

**I-236 – REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL EM ÁGUA PARA
CONSUMO HUMANO POR PROCESSO FENTON HOMOGÊNEO
(ESTUDO DE CASO)**

Angela Cristina de Souza Cordeiro⁽¹⁾

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (1980), mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2001). Atualmente é Pesquisadora da Fundação Oswaldo Cruz e Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Lídia Yokoyama

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Pará (1981), mestrado em Engenharia Metalúrgica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1986) e doutorado em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1999). Atualmente é Professor Associado II do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Fabiana Valéria da Fonseca

Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2000), mestrado (2003) e doutorado (2008) em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Atualmente é professor adjunto da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro e participa como docente permanente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos (EQ/UFRJ) e do Programa de Engenharia Ambiental (Mestrado Profissional/UFRJ).

Selma Gomes Ferreira Leite

Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1978), mestrado em Tecnologia de Processos Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1981) e doutorado em Ciências (Microbiologia) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1990). Atualmente é professor Titular da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Dalton Marcondes Silva

Graduação em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (1981), mestrado em Engenharia Nuclear e Planejamento Energético pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (1988) e doutorado em Saúde Pública pela Fundação Oswaldo Cruz (2000). Atualmente é Pesquisador Titular da Fundação Oswaldo Cruz.

Endereço⁽¹⁾: Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca (ENSP/Fiocruz) - Rua Leopoldo Bulhões, 1480 - sala 507 - Pavilhão Ernani Braga – Manguinhos – CEP: 21041-210 - Rio de Janeiro, RJ – Brasil - Telefone: (21) 2598-2573 - Fax: (21) 2270-7352 - e-mail: scangela@ensp.fiocruz.br

RESUMO

A presença de matéria orgânica natural (MON) em águas naturais prejudica o desempenho das estações de tratamento de água (oxidação, coagulação/floculação, adsorção), a eficácia do processo de desinfecção e a estabilidade biológica. Consequentemente, pode ocorrer perda da qualidade da água potável em decorrência da formação de subprodutos de desinfecção, do aumento de cor, odor, sabor, e do crescimento biológico nos sistemas de reservação e distribuição. Assim, há a necessidade de alternativas tecnológicas que permitam obter água potável para o abastecimento público, atendendo aos padrões de potabilidade exigidos pelo Ministério da Saúde (Portaria MS nº 2914/2011). Entre as alternativas tecnológicas, os processos oxidativos avançados (POAs) são muito promissores. Estes processos envolvem a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente reativos, que degradam as moléculas orgânicas presentes em águas contaminadas. Nesta pesquisa, foi estudada a aplicação do processo Fenton homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) na remoção de ácido húmico em soluções sintéticas de ácido húmico. Nos experimentos realizados, utilizando-se a metade de concentrações estequiométricas de Fe^{2+} e de H_2O_2 , houve uma remoção significativa da matéria orgânica nos 2 minutos iniciais, de cerca de 87%, pouco variando ao final de 24 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: MON, POAs, Processo Fenton Homogêneo, Tratamento de Água, Ácido Húmico.

INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, a quantidade de matéria orgânica natural (MON) vem sendo monitorada nos corpos d'água, utilizados como mananciais para abastecimento, em diversas partes do mundo. O termo MON é empregado para descrever uma matriz complexa de material orgânico presente em águas naturais. A quantidade e as características da MON em águas superficiais dependem do clima, geologia e topografia, bem como de vários outros fatores ambientais. As mudanças na quantidade e na qualidade da MON têm uma influência significativa na seleção, no projeto e na operação dos processos de tratamento de água (FABRIS *et al.*, 2008; WEI *et al.*, 2008; MATILAINEN e SILLANPÄÄ, 2010).

A MON presente em águas naturais consiste tanto de componentes hidrofóbicos quanto hidrofílicos, onde a maior fração é geralmente de ácidos hidrofóbicos, respondendo por mais da metade do carbono orgânico dissolvido (COD) em água. As frações hidrofóbicas da MON podem ser descritas como substâncias húmicas, constituídas principalmente de ácidos húmicos (A.H.), ácidos fúlvicos (A.F.) e humina. Os A.H. são compostos de substâncias orgânicas de elevada massa molecular, que são solúveis em meios alcalinos e insolúveis em meios ácidos ($\text{pH} < 2$); os A.F. compreendem substâncias orgânicas, de composição não específica e de moderada massa molecular, que são solúveis em todos os valores de pH, enquanto a humina, normalmente, se refere à fração orgânica insolúvel tanto em álcali quanto em ácido, remanescente após a extração dos ácidos húmicos e fúlvicos. As frações hidrofóbicas da MON são ricas em carbono aromático, estruturas fenólicas e ligações duplas conjugadas, enquanto as frações hidrofílicas da MON contêm mais compostos com carbonos alifáticos e nitrogenados, tais como ácidos carboxílicos, carboidratos, proteínas, açúcares e aminoácidos (THURMAN, 1985; SWIETLIK *et al.*, 2004; UYGUNER e BEKBOLET, 2005; MATILAINEN, VEPSÄLÄINEN e SILLANPÄÄ, 2010).

A presença de MON na água causa sérios problemas nos processos de tratamento de água potável, incluindo os efeitos negativos na qualidade da água por problemas de cor, odor e sabor; necessidade de maiores dosagens de coagulante e desinfetante, resultando em maiores gerações de lodo e potencial formação de subprodutos de desinfecção prejudiciais à saúde humana; serve como substrato para o crescimento biológico no sistema de distribuição, e aumento dos níveis de metais pesados complexados e de poluentes orgânicos adsorvidos (JACANGELO *et al.*, 1995). Portanto, para se conseguir uma água potável de qualidade, há a necessidade da remoção da matéria orgânica.

Geralmente, entre as várias tecnologias disponíveis, os processos e operações mais comuns e economicamente viáveis para a remoção de MON são a coagulação e a floculação, seguidas por sedimentação/flotação e filtração. As etapas de coagulação/floculação removem a MON por adsorção em flocos e podem geralmente alcançar remoção de 50% a 80% de carbono orgânico dissolvido (COD). O aumento da dose de coagulante irá aumentar a remoção, mas o processo é limitado quando se tenta alcançar níveis de carbono orgânico total (COT) inferiores a 1 mg/L. A coagulação remove, especialmente, a fração hidrofóbica da MON. A matéria orgânica residual, que permanece após a coagulação, faz parte, em grande parte, da fração hidrofílica da MON. Assim, o tratamento posterior será centrado na remoção desta parte da MON (JACANGELO *et al.*, 1995; MURRAY e PARSONS, 2004; MATILAINEN, VEPSÄLÄINEN e SILLANPÄÄ, 2010).

A partir do início do século XX, o cloro passou a ser empregado mundialmente na desinfecção de águas, em função do baixo custo e de sua eficiência, além de manter um residual desinfetante na água tratada. Além disso, o cloro também passou a ser usado na etapa conhecida como pré-cloração, antes da adição do coagulante. A dosagem de cloro, mesmo em menor quantidade na etapa de pré-cloração, reage com a MON, ocasionando a formação de subprodutos de desinfecção (SPDs). Entre os mais de 700 compostos de SPDs já identificados, estão os trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (AHAs), que são os dois grupos encontrados em concentrações mais altas e comumente em águas potáveis em todo o mundo. Vários estudos têm relatado que estes compostos têm sido relacionados com efeitos adversos à saúde, como a ocorrência de câncer, retardo do crescimento, aborto espontâneo e defeitos cardíacos congênitos (ROSSIN, 1987; KRASNER *et al.*, 2006; SINGER, 2006; BADAWY *et al.*, 2012).

As regulamentações, cada vez mais exigentes, para a qualidade da água têm sido impostas em diferentes países, visando assegurar a segurança da água potável através da eliminação ou da redução a uma concentração mínima das substâncias contaminantes na água. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (2006) limita em 0,080 mg/L a concentração de quatro espécies de THMs (clorofórmio,

bromodiclorometano, dibromoclorometano e bromofórmio) e em 0,060 mg/L a concentração de cinco espécies de AHAs (ácidos monocloro-, dicloro-, tricloro-, monobromo- e dibromo acéticos) na água tratada. Já o padrão de potabilidade de água para consumo humano no Brasil – Portaria 2914 (BRASIL, 2011) limita em 0,1 mg/L a concentração de THMs total e em 0,080 mg/L a concentração de AHAs total.

Há de destacar a grande variação do limite máximo de THMs permitido ou recomendado em diferentes países, o que de certo modo, indica o desconhecimento do potencial tóxico real destes compostos: 200 µg/L no México, 80 µg/L nos Estados Unidos, 25 µg/L na Alemanha, 100 µg/L no Brasil e 10 µg/L na França, reforçando a necessidade de pesquisas, tanto para serem estabelecidos com segurança os limites máximos destes subprodutos quanto para serem desenvolvidas e aperfeiçoadas técnicas destinadas à atenuação da formação dos mesmos durante o tratamento de água, ou mesmo para a degradação destes subprodutos (BRASIL, 2007).

Os POAs, definidos como processos geradores de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), são as alternativas mais promissoras aos processos convencionais devido à alta eficiência e versatilidade, uma vez que no tratamento de compostos não biodegradáveis, em águas, atmosferas e solos contaminados, são capazes de oxidar a matéria orgânica em CO_2 e H_2O ou, no caso de pré-tratamentos, tornando-os biodegradáveis (AGUIAR *et al.*, 2007).

Um dos POAs promissores, que vem sendo muito pesquisado nos últimos anos, consiste na mistura de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos, conhecido por Reagente de Fenton, por ter sido o pesquisador Fenton quem observou esta reação pela primeira vez. Porém, a necessidade de operar em baixos valores de pH e de um outro processo para separar precipitados coloidais de hidróxido férrico, podendo conter substâncias organocloradas, limitam bastante a sua aplicabilidade (FREIRE *et al.*, 2000).

Dessa maneira, o desenvolvimento de sistemas heterogêneos, como uma alternativa ao processo tradicional, tem recebido muito interesse da área acadêmica, visto que o precursor é uma forma de ferro diferente de um sal de ferro solúvel, ou seja, são sistemas de ferro imobilizados em uma matriz sólida (geralmente óxidos de ferro) (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013).

Muitas pesquisas internacionais mostram que a remoção de matéria orgânica natural por processos oxidativos avançados apresentam resultados promissores. Entretanto, no Brasil, ainda é uma área de pesquisa a ser mais explorada. Devido ao crescente comprometimento da qualidade das águas naturais utilizadas para o abastecimento e das exigências cada vez mais restritivas da Portaria da Potabilidade em relação aos compostos orgânicos tóxicos, tornam-se importantes pesquisas neste setor.

O objetivo deste estudo foi estudar o processo Fenton homogêneo ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) na remoção de A.H. em soluções sintéticas de ácido húmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados em béquer de vidro de 250 mL em temperatura ambiente e com agitação magnética. Cada ensaio foi realizado, adicionando-se quantidades pré-determinadas da solução estoque de ácido húmico comercial da Aldrich, seguida pela adição de sulfato ferroso hepta-hidratado 99% (Vetec), que foram diluídas com água deionizada para 100 mL. O ajuste do pH foi realizado com a adição de ácido sulfúrico de 95% a 99% (Vetec) e hidróxido de sódio 99% (Vetec) diluídos a 0,1 M até as condições operacionais estabelecidas (pH ~ 3,0), utilizando-se um medidor de pH (Tecnopon – mPA 210). A reação foi iniciada pela adição de peróxido de hidrogênio 50% (Peróxidos do Brasil) ao béquer. Periodicamente, alíquotas foram retiradas do béquer com o auxílio de uma pipeta, filtradas em papel de filtro de marca Quanta (poros: 28 µm), procedendo-se à análise de absorvância em UV/Vis. Cada experimento foi repetido duas vezes ou mais. A absorvância das amostras foi analisada em espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV mini - 1240), no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LABTARE/EQ/UFRJ).

RESULTADOS

Inicialmente, a curva de calibração do A.H., ilustrada na Figura 1, foi feita a partir de uma solução estoque de AH de 1000 mg/L, medindo-se a absorvância UV em 254 nm (UV_{254}) de amostras filtradas de soluções diluídas de A.H.. Esta curva foi utilizada no cálculo das concentrações das amostras que foram submetidas ao tratamento Fenton homogêneo. Observa-se um bom ajuste da curva, o que pode ser confirmado pelo valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9993$).

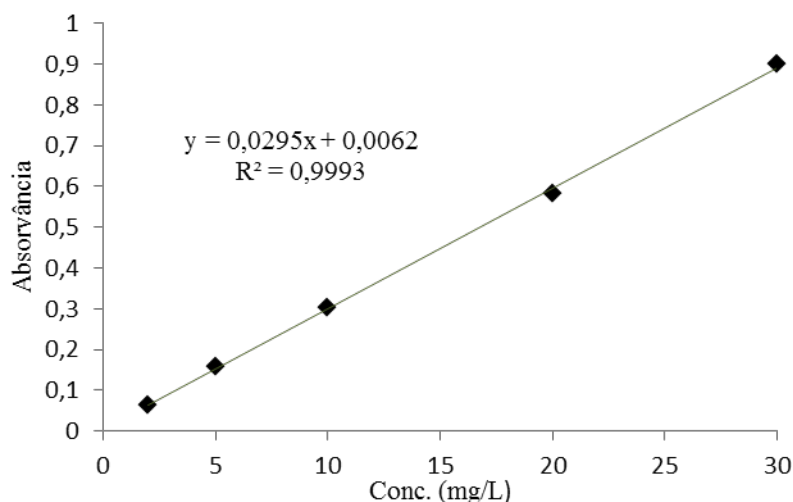


Figura 1: Curva de calibração do ácido húmico.

A varredura de uma solução de 30 mg/L de ácido húmico foi feita num espectrofotômetro UV/Vis de duplo feixe Biochrom Libra S60, conforme a Figura 2. Observa-se uma absorvância considerável na faixa de comprimento de onda ($\lambda = 254$ nm) escolhida para a pesquisa de remoção de ácido húmico.

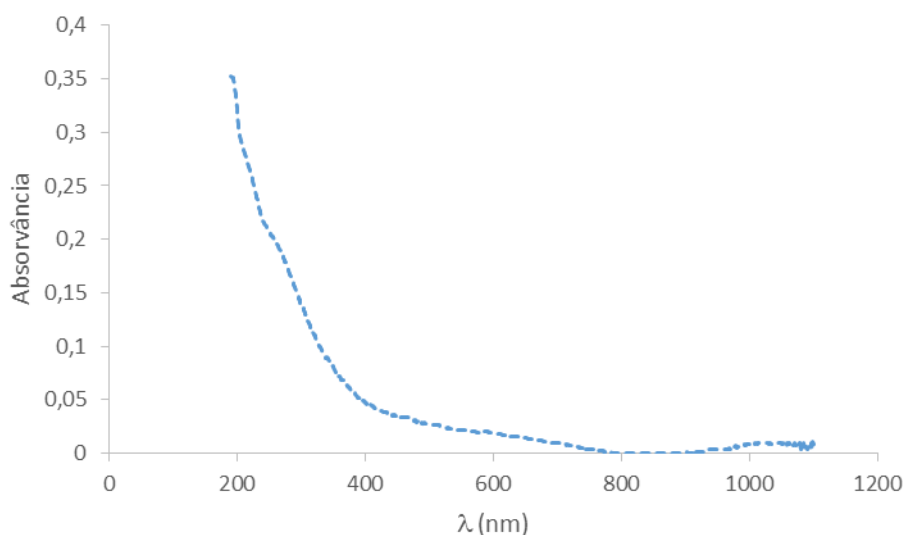


Figura 2: Varredura de uma solução de 30 mg/L de ácido húmico na faixa de 190 a 1100 nm.

Nesta pesquisa, avaliou-se as condições ótimas dos parâmetros experimentais (concentrações iniciais de H_2O_2 e Fe^{2+} , pH da reação), objetivando-se determinar a eficiência do processo Fenton homogêneo na degradação de AH comercial, em soluções aquosas, durante o período de 1 hora. A eficiência alcançada na remoção do A.H. foi calculada tendo-se em conta a redução nas concentrações de A.H.

Na Figura 3, avaliou-se o efeito do tempo de reação no processo Fenton para a degradação do ácido húmico. Nesta Figura, observa-se uma rápida degradação nos primeiros 5 minutos, correspondendo a uma remoção de cerca de 88%. Nos 10 minutos seguintes, houve um ligeiro aumento de concentração, que provavelmente é explicado pela formação de substâncias intermediárias, que absorvem radiação UV. A remoção máxima de A.H. foi de cerca de 88% no período de 1 hora. A reação de Fenton é mais intensa no início do tratamento, quando somente estão presentes o peróxido de hidrogênio, os íons ferrosos e o ácido húmico (BURBANO *et al.*, 2005).

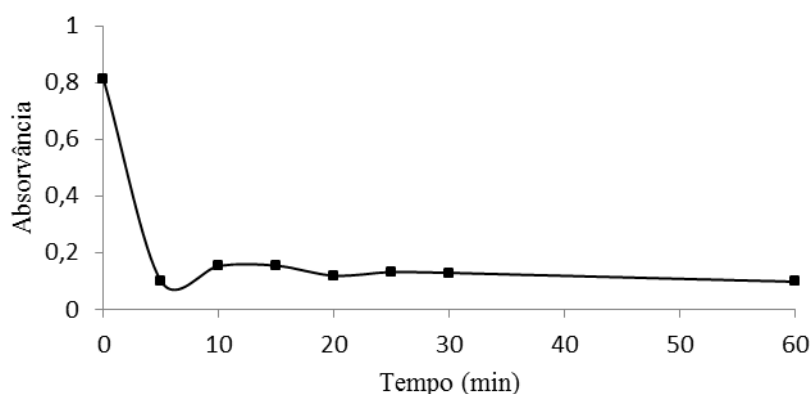


Figura 3 Efeito do tempo de reação no processo Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$). Condições iniciais: $[\text{A.H.}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 6,7 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 67 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3,5$; tempo de reação = 1 h.

Na Figura 4, avaliou-se o efeito do aumento da concentração de Fe^{2+} , utilizando-se uma relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5$. Nesta Figura, observa-se uma rápida degradação do ácido húmico nos primeiros 5 minutos, correspondendo a uma remoção de aproximadamente 80%. Nos 20 minutos seguintes houve um aumento da remoção do ácido húmico, atingindo cerca de 90%. Apesar do uso do dobro da concentração do íon Fe^{2+} , em relação ao experimento da Figura 3, não houve aumento expressivo no nível de remoção.

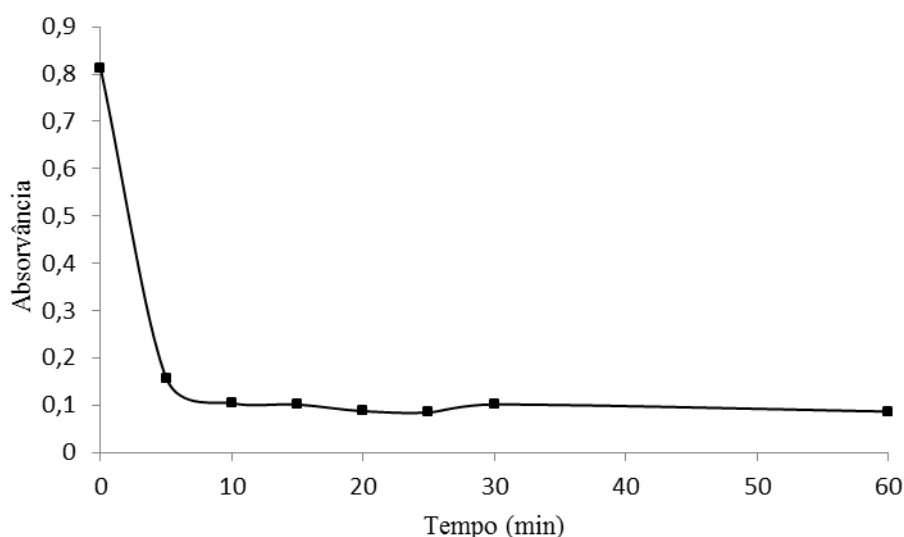


Figura 4 Efeito do tempo de reação no processo Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/5$). Condições iniciais: $[\text{A.H.}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 13,4 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 67 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3,5$; tempo de reação = 1 h.

A Figura 5 apresenta o efeito do processo Fenton na degradação de A.H., utilizando-se a relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$ e a metade da concentração de H_2O_2 . Nos 10 minutos iniciais de tratamento, houve um

aumento da concentração, que provavelmente é explicado pela formação de substâncias intermediárias, que absorvem radiação UV, mas ao final de 1 h de tratamento, houve uma remoção em torno de 97%.

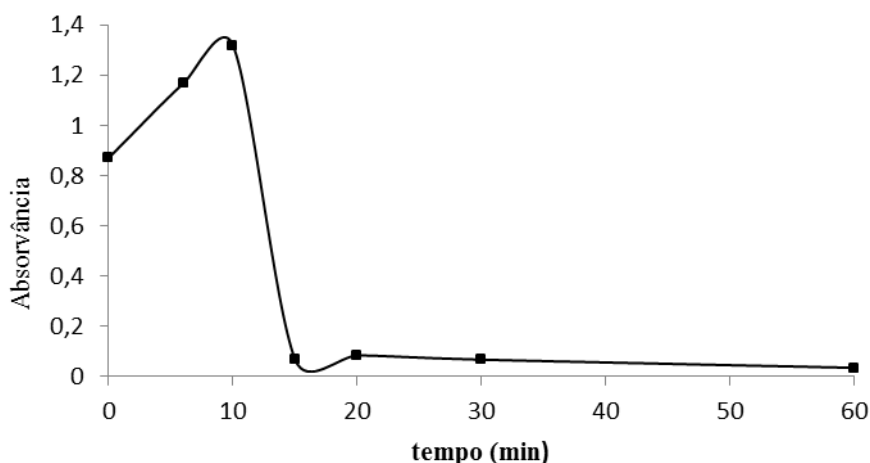


Figura 5 Efeito do tempo de reação no processo Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2$). Condições iniciais: $[\text{A.H.}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 6,7 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 33,5 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3,5$; tempo de reação = 1h.

A Figura 6 exibe os resultados dos experimentos realizados com a relação mássica de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$, utilizando-se a metade das concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} na degradação de A.H. com o processo Fenton homogêneo. Nos 4 minutos iniciais de tratamento houve uma remoção de cerca de 87%, com algumas flutuações no decorrer do tratamento, para mais ou menos, obtendo-se uma remoção final em torno de 88% ao final de 24 minutos de tratamento. Observa-se que ao final de 4 minutos foi alcançada uma redução próxima àquela obtida após 24 minutos.

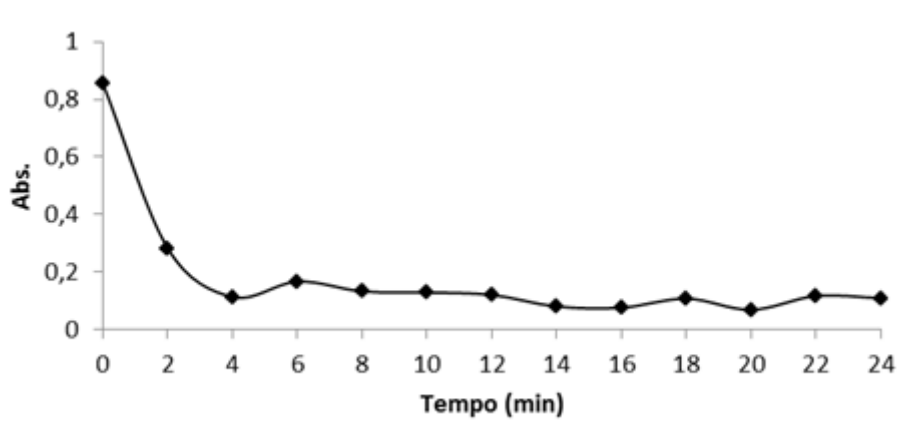


Figura 6 Efeito do tempo de reação no processo Fenton para a degradação do ácido húmico ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/10$; $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1/2$ da quantidade estequiométrica). Condições iniciais: $[\text{A.H.}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3,35 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 33,5 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3,5$; tempo de reação = 24 min, em intervalos de tempo de 2 em 2 min.

CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados, verifica-se que o aumento da concentração de Fe^{2+} , em relação ao valor estequiométrico calculado, não melhorou significativamente a eficiência do processo. Entretanto, quando houve uma redução de 50% na concentração de H_2O_2 , ocorreu um aumento na absorvância UV_{254} nos 10 primeiros minutos, possivelmente devido à formação de subprodutos que absorvem radiação UV, e uma redução da absorvância de 97% ao longo dos 50 min finais do experimento.

É digno de nota o fato dos experimentos realizados, utilizando-se a metade das concentrações estequiométricas de Fe^{2+} e de H_2O_2 apresentarem uma remoção significativa nos 4 minutos iniciais, de cerca de 87%, pouco variando ao final de 24 minutos. Desta maneira, conclui-se que uma redução significativa foi obtida utilizando-se concentrações relativamente baixas de Fe^{2+} e de H_2O_2 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGUIAR, A., FERRAZ, A., CONTRERAS, D., RODRÍGUEZ, J. Mecanismo e aplicações da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*, v.30, n.3, p.623 – 628, 2007.
2. BADAWY, M.I., GAD-ALLAH, T.A., ALI, M.E.M., YOON, Y. Minimization of the formation of disinfection by-products. *Chemosphere*, v.89, p.235-240, 2012.
3. BRASIL. Fundação Nacional de Saúde. Potenciais fatores de risco à saúde decorrentes da presença de subprodutos de cloração na água utilizada para consumo humano. - Brasília: Funasa, 126 p.: il, 2007.
4. BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasília, p.43-49, 04 jan. 2012, Seção 1, 2011.
5. BURBANO, A.A., DIONYSIOU, D.D., SUIDAN, M.T., RICHARDSON, T.L. Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research*, 39, p.107-118, 2005.
6. FABRIS, R., CHOW, C.W.K., DRIKAS, M., EIKEBROKK, B. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Research*, v 42, n.15, p.4188–4196, 2008.
7. FREIRE, R.S., PELEGRINI, R., KUBOTA, L.T., DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quím. Nova*, São Paulo, v.23, n.4, p.504-511, 2000.
8. JACANGELO, J.G., DeMARCO, J., OWEN, D.M., RANDTKE, S.J. Selected processes for removing NOM: an overview. *J. Am. Water Works Assoc.* v.87, n.1, p.64–77, 1995.
9. KRASNER, S.W., WEINBERG, H.S., RICHARDSON, S.D., PASTOR, S.J., CHINN, R., SCLIMENTI, M.J., ONSTAD, G.D., THRUSTON, Jr., A.D. Occurrence of a new generation of disinfection byproducts. *Environ. Sci. Technol.*, v.40, n.23, p.7175–7185, 2006.
10. MATILAINEN, A., VEPSÄLÄINEN, M., SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.159, n.2, p.189–197, 2010.
11. MATILAINEN, A., SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, v.80, p.351-365, 2010.
12. MURRAY, C. A., PARSONS, S. A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. *Chemosphere*, v.54, n.7, p.1017–1023, 2004.
13. OLIVEIRA, L.C.A., FABRIS, J.D., PEREIRA, M.C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Quim. Nova*, v.36, n.1, p.123-130, 2013.
14. ROSSIN, A.C. Desinfecção. In: Azevedo Netto J.M., coordenador. *Técnica de abastecimento e tratamento de água*. 3. ed. São Paulo: CETESB/ASCETESB; 1987. v.2. p.275-302.
15. SINGER, P.C. DBPs in drinking water: additional scientific and policy considerations for public health protection. *J. Am. Water Works Assoc.* v.98, n.10, p.73–80, 2006.
16. SWIETLIK, J., DABROWSKA, A., RACZYK-STANISLAWIAK, U., NAWROCKI, J. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Res.* v.38, n.3, p.547–558, 2004.
17. THURMAN, E.M. Aquatic humic substances. In: THURMAN, E.M. (Editor), *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands, p.273-361, 1985.
18. USEPA. National Primary Drinking Water Regulations: Stage 2 Disinfectants and Disinfection Byproducts (D/DBP). Final Rule, v.71, n.2, p.387-493, 2006.
19. UYGUNER, C. S., BEKBOLET, M. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins. *Desalination*, v.176, n.1-3, p.167-176, 2005.
20. WEI, Q., FENG, C., WANG, D., SHI, B., ZHANG, L., WEI, Q., TANG, H. Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study. *J. Hazard. Mater.* v.150, n.2, p.257–264, 2008.