

REMOÇÃO DE CÁLCIO DE EFLUENTE DE MÁQUINA DE PAPEL POR PRECIPITAÇÃO/COPRECIPITAÇÃO

José C. L. de Sousa^{1*}, César Reis¹, Efraim L. Reis¹, Cláudio M. Silva², Anderson Almeida¹, Guilherme C. Moreira¹, Ricardo Natalino¹

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000, Viçosa, Brasil.

²Departamento de Engenharia Florestal – Universidade Federal de Viçosa, 36570-000, Viçosa, Brasil

*E-mail: jclsousa27@gmail.com

RESUMO

Nas fábricas integradas de celulose e papel, o efluente gerado pela máquina de papel pode ser considerado um efluente setorial, denominado de água branca, devido à concentração elevada de cálcio. Neste trabalho foram realizados experimentos com objetivos de compreender o comportamento do efluente em função do pH e desenvolver metodologias de remoção de cálcio da água branca, de modo a proporcionar o reuso da água e a recuperação de cálcio. Titulações potenciométricas foram realizadas com HCl 0,022 mol L⁻¹ e com NaOH 0,025 mol L⁻¹ padronizados, após ajuste de pH do efluente em 12,0 e 2,0 respectivamente, às quais indicaram pontos de inflexão referentes à carbonato, bicarbonato e caulim, componentes com capacidade de interação com o cálcio solúvel. Os métodos de remoção de cálcio consistiram de coprecipitação/adsorção com hidróxidos de ferro (III) e de alumínio e precipitação na presença de oxalato de sódio. Os resultados apontaram que em baixas concentrações de sulfato férrico e sulfato de alumínio, a coprecipitação de cálcio é baixa. Nos ensaios de adsorção na presença de Fe(OH)₃ e Al(OH)₃, notou-se que o aumento da concentração de sulfato férrico possibilitou um ligeiro aumento da remoção de cálcio (16,5 a 31,0%), chegando a 65,0% na soma dos processos de adsorção/precipitação em pH 10,0. No caso do sulfato de alumínio as porcentagens de remoção foram indiferentes (~ 10,0%). Em relação à precipitação de Ca²⁺ na presença de oxalato, observou-se remoção de porcentagens satisfatórias na forma de oxalato de cálcio (75% a 87%), mantendo-se o efluente com condutividade e pH praticamente inalterados, o que é muito desejável, já que o aumento da condutividade do efluente tratado na reutilização provoca efeito de quebra das folhas de papel. O oxalato de cálcio recuperado pode ser calcinado, sendo convertido a carbonato de cálcio, para posterior reuso. Testes em escala piloto devem ser realizados com o objetivo de validar o reuso da água e do cálcio provenientes da máquina de papel.

Palavras-chave: Cálcio. Máquina de Papel. Coprecipitação. Precipitação. Reuso.

1 Introdução

O tratamento de efluentes em uma fábrica integrada de celulose e papel ocorre classicamente pela mistura de todos os efluentes setoriais do processo em uma única unidade de tratamento, conhecida como estação de tratamento de efluentes (ETE) [1]. Devido ao grande volume de água utilizado nas indústrias integradas de celulose e papel, novas técnicas de tratamento devem ser estudadas a fim de disponibilizar uma possível reutilização da água no processo. Atualmente, a utilização do chamado fechamento de circuitos é uma idéia difícil de ser concretizada, pois a água a ser reutilizada não pode afetar o desempenho de equipamentos e a qualidade do produto. Nas indústrias de celulose e papel, o efluente gerado pela máquina de papel (Figura 1) pode ser considerado um efluente setorial, possuindo elevada concentração de cálcio. Desta forma, para reutilizar a água em outros setores da fábrica tornam-se necessárias uma ou mais etapas de tratamento do efluente, objetivando-se a retirada de cálcio, devido ao grande potencial que este íon apresenta para a formação de incrustações, e de matéria orgânica. Dependendo da qualidade do papel que é produzido, tratamentos físico-químicos adicionais podem ser

necessários antes do descarte do efluente. Estes podem consistir de tecnologias de oxidação avançada como ozonização, processos de coagulação/floculação, filtração em membrana, adsorção em carvão ativo ou troca-iônica [2]. Existem algumas alternativas como a precipitação, a coprecipitação, sistemas aquosos bifásicos e troca iônica para remoção da dureza de águas residuárias, que são ocasionadas principalmente por íons cálcio e magnésio [1].

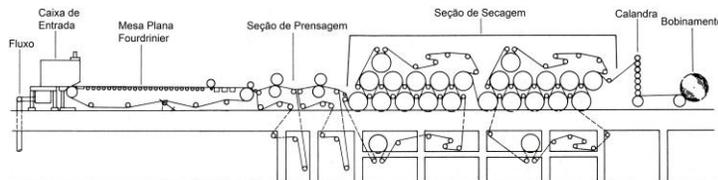


Figura 1. Esquema de uma máquina de papel.

A precipitação pode ocorrer por dois estágios diferentes, tendo grande influência no tamanho da partícula formada. Estes estágios são a nucleação e o crescimento de cristais. Alguns agentes precipitantes inorgânicos são comuns na análise gravimétrica, como nitrato de prata na precipitação de cloreto, cloreto de bário na precipitação de sulfato, ácido oxálico na

precipitação de cálcio e etc. [3]. O termo coprecipitação é usado para descrever processos onde componentes normalmente solúveis na água-mãe são carregados durante a geração de um precipitado, através dos mecanismos de adsorção na superfície, inclusão isomórfica e oclusão [3]. Com o objetivo de reduzir o teor de cálcio do efluente da máquina de papel foram realizados experimentos para compreender o comportamento do efluente em função do pH e para desenvolver métodos de remoção de cálcio da água branca, objetivando o reuso da água e a recuperação de cálcio.

2 Parte Experimental

A amostra de água branca foi advinda do setor referente à fabricação de papel de indústria de celulose e papel localizada no Estado da Bahia (BA). A amostra foi armazenada em câmara fria próximo a 4°C durante os ensaios. As amostras de efluente bruto da máquina de papel foram filtradas em papéis de filtro de filtração lenta para evitar interferência dos sólidos suspensos, visto que o objetivo é o estudo da remoção dos íons Ca^{2+} do efluente. Para a realização das titulações potenciométricas foi utilizado um titulador potenciométrico automático acoplado a um microcomputador, desenvolvido no próprio laboratório. Titulações potenciométricas foram realizadas com HCl 0,022 mol L^{-1} e com NaOH 0,025 mol L^{-1} padronizados, após ajuste de pH do efluente em 12,0 e 2,0 respectivamente.

Os reagentes utilizados foram de pureza analítica. Os ensaios de coprecipitação/adsorção foram realizados à temperatura ambiente, adicionando-se 25,0 mL de efluente e 25,0 mL do coagulante, em tubos de ensaios graduados de 50,0 mL, com um período de repouso, após o ajuste de pH com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) sob agitação automática, de 15 a 19 horas. O objetivo do tempo de repouso foi a sedimentação da fase sólida. Nos ensaios para confecção do chamado branco, ou seja, na ausência de coagulante, utilizou-se 25,0 mL de água deionizada e 25,0 mL de efluente, adicionados em tubos de ensaio de 50,0 mL, aguardando o mesmo período de repouso.

As porcentagens de cálcio coprecipitadas/adsorvidas foram calculadas através da equação (1).

$$\% \text{ Coprecipitação} = \frac{(C_{\text{branco}} - C_{\text{coagulante}})}{C_{\text{coagulante}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde, C_{branco} é a concentração de Ca^{2+} na ausência de coagulante e $C_{\text{coagulante}}$ é a concentração de Ca^{2+} na presença do coagulante nos mesmos valores de pH.

Ensaio preliminares foram realizados envolvendo a coprecipitação de cálcio do efluente filtrado com sulfato férrico 0,001 mol L^{-1} e sulfato de alumínio 0,001 mol L^{-1} , o que resultou em uma concentração de coagulante igual a 0,0005 mol L^{-1} , já que a proporção volumétrica entre coagulante e efluente utilizada foi de 1:1.

Posteriormente, novos ensaios foram realizados em concentrações dos coagulantes iguais a 0,002 mol L^{-1} . Neste caso, o hidróxido foi precipitado antes da adição do efluente, o que justifica o termo adsorção. Desta forma, as concentrações dos coagulantes na mistura com o efluente foram de 0,001 mol L^{-1} . Os ensaios de precipitação foram realizados em tubos de acrílico de aproximadamente 100 mL e à temperatura ambiente. A metodologia de precipitação e remoção de cálcio do efluente filtrado consistiu-se na adição de 25,0 mL de efluente em tubo de acrílico, 5,0 mL da solução de oxalato de sódio, agitação por aproximadamente 4 minutos em agitador automático (Agitador Automático Fisaton) e centrifugação (Centrífuga Excelsa Baby II, Modelo 206 – R, FANEM) por aproximadamente 10 minutos.

Um branco foi realizado através da adição de 25,0 mL de efluente em tubo, centrifugação por 10 minutos e determinação do teor de cálcio por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA). As concentrações de oxalato de sódio utilizadas foram baseadas na concentração de cálcio e na solubilidade do oxalato de cálcio. A concentração residual de oxalato foi estimada através da diferença entre a concentração inicial e a concentração que reagiu com o Ca^{2+} .

A concentração de cálcio no sobrenadante dos ensaios foi determinada através de EAA Varian – modelo Spectra A-200, os valores de condutividade em Condutivímetro, Jenway 4010 Conductivity Meter e os de pH em Potenciômetro de bancada, Ms Tecnopon, Instrumentação Científica, equipado com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl para medidas de pH. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3 Resultados e Discussões

3.1 Caracterização do efluente

Os valores identificados de pH e de condutividade do efluente filtrado à temperatura ambiente foram 8,3 e 1168 $\mu\text{S cm}^{-1}$, respectivamente. A Figura 2 representa a variação do pH do efluente na faixa de 12,0 a 2,0, sob adição de HCl 0,022 mol L^{-1} . Observa-se na Figura 2 a existência de três pontos de inflexão nas curvas, nos valores de pH próximos a 8,4, 5,1 e 4,0. As inflexões referem-se aos respectivos componentes carbonato de cálcio, bicarbonato de cálcio e provavelmente caulim, presentes no efluente. Observa-se que o ponto de inflexão do caulim ocorre próximo ao do bicarbonato. Estas pequenas variações nos valores de pH podem estar associadas à presença de outros componentes no efluente.

Os pontos de inflexão de curvas de titulação com ácido sulfúrico 0,010 mol L^{-1} de uma mistura contendo carbonato – hidróxido ocorrem nos valores de pH iguais a 8,3 e 4,5, referentes à carbonato e bicarbonato, respectivamente [4].

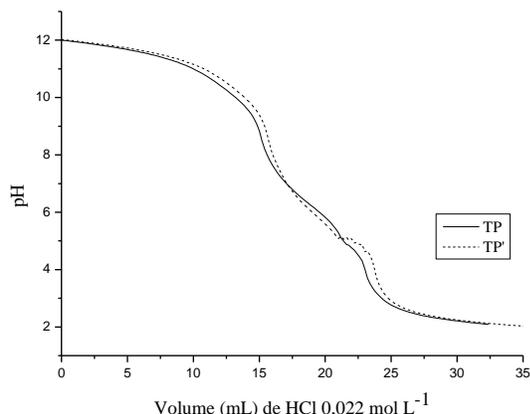


Figura 2. Titulação potenciométrica do efluente com HCl 0,022 mol L⁻¹. A linha tracejada representa a repetição do ensaio.

A Figura 3 representa a variação do pH do efluente na faixa de 2,0 a 12,0, ou seja, na ausência de carbonato, sob adição de NaOH 0,025 mol L⁻¹. Observa-se na Figura 3 a existência de dois pontos de inflexão nas curvas, nos valores de pH próximos a 4,4 e 7,9. A caulinita apresenta seu pK em valores de pH próximos a 4,6 [5]. Desta forma, o primeiro ponto pode ser associado à presença de caulim e o segundo a outro grupamento ácido presente, que pode interagir com o cálcio solúvel.

Além da titulação potenciométrica, análises qualitativas para identificação de sulfato (SO₄²⁻) e amido foram realizadas em duplicata. O teste para sulfato, realizado na presença de cloreto de bário (BaCl₂.2H₂O) e HCl foi positivo, gerando um precipitado branco e denso de sulfato de bário (BaSO₄). Já o teste para amido utilizou uma mistura de iodeto de potássio 10% e água oxigenada 30%, cujo resultado foi negativo, a justificativa pode ser devido ao fato do amido ser tratado com água oxigenada antes de entrar como componente na fabricação do papel.

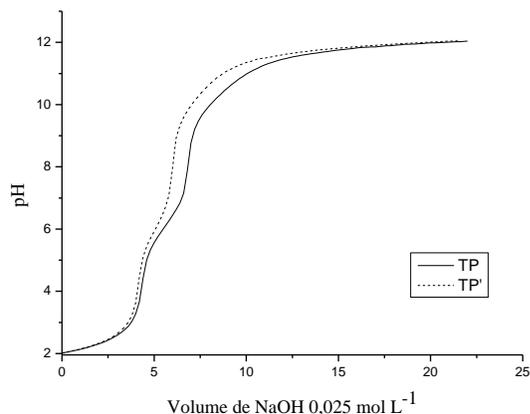


Figura 3. Titulação potenciométrica do efluente com NaOH 0,025 mol L⁻¹. A linha tracejada representa a repetição do ensaio.

A Tabela 1 nos mostra as concentrações de íons cálcio no efluente filtrado em função do pH, indicando que a concentração começa a reduzir somente a partir de pH 10,0, devido à precipitação do cálcio, provavelmente como hidróxido e/ou carbonato.

Tabela 1. Concentrações de Ca²⁺ do efluente filtrado em função do pH.

pH	Concentração de Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)
6,2	47,08 (± 1,98)
7,0	47,64 (± 0,33)
8,0	48,48 (± 0,27)
9,0	47,84 (± 0,35)
10,0	24,62 (± 0,85)
11,0	5,46 (± 0,33)

3.2 Ensaios envolvendo a coprecipitação de cálcio do efluente com sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃) 0,001 mol L⁻¹ e sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) 0,001 mol L⁻¹

A Tabela 2 representa as porcentagens de coprecipitação de cálcio do efluente em função do pH na presença de Fe₂(SO₄)₃ 0,0005 mol L⁻¹ e Al₂(SO₄)₃ 0,0005 mol L⁻¹ e os valores de pH após o tempo de repouso. Observa-se na Tabela 2 que as porcentagens de coprecipitação de cálcio do efluente foram baixas, destacando-se apenas os valores em pHs 5,0 e 9,0 na presença de sulfato férrico. Além da oclusão e da adsorção na superfície, uma das formas de remoção pode ocorrer através do mecanismo de formação de ponte entre os polímeros presentes no efluente, que podem interagir com o cálcio, e a superfície do hidróxido formado. Os sobrenadantes nos ensaios apresentaram precipitados por sobre a superfície do líquido. Uma justificativa deste comportamento pode ser devido à formação de compostos hidrofóbicos, que se originam da interação do coagulante com componentes do efluente, isto indica que pode estar havendo a remoção de outros compostos do efluente, além do cálcio.

Tabela 2. Porcentagens de cálcio coprecipitadas na presença de Fe₂(SO₄)₃ 0,0005 mol L⁻¹ e Al₂(SO₄)₃ 0,0005 mol L⁻¹ em função do pH e pH após repouso.

pH	% Coprecipitação de Ca ²⁺ (Fe ₂ (SO ₄) ₃)	pH _{médio} após repouso (Fe ₂ (SO ₄) ₃)	% Coprecipitação de Ca ²⁺ (Al ₂ (SO ₄) ₃)	pH _{médio} após repouso (Al ₂ (SO ₄) ₃)
5,0	15,2	6,0	9,3	5,7
6,0	8,0	7,1	0,0	7,1
7,0	3,9	7,9	3,6	7,8
8,0	10,9	8,2	5,9	8,2
9,0	12,7	8,5	6,9	8,6
10,0	0,0	9,2	-	-

* os sobrenadantes dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

De acordo com a Tabela 2, a porcentagem de coprecipitação de cálcio foi menor na presença de sulfato de alumínio. Isto pode ser justificado pelo fato de que a quantidade de $Fe(OH)_3$ formado (2,68 mg) é maior do que a de $Al(OH)_3$ (1,95 mg), na adição de 25,0 mL de cada coagulante, já que estes processos de adsorção dependem da área superficial específica. Destaca-se ainda na mesma tabela que os valores de pH variaram após o tempo de repouso.

3.3 Ensaios envolvendo a remoção de cálcio do efluente com $Fe_2(SO_4)_3$ 0,002 mol L⁻¹ e $Al_2(SO_4)_3$ 0,002 mol L⁻¹

A Tabela 3 representa as porcentagens de remoção de cálcio do efluente em função do pH na presença de $Fe_2(SO_4)_3$ 0,001 mol L⁻¹ e $Al_2(SO_4)_3$ 0,001 mol L⁻¹ e os valores de pH após repouso. Observa-se na Tabela 3 que a porcentagem de remoção de cálcio aumentou na presença de sulfato férrico nos valores de pHs iguais a 9,0 e 10,0. O mecanismo principal de remoção neste caso foi adsorção sobre hidróxido férrico, já que este foi produzido em solução antes da adição do efluente. Considerando-se que o pH do efluente filtrado situou-se próximo de 8,0 (48,48 mg L⁻¹ de Ca^{2+}), a porcentagem de remoção total (precipitação + adsorção) em pH = 10,0 (16,97 mg L⁻¹ de Ca^{2+}) aumentou de 31,1% para 65,0%. Destaca-se que a remoção de cálcio na presença de $Al(OH)_3$ não foi significativa na faixa de pHs estudados. Não foram testados os valores de pH 10,0 e 11,0 porque o hidróxido de alumínio se converte em tetra-hidroxialuminato [$Al(OH)_4$] solúvel.

Tabela 3. Porcentagens de cálcio adsorvidas na presença de $Fe_2(SO_4)_3$ 0,001 mol L⁻¹ e $Al_2(SO_4)_3$ 0,001 mol L⁻¹ em função do pH e pH após repouso.

pH	% Adsorção de Ca^{2+} ($Fe_2(SO_4)_3$)	pH _{médio} após repouso ($Fe_2(SO_4)_3$)	% Adsorção de Ca^{2+} ($Al_2(SO_4)_3$)	pH _{médio} após repouso ($Al_2(SO_4)_3$)
6,2	-	-	0,0	7,1
7,0	0,0	7,8	6,3	7,8
8,0	3,1	8,2	11,0	8,3
9,0	16,5	8,6	0,0	8,6
10,0	31,1	8,7	-	-
11,0	0,0	9,8	-	-

* o sobrenadante dos ensaios apresentaram pequenas quantidades de precipitados na superfície.

Destaca-se ainda na Tabela 3 que os valores de pH variaram após o tempo de repouso e que em pH = 11,0, na presença de sulfato férrico, a porcentagem de adsorção é nula, já que a região favorece a precipitação do cálcio como carbonato de cálcio, devido à alta concentração de carbonato (CO_3^{2-}).

3.4 Remoção de cálcio do efluente por precipitação com oxalato de sódio

A concentração de cálcio do branco foi de 89,46 mg L⁻¹ ($\pm 2,81$) ou $2,232 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Considerando-se a diluição, a concentração final de cálcio na mistura com a solução de oxalato foi de $1,86 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Sabendo-se que a reação entre o Ca^{2+} e $C_2O_4^{2-}$ é de 1:1, as concentrações de oxalato testadas, as porcentagens de cálcio removidas, as concentrações residuais de oxalato estimadas, os valores de condutividade e pH residuais estão representados na Tabela 4. De acordo com a Tabela 4, os valores de condutividade e pH após a precipitação com oxalato de sódio apresentaram uma variação insignificante.

Tabela 4. Concentrações iniciais e residuais de oxalato, porcentagens de remoção, condutividade e pH após precipitação de cálcio do efluente.

$C_2O_4^{2-}$ inicial mmol L ⁻¹	% remoção cálcio	$C_2O_4^{2-}$ residual mmol L ⁻¹	Condutividade $\mu S\ cm^{-1}$	pH residual
1,88	87,0	0,26	1110 \pm 0,707	8,5
1,67	82,3	0,14	1091 \pm 2,121	8,4
1,58	80,0	0,092	1081 \pm 2,828	8,3
1,49	75,6	0,084	1073 \pm 0,000	8,4

Na Figura 4 estão representados os dados referentes às três primeiras colunas da Tabela 4.

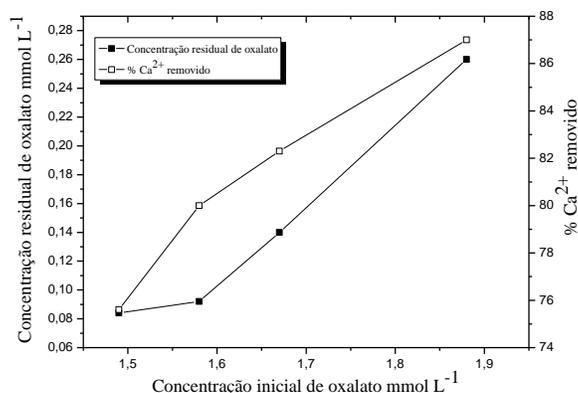


Figura 4. Gráfico relacionando as concentrações iniciais e residuais de oxalato e a porcentagem de remoção de cálcio.

Observando-se a Figura 4, destaca-se que a porcentagem de cálcio removido decresce com a diminuição da concentração inicial de oxalato de sódio. Já as concentrações residuais estimadas de oxalato apresentaram quedas acentuadas do último para o terceiro ponto (46,2%) e do terceiro para o segundo ponto (34,3%), sendo estes os três maiores valores de concentrações iniciais de oxalato utilizadas. Esta tendência não ocorre na mesma magnitude entre o segundo e o primeiro ponto (8,7%), que representam as concentrações iniciais de oxalato de sódio de 1,58 mmol L⁻¹ e 1,49 mmol L⁻¹, respectivamente. Isto indica um

ponto ótimo de concentração de oxalato de sódio a ser aplicada para remoção de 80% do cálcio presente no efluente com uma concentração residual mínima de oxalato. A aplicação de oxalato de sódio na remoção de cálcio é uma alternativa proposta para recuperação do cálcio e de reuso da água, já que os valores de condutividade pós-precipitação praticamente não alteraram.

A remoção de cálcio através da precipitação química com hidróxido de sódio, seguida do processo de ultrafiltração, possibilitou a remoção de cálcio do efluente de forma satisfatória, no entanto, os valores de condutividade do efluente tratado aumentaram de forma significativa [1].

Para um tratamento completo, o efluente residual com baixas concentrações de cálcio, condutividade e pH aceitáveis pode ser encaminhado para a estação de tratamento de efluentes, eliminando-se a matéria orgânica presente e o oxalato residual. O oxalato de cálcio (CaC_2O_4) precipitado e separado do efluente pode ser calcinado à temperatura próxima de 450°C , sendo convertido à carbonato de cálcio (CaCO_3) e reaproveitado como matéria-prima para a máquina de papel. Neste caso, os custos referentes às matérias-primas e a calcinação do oxalato de cálcio devem ser analisados.

4 Conclusões

O efluente estudado apresentou espécies como carbonato, bicarbonato, sulfato e caulim. Estes podem interagir com o cálcio presente interferindo nos processos de coprecipitação e adsorção. Concentrações de sulfato/férrico/alumínio da ordem de 5×10^{-4} mol L^{-1} possibilitaram baixas porcentagens de remoção de cálcio através da coprecipitação. O sulfato férrico na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} apresentou porcentagens de remoção de Ca^{2+} aceitáveis (15,0 a 30,0%) através do processo de adsorção, chegando a 65,0% na soma dos processos de precipitação e adsorção em $\text{pH} = 10,0$. O sulfato de alumínio não foi viável na remoção de cálcio do efluente.

A porcentagem de recuperação de cálcio do efluente através da precipitação com oxalato de sódio alcançou valores satisfatórios (75 a 87%), principalmente devido à inalteração da condutividade do efluente pós-precipitação. O efluente tratado com oxalato de sódio não deve ser avaliado, *a priori*, para reuso em equipamentos trocadores de calor, devido às concentrações residuais de oxalato, cálcio e matéria orgânica, que podem gerar incrustações. Entretanto, poderá ser utilizado em outros setores da indústria de celulose e papel. A realização de testes em escala piloto para verificar a eficiência do processo proposto, assim como a precipitação química com oxalato de sódio seguida do processo de ultrafiltração são sugestões para trabalhos futuros.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro.

CALCIUM REMOVAL FROM PAPER MACHINE EFFLUENT BY PRECIPITATION/COPRECIPITATION

ABSTRACT: In integrates pulp and paper mills, the effluent generated by the paper machine can be considered as a sector effluent, called white water, due to the high concentration of calcium. In this work, experiments were conducted to understand the behavior of the effluent in different pH values and to develop removal methods of calcium from the white water, aiming the reuse of water and the calcium recovery. Potentiometric titrations were carried out with $\text{HCl } 0.022 \text{ mol L}^{-1}$ and $\text{NaOH } 0.025 \text{ mol L}^{-1}$ standards, after adjusting the effluent pH at 12.0 and 2.0; respectively, which indicated inflection points for the carbonate, bicarbonate and kaolin, components capable of interaction with the soluble calcium. The methods for calcium removal consisted of coprecipitation/adsorption with iron (III) and aluminum hydroxides, and precipitation in the presence of sodium oxalate. The results indicated that at low concentrations of ferric sulfate and aluminum sulfate, the removal of calcium is low. In the adsorption assays in the presence of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$, the increased of the ferric sulfate concentration enabled a slight increase in the calcium removal (16.5 to 31.0 %), reaching 65.0% in the adsorption more precipitation process in $\text{pH } 10.0$. In case of aluminum sulfate, the removal percentages were indifferent (close to 10.0%). In the precipitation of Ca^{2+} in the oxalate presence, the possibility of satisfactory percentages of removal was observed (75 to 87%), keeping the effluent with the conductivity and pH unchanged, it's very important, because the increase of effluent conductivity to reuse cause break of paper made. The calcium oxalate recuperated can be heated excessively and changed and calcium carbonate and to be reused. Tests in the highest scale have to be realized to approve the reuse of water and calcium of paper machine.

Keywords: Calcium. Paper Machine. Coprecipitation. Precipitation. Reuse.

Referências

- [1] Oliveira, C. R.; Mestrado em Engenharia Florestal, UFV, 86, 2003.
- [2] Temmink, H.; Grolle, K. Bioresource Technology, v. 96, 1683-1689, 2005.
- [3] Skoog, D. A.; Saunders College Publishing, 7 Ed, 83-90, 1996.
- [4] Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F. McGraw Hill, 752, 2003.
- [5] Frimmel, F. H.; Huber, L. Environment International, 507-517, 1996.