



You are free: to copy, distribute and transmit the work; to adapt the work.
You must attribute the work in the manner specified by the author or licensor

EFEITO SINÉRGICO DO Fe^{+2} E H_2O_2 NA REAÇÃO DE FENTON EMPREGADO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE ABASTECIMENTO CONTENDO SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Marcelo De Julio¹, Tatiane Sakamoto De Julio², Luiz Di Bernardo³

RESUMO

Procurando conhecer um pouco mais os mecanismos de atuação do reagente de Fenton, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a contribuição de cada produto químico – sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio – da reação do reagente de Fenton na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a 253,7 nm, empregando água de estudo preparada em laboratório com a adição de substâncias húmicas, apresentando elevada cor verdadeira (100 ± 5 uH). Foram realizados ensaios de oxidação e/ou de coagulação, floculação e flotação em equipamento floteste. De acordo com os resultados obtidos, parece haver efeito sinérgico entre Fe^{+2} e H_2O_2 , pois aplicando-se apenas peróxido de hidrogênio obteve-se eficiência máxima de remoção de cor aparente de 18% e apenas sulfato ferroso, eficiência máxima de 34%. Aplicando-se os dois produtos em conjunto (reagente de Fenton), atingiu-se eficiências de remoção de cor aparente de 68%, com dosagens muito inferiores de sulfato ferroso comparadas às anteriores. Para a absorvância a 253,7 nm, as eficiências máximas de remoção foram ainda menores: 12% para o peróxido de hidrogênio; 9% para o sulfato ferroso; e com o reagente de Fenton, esta eficiência subiu para 63%.

Palavras-chaves: efeito sinérgico; reagente de Fenton; tratamento de águas de abastecimento; substâncias húmicas; flotação por ar dissolvido.

Fe^{+2} AND H_2O_2 SYNERGIC EFFECT ON FENTON'S REACTION APPLIED IN DRINKING WATER TREATMENT WITH HUMIC SUBSTANCES

ABSTRACT

In order to know more on the action mechanisms of Fenton's reagent, the present work had the objective to evaluate the chemical products – ferrous sulphate and hydrogen peroxide – contribution on Fenton's reaction efficiency for the removal of apparent color and absorbance at 253,7 nm, using synthetic water prepared with humic substances, which presented high true color (100 ± 5 uH). Tests of oxidation and/or coagulation, flocculation and flotation using flotest equipment were realized. From the obtained results, it seems to have a synergic effect between Fe^{+2} and H_2O_2 , because when hydrogen peroxide was applied alone, it was achieved apparent color maximum removal efficiency of 18% and with ferrous sulphate alone, the apparent color maximum removal efficiency resulted of 34%. On the other hand, when applying both chemical products (Fenton's reagent), it was reached apparent color removal of 68% with much lower ferrous sulphate dosages. The maximum removals efficiencies of the 253,7 nm absorbance were even lower: 12% for hydrogen peroxide; 9% for ferrous sulphate; and with Fenton's reagent this efficiency resulted up to 63%.

Keywords: synergic effect; Fenton's reagent; drinking water treatment; humic substances; dissolved air flotation.

Trabalho recebido em 18/11/2009 e aceito para publicação em 11/12/2009.

¹ Professor Adjunto da Divisão de Engenharia Civil do Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias. CEP: 12.228-900, São José dos Campos, SP, Brasil, Tel: 55 12 3947-6800, Fax: 55 12 3947-6803, e-mail: dejulio@ita.br

² Acadêmica do Curso de Engenharia Civil da Universidade de Taubaté – UNITAU, e-mail: dejulio_t@hotmail.com

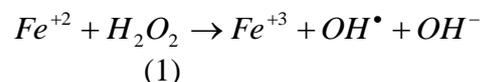
³ Professor Titular do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo – EESC – USP, e-mail: luizdiber@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O emprego do reagente de Fenton no tratamento de águas de abastecimento vem ganhando a atenção de alguns pesquisadores ao redor do planeta (MURRAY; PARSONS, 2004; DE JULIO et al., 2006; LIUDE JULIO et al., 2009). Um dos principais fatores para isto é o aumento da concentração de matéria orgânica nos mananciais de abastecimento, sendo as substâncias húmicas (SHs) uma de suas maiores constituintes.

A vantagem da utilização do reagente de Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2) no tratamento de águas de abastecimento decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação e a coagulação com o mesmo reagente, pois o Fenton consiste na aplicação de íons de Fe^{+2} e peróxido de hidrogênio em meio ácido. Como mostrado na Equação 1, na reação do reagente de Fenton, é formado o radical livre hidroxila (OH^\bullet), altamente reativo ($E^\circ = 2,33$ V, potencial de oxirredução superior ao do ozônio e apenas levemente inferior ao do flúor) e não seletivo, atuando como agente oxidante intermediário (com tempo de meia vida da ordem de milisegundos), capaz de oxidar efetivamente numerosas substâncias orgânicas (PEYTON, 1988; NOGUEIRA & GUIMARÃES, 2000). Como ambos os íons Fe^{+2} e Fe^{+3} formam

espécies hidrolisadas que atuam como coagulantes, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação nos processos de tratamento.



Como o forte poder oxidativo do reagente de Fenton é devido à liberação do radical livre hidroxila, isto traz uma outra grande vantagem, pois diante da crescente degradação dos mananciais, torna-se cada vez mais necessária a pré-oxidação da água afluyente às estações de tratamento. Com o reagente de Fenton não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de pré-oxidação (desde que a água bruta não possua os agentes precursores, como compostos de bromo e iodo), fato que não ocorreria utilizando-se o cloro como agente oxidante, produto este freqüentemente empregado quando a qualidade da água afluyente à estação de tratamento requer esta etapa adicional de tratamento.

Outra vantagem no uso do reagente de Fenton para remoção de compostos orgânicos é que os coagulantes normalmente empregados em águas de abastecimento (sais de ferro e alumínio), em muitos casos, não são capazes de remover matéria orgânica recalcitrante (FABRIS et al., 2004), que, para sua

remoção, requer processos alternativos de tratamento. Os denominados processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como esta alternativa, sendo o reagente de Fenton um de seus representantes.

Neste sentido, procurando conhecer um pouco mais os mecanismos de atuação do reagente de Fenton, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a contribuição de cada produto químico – sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio – da reação do reagente de Fenton na eficiência de remoção de cor aparente e absorvância a 253,7 nm, empregando água de estudo preparada em laboratório com a adição de substâncias húmicas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios experimentais foram realizados no equipamento Floteste (Nova Ética), que consiste numa unidade de flotação por ar dissolvido em escala de laboratório, trabalhando em batelada, sendo que a metodologia para a realização dos ensaios encontra-se descrita detalhadamente em Di Bernardo et al. (2002). A água utilizada nos ensaios foi proveniente do poço artesiano (sem cloro) que abastece o Campus I da USP de São Carlos, na qual foram adicionadas as SHs extraídas de turfa (de acordo com a metodologia proposta por ROCHA et al., 2000) previamente filtradas em membrana

de 0,45 μ m, até conferir cor verdadeira à água de estudo de 100 ± 5 uH. Para a leitura da cor foram construídas curvas de calibração com as SHs extraídas em relação ao pH no espectrofotômetro DR/4000 U da Hach, seguindo-se o procedimento descrito no Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water (1995). O pH e a temperatura da água de estudo foram, em todos os experimentos, iguais a $5,0 \pm 0,1$ e $20 \pm 1^\circ$ C, respectivamente.

Os parâmetros da mistura rápida, floculação e flotação foram fixados baseados na literatura (MENDES, 1989; CENTURIONE FILHO, 2002) e em ensaios preliminares: Mistura rápida ($T_{mr} = 10$ s; $G_{mr} = 1000$ s^{-1}); Floculação ($T_{fl} = 15$ min; $G_{fl} = 25$ s^{-1}); Flotação (Pressão na câmara de saturação = 400 kPa; Tempo de saturação = 8 min; Taxa de recirculação = 15%; Velocidades ascensionais de 15, 10 e 5 cm min^{-1}).

Para o emprego do reagente de Fenton como agente coagulante foi seguida metodologia definida por De Julio et al. (2005): dosa-se primeiramente $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ seguido do H_2O_2 , sendo que logo após a adição destes produtos químicos é coletada uma amostra para a leitura do pH da etapa oxidativa; tempo de oxidação de 1 minuto e 30 segundos, sendo este tempo contado à partir da adição do

sulfato ferroso, seguido do peróxido de hidrogênio (o gradiente de velocidade médio desta etapa é o mesmo da mistura rápida), até imediatamente antes de se adicionar o agente alcalinizante ou acidificante, quando então começa-se a contar o tempo de mistura rápida, sendo que logo após a adição do agente alcalinizante ou acidificante é coletada outra amostra para a leitura do pH de coagulação; e dosagem de peróxido de hidrogênio igual a três vezes o requerido na estequiometria (3E) da reação do reagente de Fenton (Equação 1), sendo esta relação usada para todas as dosagens de sulfato ferroso testadas. Exemplificando, sabe-se que 1 mol de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ possui massa de 278,02 g, correspondendo a uma massa de Fe^{+2} de 55,85 g. De acordo com a Equação (1), tem-se que 1 mol de Fe^{+2} reage com 1 mol de H_2O_2 (sendo a relação de 34,01/55,85). Sendo assim, uma dosagem de 15 mg L^{-1} de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ corresponde a $3,01 \text{ mg/L } Fe^{+2}$ ($15 \times 55,85/278,02$), cuja estequiometria estabelece uma dosagem de $1,83 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 ($3,01 \times 34,01/55,85$). Para uma dosagem de 3E, tem-se $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 ($3 \times 1,83$).

A solução de sulfato ferroso, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, (granular, P.A., fabricante J.T. Baker) foi preparada com concentração de 10 g L^{-1} e a de peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , (29%, P.A.,

fabricante Synth) com concentração de 0,1 M. Para ajuste dos valores de pH foram usadas soluções 0,1 N de hidróxido de sódio, NaOH, (perlas, A.R., fabricante Mallinckrodt) e ácido clorídrico, HCl, (36,5-38%, P.A., fabricante Synth).

Para as medidas de cor aparente e absorvância a 253,7 nm da água flotada foi levado em conta (em todos os ensaios) o efeito de diluição causado pela introdução de água saturada proveniente do poço artesiano (sem cloro) do Campus I da USP de São Carlos.

Foi otimizada a dosagem de agente coagulante (reagente de Fenton) versus pH de coagulação, para posterior construção dos diagramas de coagulação, semelhante ao proposto por Amirtharajah & Mills (1982) e intensamente utilizado por Di Bernardo e Dantas (2005). Os diagramas de coagulação foram construídos tanto para a cor aparente como para a absorvância a 253,7 nm remanescentes (diagramas para absorvância não serão apresentados). Para tal, foram obtidos 136 pares de valores de dosagem de coagulante x pH de coagulação, sendo para isto testadas dosagens de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ de 5 mg L^{-1} , $7,5 \text{ mg L}^{-1}$, 10 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} , até 65 mg L^{-1} (variando-se de 5 em 5 mg L^{-1}), e, como já mencionado, a dosagem de H_2O_2 sempre de 3 vezes a relação estequiométrica (3E).

Após a construção dos diagramas de coagulação foi selecionado o par de valores dosagem de coagulante versus pH de coagulação, contido na curva de isoeeficiência que conduziu aos melhores resultados e que apresentou potencial zeta mais próximo do ponto isoelétrico. O ponto selecionado apresentou as seguintes dosagens de produtos químicos: 15 mg L^{-1} de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $5,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 ; e $4,5 \text{ mg L}^{-1}$ $NaOH$, conduzindo a um pH de coagulação igual a 5,7. Maiores informações e uma discussão detalhada sobre os diagramas de coagulação para o reagente de Fenton e sobre o ponto selecionado podem ser consultadas em De Julio et al. (2006).

Para se tentar estimar a avaliação da contribuição de cada produto químico na eficiência de remoção global foi realizado um ensaio no flote teste utilizando-se os três jarros de flotação; no primeiro jarro dosou-se apenas o peróxido de hidrogênio ($5,5 \text{ mg L}^{-1}$), no segundo apenas o sulfato ferroso (15 mg L^{-1}) e no terceiro o sulfato ferroso seguido do peróxido de hidrogênio ($15 \text{ mg FeSO}_4 \cdot 7H_2O \text{ L}^{-1}$ e $5,5 \text{ mg H}_2O_2 \text{ L}^{-1}$), sendo estas dosagens as mesmas praticadas para o ponto selecionado no diagrama de coagulação da Figura 1. Depois de decorrido o tempo de oxidação (1 min e 30 s) dosou-se em cada um dos três jarros a dosagem correspondente do agente alcalinizante ($4,5 \text{ mg NaOH L}^{-1}$),

procedendo-se daí em diante da mesma forma descrita para a confecção dos diagramas de coagulação. Isto foi feito para poder comparar-se os resultados dos três jarros. Coletou-se amostras do subnadante nos três jarros para as três velocidades ascensionais estudadas (15, 10 e 5 cm min^{-1}) e fez-se as leituras de cor aparente e absorvância a $253,7 \text{ nm}$ remanescentes.

Entretanto, como será visto, este ensaio gerou mais dúvidas. Diante disto, optou-se por construir o diagrama de coagulação dosando-se apenas o sulfato ferroso; a intenção era construir outro diagrama apenas para o peróxido de hidrogênio, para que estes diagramas pudessem ser comparados com o diagrama da Figura 1 e, assim, tentar-se estimar a contribuição de cada produto químico na eficiência de remoção dos parâmetros medidos.

Contudo, logo de imediato, percebeu-se não haver sentido em se tentar construir o diagrama somente para o peróxido de hidrogênio, pois ao variar o pH (para cada dosagem de peróxido de hidrogênio testada) observava-se diferença muito pequena na eficiência de remoção. Por esta razão, decidiu-se – para cada dosagem de peróxido de hidrogênio testada, correspondente a três vezes o requerido na estequiometria para cada

dosagem de sulfato ferroso empregada no diagrama de coagulação da Figura 1 – variar o pH em apenas três valores; um por volta de 3,6, outro por volta de 6,0 e o outro por volta de 7,0. Para a dosagem de 7,3 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (correspondente à dosagem de 20 mg L⁻¹ de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), variou-se o pH em mais três valores; os resultados para esta dosagem indicaram não haver necessidade de variar-se tanto o pH.

Assim, para a construção dos diagramas de coagulação, apenas para o sulfato ferroso, foram testadas dosagens de 5 mg L⁻¹, 7,5 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹, 15 mg L⁻¹, até 65 mg L⁻¹ (variando-se de 5 em 5 mg L⁻¹), ou seja, as mesmas dosagens de sulfato ferroso praticadas para o reagente de Fenton; como os resultados não foram satisfatórios para dosagem alguma, dosou-se ainda 70 e 75 mg L⁻¹ de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (totalizando 135 pares de valores de dosagem de coagulante versus pH de coagulação).

Para os ensaios dosando-se apenas o peróxido de hidrogênio, foram aplicadas as dosagens correspondentes às estas dosagens de sulfato ferroso, dosagens estas as mesmas praticadas no diagrama de coagulação da Figura 1. As dosagens de peróxido de hidrogênio testadas foram: 1,8; 2,8; 3,7; 5,5; 7,3; 9,2; 11,0; 12,8; 14,7; 16,5; 18,4; 20,2; 22,0; e 23,9 mg L⁻¹ de

H_2O_2 . Para o peróxido de hidrogênio foram testadas ainda dosagens de 60, 80 e 100 mg L⁻¹, mas somente para um valor de pH.

Para a construção dos diagramas de coagulação dosando-se somente o sulfato ferroso, empregou-se a metodologia descrita por Di Bernardo et al. (2002), que pode ser assim resumida: primeiramente ajustava-se o pH da água de estudo, adicionando-se o agente alcalinizante ou acidificante; depois disto dosava-se o sulfato ferroso; após o tempo de mistura rápida coletava-se uma amostra de cada jarro para a leitura do pH de coagulação; decorrido o tempo de floculação, as paletas eram retiradas, os registros de água saturada abertos, e aplicava-se a taxa de recirculação pertinente; decorridos os tempos correspondentes às velocidades de flotação desejadas, procedia-se às coletas e media-se o pH da água flotada para a leitura de cor no espectrofotômetro. Os parâmetros da mistura rápida, floculação e flotação são os mesmos apresentados anteriormente para a construção do diagrama da Figura 1. A metodologia é a mesma empregada para qualquer coagulante comumente empregado (como o sulfato de alumínio ou cloreto férrico) e, com exceção da etapa oxidativa da reação do reagente de Fenton, a metodologia empregada também é a mesma utilizada para este reagente. Isto foi feito para que o

diagrama de coagulação da Figura 1 (reagente de Fenton) possa ser comparado com o da Figura 2 (sulfato ferroso).

Para os ensaios dosando-se apenas o peróxido de hidrogênio, a metodologia foi semelhante, entretanto, não foi efetuada a flotação, haja vista que o peróxido de hidrogênio não é agente coagulante; portanto com este produto não ocorria formação de flocos. Em sendo assim, não foi necessário levar-se em conta o efeito da diluição nestes ensaios; assim, os valores lidos no espectrofotômetro para cor aparente e absorvância a 253,7 nm são os mesmos apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Ademais, primeiramente dosava-se o agente alcalinizante ou acidificante para correção do pH da água de estudo; a seguir dosava-se o peróxido de hidrogênio e após o tempo de mistura rápida, ajustava-se a rotação para o gradiente de velocidade de floculação (25 s^{-1}). Decorrido o tempo de floculação (15 min), desligava-se o equipamento, retiravam-se as paletas e esperava-se o tempo que seria correspondente à velocidade ascensional de $5\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ (para que se tivesse o mesmo tempo dos ensaios para o reagente de Fenton, Figura 1, e sulfato ferroso, Figura 2), para ser possível comparar-se os resultados.

Por fim, com as dosagens de produtos químicos dos pontos selecionados nos diagramas de coagulação das Figuras 1 e 2 (além de outra condição, com a dosagem de peróxido de hidrogênio e hidróxido de sódio praticada para o ponto selecionado da Figura 1), foram realizados dois ensaios (para cada ponto selecionado ou condição, os ensaios foram feitos em réplica, para garantir sua reprodutibilidade) empregando-se os três jarros do floteste, onde a água flotada foi filtrada empregando-se os FLA (Filtro de Laboratório de Areia) que possui diâmetro interno de 19 mm e meio filtrante constituído de areia com 10 cm de espessura. Para cada jarro do floteste foi variada a granulometria da areia, de acordo com a Tabela 1. A vazão média de filtração foi de 16 mL min^{-1} (correspondendo a uma taxa de filtração de aproximadamente $80\text{ m}^3 (\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$) e a coleta da água filtrada se deu para o tempo médio de filtração de 30 min, contado depois do tempo de coleta (água flotada) correspondente à velocidade de flotação mais baixa, ou seja, $5\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Para a realização deste ensaio seguiu-se a metodologia proposta por Di Bernardo et al. (2000).

Tabela 1. Granulometria da areia empregada no ensaio de filtração após flotação.

Tipo de Areia	Faixa de Tamanho (mm)
1	0,27 a 0,59
2	0,42 a 0,84
3	0,59 a 1,41

Neste ensaio de filtração além dos parâmetros medidos para a confecção dos diagramas de coagulações – pH da etapa oxidativa (no caso do reagente de Fenton), pH de coagulação, pH da água flotada (para se definir qual curva previamente construída no espectrofotômetro seria utilizada para as medições de cor aparente do subnadante), cor aparente e absorvância a 253,7 nm (DR/4000 U da Hach) remanescentes – mediu-se também a turbidez (2100P Turbidimeter da Hach) remanescente, a concentração de carbono orgânico total, COT, (Total Organic Carbon Analyzer, TOC – 5000A, da Shimadzu) remanescente e a concentração de ferro total residual (espectrofotômetro de absorção atômica, modelo AA-1275, da Varian).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Tabelas 2, 3 e 4 trazem os resultados referentes à contribuição de cada produto químico na remoção dos parâmetros medidos para cada uma das três condições estudadas; aplicação somente do

H_2O_2 , somente do $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e, no último jarro, destes dois produtos químicos em conjunto (reagente de Fenton).

No primeiro jarro, no qual foi dosado apenas peróxido de hidrogênio, como era esperado, não foi observada formação de flocos; entretanto no segundo jarro onde se dosou apenas sulfato ferroso também não foi observada formação de flocos; foi a partir deste ensaio que se sentiu a necessidade de investigar se o pH de coagulação não teria sido adequado ou a dosagem insuficiente. Entretanto, este fato já indicou que deve haver interação entre estes dois produtos químicos ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e H_2O_2), pois o pH de coagulação nos jarros 2 e 3 foram iguais, mas no terceiro jarro formaram-se flocos.

Analisando-se as Tabelas 2, 3 e 4, observa-se que no jarro 1 os valores de cor aparente e absorvância são os mesmos para as três velocidades ascensionais, pois a pequena redução (de cor aparente) se deu somente pela oxidação da matéria orgânica e não pela coagulação e posterior flotação. A redução da cor aparente por oxidação foi

muito pequena (12%), ao mesmo tempo em que houve um pequeno aumento da absorvância, sendo que não se sabe explicar porque isto aconteceu. No jarro 2 como não houve formação de flocos, os valores de cor e absorvância também foram iguais para as três velocidades ascensionais e como se adicionou ferro à água houve pequeno aumento no valor da cor aparente remanescente, ao mesmo tempo que o valor da absorvância foi maior que o dobro da água de estudo; mais uma vez ainda não se sabe explicar porque os valores de absorvância foram tão elevados.

No jarro 3, onde houve coagulação com o reagente de Fenton, foram alcançadas eficiências de remoção de 61% e 57% para cor aparente e absorvância

(para $V_a = 5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$), respectivamente, revelando que, possivelmente, haja forte efeito sinérgico entre Fe^{+2} e H_2O_2 . Lau et al. (2001), dosando apenas o peróxido de hidrogênio, obtiveram eficiência de remoção de 8% para demanda química de oxigênio (DQO), enquanto com a coagulação com o reagente de Fenton esta eficiência aumentou para até 70%; esses autores também mencionaram que, aparentemente, houve forte efeito sinérgico entre Fe^{+2} e H_2O_2 que aumentou a eficiência de coagulação dos resíduos orgânicos, mas os mecanismos responsáveis por este drástico aumento de eficiência ainda não estão claros.

Tabela

Tabela 2. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $FeSO_4\cdot 7H_2O$, $5,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e $4,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH (este último nos três jarros) para $V = 15 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Produto químico	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	% Absorvância (A/A ₀)*100
H ₂ O ₂	5,44	8,40	7,96	88	0,146	102
FeSO ₄ .7H ₂ O	NM*	6,00	6,28	120	0,331	230
Fenton	4,00	6,01	6,41	71	0,095	66

*NM: Não Medido.

Tabela 3. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $FeSO_4\cdot 7H_2O$, $5,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e $4,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Produto químico	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm ⁻¹)	% Absorvância (A/A ₀)*100
H ₂ O ₂	5,44	8,40	7,96	88	0,146	102
FeSO ₄ .7H ₂ O	NM	6,00	6,28	120	0,331	230
Fenton	4,00	6,01	6,41	58	0,077	54

Tabela 4. Resultados da cor aparente e absorvância a 253,7 nm remanescentes para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão para dosagem de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de $FeSO_4\cdot 7H_2O$, $5,5\text{-mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e $4,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH (este último nos três jarros) para $V_a = 5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Produto químico	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	Cor ap. (uH)	Absorvância (cm^{-1})	% Absorvância (A/A_0)*100
H_2O_2	5,44	8,40	7,96	88	0,146	102
$FeSO_4\cdot 7H_2O$	NM	6,00	6,28	120	0,331	230
Fenton	4,00	6,01	6,41	39	0,061	43

Perkowski & Kos (2002) tratando efluente de indústria têxtil com o reagente de Fenton também observaram que a aplicação do peróxido de hidrogênio sozinho trouxe resultados muito pobres, tendo sido mantida praticamente a mesma a concentração dos poluentes, em comparação com o efluente bruto. Esses autores, no entanto, não discutiram as

razões que levaram ao aumento de eficiência quando foi aplicado o reagente de Fenton.

Como mencionado no item 2, Material e Métodos, após este ensaio constatou-se a necessidade da construção do diagrama de coagulação dosando-se somente o sulfato ferroso. A Figura 2 traz este diagrama.

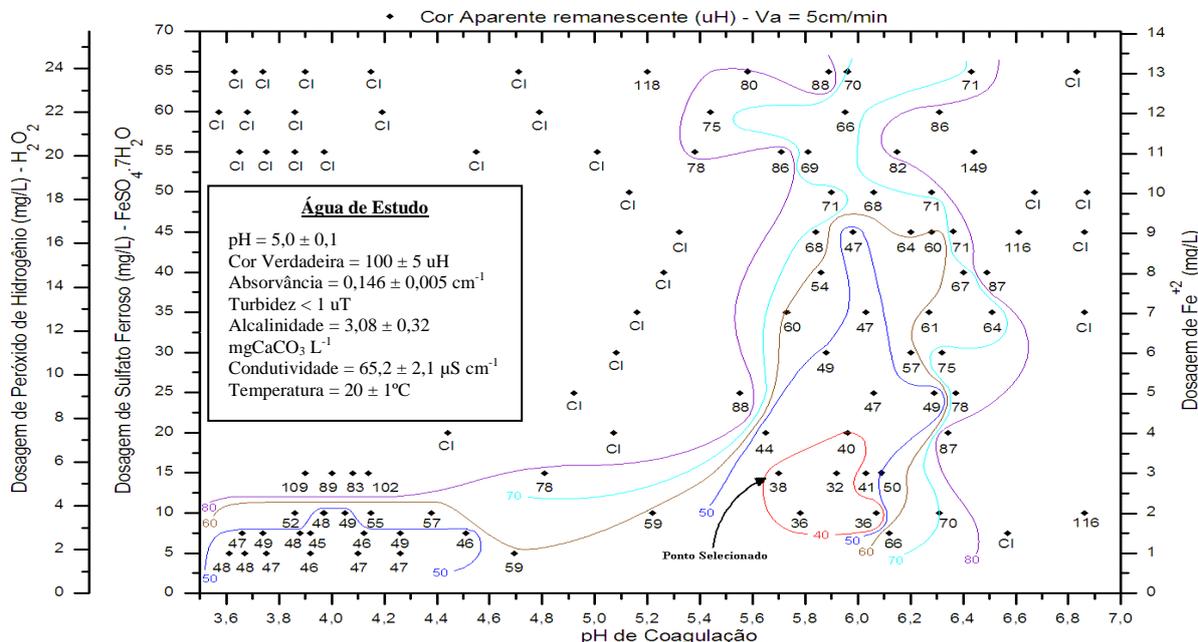


Figura 1. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de coagulante x pH de coagulação para velocidade ascensional de $5 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Diagrama já publicado: De Julio et al. (2006). Foi apresentado novamente, pois sem ele a comparação dos resultados fica comprometida.

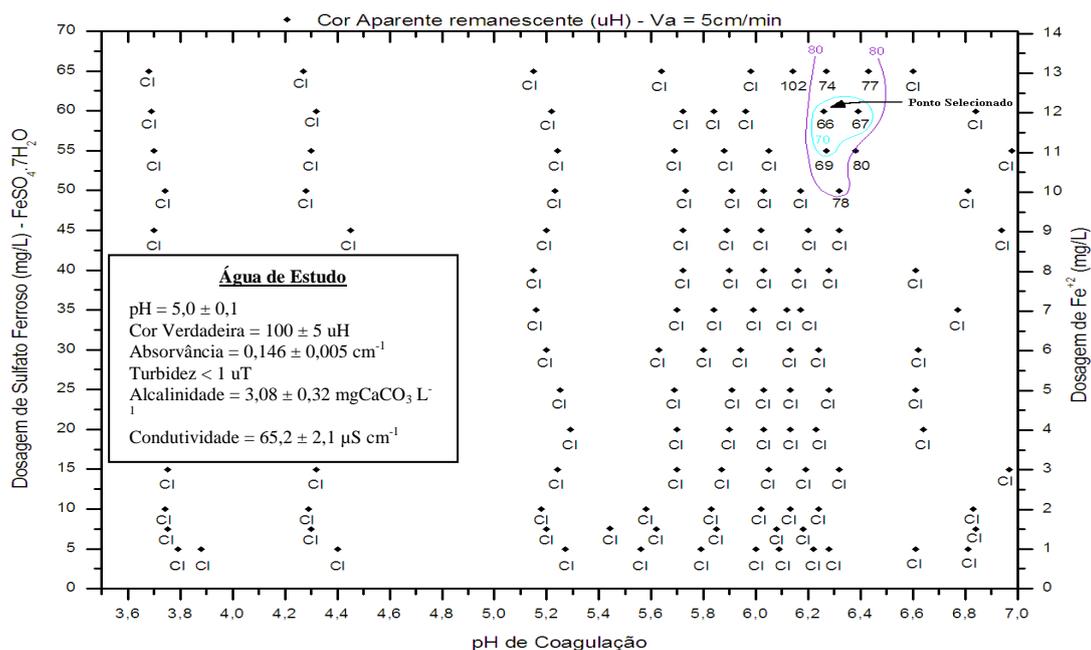


Figura 2. Diagrama de coagulação contendo as curvas de mesma cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de sulfato ferroso x pH de coagulação para velocidade ascensional de 5 cm min^{-1} .

No diagrama de coagulação da Figura 2, em cujos ensaios se dosou somente o sulfato ferroso e não o Fenton (como no diagrama da Figura 1), observou-se formação de flocos somente a partir da dosagem de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de sulfato ferroso, sendo que os melhores resultados foram obtidos para a dosagem de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ no pH de coagulação de 6,26.

No diagrama da Figura 2 não foi observada a formação de duas regiões (uma para valores de pH e dosagens de coagulante mais baixos, e outra para valores de pH e dosagens de coagulante um pouco mais elevados), assim como observado no diagrama da Figura 1; neste diagrama a primeira região foi atribuída ao

mecanismo de adsorção e neutralização e a segunda ao mecanismo da varredura, conforme discutido por De Julio et al. (2006). No diagrama de coagulação do sulfato ferroso, provavelmente, o mecanismo de coagulação predominante foi o da varredura, em função das altas dosagens aplicadas e dos valores mais elevados do pH de coagulação (além da constatação da formação de flocos de tamanhos consideráveis, embora pouco menores que os observados para a segunda região do diagrama da Figura 1, contudo maiores que os observados na primeira região do mesmo diagrama).

Embora tenham sido estudadas dosagens ainda mais elevadas de sulfato

ferroso, 70 e 75 $mg \cdot L^{-1}$ (conforme mencionado no item 2, Material e Métodos), os resultados não foram plotados no diagrama da Figura 2 pois, à medida que aumenta a dosagem de sulfato ferroso, aumenta também a concentração de ferro dissolvido na água. Com isto, a eficiência de remoção de cor e absorvância atingem um valor ótimo e a partir deste ponto voltam a declinar novamente. Além disto, optou-se não plotar os resultados para as dosagens de 70 e 75 $mg \cdot L^{-1}$ de sulfato ferroso pois, assim, os dois diagramas de coagulação apresentados neste trabalho apresentam a mesma escala, o que facilita a comparação visual entre eles.

A máxima eficiência de remoção para a cor aparente foi de 34% (dosagem de 60 $mg L^{-1}$ de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$), conforme pode ser visto na Figura 2, eficiência esta bem inferior à obtida com o reagente de Fenton (dosagens de 15 $mg L^{-1}$ de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ e 5,5 $mg \cdot L^{-1}$ de H_2O_2), que foi de 68% (Figura 1) para as mesmas condições. Para a absorvância os resultados foram ainda piores, sendo que somente para a dosagem de 60 $mg \cdot L^{-1}$ de sulfato ferroso e para a velocidade ascensional de 5 $cm \cdot min^{-1}$ obteve-se ligeira remoção (9%). Entretanto, com o reagente de Fenton chegou-se à eficiências de remoção de até 63% em relação à

absorvância (diagramas de coagulação para absorvância não foram apresentados, assim como os diagramas para as velocidades ascensionais de 15 e 10 cm/min).

Por outro lado, Meriç et al. (2005) obtiveram eficiências de remoção similares em relação à cor, absorvância e DQO para a oxidação e coagulação com o reagente de Fenton e para a coagulação com o sulfato ferroso (com polieletrólito aniônico como auxiliar de floculação). As dosagens de produtos químicos em cada caso foram: 300 $mg L^{-1}$ de $FeSO_4$ e 800 $mg \cdot L^{-1}$ de H_2O_2 (reagente de Fenton); e 1250 $mg \cdot L^{-1}$ de $FeSO_4$ e 5 $mg \cdot L^{-1}$ de polieletrólito aniônico Henkel 23500 (coagulação com sulfato ferroso). As diferenças observadas provavelmente são devidas aos efluentes distintos, pois essa pesquisa empregou efluente de indústria têxtil, além de ter sido usado auxiliar de floculação. Entretanto, esta pesquisa nos mostra que o sulfato ferroso se apresenta como um bom agente coagulante, sendo que isso depende do efluente a ser tratado, bem como do emprego de produtos químicos auxiliares.

Resta agora saber o efeito isolado do peróxido de hidrogênio, resultados apresentados nas Figuras 3 e 4.

Analisando-se a Figura 3 observa-se que a oxidação das SHs com o peróxido de hidrogênio aplicado isoladamente pouco contribui para a redução da cor (máximo

de 18%), sendo que os menores valores do pH de oxidação foram os que conduziram a reduções pouco superiores. Já para a absorvância a pequeníssima redução, quando ocorreu, foi somente para os valores mais baixos do pH de oxidação (máxima eficiência de remoção de 12%,

conseguida apenas para a dosagem de 1,8 $mg \cdot L^{-1}$ de H_2O_2), sendo observado via de regra um pequeno aumento no valor deste parâmetro. Já a dosagem de peróxido de hidrogênio pouco influenciou na redução dos parâmetros medidos.

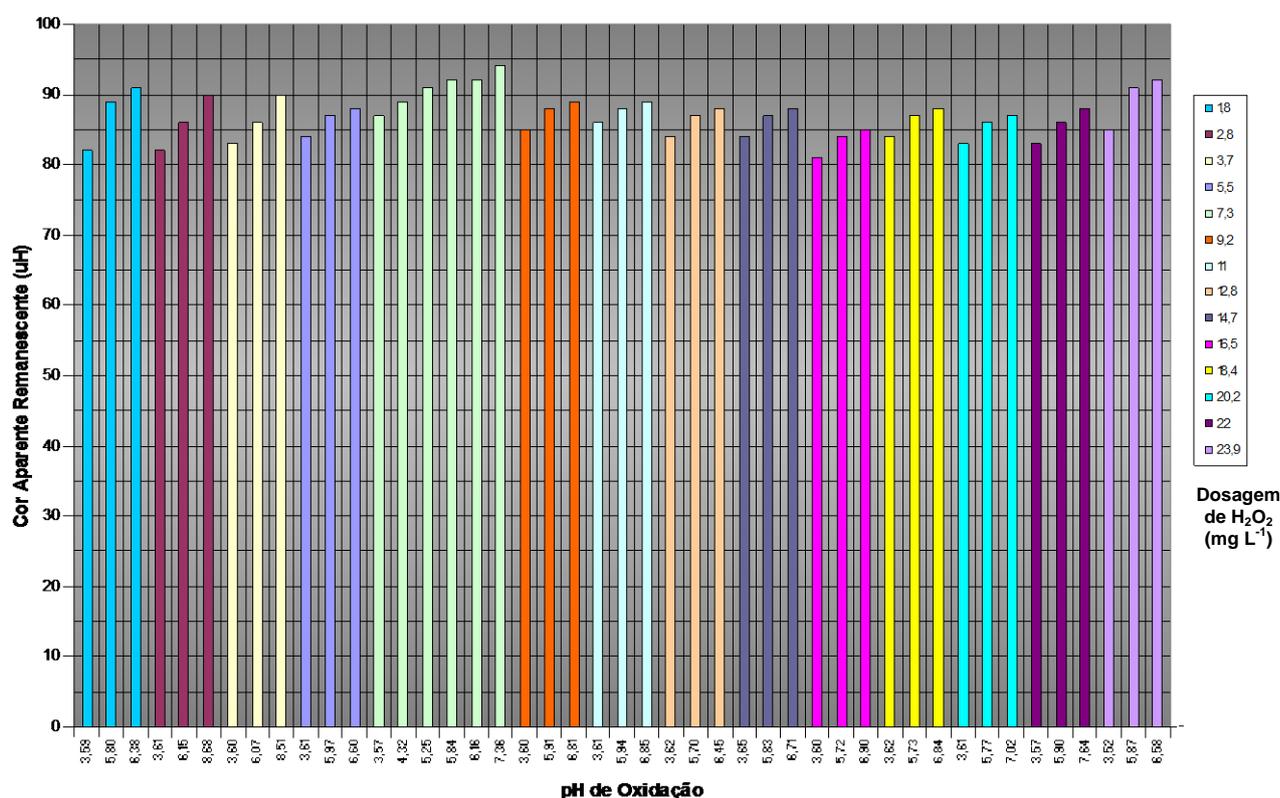


Figura 3. Cor aparente remanescente (uH) em função da dosagem de H_2O_2 e do pH de oxidação.

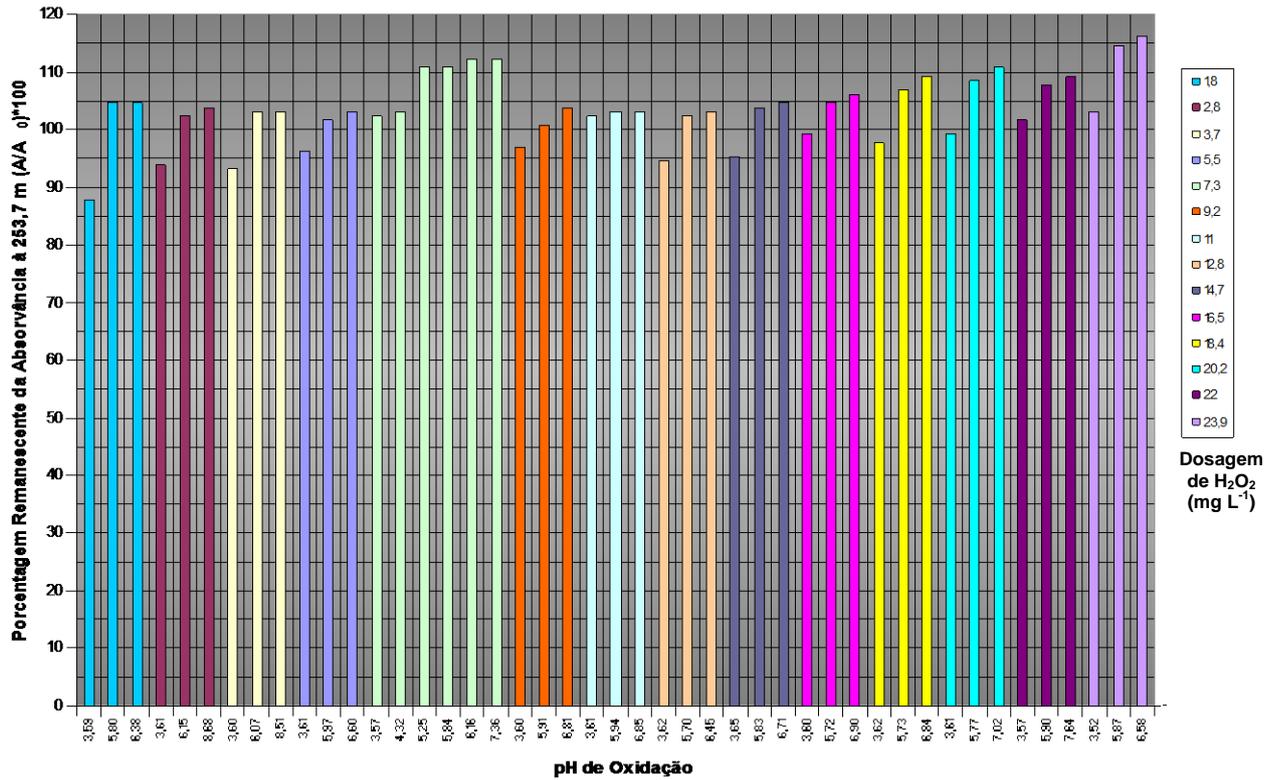


Figura 4. Porcentagem remanescente da absorvância a 253,7 nm [(A/A₀)*100] em função da dosagem de H_2O_2 e do pH de oxidação.

Tabela 5. Resultados dos ensaios de filtração em areia após flotação para verificação do efeito de cada produto químico na remoção dos parâmetros em questão.

Tipo de Areia	pH _{oxid}	pH _{coag}	pH _{flot}	pH _{filtr}	Cor Ap. rem. após flotação (uH)		Abs rem. a 253,7 nm após flotação (cm ⁻¹)		% rem. Abs* após flotação - (A/A ₀)*100		Cor Ap. rem. após filtração (uH)	Abs rem. a 253,7 nm após filtração (cm ⁻¹)	% rem. Abs após filtração - (A/A ₀)*100	Turbidez após filtração (uT)	COT*** após filtração (mg L ⁻¹)	Fe total residual após filtração (mg L ⁻¹)
					15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min	15cm/min	5cm/min						
Ensaio 1 – Dosagem de 15 mg·L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O; 5,5 mg·L⁻¹ de H₂O₂ (Fenton); e 4,5 mg·L⁻¹ NaOH																
1	4,29	5,88	6,39	6,50	69	36	0,106	0,064	70	42	< 1	0,007	5	0,28	0,770	< 0,005
2	4,32	5,86	6,40	6,54	51	28	0,083	0,053	55	35	< 1	0,009	6	0,28	0,667	< 0,005
3	4,34	5,81	6,35	6,52	61	37	0,098	0,065	64	43	1	0,011	7	0,29	0,398	< 0,005
Ensaio 2 – Dosagem de 15 mg·L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O; 5,5 mg·L⁻¹ de H₂O₂ (Fenton); e 4,5 mg·L⁻¹ NaOH																
1	4,28	5,89	6,40	6,48	56	32	0,085	0,058	56	38	< 1	0,006	4	0,36	0,689	< 0,005
2	4,30	5,90	6,41	6,50	63	32	0,089	0,057	59	38	< 1	0,006	4	0,38	0,592	< 0,005
3	4,31	5,87	6,41	6,50	51	34	0,084	0,060	55	39	1	0,007	5	0,40	0,376	< 0,005
Ensaio 3 – Dosagem de 60 mg·L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O; e 15,0 mg·L⁻¹ NaOH																
1	NM**	6,06	6,08	6,05	66	57	0,167	0,159	128	122	25	0,087	67	5,81	0,427	2,30
2	NM	6,08	6,11	6,01	77	64	0,183	0,163	141	126	31	0,093	71	6,40	0,388	2,40
3	NM	6,06	6,08	6,03	84	68	0,190	0,171	146	132	34	0,095	73	5,99	0,423	2,18
Ensaio 4 – Dosagem de 60 mg·L⁻¹ de FeSO₄·7H₂O; e 15,0 mg·L⁻¹ NaOH																
1	NM	6,11	6,12	6,20	89	71	0,196	0,169	151	130	17	0,050	39	2,71	0,491	1,65
2	NM	6,11	6,12	6,16	106	76	0,217	0,173	167	133	19	0,051	40	2,78	0,471	1,49
3	NM	6,08	6,16	6,15	157	95	0,237	0,184	182	142	21	0,056	43	2,69	0,422	0,99
Ensaio 5 – Dosagem de 5,5 mg·L⁻¹ de H₂O₂; e 4,5 mg·L⁻¹ NaOH																
1	5,94	NM	NM	6,18	NM	87	NM	0,155	NM	120	86	0,141	108	0,53	2,110	NM
2	5,95	NM	NM	6,18	NM	87	NM	0,151	NM	116	87	0,139	107	0,58	2,272	NM
3	6,01	NM	NM	6,20	NM	87	NM	0,150	NM	115	87	0,140	108	0,54	2,351	NM
Ensaio 6 – Dosagem de 5,5 mg·L⁻¹ de H₂O₂; e 4,5 mg·L⁻¹ NaOH																
1	6,09	NM	NM	6,19	NM	87	NM	0,144	NM	111	86	0,144	111	0,60	2,617	NM
2	6,04	NM	NM	6,13	NM	87	NM	0,138	NM	106	87	0,136	105	0,68	2,217	NM
3	6,05	NM	NM	6,16	NM	87	NM	0,138	NM	106	87	0,138	116	0,68	2,252	NM

* Abs – Absorvância a 253,7 nm (cm⁻¹); ** NM – Não Medido; *** Carbono Orgânico Total, COT da água de estudo igual a 2,082 mg L⁻¹

Por fim, na Tabela 5 estão apresentados os resultados dos ensaios de filtração em areia após a flotação para cada uma das condições discutidas acima (e em réplica), ou seja, dosagem do reagente de Fenton, dosagem do sulfato ferroso e dosagem do peróxido de hidrogênio. Os valores apresentados por NM (não medido) representam os valores não medidos em função daquela medida não se aplicar para o produto químico em questão.

Observa-se na Tabela 5 que o tratamento em ciclo completo com o sulfato ferroso aplicado como agente coagulante (para o ponto selecionado no diagrama de coagulação da Figura 2) para o tratamento da água em questão não atende ao padrão de potabilidade vigente em nosso país (Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde). Quando se aplicou somente o peróxido de hidrogênio (ensaios 5 e 6), conforme esperado, não houve formação de flocos e, assim, os valores dos parâmetros medidos da água flotada e filtrada foram praticamente coincidentes. Um fato intrigante ocorrido nos ensaios 5 e 6 da Tabela 5 refere-se aos valores de COT da água filtrada, que foram ligeiramente superiores ao da água de estudo ($2,082 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); como isto ocorreu para os três tipos de areia e nos dois ensaios (um réplica do outro), está descartada a possibilidade de erros de leitura deste

parâmetro. Até o presente momento não se sabe responder com segurança o que pode ter ocorrido.

Outro fato difícil de se explicar foi o observado nos ensaios 3 e 4 com relação aos valores de COT da água filtrada, pois embora os valores de cor aparente, absorvância a $253,7 \text{ nm}$, turbidez e ferro total remanescentes após a filtração terem sido bem mais elevados em comparação aos observados nos ensaios 1 e 2, os valores de COT foram menores; foram obtidos resultados similares (ou pouco superiores) somente para a areia tipo 3 dos ensaios 1 e 2.

Os valores de turbidez da água filtrada dos ensaios 5 e 6 foram bem mais reduzidos que os dos ensaios 3 e 4, pois, como nos ensaios 5 e 6 não ocorreu formação de flocos, os valores de turbidez da água de estudo (sempre $< 1 \text{ uT}$) e filtrada foram praticamente iguais. Nos ensaios 3 e 4 como houve formação de flocos, que não foram eficientemente removidos durante a etapa da filtração, eles acabaram conferindo turbidez à água filtrada maior que a da água de estudo.

Como análise final, acredita-se que possivelmente exista um forte efeito sinérgico entre o Fe^{+2}/H_2O_2 , sendo que o sulfato ferroso (Fe^{+2}) e o peróxido de hidrogênio aplicados independentemente mostraram-se ineficientes para o

tratamento da água em questão (Figura 2, Figuras 3 e 4, e Tabela 5). Com a oxidação do Fe^{+2} a Fe^{+3} pelo peróxido de hidrogênio (Fenton), este (Fe^{+3}) mostrou-se eficiente para o tratamento da água em questão; no entanto não se sabe se somente o Fe^{+3} foi responsável por este drástico aumento de eficiência, ou se o radical hidroxila (OH^{\bullet}), produto intermediário da reação do reagente de Fenton, também teve papel importante neste drástico aumento de eficiência. Assim, recomenda-se uma investigação experimental focada neste assunto; acredita-se, entretanto, que esta tarefa deva ser compartilhada com um químico, o qual precisaria ser integrado à equipe.

Kang et al. (2002) procuraram investigar os mecanismos de remoção de DQO e cor com o reagente de Fenton empregado como agente oxidante e coagulante em efluente sintético procurando simular efluente de indústria têxtil. Na tentativa de avaliar a contribuição da etapa oxidativa e de coagulação com o reagente de Fenton na eficiência de remoção global de DQO, foram realizados ensaios com o reagente de Fenton como oxidante e coagulante, e com o cloreto férrico como coagulante. Foram obtidas eficiências de remoção de DQO de 79% e 66% com o reagente de Fenton e o cloreto férrico (dosagem em ambos os casos de 150 mg L^{-1} de ferro),

respectivamente. Como na reação do reagente de Fenton o Fe^{+2} é oxidado a Fe^{+3} esses autores assumiram que a eficiência de remoção de DQO por coagulação com o reagente de Fenton seria a mesma obtida com o cloreto férrico (assumiram que todos os íons ferrosos reagiram para formar os íons férricos). Partindo deste ponto de vista, dos 79% de remoção conseguida com o reagente de Fenton, 84% foi atribuída à coagulação e 16% à oxidação, a qual foi atribuída ao radical hidroxila.

Empregando-se a mesma linha de raciocínio, esses autores também tentaram estimar a contribuição da etapa oxidativa e de coagulação com o reagente de Fenton na remoção de cor. Foram obtidas eficiências de remoção de cor de 68% e 12% com o reagente de Fenton e o cloreto férrico (dosagem em ambos os casos de 5 mg-L^{-1} de ferro), respectivamente. Assim, dos 68% de remoção conseguida com o reagente de Fenton, 18% foi atribuída à coagulação e 82% à oxidação, a qual também foi atribuída ao radical hidroxila. De posse desses dados, esses autores concluíram que a maior contribuição na remoção de cor com o reagente de Fenton foi devida à etapa oxidativa (para o efluente empregado por eles). Sabe-se que se tratam de suposições e que é necessário aprofundamento nesta questão, entretanto

foram dados passos no caminho de um maior entendimento dos fenômenos envolvidos.

4. CONCLUSÃO

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Parece haver efeito sinérgico entre Fe^{+2} e H_2O_2 , pois se aplicando apenas peróxido de hidrogênio obteve-se eficiência máxima de remoção de cor aparente de 18%; aplicando-se apenas sulfato ferroso a eficiência máxima obtida foi de 34% para a cor aparente (para dosagem de $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ deste produto). Aplicando-se os dois produtos em conjunto (reagente de Fenton), atingiu-se eficiências de remoção de cor aparente de 68% (com dosagens muito inferiores de sulfato ferroso, de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); para a absorvância a 253,7 nm as eficiências máximas de remoção foram ainda menores: 12% para o peróxido de hidrogênio; 9% para o sulfato ferroso; e 63% para o reagente de Fenton (com a mesma baixa dosagem de sulfato ferroso citada anteriormente). Os mecanismos responsáveis por este drástico aumento de eficiência ainda não estão claros e precisam ser investigados.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pela concessão do Projeto de Auxílio (processo nº 02/04622-1) e da bolsa de Doutorado ao primeiro autor (processo nº 02/07680-2) e ao CNPq pela bolsa de Mestrado também ao primeiro autor. Os autores também gostariam de expressar seus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Titular Eduardo Fasto de Almeida Neves (*in memoriam*).

6. REFERÊNCIAS

- AMIRTHARAJAH, A.; MILLS, K.M. Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation. In: **Journal AWWA**, v.74, n.4, p 200-216, apr., 1982.
- CENTURIONE FILHO, P.L. Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento. 313p. **Dissertação** (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- DE JULIO, M.; DI BERNARDO, L.; NEVES, E.F.A. Remoção de substâncias húmicas de água por meio do reagente de Fenton e da flotação por ar dissolvido. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia

- Sanitária e Ambiental, **Anais...** Campo Grande, MS, Brasil, 2005.
- DE JULIO, M.; NEVES, E.F.A.; TROFINO, J.C.; DI BERNARDO, L. Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. **Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES**, Rio de Janeiro, v.11, n.3, jul/set., 2006.
- DE JULIO, M.; FIORAVANTE, D.A.; SELHORST FILHO, O.; DE JULIO, T.S.; OROSKI, F.I. Avaliação da remoção de cianobactérias e saxitoxinas da água bruta afluyente à ETA Pitangui de Ponta Grossa/PR, utilizando os diagramas de coagulação para o cloreto férrico e o reagente de Fenton. **HOLOS Environment**. Aceito para publicação. 2009.
- DI BERNARDO, L.; PÁDUA, V.L.; DI BERNARDO, A.S. Desenvolvimento de instalação de laboratório para determinação da dosagem de coagulante na filtração direta. In: IX SILUBESA – SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, **Anais...** Porto Seguro/BA, 2000.
- DI BERNARDO, L.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO., P.L. Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água. São Carlos. **RiMA**, 237 p., 2002.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. Métodos e técnicas de tratamento de água. São Carlos, **RiMA**, 2ed., 2v, 1565 p., 2005.
- FABRIS, R.; CHOW, C.W.K.; DRIKAS, M. Practical application of a combined treatment process for removal of recalcitrant NOM – alum and PAC. **Water Science and Technology: Water Supply**. v.4, n.4, p.89-94, 2004.
- KANG, S.-F.; LIAO, C.-H.; CHEN, M.-C. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. **Chemosphere**, v.46, p.923-928, 2002.
- LAU, I.W.C.; WANG, P.; FANG, H.H.P. Organic removal of anaerobically treated leachate by fenton coagulation. **Journal of Environmental Engineering**. p.666-669, july, 2001.
- LIU, WANG, C.; LI, X.; XUAN, X.; JIANG, C.; CUI, HA Novel Electro-Fenton Process for Water Treatment: Reaction-controlled pH Adjustment and Performance Assessment.

- Environmental Science & Technology**, 41, p.2937-2942, 2007.
- MENDES, C.G. da N. Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis.. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2v, 244p, 1989.
- MERICÇ, S.; SELÇUK, H.; BELGIORNO, V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation-flocculation processes. **Water Research**, n.39, p.1147-1153, 2005.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518 de 25 de Março de 2004.
- MURRAY, C.A.; PARSONS, S.A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. **Chemosphere**, v.54, p.1017-1023, 2004.
- NOGUEIRA, R.F.P.; GUIMARÃES, J.R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/ H_2O_2 system. **Water Research**, v.34, n.3, p.895-901, 2000.
- PERKOWSKI, J.; KOS, L. Treatment of textile dyeing wastewater by hydrogen peroxide and ferrous ions. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**. p.78-81, july/sept, 2002.
- PEYTON, G.R. Understanding and optimizing ozone/UV treatment for the destruction of hazardous organic compounds in water: Mechanism efficiency and by-product. **Detoxif. Hazard. Wastes**, 1, p.353-368, 1988.
- ROCHA, J. C.; SARGENTINI Jr. E.; TOSCANO, I. A. S.; ROSA, A. H.; BURBA, P. Multi-method study on aquatic humic substances from the "Rio Negro" Amazonas state/Brazil. Emphasis on molecular-size classification of their metal contents. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.10, p.169-175, 2000.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 19^a ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, 1995.