinética de 2ª ordem para a reação foto-Fenton. Condições experimentais $[H_2O_2]:DQO_0 = 1$, $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 4$ pH₀=3,6; 150 rpm DQO = 1000 mgO₂/L; pH = 3,5; t=2h; 150rpm.

Tabela 4- Resultados do estudo cinético por foto-Fenton: constantes cinéticas para reação de 2ª ordem e coeficientes de correlação.

Amostra	k (mg ⁻¹ L min ⁻¹)	R ²
B0	2,8x10 ⁻³	0,9851
B5	2,5x10 ⁻³	0,9722
B25	2,6x10 ⁻³	0,9926
B50	7,2 x10 ⁻³	0,956
B75	7,2x10 ⁻³	0,9986
B100	7,7 x10 ⁻³	0,9987

Os valores das constantes cinéticas são da mesma ordem de magnitude, 10⁻³, mas houve um aumento da velocidade quando a quantidade de biodiesel na mistura foi elevada de 25% (2,6x10⁻³) para 50% (7,2 x10⁻³); mantendo-se praticamente constante a partir daí.

CONCLUSÕES

As maiores remoções de DQO para o B0 foram obtidas quando se trabalhou nos valores dos níveis altos das razões $[H_2O_2]:[DQO_0]$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$, ou seja, a concentrações elevadas de peróxido de hidrogênio e reduzidas de Fe²⁺. A proporção ótima obtida através das superfícies de resposta para essa amostra foi a relação $[H_2O_2]:[DQO_0] = 3,5$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 10$.

Para o B100, houve uma redução de aproximadamente 100% da DQO sob todas as condições testadas, comprovando sua facilidade de degradação. Assim, as melhores respostas no planejamento fatorial foram obtidas para $[H_2O_2]:DQO = 0,5$ e $[H_2O_2]:[Fe^{2+}] = 20$, as menores concentrações de reagentes.

A aplicação do processo foto-Fenton para diferentes misturas de diesel e biodiesel possibilitou uma redução de DQO de aproximadamente 60% para o B0 e o B5. Essa remoção foi superior a 80% para as amostras de B25, B50 e B75 e, com poucos minutos de reação, foi de aproximadamente 100% para amostras de B100.

Os testes de cinética, utilizando-se uma proporção de $[H_2O_2]:[DQO_0]=1$ e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]=4$, mostraram que as constantes dos testes de Foto-fenton variam de $2,8 \times 10^{-3}$ (B0) para $7,7 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1} \text{ L min}^{-1}$ (B100). Elas são da mesma ordem de magnitude para todos os tipos de mistura de diesel/biodiesel, indicando que a reatividade foi semelhante com relação ao ataque do radical hidroxila. Houve um aumento da velocidade quando a quantidade de biodiesel na mistura foi elevada de 25% para 50%; entretanto, ela manteve-se constante quando a proporção variou de 50% para 75%.

O processo foto-Fenton é uma opção eficiente para o tratamento de águas contaminadas com misturas de óleos diesel e biodiesel, e o pré-tratamento por oxidação pode ser realizado com baixas concentrações de peróxido e ferro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de Benzeno, Tolueno e Xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Química Nova*, v. 32 n. 8, p. 2058-2063, 2009
- 2- FRIEDRICH, L. C.; ZANTA, C. L. P. S. ; MACHULECK JR, A.; QUINA, F. H. Estudo Mecanístico da Reação Fenton e cupro-Fenton por análise voltamétrica in situ. In: 3rd International Workshop Advances in Cleaner Production. 2011, May 18-20, Brazil, São Paulo – S.P.
- 3- GROMBONI, C.F; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. *Química Nova*, v. 30 n. 2, p. 264-267, 2007.
- 4- NOGUEIRA *et al.*, 2007). NOGUEIRA, R. F. P.; TROVO, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30 n. 2, p. 400-408, 2007.
- 5- PEREIRA, C. A.; MARQUES, M. R. C.; PEREZ, D.V. Avaliação da potencialidade de processos Pseudo-Fenton para remediação de solos contaminados por Diesel. *Química Nova*, v. 32 n. 8, p. 2200-2202, 2009.
- 6- DEMELLO J. A., CARMICHAEL C. A., PEACOCK E. E., NELSON R. K., AREY J. S., FARIA, R. C. M., RESENDE, M.J.C., RESENDE C. M., PINTO A. C. Desenvolvimento e Validação de Metodologia de Análise de Misturas Biodiesel: Diesel, utilizando Cromatografia Gasosa-Espectrometria de Massas. *Química Nova*, V. 30 N. 8, P. 1900-1905, 2007.
- 7- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em Ésteres etílicos, Caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28 n. 1, p. 19-23, 2005.
- 8- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C; CALADO, V. *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463p.
- 9- CAMPOS FILHO, F. F. Algoritmos Numéricos. Ed LTC, 2007.
- 10- BADAWEY, M. I.; GHALY, M. Y.; GAD-ALLAH, T. A. Advanced oxidation processes for the removal of organo-phosphorous pesticides from wastewater. *Desalination*, n. 194, 166-175, 2006.
- 11- 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*, v.367, p.42-49, 2006.
- 12- MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *Journal of Hazardous Materials*, n. 123, p. 181-186, 2005.
- 13- MITRE, T.K. Tratamento por processos Fenton e foto-Fenton de águas contaminadas por diesel/biodiesel. Belo Horizonte. 95-111, 2012.