

## I-219 - UTILIZAÇÃO DO PLANEJAMENTO FATORIAL PARA OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE PESTICIDAS (ETU E 1,2,4-T) ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO POR FENTON

**Sue Ellen Costa Bottrel<sup>(1)</sup>**

Bacharel em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Mestre em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais DESA – UFMG. Professora assistente da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF). Doutoranda em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo DESA – UFMG.

**Elizângela Pinheiro da Costa<sup>(2)</sup>**

Graduanda em engenharia ambiental pela Escola de Engenharia/UFMG.

**Camila Costa de Amorim<sup>(3)</sup>**

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pelo Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais DESA – UFMG

**Mônica Maria Diniz Leão<sup>(4)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Minas Gerais. Doutorado em Génie de Lantipollution - Institut National des Sciences Appliquées. Professora associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua José Lourenço Kelmer, s/n - Campus Universitário - Bairro São Pedro - CEP: 36036-900 - Juiz de Fora – MG – Brasil. Tel: (32) 2102-3978 - e-mail: sue.bottrel@ufjf.edu.br

### RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar a eficiência do processo Fenton homogêneo na remoção dos contaminantes etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-triazol (1,2,4 – T) em água. Esses compostos são os principais metabólitos de dois herbicidas amplamente utilizados na lavoura do café - o mancozeb e o epoxiconazol - e, além de serem considerados persistentes, possuem elevada solubilidade em água a 20°C, favorecendo sua dispersão e consequente contaminação dos corpos d'água. Para a investigação foram realizados ensaios de Fenton em soluções aquosas dos dois contaminantes. Os ensaios Fenton foram conduzidos segundo o planejamento fatorial dos experimentos a fim de se investigar a melhor configuração do processo em termos das concentrações dos reagentes  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e dos contaminantes em um tempo de reação de 60 min. Para os experimentos com ETU, foi obtida uma eficiência máxima de mineralização de 29% e, no caso dos ensaios com o 1,2,4-T, os melhores resultados foram de 60% de remoção de COT (Carbono Orgânico Total).

**PALAVRAS-CHAVE:** Fenton, planejamento fatorial, ETU e 1,2,4-T.

### INTRODUÇÃO

A escassez e poluição das águas, juntamente com as mudanças climáticas consistem nos problemas ambientais mais intrigantes do século XXI (FOO *et al.*, 2010). Com o passar das décadas, observou-se um crescimento exponencial da população e consequente mudança no estilo de vida das pessoas e o uso dos recursos naturais.

A necessidade do aumento da produção agrícola, acompanhada do crescimento industrial e tecnológico trouxeram como consequência negativa a geração de vários resíduos, muitos deles prejudiciais à saúde humana, como é o caso dos agrotóxicos. O uso destas substâncias na agricultura pode acarretar na contaminação das águas subterrâneas e superficiais. A contaminação pode se dar através das pulverizações aéreas ou derramamentos diretos no solo ou em corpos d'água; pode ainda ocorrer através da infiltração nos solos, lixiviação de áreas agrícolas, escoamento superficial (*runoff*) e erosão de solos contaminados, ou até mesmo pela disposição inadequada das embalagens e vasilhames utilizados na diluição do produto comercial.

Soares (2012), diante da incidência de contaminação de solos e mananciais superficiais de abastecimento humano por agrotóxicos da cultura de café na região de Manhuaçu – MG, realizou uma pesquisa sobre a identificação, seleção e remoção de agrotóxicos em processos de tratamento convencional de Estações de

Tratamento de Águas (ETAs). A autora determinou os ingredientes ativos que apresentaram maior potencial de contaminação das águas superficiais da região, o mancozeb e o epoxiconazol. Através de pesquisa bibliográfica foi determinado que os principais produtos de degradação (metabólitos) dos dois ingredientes ativos são a etilenotriuréia (ETU) e 1,2,4-triazol (1,2,4 – T). Esses compostos possuem elevada solubilidade em água a 20°C, o que favorece a sua mobilidade e aumenta a capacidade de contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Destacam-se também o potencial carcinogênico do metabólito ETU e a baixa pressão de vapor do metabólito 1,2,4-T.

A ETU é um dos principais produtos da degradação dos etilenobisditiocarbamatos (EBDC's), classe dos fungicidas mais antigos e amplamente utilizados em todo o mundo. Dentre eles podem-se citar os seguintes compostos maneb, mancozeb, metiran, zineb e nabam (DONG *et al.*, 2011). O 1,2,4-T é um metabólito do fungicida epoxiconazol, desenvolvido para o controle da ferrugem no café (*Hamileiravastatrix*) e continuamente explorado na química orgânica devido à sua atividade antimicrobiana. Os derivados deste composto são utilizados como princípio ativo em vários fármacos e agrotóxicos da classe dos triazóis.

O estudo SOARES (2012) demonstrou que a remoção dos compostos etilenotriuréia (ETU) e o 1,2,4-T em processos convencionais de tratamento de águas para abastecimento através das etapas convencionais de tratamento em ETA's (coagulação/floculação e filtração ou coagulação/floculação e decantação) são baixas, alcançando entre 13 e 18% de remoção nos processos estudados. Dessa forma, métodos adicionais de tratamento de água devem ser empregados para remoção de metabólitos de pesticidas em águas de abastecimento.

Processos Oxidativos Avançados - POAs - são técnicas de degradação oxidativa nas quais ocorre a geração de espécies altamente oxidantes, capazes de promover a degradação parcial ou total da matéria orgânica. Os POAs se baseiam em processos físico-químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes oxidantes fortes, principalmente radicais hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) (AMORIM *et al.*, 2009). Nesses processos, os radicais hidroxila, que possuem o potencial de redução muito elevado, atuam de forma não seletiva e possibilitam a degradação de inúmeros contaminantes tóxicos e recalcitrantes, independente da presença de outros compostos e em tempos relativamente curtos.

O sistema Fenton, que pode ser descrito simplificado pela equação 1, é um exemplo clássico de POA.



A formação do radical hidroxila é a etapa chave na reação de Fenton. Porém, para melhor entendimento do sistema não se pode desconsiderar a ocorrência de outras reações, que podem afetar de maneira significativa o processo global. Em meio aquoso, as reações que ocorrem na mistura de ferro e peróxido de hidrogênio são (TARR, 2003):



As Equações químicas 2 e 3 evidenciam o papel do  $\text{Fe}^{2+}$  como catalisador do processo. A reação acontecerá enquanto houver peróxido de hidrogênio no sistema, a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos de ferro. A representada pela equação 6 ocorre no final do processo, quando a concentração de substrato é baixa (TARR, 2003).

No sistema Fenton homogêneo o  $\text{Fe}^{2+}$  encontra-se dissolvido no meio reacional. Para tanto, o pH do sistema deve ser próximo de 3 para evitar que os íons de ferro sejam precipitados na forma de hidróxidos. Assim, além da etapa de acidificação, geralmente realizada com a adição de ácido sulfúrico no início do processo, é necessária uma etapa de neutralização após o tratamento, havendo precipitação de hidróxidos de ferro e formação de lodo. Toda a química do processo Fenton pode ser simplificada pela reação estequiométrica de conversão do peróxido de hidrogênio em água, como mostra a Equação 8 (WALLING, 1975).



A equação 8 também sugere que a presença  $\text{H}^+$  é necessária na decomposição do peróxido de hidrogênio, indicando a necessidade de um meio ácido para a máxima produção de radicais hidroxila (NEYENS e BAEYENS, 2003).

A tabela 1 mostra alguns estudos recentes sobre o uso dos POAs na remoção de contaminantes biorrefratários:

**Tabela 1- Estudos recentes que relatam o uso de alguns POAs na remoção de compostos orgânicos refratários**

Sistema	Contaminantes alvo	Observações	Referência
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	produtos farmacêuticos e de higiene pessoal	Nas condições experimentais investigadas, a maior parte dos compostos foi degradada em 90%. Os autores recomendam o tratamento UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ na remoção dos contaminantes testados.	Kim <i>et. al.</i> , 2009
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	PCB 153 – Bifenilapoliclorada em água	Eficiência de remoção entre 89 e 98% em 4 horas	Yu <i>et. al.</i> , 2011
Fenton e foto Fenton	Microcistina LR (toxina)	Os autores propõem o uso dos sistemas Fenton e foto Fenton na remoção da microcistina no processo de tratamento de água potável. O processo foto Fenton foi mais eficiente, removeu 100% da toxina no tempo de 35 a 40 minutos.	Bandala <i>et. al.</i> , 2004
UV	Etridiazol (ETZ)	O ETZ foi rapidamente degradado em outros produtos, a redução de COT foi insignificante. Os subprodutos da degradação do ETZ foram identificados e o mecanismo de fotodegradação da molécula proposto.	Liu <i>et. al.</i> , 2009
Fenton	Paraquat	Eficiência de remoção: 40% em 4 horas de reação.	Santos <i>et. al.</i> , 2011
Fenton	triazofos	Eficiência de remoção em termos de COT para efluente sintético: 96,3% em 1,5 horas de reação. Eficiência de remoção em termos de COT	Li <i>et. al.</i> , 2009
Fenton	nicotina	Nas condições testadas foram obtidos 60% de remoção de COT das soluções de nicotina testadas. Observou-se um aumento na toxicidade da solução.	Rodriguez <i>et. al.</i> , 2011
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	paracetamol em solução aquosa	Nas condições experimentais adotadas foram obtidos 30% e 40% de mineralização com $\text{O}_3$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , respectivamente.	Andreozzi <i>et. al.</i> , 2003.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios com o processo Fenton homogêneo foram conduzidos em escala de laboratório e em batelada. Foram investigadas as melhores condições operacionais para remoção dos compostos em estudo, incluindo a concentração de peróxido de hidrogênio, a concentração de ferro ferroso e a concentração inicial dos contaminantes. As demais variáveis foram mantidas constantes, o pH fixado em aproximadamente 3 à temperatura ambiente.

Os experimentos foram realizados em duplicata, segundo o planejamento fatorial, que percorreu dois níveis (alto e baixo) para cada um dos três fatores, sendo eles: concentrações dos contaminantes,  $[\text{Fe}^{2+}]$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ . Desse modo o planejamento fatorial  $2^3$  totalizou uma matriz com 18 experimentos, considerando o ponto central e as duplicatas. O ponto central foi adicionado ao planejamento para aumentar os graus de liberdade e para verificar estatisticamente a curvatura da resposta. A Tabela 2 mostra o resumo do planejamento fatorial dos experimentos.

**Tabela 2: Resumo do planejamento fatorial  $2^3$  para os experimentos de Fenton**

Fatores	Níveis		Número de Experimentos
	+1 (alto)	-1 (baixo)	$N = (\text{número de replicatas}) \times [(\text{níveis})^{(\text{fatores})} + \text{ponto central}]$
[Contaminante] mg/L	200	100	$N = 2 \times (2^3 + 1) = 18$
$[\text{Fe}^{2+}]$ mg/L	400	200	
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ mg/L	800	400	

A tabela 3 mostra a matriz planejamento fatorial dos experimentos.

**Tabela 3: Matriz planejamento fatorial dos experimentos**

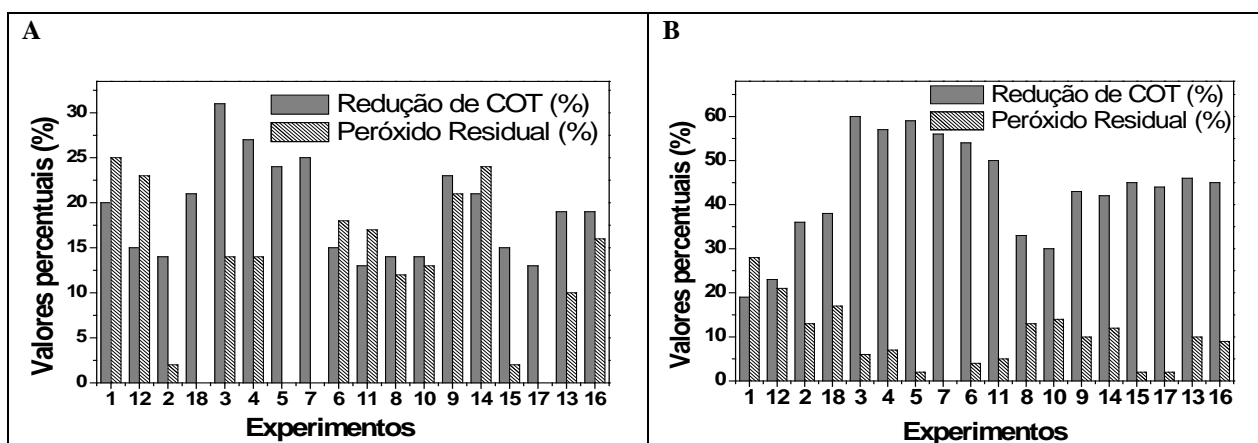
Experimento	Fatores		
	[contaminante] (mg.L <sup>-1</sup> )	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mg.L <sup>-1</sup> )
1	200	200	800
2	100	200	800
3	100	400	800
4	100	400	800
5	100	400	400
6	200	400	800
7	100	400	400
8	200	200	400
9	100	200	400
10	200	200	400
11	200	400	800
12	200	200	800
13	150	300	600
14	100	200	400
15	200	400	400
16	150	300	600
17	200	400	400
18	100	200	800

Para a realização dos ensaios, foram preparadas soluções dos contaminantes com água deionizada nas concentrações de 100 e 200 mg.L<sup>-1</sup> e pH = 3. As soluções foram mantidas em agitação em *Jar test* onde foram adicionados FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O P.A (Merck) e peróxido de hidrogênio 30% (Vetec) em massas e volumes suficientes para se obter as concentrações de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> previstas na matriz do planejamento fatorial.

Após 60 minutos foram retiradas duas alíquotas das soluções; uma delas, com volume de 5 mL, foi utilizada na determinação peróxido de hidrogênio residual; a outra, com volume de 30 mL, teve seu pH ajustado entre 6 e 7 e logo após adicionou-se 1,25 mL de solução da enzima catalase (460 mg.L<sup>-1</sup>, em tampão fosfato - 0.04M, pH 7; Sigma cat. N° C9322) para degradação do peróxido residual de acordo com a metodologia descrita por Amorim *et al.*, 2009. Este procedimento garante que a reação Fenton cesse uma vez que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é completamente eliminado. Essas alíquotas foram então filtradas em membranas de nitrato de celulose, Ø 45µm (marca Sartorius®) e encaminhadas para análise de COD (TOC-V-CPN Total Organic Carbon Analyser da marca Shimadzu).

## RESULTADOS

Os resultados obtidos para as variáveis resposta estudadas (redução percentual de COT e peróxido de hidrogênio residual) nos experimentos realizados de acordo com a tabela 1 são mostrados nos gráficos das figuras 1A e 1B. Os resultados das duplicatas foram representados lado a lado nos gráficos para facilitar a visualização da reprodutibilidade dos ensaios. Por exemplo, os experimento 1 e 12 são duplicatas, assim como 2 e 18, 3 e 4, etc.

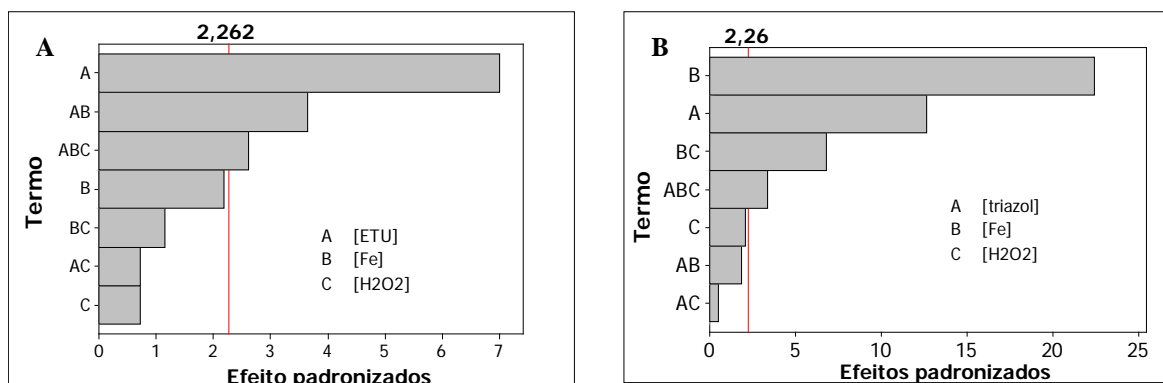


**Figura 1: Valores percentuais de remoção de COT e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual para os experimentos em duplicata e ponto central segundo planejamento fatorial para os ensaios com ETU (A) e 1,2,4-T (B).**

De acordo com os resultado apresentados nos gráficos das figuras 1A e 1B, observa-se que as eficiências de mineralização do 1,2,4-T nos ensaios Fenton foram consideravelmente maiores do que no caso dos experimentos com a ETU, onde a porcentagem de remoção máxima de COD foi de 27%. Nos ensaios com 1,2,4-T foi alcançada uma eficiência máxima de 59% na remoção de COD.

De acordo com esses resultados apresentados foi possível constatar que, na maior parte dos ensaios, a porcentagem de peróxido de hidrogênio residual ao final de 60 minutos de reação foi relativamente baixa, alcançando valores menores que 28% da concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, isto evidencia que a concentração inicial de peróxido de hidrogênio não foi limitante no processo e, em tempos maiores de reação, melhores eficiências poderiam ser obtidas.

Os efeitos dos fatores: concentração de contaminante, concentração de Fe<sup>2+</sup>, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e suas interações são representados graficamente na figura 2 através dos gráficos de Pareto, que mostram os efeitos significativos no processo a um nível de significância de 5%.



**Figura 2: Gráficos de Pareto dos efeitos padronizados com  $\alpha = 5$ , para os ensaios com ETU (A) e 1,2,4-T.**

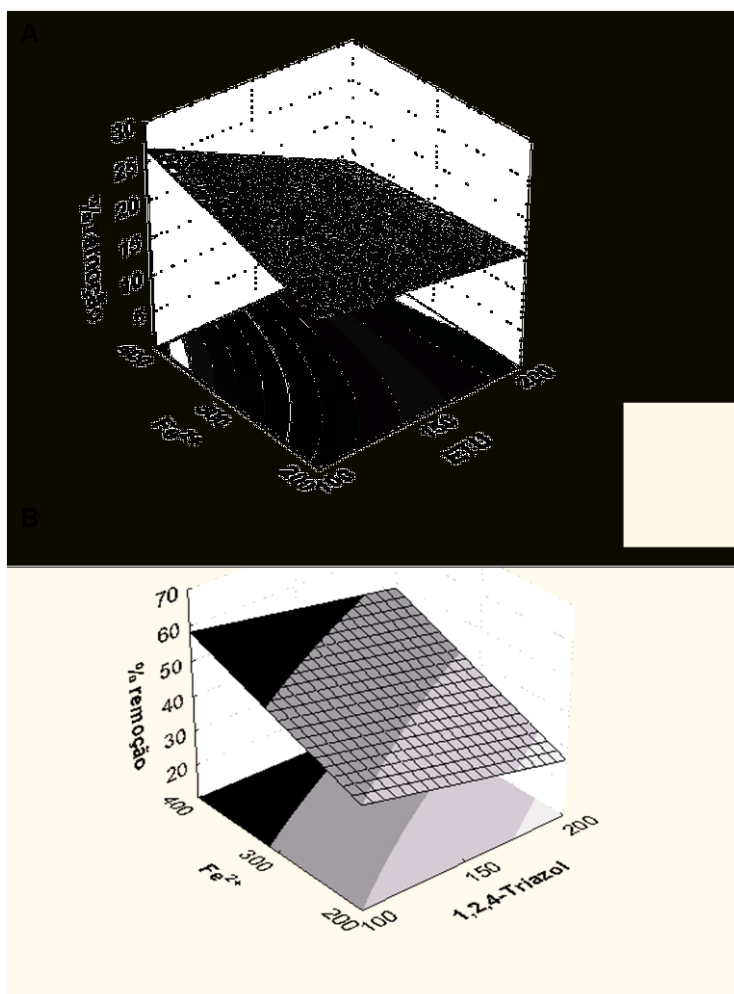
De acordo com os gráficos de Pareto (Figuras 2A e 2B), os efeitos que apresentaram resultados acima de 2,26 (valor delimitado pela linha vertical) exercem influência significativa no resultado final do processo. Sendo assim, através da análise da FIG. 2 A, pode-se notar que a concentração inicial da solução de ETU é o fator que exerce maior influência na remoção de COD das soluções testadas, seguida da interação entre as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e ETU e da interação de terceira ordem entre os três fatores investigados, os demais efeitos não são significativos a um nível de significância de 5%. É importante ressaltar que a concentração de ETU exerce influência tão expressiva no processo que apenas sua concentração e as interações que a envolvem são significativas no processo.

O fato das concentrações de peróxido de hidrogênio não ter exercido influência significativa na remoção do COD das amostras de ETU pode estar relacionado ao tempo de reação adotado, uma vez que para maiores concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainda se verifica presença de aproximadamente 25% desse reagente no sistema.

A Figura 2 B mostra que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi o fator que exerce maior influência na remoção de COT das soluções de 1,2,4-T, seguida pela concentração contaminante, interação entre as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, finalmente, a interação de terceira ordem entre os três fatores investigados. Os demais efeitos não foram significativos a um nível de significância de 5%.

A figura 3 mostra a interpretação gráfica dos modelos, assumindo a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  constante ( $600 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e as concentrações de ferro e contaminante percorrendo os níveis alto e baixo do planejamento fatorial.





**Figura 3: Superfície resposta do planejamento fatorial para os ensaios de Fenton homogêneo em soluções de ETU (A) e 1,2,4-triazol (B).**

Através da análise das figuras 3A e 3B, observa-se que as maiores concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  favorecem a eficiência de remoção de COD das soluções dos contaminantes durante os 60 minutos de reação estudados. Este fato provavelmente está relacionado à maior taxa de geração de radicais hidroxila quando há maior disponibilidade de íons ferrosos no meio reacional. Observa-se também que, mantendo a concentração de peróxido de hidrogênio constante, concentrações mais altas do contaminante resultam em menores eficiências de remoção de COD, fato que pode estar relacionado com a maior demanda no consumo de peróxido para mineralização de um maior número de moléculas, o que resulta em uma menor eficiência do processo com o aumento concentração dos contaminantes estudados.

## CONCLUSÕES

O tratamento dos dados obtidos no planejamento fatorial dos ensaios Fenton com a ETU mostrou que a concentração do contaminante exerce o maior efeito no processo. Como a taxa de mineralização do composto foi relativamente baixa, da ordem de 29%, este fato pode estar associado à resistência da molécula e seus produtos intermediários à mineralização. O tratamento dos dados obtidos nos ensaios Fenton com a ETU demonstrou que a concentração do contaminante exerce o maior efeito no processo. A porcentagem de mineralização do composto foi relativamente baixa, da ordem de 29%, este fato pode estar associado à resistência da molécula e seus produtos intermediários à oxidação pelos radicais hidroxila. O tratamento dos dados obtidos no planejamento fatorial dos ensaios Fenton com o 1,2,4-T mostrou que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  exerce o efeito mais significativo no processo. A presença do metal aumenta a velocidade de formação dos radicais hidroxila, favorecendo a oxidação do composto, que é consideravelmente mais facilmente degradado via processo Fenton quando comparado com a ETU.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, ao CNPQ e à Pro Reitoria de Pesquisa da UFMG, pelas bolsas e financiamento da pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMORIM, C. C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M. Comparação entre Diferentes Processos Oxidativos Avançados para Degradação de Corante Azo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 1-11, 2009.
2. ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery. *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.
3. DONG, X.; MENG, J.; YANG, B.; ZHANG, Y.; GAN, J.; SHU, X.; SHU, J. Experimental Studies on Ozonation of Ethylenethiourea. *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 1, p. 65-69, 2011. POOLE, A. J. (2004). "Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation." *Water Research* 38(14-15): 3458-3464.
4. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Detoxification of Pesticide Waste via Activated Carbon Adsorption Process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, p. 1-11, 2010.
5. FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microave-Assisted Preparation and Adsorption Performance of Activated Carbon from Biodiesel Industry Solid Residue: Influence of Operation Parameters. *Bioresearch Technology*, v. 103, p. 398-404, 2012.
6. IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. Ethylenethiourea. *Pure & Appl. Chem.*, v. 49, p. 675-689, 1997.
7. IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, I., Pesticide Properties Database (PPDB). Epoxiconazole (Ref: BAS 480F) IUPAC; 2012.
8. KIM, I., Yamashita, N., Tanaka, H. "Photodegradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products During UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatments". *Chemosphere*, v. 77, p. 518-525, 2009.
9. LI, R.; YANG, C.; CHEN, H.; ZENG, G.; YU, G.; GUO, J. Removal of Triazophos Pesticide from Wastewater with Fenton Reagent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, p. 1028-1032, 2009.
10. LIU, C., QIANG, Z., TIAN, F., ZHANG, T. Photodegradation of Etridiazole by UV Radiation During Drinking Water Treatment. *Chemosphere*, v. 76, p. 609-615, 2009.
11. LIU, X., QIU, M., HUANG, C. Degradation of the Reactive Black 5 by Fenton and Fenton-Like systems. *Procedia Engineering*, v. 15, p. 4835-4840, 2011.
12. RODRIGUEZ, S., SANTOS, A., ROMERO, A. "Effectiveness of AOP's on Abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. *Desalination*, v. 208, p. 108-113, 2011.
13. NEYENS, E., BAYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. B98, p. 33-50, 2003.
14. SANTOS, M. S. F.; ALVES, A. MADEIRA, L. M. Paraquat Removal from Water by Oxidation with Fenton's Reagent. *Chemical Engineering Journal*, v. 175, p. 279-290, 2011.
15. SOARES, A. F. S., LEÃO, M. M. D., NETO M. R. V., OLIVEIRA, S. M. A. C. "Risk estimate of water contamination by pesticides used in coffee crops". *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Florestal*, v. 16, p. 425-432, 2012.
16. SOARES, Alexandra Saraiva. Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo da região de Manhuaçu-MG. 2011. 286 p. Tese (doutorado em engenharia sanitária, meio ambiente e recursos hídricos) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.
17. TARR, M. A. Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications. New York: Marcel Dekker, Inc. 2003.
18. YU, D., N., MACAWILE, M., C., ABELLA, L., C., GALLARDO, S., M. "Degradation of Polychlorinated Biphenyls in Aqueous Solutions After UV-Peroxide Treatment: Focus on Toxicity of Effluent to Primary Process. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, p. 1607-1614, 2011.