

Ao professor Celso,
pela amizade
e incentivo durante
todo o curso e em recordação
do mesmo professor (21/06/79)
do aluno Mário

MARCOS LAUREANO TEIXEIRA

INFLUÊNCIA DO pH E DA NEUTRALIZAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E CARBONATO
DE MAGNÉSIO NA QUALIDADE DO EFLUENTE HÍDRICO DA FABRICAÇÃO DE
CELULOSE KRAFT

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das e-
xigências do curso de Pós-Graduação
em Ciência Florestal, para obtenção
do grau de "Magister Scientiae".

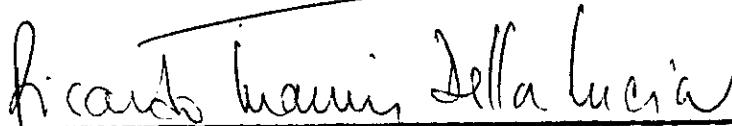
INFLUÊNCIA DO pH E DA NEUTRALIZAÇÃO COM HIDROXIDO DE CALCIO E CARBONATO
DE MAGNÉSIO NA QUALIDADE DO EFLUENTE HÍDRICO DA FABRICAÇÃO DE
CELULOSE KRAFT

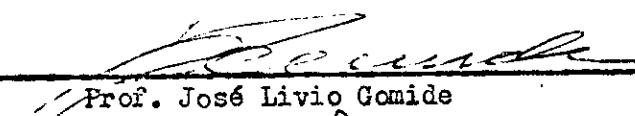
por

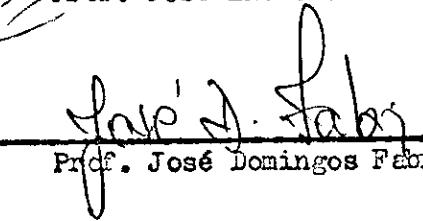
Marcos Laureano Teixeira

APROVADA:


Prof. Celso Edmundo B. Foelkel - Orientador


Prof. Ricardo Marius Della Lucia - Conselheiro


Prof. José Lívio Gomide


Prof. José Domingos Fabris


Prof. Mair José Regazzi - Conselheiro

AGRADECIMENTO

O autor deseja manifestar seus agradecimentos ao professor Celso Edmundo Bochetti Foelkel, pela amizade, incentivo e orientação durante a realização deste trabalho.

Aos professores Ricardo Marius Della Lucia e Adair José Regazzi, pelas valiosas sugestões e esclarecimentos.

A Universidade Federal de Viçosa, através do Departamento de Engenharia Florestal e Conselho de Pós-Graduação, pela oportunidade concedida.

A Celulose Nipo-Brasileira S.A. - CENIBRA, pelo fornecimento de parte do material, além da bolsa de estudos concedida ao autor durante o curso.

Ao corpo técnico da CENIBRA, e em especial aos engenheiros Hans Jurgen Kleine e Stefan Samila e técnico químico Benedito Pedro da Silva da Divisão de Meio Ambiente, pelo apoio no treinamento das análises elaboradas.

Aos colegas do curso pela amizade.

Aos servidores do Laboratório de Celulose e Papel, pela prestati vidade e auxílio.

Finalmente, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

BIOGRAFIA DO AUTOR

MARCOS LAUREANO TEIXEIRA, filho de Ismael Teixeira de Andrade e Maria Emerenciana Teixeira, nasceu em Nazareno, Estado de Minas Gerais, a 21 de maio de 1951.

Cursou o Ginásial na Escola Técnica de Comércio "Tiradentes" em São João del Rei, e o Curso Técnico Agrícola, no Colégio Agrícola "Dí-
aulas Abreu" em Barbacena, ambos em Minas Gerais.

Em 1973, iniciou o curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa - Escola Superior de Florestas, graduando-se em de-
zembro de 1976.

Iniciou, na mesma Universidade, o curso de Mestrado em Ciência Florestal, opção Tecnologia de Celulose e Papel, em 1977, concluindo os requisitos para o grau de "Magister Scientiae" em julho de 1979.

CONTEÚDO

| | Página |
|--|--------|
| LISTA DE QUADROS..... | viii |
| LISTA DE FIGURAS..... | xi |
| EXTRATO..... | xii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA..... | 4 |
| 2.1. O processo kraft e suas principais fontes de poluição hídrica..... | 4 |
| 2.2. Métodos para tratamento de efluentes hídricos da fabri- cação de celulose kraft..... | 8 |
| 2.2.1. Influência do pH sobre a qualidade do efluente kraft..... | 10 |
| 2.2.2. Influência da adição de compostos de cálcio na qualidade do efluente kraft..... | 11 |
| 2.2.3. Influência da adição de compostos de magnésio na qualidade do efluente kraft..... | 13 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS..... | 16 |
| 3.1. Material..... | 16 |
| 3.2. Métodos..... | 17 |
| 3.2.1. Preparação do efluente sintético,..... | 17 |
| 3.2.2. Análises realizadas nos efluentes,..... | 18 |
| 3.2.2.1. Cor aparente,..... | 18 |
| 3.2.2.2. Cor verdadeira,..... | 18 |
| 3.2.2.3. Demanda química de oxigênio - DQO,.... | 19 |
| 3.2.2.4. Oxigênio dissolvido - OD..... | 19 |

| | Página |
|---|-----------|
| 3.2.2.5. Sólidos totais - ST..... | 20 |
| 3.2.2.6. Sólidos suspensos - SS..... | 20 |
| 3.2.2.7. Teor de fibras..... | 20 |
| 3.2.2.8. Teor de cálcio..... | 20 |
| 3.2.3. Ensaios para se determinar a influência do pH na qualidade do efluente..... | 21 |
| 3.2.4. Ensaios para neutralização do efluente com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio..... | 21 |
| 3.2.5. Análises estatísticas..... | 22 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 24 |
| 4.1. Influência do pH sobre a qualidade do efluente..... | 24 |
| 4.1.1. Cor aparente..... | 24 |
| 4.1.2. Cor verdadeira..... | 29 |
| 4.1.3. Demanda química de oxigênio - DQO..... | 33 |
| 4.1.4. Oxigênio dissolvido - OD..... | 37 |
| 4.1.5. Sólidos totais - ST..... | 39 |
| 4.1.6. Sólidos suspensos - SS..... | 43 |
| 4.1.7. Teor de fibras..... | 47 |
| 4.1.8. Teor de cálcio..... | 49 |
| 4.2. Influência da neutralização com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio sobre a qualidade do efluente..... | 53 |
| 4.2.1. Cor aparente..... | 53 |
| 4.2.2. Cor verdadeira..... | 55 |
| 4.2.3. Demanda química de oxigênio - DQO..... | 59 |
| 4.2.4. Oxigênio dissolvido - OD..... | 63 |
| 4.2.5. Sólidos totais - ST..... | 65 |
| 4.2.6. Sólidos suspensos - SS..... | 69 |
| 4.2.7. Teor de fibras..... | 73 |
| 4.2.8. Peso do precipitado..... | 75 |
| 4.2.9. Consumo de aditivo para neutralização..... | 81 |
| 5. RESUMO E CONCLUSÕES..... | 86 |
| 6. LITERATURA CITADA..... | 89 |

LISTA DE QUADROS

| Quadros | Página |
|--|--------|
| 1 Dados médios dos vários efluentes setoriais de uma fábrica de celulose kraft (HAFFNER, 1969)..... | 6 |
| 2 Contribuição em carga poluidora de cada estágio da sequência de branqueamento CEHDED, conforme ANDERSON <u>et alii</u> (1974)..... | 7 |
| 3 Cor aparente do efluente em função do pH (resultados experimentais, em unidades de platina)..... | 26 |
| 4 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre a cor aparente..... | 27 |
| 5 Cor verdadeira do efluente em função do pH (resultados experimentais, em unidades de platina)..... | 30 |
| 6 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre a cor verdadeira..... | 31 |
| 7 Demanda química de oxigênio do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm de oxigênio)..... | 34 |
| 8 Análise da variância da regressão relativa a influência do pH sobre a demanda química de oxigênio..... | 35 |
| 9 Oxigênio dissolvido do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm de oxigênio)..... | 38 |
| 10 Sólidos totais do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)..... | 40 |
| 11 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos totais..... | 41 |
| 12 Sólidos suspensos do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)..... | 44 |
| 13 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos suspensos..... | 45 |

| Quadros | Página |
|---|--------|
| 14 Teor de fibras do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)..... | 48 |
| 15 Teor de cálcio do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)..... | 50 |
| 16 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de cálcio..... | 51 |
| 17 Cor aparente após neutralização com Ca(OH)_2 (resultados experimentais, em unidades de platina)..... | 54 |
| 18 Cor aparente após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em unidades de platina)..... | 54 |
| 19 Cor verdadeira após neutralização com Ca(OH)_2 (resultados experimentais, em unidades de platina)..... | 56 |
| 20 Cor verdadeira após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em unidades de platina)..... | 56 |
| 21 Coeficientes de regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de cor verdadeira | 57 |
| 22 Demanda química de oxigênio após neutralização com Ca(OH)_2 (resultados experimentais, em ppm de O_2)..... | 60 |
| 23 Demanda química de oxigênio após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm de O_2)..... | 60 |
| 24 Coeficientes da regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de demanda química de oxigênio..... | 61 |
| 25 Oxigênio dissolvido após neutralização com Ca(OH)_2 (resultados experimentais, em ppm de O_2)..... | 64 |
| 26 Oxigênio dissolvido após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm de O_2)..... | 64 |
| 27 Sólidos totais após neutralização com Ca(OH)_2 (resultados experimentais, em ppm)..... | 66 |
| 28 Sólidos totais após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm)..... | 66 |
| 29 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH original sobre o teor de sólidos totais, após neutralização com MgCO_3 | 67 |
| 30 Sólidos suspensos após neutralização com Ca(OH)_2 (resultados experimentais, em ppm)..... | 70 |
| 31 Sólidos suspensos após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm)..... | 70 |

| Quadros | Página |
|--|--------|
| 32 Coeficientes de regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de sólidos suspensos..... | 71 |
| 33 Teor de fibras após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (resultados experimentais, em ppm)..... | 74 |
| 34 Teor de fibras após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm)..... | 74 |
| 35 Peso do precipitado após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (resultados experimentais, em g/l)..... | 76 |
| 36 Peso do precipitado após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em g/l)..... | 76 |
| 37 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no peso do precipitado formado pela neutralização do pH com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 77 |
| 38 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no peso do precipitado formado pela neutralização do pH com MgCO_3 | 78 |
| 39 Consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralização (resultados experimentais, em kg/m^3)..... | 82 |
| 40 Consumo de MgCO_3 para neutralização (resultados experimentais, em kg/m^3)..... | 82 |
| 41 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralização..... | 83 |
| 42 Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no consumo de MgCO_3 para neutralização..... | 83 |

LISTA DE FIGURAS

| | Página |
|--|---------------|
| Figuras | |
| 1 Variação da cor aparente do efluente em função do pH.... | 28 |
| 2 Variação da cor verdadeira do efluente em função do pH.. | 32 |
| 3 Variação da demanda química de oxigênio em função do pH. | 36 |
| 4 Variação do teor de sólidos totais do efluente em função do pH..... | 42 |
| 5 Variação do teor de sólidos suspensos do efluente em função do pH..... | 46 |
| 6 Variação do teor de cálcio do efluente em função do pH.. | 52 |
| 7 Variação da cor verdadeira do efluente após neutralização, em função do pH original..... | 58 |
| 8 Variação da demanda química de oxigênio do efluente após neutralização, em função do pH original..... | 62 |
| 9 Variação do teor de sólidos totais do efluente após neutralização com $MgCO_3$, em função do pH original..... | 68 |
| 10 Variação do teor de sólidos suspensos do efluente após neutralização, em função do pH original..... | 72 |
| 11 Variação do peso do precipitado no efluente após neutralização com $Ca(OH)_2$, em função do pH original..... | 79 |
| 12 Variação do peso do precipitado no efluente após neutralização com $MgCO_3$, em função do pH original..... | 80 |
| 13 Variação do consumo de $Ca(OH)_2$ para neutralização do efluente, em função do pH original..... | 84 |
| 14 Variação do consumo de $MgCO_3$ para neutralização do efluente, em função do pH original..... | 85 |

EXTRATO

TELKEIRA, Marcos Laureano, M.S. Universidade Federal de Viçosa, julho de 1979. Influência do pH e da neutralização com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio na qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose kraft. Professor Orientador: Celso Edmundo Bochetti Foelkel. Professores Conselheiros: Ricardo Marius Della Lucia e Adair José Regazzi.

Neste trabalho, procurou-se verificar as influências do pH e da neutralização com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio sobre a qualidade do efluente hídrico da indústria de celulose kraft.

O material utilizado foi um efluente sintético, elaborado com o objetivo de uniformizar os testes. O trabalho foi dividido em duas partes experimentais: na primeira fase, verificou-se a influência do pH sobre a qualidade do efluente, pelo ajustamento do mesmo na faixa de pH 1 a 12; e na segunda fase, a influência da neutralização, com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio, do pH do efluente, que se encontrava na faixa de 1 a 6. O número de repetições por tratamento foi de quatro, totalizando 48 parcelas para a primeira fase experimental e 24 para a segunda fase, em delineamentos inteiramente casualizados. A avaliação da qualidade do efluente foi feita com base nos parâmetros seguintes, analisados nas duas fases da pesquisa: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos e teor de fibras. Na primeira fase, determinou-se também o teor de cálcio e na segunda, o peso do precipitado forma-

do e consumo de aditivos (hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio). Os resultados foram interpretados estatisticamente por análise de variância da regressão.

Pode-se afirmar, como conclusões gerais, com base nos resultados obtidos nas condições em que se realizou o trabalho que: a) o pH exerce grande influência sobre a qualidade do efluente da indústria de celulose kraft, principalmente na faixa de pH 1 a 4, onde sua qualidade é melhorada, no que concerne aos parâmetros: cor aparente, cor verdadeira, sólidos totais e demanda química de oxigênio; b) a neutralização do pH do efluente para 7,0, com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e MgCO_3 , não é aconselhável em pH muito ácido, devido à grande quantidade de aditivo necessária para o ajustamento do mesmo; c) a neutralização com MgCO_3 mostrou ligeira superioridade no que diz respeito à qualidade geral do efluente, quando comparada à neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

1. INTRODUÇÃO

Desde a invenção do processo kraft de produção de celulose, por volta de 1880, que este processo passou a se tornar popular, a ponto de hoje ser o processo dominante. Uma série de boas razões colaboraram para tal, as principais das quais seriam: melhor qualidade da celulose, recuperação dos reagentes químicos e menor custo específico de fabricação. Entretanto, o processo kraft apresenta uma séria restrição que, nos dias de hoje, tem-se tornado da maior importância: é um processo que causa alterações ambientais capazes de serem percebidas pelo homem, mesmo quando a níveis incipientes. A poluição do processo é evidenciada, tanto no ar, devido à liberação de gases sulfurosos de mal odor, como mercaptanas e gás sulfídrico, como também na água, pela liberação de efluentes hídricos, contendo matéria-órgânica, materiais saponificados, metais pesados, cloro, álcalis, etc. A maior objeção ao efluente kraft é, sem dúvida alguma, quanto à sua cor, que se apresenta de uma tonalidade castanho-escura a preta. Esta cor escura, de difícil remoção, é devida à matéria-órgânica contida no efluente, principalmente a estruturas dos tipos aromáticos, fenólicos, quinônicos e complexos metálicos. TEJERA E DAVES (1970) salientam a participação de produtos de degradação alcalina de carboidratos e de derivados ligno-clorados, como contribuintes importantes na cor do efluente kraft. Esses produtos provêm fundamentalmente das etapas de cozimento da madeira e branqueamento da celulose.

O efluente escuro, além de ser esteticamente de mal aspecto, cau-

sa redução na penetração da luz no corpo d'água onde é lançado, afetando significativamente o desenvolvimento de plantas aquáticas. Por outro lado, possuindo alto teor de matéria-orgânica, fornece alimentos ao crescimento de microorganismos aeróbicos, que retiram oxigênio disponível da água, para sua atividade metabólica. Essas duas ações concomitantes colaboram para redução do oxigênio dissolvido na água, prejudicando consequentemente a vida aquática. (JUDKINS *et alii*, 1978).

A remoção da cor do efluente da fabricação de celulose kraft é bastante difícil, devido às características dos produtos de degradação da lignina. RAABE (1978) considera estes produtos como de difícil fragmentação e eliminação, mesmo por microrganismos, nos refinados processos de tratamento biológico do efluente.

Como é desejável se conviver com o processo kraft, pelas razões anteriormente expostas, existe hoje uma espécie de corrida para o encontro de soluções, que permitam utilizar esse processo, sem causar danos sensíveis ao meio ambiente. As formas de se conseguir isso são: fechamento do ciclo industrial, evitando perdas; uso de sofisticados equipamentos de controle e redução de poluição. Evidentemente, a segunda forma é onerosa e requer altos investimentos de capital. A primeira etapa de encontrar soluções seria dentro do próprio ciclo de fabricação de celulose, buscando combinações capazes de reduzir a carga poluente hídrica e aérea. Dentro desta idéia, existem inúmeras alternativas que justificam estudos para aproveitamento. Inclusive, a situação particular de cada fábrica, possibilita estudos individuais, capazes de melhoria considerável das condições ambientais.

O presente estudo tem o objetivo de testar alternativas simples, para melhoria do efluente, como a influência do pH e da neutralização com compostos químicos baratos e possíveis de serem recuperados, hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio. Espera-se, que com as informações alcançadas neste trabalho, seja possível se combinar efluentes setoriais dentro de uma fábrica de celulose, de forma a usar as próprias características dos efluentes para melhoria de suas qualidades. Estudos de neutralização foram realizados, uma vez que, é bem sabido o fato das modernas fábricas completas de celulose kraft, com branqueamento baseado

do em compostos de cloro como cloro e dióxido de cloro, conduzirem a efluentes hídricos finais de características ácidas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A literatura referente ao assunto é vasta e, em sua maioria, constituida de trabalhos desenvolvidos no exterior, fato explicado por ser a indústria de celulose de desenvolvimento recente no Brasil e por reconhecimento dos problemas ambientais, apenas nos dias atuais.

Para fins de melhor apreciação, esta revisão será dividida em partes, uma para identificar os componentes setoriais do efluente hídrico kraft e as outras para apresentar as principais informações colhidas, quanto aos processos de tratamento do afluente.

2.1. O processo kraft e suas principais fontes de poluição hídrica

A fabricação de celulose kraft branqueada é uma complexa tecnologia, envolvendo praticamente todas as operações unitárias dentro da indústria química. Da mesma forma que para toda indústria de conversão, existem perdas em fases do processo, as quais causam poluição.

RAPSON (1975), concluiu que as três principais fontes poluidoras de uma fábrica de celulose kraft branqueada são: a) preparo da madeira; b) cozimento, depuração e lavagem; c) branqueamento. O setor de preparo da madeira engloba operações como descascamento, picagem e classificação dos cavacos. Os principais componentes deste efluente setorial são fibras e fragmentos de casca, todos requerendo alto teor de oxigênio para degradação. No setor de cozimento, depuração e lavagem, existem per-

das de licor preto residual. O licor preto constitui-se, como o próprio nome indica, em um líquido escuro, rico em matéria-orgânica e álcali. Sua principal utilização é como matéria-prima interna para geração de energia e recuperação de reagentes químicos alcalinos. Sua presença no efluente é indesejável, pela cor escura que apresenta, e pelo aumento da demanda de oxigênio que causa. Por outro lado, perdas de licor significam perda de álcali e de energia. Porém em algumas fases do processo, este licor tem concentração muita baixa para justificar evaporação e queima na caldeira de recuperação. Nestes casos, é eliminado como efluente. Finalmente, a maior contribuição poluente às águas de uma fábrica de celulose é a do seu setor de branqueamento. A combinação de estágios ácidos e alcalinos possibilita a obtenção de efluentes com características diferentes dentro do próprio setor, porém todos ricos em matéria-orgânica, produtos químicos residuais e pH's extremos.

APRAHAMIAN (1977), em um curso ministrado na Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, sobre o tratamento de águas afluentes e efluentes, cita que os efluentes das indústrias de celulose e papel apresentam fisicamente uma cor escura, possuindo uma natureza essencialmente orgânica em seus sólidos, os quais são separados em sólidos suspensos sedimentáveis, sólidos suspensos não sedimentáveis e sólidos dissolvidos. Os sólidos suspensos são constituídos de material grossoiro em suspensão, como fibras, fibrilas, caulin, cal, carboidratos e outros compostos. O conceito de sólidos sedimentáveis e não sedimentáveis é função do tamanho e peso dos sólidos e de sua velocidade de sedimentação. Considera-se, normalmente, como sedimentável, a fração dos sólidos que, em uma suspensão em repouso, decanta em um período de 30 minutos ou uma hora. Os sólidos dissolvidos constituem-se, essencialmente de carboidratos, lignina degradada, sais orgânicos, resinas saponificadas e outros compostos, sendo portanto formados, em sua quase totalidade, por matéria-orgânica. Grande parte dessa matéria-orgânica, à exceção da lignina, possui biodegradabilidade rápida.

HAFFNER (1969), analisando os efluentes setoriais de uma fábrica conjugada de celulose kraft de eucalipto e de papel, com produção de 270 toneladas/dia, chegou aos resultados apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Dados médios dos vários efluentes setoriais de uma fábrica de celulose kraft (HATTNER, 1969)

| | Locais | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|--------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|-------|------|
| | Testes | | | | | | | | | | |
| pH | | 10,40 | 10,40 | 10,40 | 1,85 | 10,55 | 7,00 | 4,70 | 6,50 | 12,00 | 3,50 |
| Car, unidade Pt | | 25000 | 7000 | 25000 | 400 | 7000 | 150 | 10 | 10 | 10 | 5 |
| O ₂ consumido, ppm O ₂ | | 4350 | 3960 | 4350 | 1165 | 1871 | n.d. | 420 | n.d. | n.d. | n.d. |
| Sólidos totais, ppm | | 4300 | 1500 | 4300 | 1440 | 4835 | 6159 | 800 | 77 | 760 | 420 |
| Sólidos dissolvidos, ppm | | 4200 | 1205 | 4300 | 1300 | 4815 | 5720 | 510 | 4 | 640 | 340 |
| Sólidos suspensos, ppm | | 100 | 295 | t | 140 | 20 | 439 | 290 | n.d. | n.d. | 80 |
| TBO ₅ , ppm | | 1755 | 2080 | 1755 | t | 80 | n.d. | 100 | t | t | n.d. |
| Cl ₂ residual, ppm | | t | t | t | 1,5 | t | 4,5 | t | t | t | 10 |
| Fibres, ppm | | t | 50 | t | 20 | t | 210 | 96 | t | t | - |
| Temperatura, °C | | 20 | 48 | 41 | 24 | 41 | 33 | 27 | 40 | 27,5 | 22 |

n.d. = não determinado

t = traços

1. Efluente da lavagem de toras
2. Efluente da descarga dos digestores
3. Efluente da lavagem e depuração
4. Efluente da cloração
5. Efluente da extração alcalina
6. Efluente da depuração da polpa branqueada
7. Efluente das máquinas de papel
8. Efluente da caixa de selagem dos evaporadores
9. Efluente da lavagem da lama de cal
10. Efluente da planta química (claro e soda) 6.

Dentre as várias fontes poluidoras na fabricação de celulose kraft, destaca-se o branqueamento, especialmente o estágio de extração alcalina. Nesta fase, solubiliza-se grande parte dos ligno-compostos da polpa que foram clorados no estágio anterior, conforme afirma SMEILAN (1977).

ANDERSON et alii (1974), também relatam o setor de branqueamento como a maior fonte poluente da indústria de celulose kraft, o neste, o estágio da extração alcalina. Os autores analizaram o efluente do estágio de extração alcalina e observaram as seguintes características: 14.000 unidades de Pt de cor; 800 ppm de DBO (demanda bioquímica de oxigênio); 24.000 ppm de DQO (Demanda química de oxigênio) e 15.000 ppm de íon sódio. Basando-se nos vários estágios de uma seqüência CEDDED, os autores elaboraram um quadro de contribuição poluente de cada estágio, o qual é apresentado como Quadro 2.

QUADRO 2 - Contribuição em carga poluente de cada estágio da seqüência de branqueamento CEDDED, conforme ANDERSON et alii (1974)

| Parâmetro | Estágio | | | | Total |
|----------------|---------|-------|-----|-----|-------|
| | C | E | H | DED | |
| Cor, Pt | | | | | |
| - kg/t polpa | 1,0 | 124,0 | 5,0 | 1,0 | 132,0 |
| - t/dia | 0,5 | 35,0 | 1,0 | 0,5 | 37,0 |
| - % do total | 1,0 | 95,0 | 3,0 | 1,0 | 100,0 |
| DQO | | | | | |
| - kg/t polpa | 5,5 | 27,0 | 3,0 | 3,5 | 39,0 |
| - t/dia | 2,0 | 6,0 | 1,0 | 1,0 | 10,0 |
| - % do total | 14,0 | 69,0 | 8,0 | 9,0 | 100,0 |
| DBO | | | | | |
| - kg/t polpa | 4,0 | 6,0 | 1,0 | 1,0 | 12,0 |
| - t/dia | 1,2 | 1,6 | 0,2 | 0,3 | 3,3 |
| - % do total | 34,0 | 50,0 | 8,0 | 8,0 | 100,0 |

por WONG e PRAHLACS (1977), quanto a sua contribuição poluidora. Os autores concluíram que 80% do total de cor do efluente do branqueamento provinha do primeiro estágio de extração alcalina. Os compostos coloridos deste estágio são de natureza similar à da lignina, possuindo em sua maioria, alta densidade e cargas negativas (JUGAL *et alii*, 1976 (12)).

2.2. Métodos para tratamento de efluentes hidratos da fabricação de celulose kraft

A urgência da situação, em encontrar soluções para minimizar os efeitos da poluição, tem gerado grande aumento da atividade de pesquisas neste campo, nos últimos anos (NAYAK *et alii*, 1975).

Vários métodos têm sido propostos, desde físicos, químicos, mecânicos e biológicos, até modificações do processo industrial (LEANDRO *et alii*, 1978). Modificações tecnológicas são as mais recomendadas para novos projetos, em fase de estudos para instalação. Fábricas já implantadas necessitam otimizar as condições internas e buscar sistemas práticos e econômicos de tratamento eficiente dos efluentes.

Nos últimos anos, grande ênfase tem sido dada à introdução do oxigênio no branqueamento. Esta nova tecnologia permite uma redução de DBO e cor, em torno de 50 e 70%, respectivamente, de acordo com SMEDMAN (1977) e AIFTHAM *et alii* (1976).

RAPSON (1975) e HAYNES (1974), dentre outros autores, sugerem a reciclagem de água dentro da indústria, nas diversas fases do processo, para redução da carga poluidora da fábrica como um todo. Um exemplo disso é o caso da lavagem em contra-corrente no branqueamento.

O conceito de "fábrica som efluentes" é recente e desenvolvido por RAPSON (1975). Uma fábrica deste tipo está em operação no Canadá, ainda em fase de observações. O propósito era o de reciclagem quase total de água no interior da fábrica.

Existem, porém, alguns autores, contrários ao excesso de reciclagem de água, observando os problemas, que advêm quanto à corrosão e de prejuízo de qualidade da celulose (NORMAN, 1975).

Existem, entretanto, inúmeras possibilidades de se modificar o processo e resultar em menor carga poluente. AIFTHAN (1976), estudou os efeitos de modificação nos estágios da cloração e extração alcalina, para branqueamento de polpa de Pinus sp. O autor concluiu que, prolongando-se o cozinimento para um baixo número kappa, diminuia-se a IBO₅ e a cor do efluente do branqueamento, enquanto que, aumentando a carga química e temperatura no branqueamento, dissolvia-se mais substâncias orgânicas, aumentando a poluição do efluente. A adição de dióxido de cloro no primeiro estágio do branqueamento reduzia a carga poluente do mesmo em 10 a 20%.

Dos tratamentos dos efluentes, os processos biológicos são bastante comuns nos países onde a legislação é mais severa. Isso porque, conseguem boa redução de IBO, conforme afirmam IMHOFF (1966) e LEE et alii (1976). Entretanto, JUGAL et alii (1974) não consideram o tratamento biológico como efetivo para remoção de cor, pois os compostos de lignina apresentam certa resistência ao ataque micro-biológico.

Um estudo da bio-degradabilidade da lignina foi feito por RAABE (1968), em condições naturais. Para isso, o autor analisava a decomposição da lignina em um rio, que recebia a descarga de uma fábrica de celulose kraft. A amostragem era realizada a 9,6 km do ponto de descarga do efluente. O período de testes foi de 100 dias, sendo as amostragens realizadas a cada 5 dias. No estudo do aumento da IBO causada pelo efluente, o autor concluiu que, inicialmente os carboidratos do efluente eram consumidos rapidamente pelos microorganismos, às expensas de oxigênio. A lignina e seus produtos de degradação eram consumidos mais lentamente pelo rio, que tinha, assim, maior dificuldade para se auto-depurar desses compostos. Como conclusão do estudo, RAABE afirmou que menos de 50% dos compostos de lignina eram decompostos naturalmente nas condições do ensaio.

BONVING e SOLYON (1976), investigando a bio-degradabilidade da lignina e seus detritos em água salgada natural, concluíram que o efluente em estudo, mostrava duas frações orgânicas: uma que se degradava rapidamente e outra lentamente. Os autores sugeriram que a última fração era constituída de ligno-compostos.

Frente às dificuldades de se remover cor do efluente kraft por meios biológicos, inúmeros métodos químicos e físicos têm sido testados. Apenas aqueles relacionados à influência do pH e da adição de compostos de cálcio e magnésio serão abordados, pois se relacionam ao escopo dessa pesquisa.

2.2.1. Influência do pH sobre a qualidade do efluente kraft

GRINPLASTCH (1969), RICH (1973) e BABITT *et alii* (1962) relataram que os colóides em soluções aquosas possuem propriedades elétricas, que influenciam consideravelmente o seu comportamento. Cargas localizadas na superfície da partícula estabelecem um campo eletrostático, que é o principal fator a determinar a estabilidade do sistema coloidal. Neste sistema, existe um ponto iso-elétrico ou de solubilidade mínima, no qual a carga da partícula é zero. Este ponto é determinado pelo pH. Um aumento ou diminuição do pH, em relação a esse ponto, resultará na presença de cargas negativas ou positivas, dependendo da natureza do colóide. A estabilidade do sistema é função das forças de atração e repulsão, que agem nas partículas coloidais. As forças de atração são denominadas de forças de Van der Walls, e as de repulsão de potencial zeta. De acordo com GRINPLASTCH (1969), as forças dependem tanto da carga da partícula, como da distância até onde esta carga se faz sentir. Em uma conclusão geral, pode-se afirmar que os colóides podem ser desestabilizados por ajustamento do pH do sistema coloidal.

SANTOS FILHO (1976) relatou que a matéria-organica em suspensão na água, a valores de pH entre 6 a 7, apresenta uma grande multiplicidade de compostos contendo grupos fenólicos e carboxílicos, parcialmente ionizados. Isso confere cargas negativas à matéria-organica em suspensão na água. Devido a esse fator, as partículas finamente divididas se mantêm suspensas devido a forças de repulsão.

HISTED e NICOLE (1973) e NAYAK *et alii* (1975), trabalharam com efluentes do branqueamento de seqüência CEHDED, visando a diminuição da cor dos mesmos. Os autores verificaram que ocorria a precipitação de material semelhante à lignina quando o efluente da extração alcalina era

misturado ao efluente concentrado da cloração, após extensiva reciclagem deste último. A mistura era realizada em proporção tal que resultava em um pH por volta de 2,7.

NASR *et alii* (1975) testaram um método para remoção de cor do efluente do branqueamento, usando cinzas do precipitador eletrostático, as quais eram acidificadas com ácido clorídrico. Os autores verificaram que grandes aplicações das cinzas não-acidificadas removiam 51% da cor. Por outro lado, 98% da cor e 88% da DQO foram removidas pela aplicação de 1,9 g de cinza acidificada a pH 5,0 por litro de efluente. Os resultados permitiram aos autores concluir, que a acidificação do efluente contribuia para remoção de alguma porcentagem de cor, porém a maior parte da diminuição da cor se devia à precipitação de compostos coloridos por reação com íons metálicos, desprendidos pela acidificação das cinzas do precipitador eletrostático.

Em estudos sobre a ação de polieletrólitos em efluente da indústria de celulose kraft, HAYES *et alii* (1974), observaram que a ação de formação do flocô era dependente do pH, e se processava melhor em baixo pH.

Admitindo-se que um efluente da fabricação de celulose kraft seja rico em matéria-órgânica ionizada, pode-se considerá-lo como um sistema coloidal, cuja estabilidade é dependente do pH. A influência do pH, que brando as forças de estabilização do sistema, provocando a atração e precipitação das partículas, será motivo de estudos neste trabalho.

2.2.2. Influência da adição de compostos de cálcio na qualidade do efluente kraft

A utilização, pela indústria de celulose, de compostos contendo cálcio na forma solúvel, para remoção de cor, tem recebido especial atenção. Isso porque o cálcio é uma das matérias-primas para o processo kraft, podendo ser recuperado e re-usado (SPRUILL, 1974). Uma grande variedade de sugestões têm sido publicadas, devido à grande soma de pesquisas em torno do assunto.

'National Council of the Pulp and Paper Industry for Air and Stream Improvement'. DUGAL *et alii* (1974) relataram que o método é capaz de remover 85 a 95% da cor do efluente da produção de celulose kraft branqueada.

GOULD (1970) afirmou, que o uso de baixas dosagens de cal, pelo processo normal de tratamento, traz como consequência um precipitado gelatinoso com baixo teor de sólidos, o que dificulta a separação e desaguamento do mesmo pelos métodos convencionais. Por outro lado, a adição de cal em dosagens maciças (10.000 a 30.000 ppm) é anti-econômica. Assim, o autor propôs o uso de 500 a 2.500 ppm de cal sobre o efluente da extração alcalina, completando o tratamento com a adição de fibras, o que melhora a floculação e sedimentação e arraste.

GOOS (1974) conduziu estudos físicos-químicos para tratamento de efluente industrial de uma fábrica de papelão. O efluente havia sido previamente tratado pelo processo do lodo ativado, com o objetivo de reduzir a IBO. Para a redução da cor, testou-se, sobre o efluente, dosagens de cal, alumínio, cloreto férrico e poli-eletrolíticos. O cloreto férrico foi o produto que mostrou maior eficiência, seguindo-se a cal. Pouco ganho foi obtido pela adição dos polímeros.

JONES (1973) citou que a cor e a demanda bioquímica de oxigênio podem ser apreciavelmente reduzidas, tratando-se o efluente com carbonato de cálcio, com subsequente clarificação por sedimentação. O carbonato de cálcio funcionaria como auxiliar de coagulação para partículas coloidais, sendo a dosagem relacionada à IBO do efluente na proporção, de 50:1.

DUGAL *et alii* (1976, (13)) trabalharam com compostos de íons bivalentes (hidróxidos de magnésio, cloreto de zinco, cloreto de bário e hidróxido de cálcio) e trivalentes (sulfato de alumínio hidratado e cloreto férrico) para tratamento do efluente da extração alcalina do branqueamento. Os autores concluíram que os íons trivalentes eram mais efetivos. Em função disso, continuaram o experimento, utilizando o FeCl_3 e o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Foram testadas dosagens de 0 a 600 ppm de ambos, em duas condições de pH (pH não corrigido e pH corrigido para 9). O cloreto férrico foi mais efetivo, permitindo a formação de flocos decantáveis.

veis, principalmente nos pH's mais baixos. Entretanto, a flocação ocorria também em condições alcalinas.

Ainda no mesmo estudo, DUGAL et alii continuaram suas pesquisas buscando o efeito combinado do FeCl_3 e da cal. Os resultados mostraram que 1.000 ppm de cal e 100 ppm ou mais de FeCl_3 , conduziam a precipitações mais densas e com maior velocidade de sedimentação. Nesses casos, 50 a 80% da cor, que não é removida pela cal isoladamente, é removida pela combinação cal/ FeCl_3 .

Questionando a maneira de ação dos compostos de cálcio sobre as substâncias coloridas dos efluentes, DENCE et alii (1970) mostraram, que esta ação era mais de natureza química do que física. Explicavam, que os compostos de cálcio reagiam com os grupos cromóforos, que eram removidos por precipitação. O fenômeno era dependente dos seguintes fatores: a) da presença de grupos hidroxílicos enólicos e fenólicos, que reagem formando sais insolúveis em condições alcalinas; b) do peso molecular dos sólidos contidos no efluente.

DUGALL et alii (1976, (12)) mostraram que os compostos coloridos que não são removidos pelo tratamento com cal, possuem um peso molecular médio menor do que 400. Esses compostos são principalmente grupos carboxílicos e derivados da lignina com baixo peso molecular.

2.2.3. Influência da adição de compostos de magnésio na qualidade do efluente kraft

Em decorrência de ser o íon magnésio econômico para o tratamento de água para abastecimento público (BLACK et alii, 1973), o mesmo tem sido cogitado para tratamento de efluentes da fabricação de celulose (N.C.A.S.I., 1977).

Estudando o mecanismo de ação do magnésio como agente coagulante, JUDKINS et alii (1978) afirmaram que, teoricamente, o mecanismo de coagulação se verifica pela precipitação do hidróxido de magnésio. Este é um precipitado gelatinoso que agrupa a si partículas coloidais, precipitando em seguida. Além desse mecanismo básico, existem dois outros, pelos quais o magnésio promove coagulações: interação química específica-

ca e compactação da camada dupla. Por esses mecanismos, há uma redução da carga da partícula coloidal, contribuindo assim para sua desestabilização.

Segundo LATHIA e JOYCE (1978), a precipitação do hidróxido de magnésio é o mecanismo mais importante, pois pode ser conseguida a baixas dosagens de magnésio. As condições mais propícias ocorrem a valores de pH acima de 10,7. Os autores afirmaram, que a remoção de cor pela precipitação do $Mg(OH)_2$, é altamente dependente do pH. Se o pH for abaixado para 7,6 ou menos, a lama gelatinosa precipitada seria re-dissolvida e o efluente tomaria sua cor original.

Em estudos para tratamento de efluentes, MUSKEFF e STEVENS (1976) desenvolveram um processo pelo uso de magnésio que, essencialmente era o seguinte: a) primeiramente, adicionava-se ao efluente um sal solúvel de magnésio. Em seguida, adicionava-se cal para elevar o pH para 11,0, com o objetivo de precipitar o $Mg(OH)_2$ e compostos coloridos por aglomeração e arraste. b) Após essa etapa, passava-se a borbulhar dióxido de carbono (CO_2) no sobrenadante, para favorecer o abaixamento do pH para 9,5. Nesse pH haveria a precipitação do Ca^{2+} como $CaCO_3$. O sobrenadante desta etapa seria o efluente descolorido. c) Borbulhava-se dióxido de carbono na lama, para que o pH caísse a 7,5, com o objetivo de redissolver o magnésio como $Mg(HCO_3)_2$. Reciclava-se o sobrenadante desta etapa para o passo a. d) Combinavam-se as lamas de b e c e estas eram enviadas para o tanque de cal, com o objetivo de neutralizá-las. Reciclavam-se todo o $Ca(OH)_2$ e $Mg(HCO_3)_2$, que eram aproveitados.

Segundo os autores, o processo permitia uma remoção de 90 a 95% da cor de um efluente com 2.000 unidades de platina de cor.

O 'National Council of the Pulp and Paper Industry for Air and Stream Improvement - N.C.A.S.I.', em 1977, apresentou um relatório, mostrando que era possível remover 90% da cor de efluentes, que continham 2.500 a 5.000 unidades de Pt de cor, pelo seguinte processo: a) correção do pH com cal para 11,0; b) adição de 100 a 200 ppm de magnésio, na forma de sal solúvel.

LATHIA e JOYCE (1978) relataram os benefícios de se conjugar a ação de sais de cálcio e magnésio nos tratamentos para remoção de cor

de efluentes. A combinação permite que, mesmo sais de magnésio tipicamente insolúveis em água favoreçam a remoção de cor.

Trabalhando com efluente da indústria de tecidos, o qual possuia alto teor de material colorido finamente dividido, JUDKINS *et alii* (1978) verificaram que a cal, em dosagens de 30 a 1.200 ppm, removia no máximo 18% da cor. Entretanto, dosagens de 20 a 1.000 ppm de magnésio removeram até 53% da cor original. A ação combinada da cal e do magnésio redundava em melhoria na remoção da cor do efluente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Tendo em vista a dimensão do trabalho proposto, um grande volume de efluente seria necessário. Além disso, havia a se considerar o tempo entre a realização da primeira e última análise de toda a experimentação. Admitiu-se, por essas razões, que seria desaconselhável se realizar uma amostragem única de efluente de fábrica de celulose kraft e mantê-lo em estoque para uso gradual, pois o mesmo se alteraria com o tempo. Por outro lado, mais desaconselhável ainda, seria a coleta de diversas amostras de efluentes, em dias diferentes, em uma fábrica de celulose.

Com o objetivo de uniformizar o material, decidiu-se criar um efluente sintético, que poderia ser reproduzido tantas vezes quantas necessárias e com as mesmas características. O efluente sintético seria obtido pela mistura em proporções pré-estabelecidas, de diversos componentes do efluente kraft, a saber: licor preto, hidróxido de cálcio, fibras, argila, ácido sulfúrico e cloro.

Dessa forma, o material básico da experimentação consistia de efluente kraft sintético, com as seguintes características médias: condutividade elétrica = 598 μ s, pH = 10,7, cor aparente = 1.600 unidades de platina, cor verdadeira = 150 unidades de platina, sólidos totais = 660 ppm, sólidos suspensos = 168 ppm, sólidos dissolvidos = 492 ppm, fibras = 55 ppm, sódio, como Na^+ = 90 ppm, cálcio, como Ca^{2+} = 46 ppm,

cloretos, como $\text{Cl}^- = 54 \text{ ppm}$, demanda química de oxigênio = 355 ppm O_2 .

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação do efluente sintético

Baseados em dados disponíveis sobre as principais características de efluentes de modernas fábricas de celulose kraft, procurou-se combinar diversas soluções ou suspensões básicas, para compor um efluente sintético de características similares aos industriais.

As soluções ou suspensões básicas utilizadas foram as seguintes:

a. licor preto a 15% de sólidos:

A partir de licor preto com 33% de sólidos totais, amostrado em fábrica de celulose kraft de eucalipto, no setor de evaporação, produziu-se diluição de forma tal a se obter solução com 15% de sólidos totais. Nesta, determinaram-se os teores de sólidos suspensos e dissolvidos.

b. hidróxido de cálcio a 5%:

Produzida a partir de Ca(OH)_2 , grau analítico.

c. ácido sulfúrico 2N:

Produzida a partir de H_2SO_4 concentrado, grau analítico.

d. suspensão de fibras a 10 g/l:

Quantidade equivalente a 10 g de fibras celulósicas de eucalipto, absolutamente secas, foi misturada com água e o volume completado a um litro.

e. suspensão de argila a 0,5%:

Tomou-se terra argilosa finamente dividida e se misturou em água de forma a se produzir uma suspensão de 0,5% de sólidos totais. Nesta, determinaram-se os teores de sólidos suspensos e sólidos dissolvidos.

f. água de cloro:

Produzida pelo borbulhamento de cloro gasoso em água gelada.

A elaboração do efluente sintético demandou uma série de tentativas e cálculos preliminares, procurando-se reproduzir um efluente de características próximas aos industriais conhecidos. Para fins de cálculos, decidiu-se fixar o teor de sólidos totais do efluente sintético

em aproximadamente 600 ppm e combiná-los entre os diversos componentes. Através de um balanço de material simples, compõe-se a formulação para a preparação de efluente sintético com as características médias citadas no item 3.1. As diversas soluções ou suspensões básicas eram misturadas em proporções pré-calculadas, a cada vez de se compor nova quantidade do efluente sintético.

3.2.2. Análises realizadas nos efluentes

Para cada tipo de tratamento aplicado ao efluente, uma série de análises era realizada sobre o mesmo, para avaliar sua qualidade. As seguintes características do efluente eram determinadas: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos, teor de fibras e teor de cálcio. Todas as análises foram realizadas baseadas nos procedimentos preconizados pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14.^a edição, publicação conjunta da American Public Health Association, American Water Works Association e Water Pollution Control Federation, dos Estados Unidos da América.

3.2.2.1. Cor aparente

Para a determinação de cor tanto aparente como verdadeira, utilizou-se de colorímetro fotoelétrico, onde se preparou uma curva padrão com cloroplatinato de potássio a 440 nm.

A cor aparente de um efluente é definida como a cor devida tanto aos sólidos suspensos como dissolvidos. A amostra é testada "in natura" sem nenhum pré-tratamento.

3.2.2.2. Cor verdadeira

E a cor devida apenas ao material em solução e ao material coloidal do efluente. Para sua determinação, precipitam-se os sólidos suspensos. Após precipitação, procede-se à

filtração do sobrenadante em papel de filtro quantitativo. Esta preparação da amostra é feita com o objetivo de evitar os erros causados pela dispersão da luz em sólidos suspensos no meio líquido.

3.2.2.3. Demanda química de oxigênio - DQO

É uma análise que permite expressar a quantidade de oxigênio necessário para oxidar a matéria-orgânica e outros compostos oxidáveis, presentes no efluente. De acordo com PANOSIAN (1974) e HAYES et alii (1976), trata-se de um método prático, pois fornece rapidamente uma medida importante do efluente. É um parâmetro qualitativo, importante para avaliações comparativas, não representando porém uma situação real, pois na natureza não ocorrem condições tão enérgicas de oxidação.

O método consiste em oxidar a matéria-orgânica da amostra por um oxidante forte, o dicromato de potássio em solução de ácido sulfúrico a quente. O resultado é expresso como oxigênio e não como dicromato.

3.2.2.4. Oxigênio dissolvido - OD

O teor de oxigênio dissolvido no efluente possibilita as seguintes avaliações: a) verificar se existem condições favoráveis ao desenvolvimento e reprodução da vida aquática, como peixes e outros organismos; b) controlar as taxas de aeração dos efluentes, quando se dispõe de sistema para tal; c) avaliar a carga poluente do efluente; d) conhecer o potencial de desenvolvimento de microorganismos anaeróbios indesejáveis.

O método de determinação adotado foi o chamado "método de Winkler modificado pela azida", que elimina interferência de nitritos e pode ser utilizado em presença de pequenas quantidades de íons de ferro.

O método se baseia no princípio de fornecer à amostra, um composto oxidável pelo oxigênio da mesma, o hidróxido manganoso - $Mn(OH)_2$. A seguir, mede-se a quantidade do composto oxidado formado.

3.2.2.5. Sólidos totais - ST

O teor de sólidos totais de um efluente indica a concentração de todos os sólidos nele presentes, quer em suspensão ou em forma dissolvida. A análise engloba inclusive as fibras celulósicas presentes no efluente.

O método consiste na secagem do material em estufa a 105°C , durante período suficiente para se obter peso constante. O resultado é expresso em mg de sólidos totais/litro do efluente, ou ppm.

3.2.2.6. Sólidos suspensos - SS

Esta determinação possibilita o conhecimento da concentração do material grosseiro, em suspensão no efluente. O método consiste na filtração de uma amostra de efluente em papel de filtro quantitativo de peso conhecido. A seguir, após secagem em estufa a 105°C , determinam-se os sólidos retidos no papel de filtro, conhecidos por sólidos suspensos. O resultado é expresso em mg/litro ou ppm.

3.2.2.7. Teor de fibras

O teor de fibras é determinado por filtração de amostra do efluente em tela de malha fina (150 "mesh") e posterior secagem em estufa. O resultado é expresso em mg fibras/litro do efluente, ou ppm.

3.2.2.8. Teor de cálcio

O método consiste na adição de KOH em suficiente quantidade para elevar o pH da amostra do efluente para valores de 12 a 13, com o objetivo de precipitar o magnésio, como hidróxido, e posterior titulação com uma solução padronizada 0,01 M de EDTA, utilizando o indicador áci do calconcarboxílico. O resultado é expresso como mg/l do íon cálcio.

3.2.3. Ensaios para se determinar a influência do pH na qualidade do efluente.

O efluente sintético era transferido para bequers de 1.000 ml, onde se ajustava o pH a valores de 1 a 12, em intervalos de unidade de pH. A correção do pH era feita pela adição cuidadosa de H_2SO_4 8 N ou NaOH 17%, sob agitação suave. Após 24 horas de repouso, retirava-se, por sifonação, o sobrenadante, para a determinação das seguintes características: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos, teor de fibras e teor de cálcio.

O experimento constou de 12 tratamentos (pH's de 1 a 12) com quatro repetições, seguindo um delineamento inteiramente casualizado.

3.2.4. Ensaios para neutralização do efluente com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio

O efluente sintético era transferido para bequers de 1.000 ml, onde se ajustava o seu pH, com ácido sulfúrico 8N ou hidróxido de sódio 17%, conforme a necessidade, para valores de 1 a 6 unidades. Em seguida, trazia-se o pH à neutralidade de duas formas: com hidróxido de cálcio comercial, com 90% de pureza, ou com carbonato de magnésio comercial (magnesita cáustica), com 95% de pureza. Após ajustamento do pH para 7,0, os materiais eram deixados em repouso por 24 horas. A seguir, retirava-se o sobrenadante por sifonação e este era analisado para: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, sólidos totais, sólidos suspensos, oxigênio dissolvido e teor de fibras. De terminava-se também: a) quantidade necessária de neutralizante, em kg/ m^3 de efluente, para trazer o pH do efluente para 7,0; b) peso de material precipitado, em g/l.

O experimento constou de 6 tratamentos para cada neutralizante (pH original de 1 a 6), com quatro repetições por tratamento. O delineamento seguido foi o inteiramente casualizado.

3.2.5. Análises estatísticas

Os resultados sobre o estudo da influência do pH na qualidade do efluente, foram interpretados estatisticamente por meio de análise de variância da regressão e ajustamento de equações aos dados observados.

Os modelos testados para o ajustamento foram os seguintes: linear, quadrático, raiz quadrada, exponencial, potencial, semilogarítmico e hiperbólico. O grau de ajustamento dos modelos foi avaliado pelo coeficiente de determinação r^2 , pela significância dos coeficientes de regressão testados pelo teste de "t" de Student, e pela significância da regressão e dos desvios da regressão, testados pelo teste de "F" a um nível de significância aceitável de até 5% de probabilidade.

Para o ajustamento das equações de regressão, no caso dos estudos de neutralização, foram usadas, além das variáveis quantitativas Y e X, a variável "Dummy" D(BEN-DAVID e TONEK, 1965 e WONNACOTT e WONNACOTT, 1976), em que se ajusta um único plano de regressão e, dele se extraem equações pela substituição da variável qualitativa, codificada quantitativamente. Esse procedimento tem a vantagem de elevar o número de graus de liberdade para estimação do resíduo, quando comparado às equações individuais de cada agente neutralizante. Além disso, por esse processo, o número de estimações e testes a serem feitos é menor do que se fosse estimada uma equação para cada agente neutralizante. Foi utilizado um modelo que permite variações nas declividades e interceptos das curvas, cujo modelo geral para os dois aditivos de neutralização é o seguinte:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_i + b_2 D + b_3 S + e_i$$

onde

Y_i = características estudadas (variável dependente)

X = níveis de pH

D = variável "Dummy" que mede a diferença de interceptos entre os dois aditivos de neutralização. D = 1 para $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e D = 0 para MgCO_3

S = D X = variável "Dummy" que modifica a declividade de X

e_i = erro aleatório, pressupondo-se normal e independentemente distribuído, com média zero e variância σ^2 .

Também no caso do uso de variável "Dummy", o grau de ajustamento dos modelos foi avaliado pelo coeficiente de determinação R^2 e pelas significâncias dos coeficientes de regressão, testados pelo teste "t" de Student, a um nível de significância de até 5% de probabilidade.

Para o teste de interceptos, declividade e, interceptos e declividade simultaneamente, de cada aditivo neutralizante considerado, em relação ao modelo geral da equação de regressão, utilizou-se a estatística "F" de Snedecor, sendo que:

$$F (v_1, v_2) = \frac{S_{\hat{w}} - S_{\hat{r}}}{S_{\hat{r}}} \cdot \frac{v_2}{v_1}$$

onde

$S_{\hat{w}}$ = soma dos quadrados do desvio da regressão, baseada na equação de regressão estimada, quando se retira uma ou mais variáveis "Dummy" do modelo.

$S_{\hat{r}}$ = soma de quadrados do desvio da regressão, baseada no modelo completo.

v_1 = número de restrições independentes pela hipótese no modelo, isto é, os graus de liberdade da hipótese \hat{w} , menos os graus de liberdade do modelo \hat{r} .

v_2 = graus de liberdade do modelo completo (\hat{r}), isto é, o número de observações menos o número de parâmetros estimados independentemente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Influência do pH sobre a qualidade do efluente

4.1.1. Cor aparente

Os resultados observados para cor aparente do efluente, em função do pH, bem como a análise de variância da regressão constam dos Quadros 3 e 4, respectivamente.

Dentre os modelos estatísticos testados, o cúbico foi o que melhor se ajustou aos dados, descrevendo satisfatoriamente o fenômeno.

Os ensaios acusaram, que um aumento do pH resultava em um aumento da cor aparente, conforme pode-se observar na Figura 1. Esse aumento da cor podia ser considerado uma consequência da maior estabilização do sistema coloidal em pH's mais altos (RICH, 1973, BABBITT *et alii*, 1962), considerando-se que parte da cor seja devida a substâncias coloidais, que se repelemumas às outras. Com o abaixamento do pH a valores abaixo de 4, o sistema coloidal passa a se desestabilizar, pois, está-se enriquecendo de cargas positivas, enquanto o coloide é negativo. Com a neutralização parcial das cargas negativas a pH's baixos, passam a ocorrer atrações de partículas, que formam flocos e decantam. Isso explica a diminuição da cor aparente em baixos valores de pH.

Os níveis de remoção da cor aparente em pH's ácidos atingiram um

máximo de 58% em relação à cor original do efluente sintético. Os resultados condizem com as observações de NASR et alii (1975), HISTED e NICOLE (1973) e NAYAK et alii (1975).

QUADRO 3 - Cor aparente do efluente em função do pH (resultados experimentais, em unidades de Platina)

| pH | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | \bar{x} | | | |
|-------------------------------|---------------------|------|------|------|-----------|-----------|------|------|------|-----------|-----------|------|------|------|-----------|-----------|-----------|------|------|------|
| | Repetição/ única | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | \bar{x} | | | |
| Cor aparente Unidade de Pt | 790 | 780 | 730 | 725 | 756 | 840 | 850 | 880 | 830 | 850 | 940 | 880 | 965 | 955 | 935 | 1010 | 1030 | 1040 | 1028 | |
| pH | 5 | | | | | 6 | | | | 7 | | | | | | | 8 | | | |
| Repetição/ única | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | \bar{x} | | | |
| Cor aparente Unidade de Pt | 1160 | 1100 | 1170 | 1160 | 1148 | 1230 | 1190 | 1200 | 1210 | 1208 | 1340 | 1330 | 1345 | 1345 | 1340 | 1375 | 1380 | 1400 | 1350 | 1355 |
| pH | 9 | | | | | 10 | | | | 11 | | | | | | | 12 | | | |
| Repetição/ única | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | \bar{x} | | | |
| Cor aparente Unidade de Pt | 1400 | 1435 | 1450 | 1400 | 1436 | 1400 | 1500 | 1510 | 1560 | 1512 | 1540 | 1540 | 1600 | 1558 | 1560 | 1550 | 1570 | 1560 | 1560 | |

QUADRO 4 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre a cor aparente

| Causa de Variação | G.L. | SQ | QM | F |
|----------------------|------|--------------|--------------|------------|
| Devido à regressão | 3 | 877.086,0000 | 292.362,0000 | 1.198,74** |
| Desvios da regressão | 8 | 1.951.1280 | 243.8910 | 1,57 n.s. |
| Resíduo | 36 | 5.770.2800 | 154,7300 | |
| | | | | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

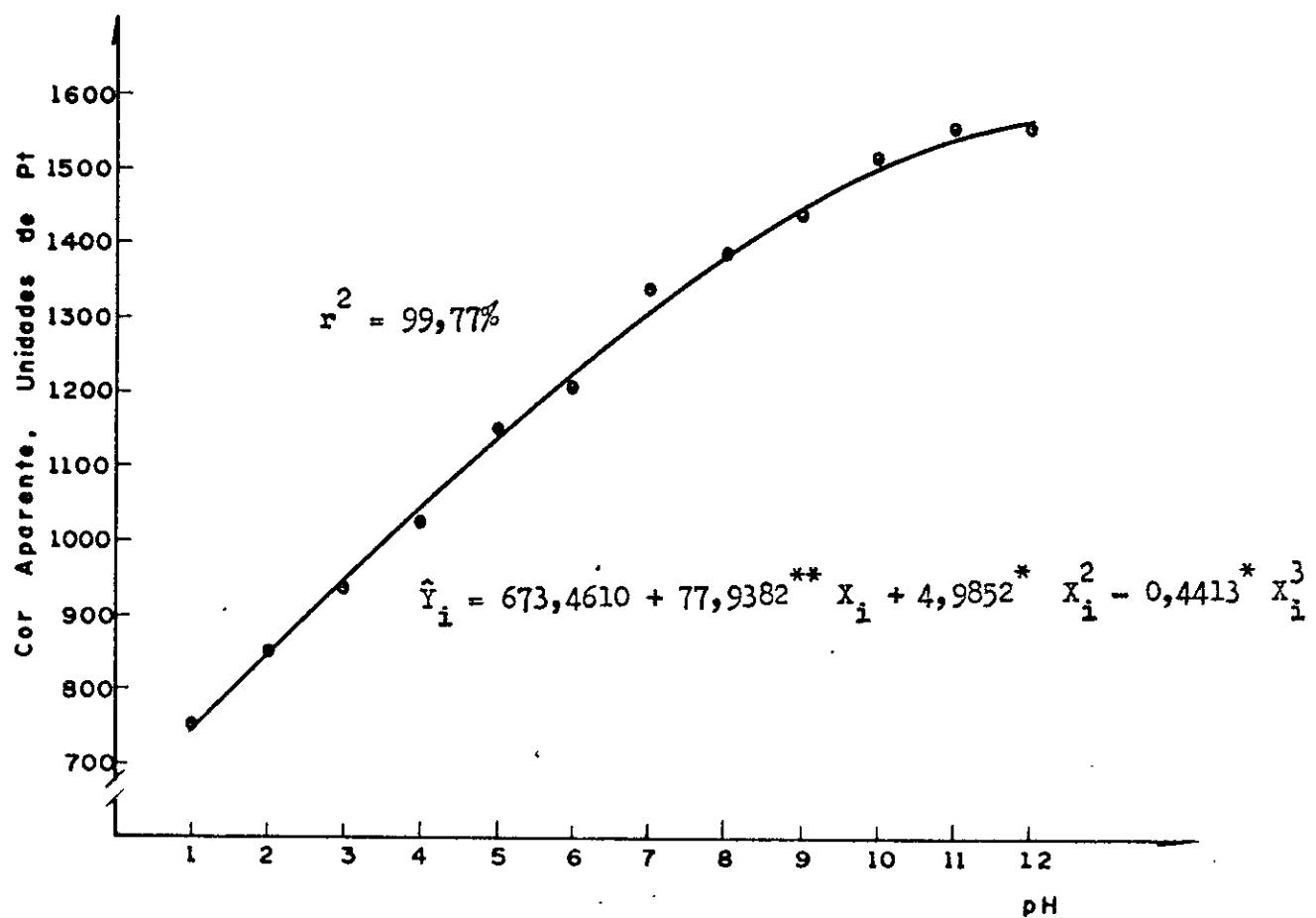


FIGURA 1 - Variação da cor aparente do efluente em função do pH

(**, * Significativo aos níveis de 1 e 5% de probabilidade, respectivamente)

4.1.2. Cor verdadeira

Os resultados observados na experimentação para a cor verdadeira do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 5 e 6, respectivamente.

Dentre os modelos testados, o que melhor se ajustou aos dados foi o cúbico, que descreveu o fenômeno de maneira satisfatória.

A observação da Figura 2, que relaciona a cor verdadeira em função do pH, permite visualizar três fases distintas: uma, onde a cor verdadeira aumenta com o aumento do pH na faixa de pH de 1 a 3; outra fase de estabilização da cor verdadeira na faixa de pH 4 a 8, e finalmente, uma fase de novo aumento da cor verdadeira, com o aumento do pH até 12.

Conforme ANDERSON et alii (1974), DUGAL et alii (1976 (12)) e WONG e PRAHACS (1977), a cor verdadeira do efluente é devida a material colorido dissolvido. Em baixo pH, parte desse material dissolvido se precipita e a cor diminui. Com a elevação do pH na faixa de 1 a 3, o material que se precipita é menor conforme o pH aumenta, logo, ocorre elevação da cor verdadeira. A tendência da cor verdadeira se estabilizar entre pH 4 a 8, pode ser expliada pela presença de certos grupos orgânicos, parcialmente ionizados, que se estabilizam nesta faixa de pH. Após a fase de estabilização, a cor verdadeira tende a se elevar, em função do pH, como consequência da maior repulsão entre as partículas de materiais coloridos.

QUADRO 5 - Cor verdadeira do efluente em função do pH (resultados experimentais, em unidades de platina)

| pH | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | | | | |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | | | |
| Beretizão/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | | | |
| Cor verdadeira Unidades de Pt | 88 | 80 | 82 | 78 | 82 | 102 | 104 | 86 | 97 | 97 | 104 | 92 | 100 | 97 | 96 | 99 | 100 | 98 | 99 | |
| pE | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | | |
| Beretizão/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | | | |
| Cor verdadeira Unidades de Pt | 96 | 100 | 101 | 97 | 99 | 96 | 99 | 101 | 106 | 100 | 100 | 104 | 101 | 101 | 98 | 101 | 103 | 105 | 102 | |
| pI | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | | |
| Beretizão/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | | | |
| Cor verdadeira Unidades de Pt | 160 | 102 | 103 | 104 | 102 | 112 | 110 | 112 | 113 | 112 | 136 | 130 | 129 | 120 | 129 | 131 | 129 | 137 | 135 | 133 |

QUADRO 6 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre a cor verdadeira

| Causa de variação | G.L. | SQ | QM | F |
|----------------------|------|------------|----------|-----------|
| Devido à regressão | 3 | 2.047,4100 | 682,4700 | 51,23** |
| Desvios da regressão | 8 | 106,5080 | 13,3135 | 2,83 n.s. |
| Resíduo | 36 | 169,3800 | 4,7050 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 1% de probabilidade

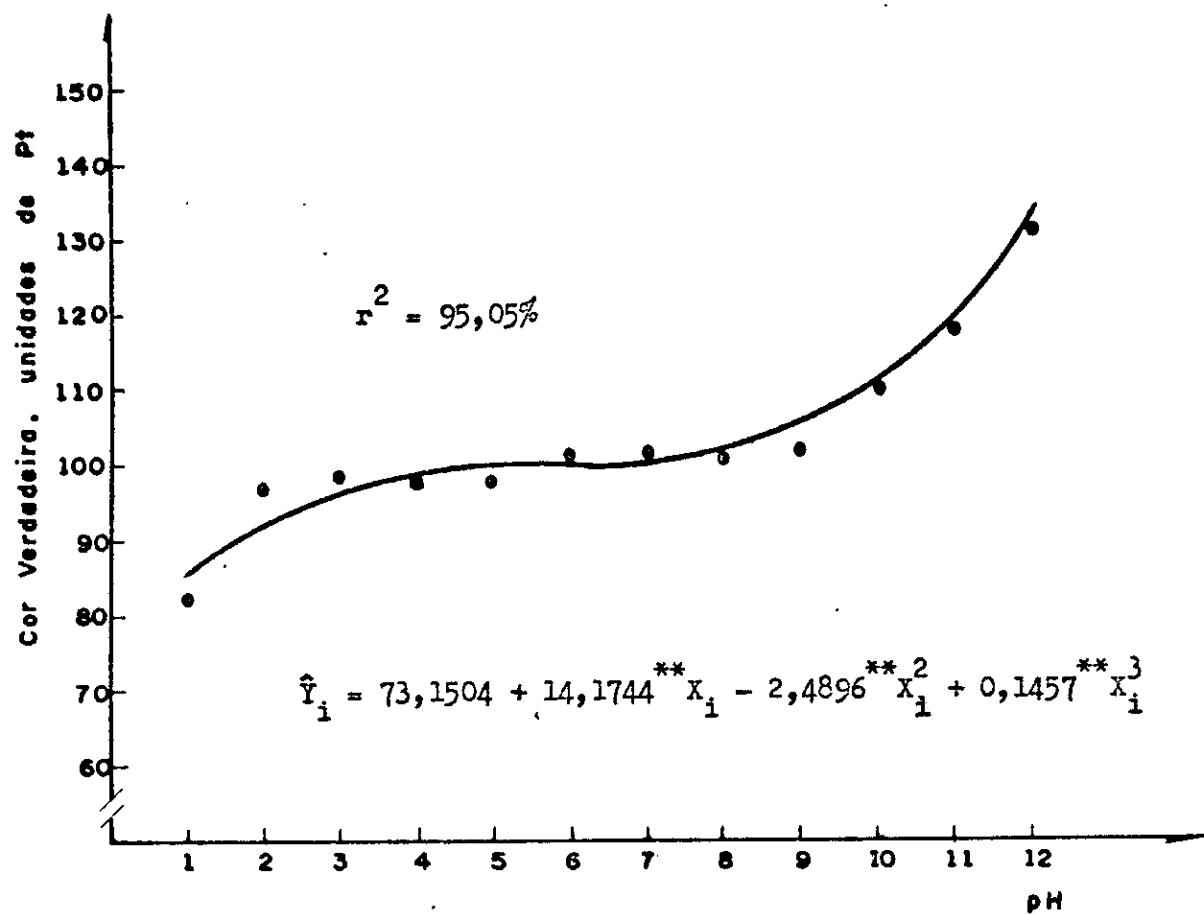


FIGURA 2 - Variação da cor verdadeira do efluente em função do pH

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

4.1.3. Demanda química de oxigênio - DQO

Os resultados experimentais para a DQO do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 7 e 8, respectivamente.

Entre os modelos testados, o que melhor se ajustou aos dados foi o linear. Mas este modelo deve ser analisado com certa reserva, uma vez que o desvio da regressão mostrou-se significativo.

Observou-se na Figura 3, que a DQO tende a aumentar linearmente com a elevação do pH. Isso é explicado pela maior disponibilidade de matéria-organica nos níveis mais altos de pH, já que a pH's ácidos, o sistema coloidal se desestabiliza e parte da matéria-orgânica carregada negativamente se precipita, deixando mais limpo o sobrenadante.

QUADRO 7 - Demanda química de oxigênio do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm de oxigênio)

| pH | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| <i>Repetição/</i> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| pH 0 ₂ | 240 | 242 | 243 | 243 | 230 | 239 | 231 | 241 | 242 | 239 | 241 | 241 | 252 | 245 | 245 | 231 | 241 |
| pH 3 | | | | | 5 | | | | 6 | | | | 7 | | | | 8 |
| pH 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| pH 0 ₂ | 260 | 241 | 250 | 241 | 243 | 255 | 275 | 255 | 267 | 263 | 265 | 269 | 263 | 267 | 266 | 265 | 277 |
| pH 3 | | | | | 9 | | | | 10 | | | | 11 | | | | 12 |
| pH 6 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Média | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| pH 0 ₂ | 260 | 267 | 265 | 278 | 274 | 271 | 275 | 270 | 274 | 270 | 273 | 280 | 273 | 265 | 274 | 278 | 275 |

QUADRO 8 - Análise da variância da regressão relativa a influência do pH sobre a demanda química de oxigênio

| Causa de variação | G.L. | SQ | QM | R |
|----------------------|------|------------|------------|---------|
| Devido à regressão | 1 | 2.371,3000 | 2.371,1300 | 96,59** |
| Desvios da regressão | 10 | 245,4620 | 24,5462 | 2,94* |
| Resíduo | 36 | 300,2616 | 8,3406 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade

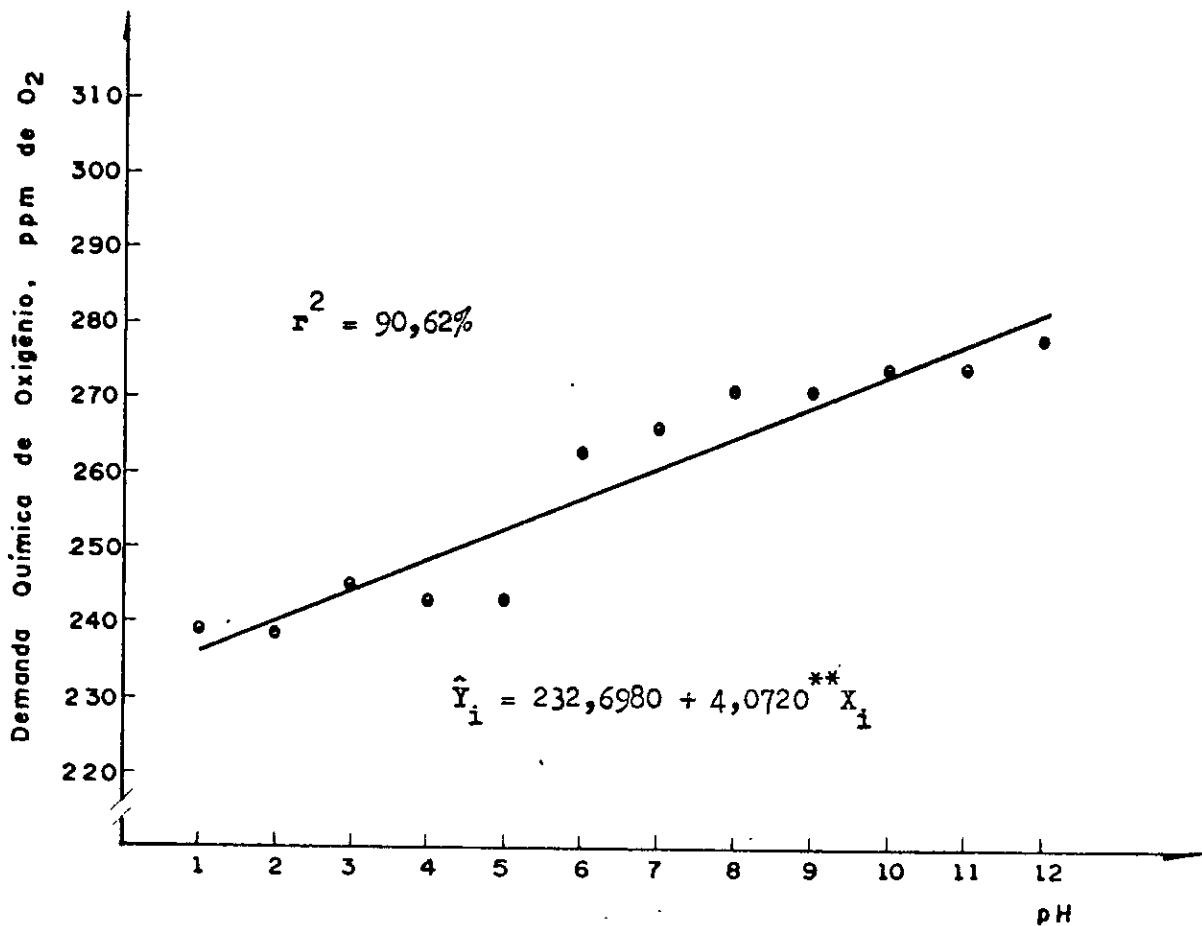


FIGURA 3 - Variação da demanda química de oxigênio em função do pH

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

4.1.4. Oxigênio dissolvido - OD

O Quadro 9 mostra os resultados experimentais obtidos.

Dentre os modelos estatísticos testados, nenhum deles se ajustou aos dados. Pode-se verificar no Quadro 9, que os resultados foram todos muito semelhantes, aos diversos níveis de pH, praticamente sendo independentes da variação do pH. Em média, os valores do oxigênio dissolvido nos diversos tratamentos estiveram próximos a 5 ppm O_2 . Existia, portanto, um déficite de 3,8 ppm de oxigênio, considerando-se que a temperatura das amostras era de 22°C. BRANCO e ROCHA (1977) recomendavam um mínimo de 4 ppm de OD em águas brutas, como necessário à proteção e sobrevivência dos peixes, apesar do desejável ser próximo à saturação. Assim todos os tratamentos ensaiados neste estudo satisfaziam à condição mínima preconizada pelos autores.

Apesar de nas condições do ensaio o OD ter-se mostrado independente do pH, é de se esperar, que em condições naturais, exista uma correlação entre ambos. Isso porque o pH deve afetar a atividade dos microorganismos aeróbicos, os quais consomem oxigênio da água, variando assim a concentração do OD da mesma.

FONSECA (1967) relatou que o teor de oxigênio dissolvido em águas é função primordialmente da temperatura e pressão atuantes. Resta lembrar que, nas condições de ensaio desta pesquisa, temperatura e a pressão foram mantidas aproximadamente constantes e iguais às do ambiente.

QUADRO 9 - Oxigênio dissolvido do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm de oxigênio)

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| OD ppm O_2 | 5,0 | 4,9 | 5,2 | 4,8 | 4,9 | 4,6 | 4,8 | 4,9 | 5,0 | 4,8 | 4,4 | 4,6 | 4,8 | 4,7 | 4,7 |
| pH | 5 | 6 | 7 | 8 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| OD ppm O_2 | 4,7 | 4,8 | 4,6 | 4,9 | 4,8 | 5,0 | 5,1 | 5,0 | 4,9 | 5,0 | 4,8 | 4,7 | 4,9 | 4,8 | 5,0 |
| pH | 9 | 10 | 11 | 12 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| OD ppm O_2 | 5,0 | 5,1 | 4,8 | 4,9 | 5,0 | 4,8 | 4,7 | 4,6 | 4,8 | 4,9 | 4,8 | 5,0 | 4,9 | 4,9 | 5,0 |

4.1.5. Sólidos totais - ST

Os valores obtidos para o teor de sólidos totais do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 10 e 11, respectivamente.

A análise de variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático, foi o que melhor se ajustou aos dados. Da mesma forma que para demanda química de oxigênio, o modelo está apresentando com certa reserva, visto que o desvio da regressão mostrou-se significativo.

Pela Figura 4, observou-se que, a função estimada para sólidos totais, indicou maior valor ($\hat{Y} = 646$ ppm) para um pH de 11,3. Por outro lado, a baixos pH's, a remoção de sólidos atingiu a 60% em relação ao valor original. Grande parte do material removido é representada por sólidos dissolvidos, que compunham 74,5% dos sólidos totais do efluente sintético. De acordo com ANDERSON *et alii* (1974), APRAHAMIAN (1977) e RAPSON (1975), os sólidos dissolvidos são caracterizados principalmente por matéria-orgânica colorida. Conforme discutido anteriormente, os sólidos orgânicos dissolvidos compõem um sistema coloidal no efluente, que o pH baixo desestabiliza, segundo relatado por NAYAK *et alii* (1975), HIS TED e NICOLE (1973), e GRINPLASTCH (1969).

Em pH's fortemente alcalinos, passa a haver a precipitação de alguns sais de minerais, como sais de cálcio e magnésio, os quais arrastam material que se encontra em suspensão. Com isso, pode-se explicar a queda do teor de sólidos totais aos níveis de pH acima de 11,3.

QUADRO 10 - Sólidos totais do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|
| Repetição/ média | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ST ppm | 303 | 310 | 306 | 313 | 308 | 311 | 304 | 310 | 313 | 309 | 330 | 350 | 345 | 339 | 341 | 440 |
| pH | 5 | 6 | 7 | 8 | | | | | | | | | | | | |
| Repetição/ média | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ST ppm | 420 | 446 | 444 | 425 | 434 | 600 | 603 | 605 | 595 | 601 | 616 | 606 | 614 | 610 | 611 | 644 |
| pH | 9 | 10 | 11 | 12 | | | | | | | | | | | | |
| Repetição/ média | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ST ppm | 620 | 644 | 630 | 632 | 632 | 620 | 640 | 635 | 629 | 631 | 624 | 636 | 640 | 638 | 634 | 644 |

QUADRO 11 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos totais

| | G.L. | SQ | QV | F |
|----------------------|------|--------------|-------------|----------|
| Causa de variação | | | | |
| Cão | 2 | 198.533,6000 | 99.266,8000 | 57,00** |
| Devido à regressão | 9 | 15.672,6900 | 1.741,4100 | 245,70** |
| Desvios de regressão | 36 | 255,1500 | 7,0875 | |
| Resíduo | | | | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

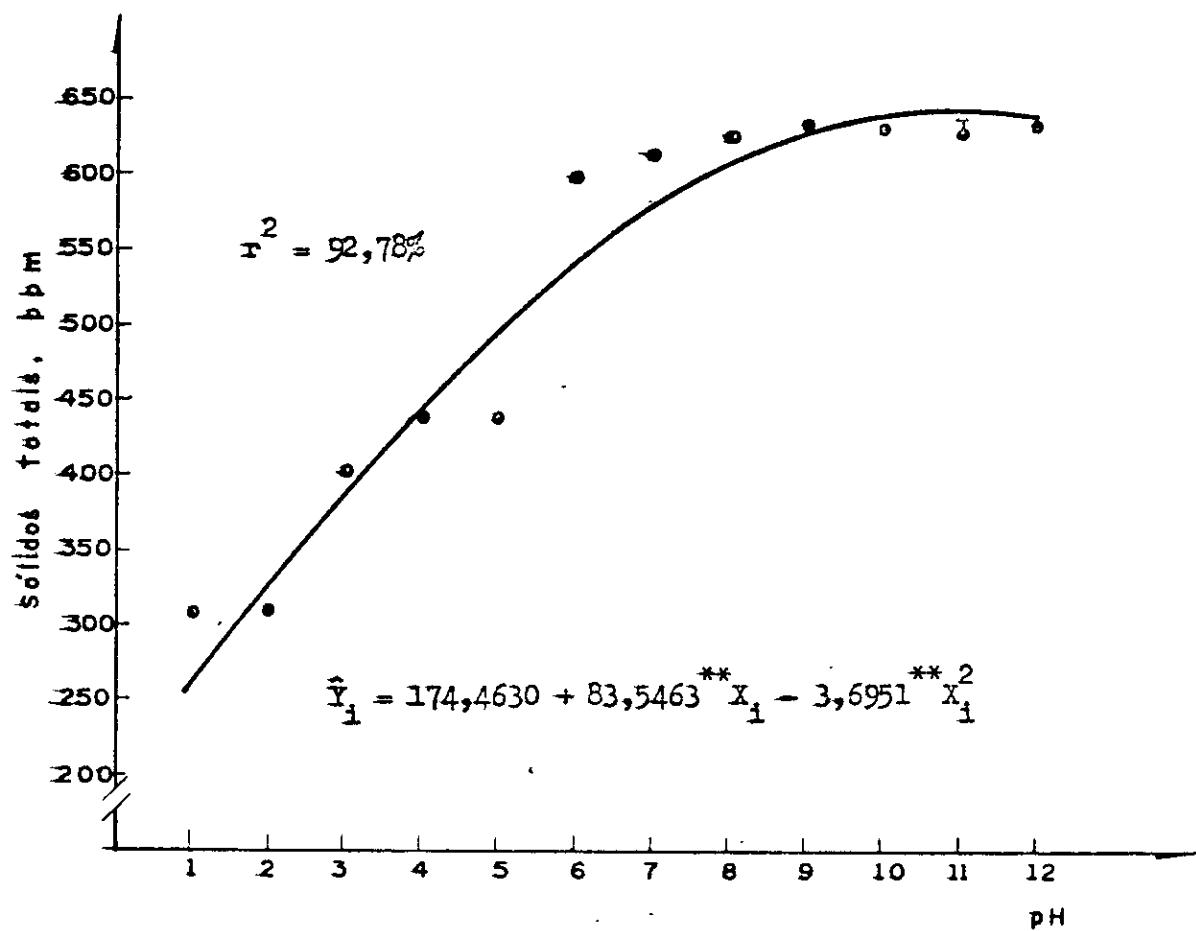


FIGURA 4 - Variação do teor de sólidos totais em função do pH

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

4.1.6. Sólidos suspensos - SS

Os resultados experimentais obtidos para o teor de sólidos suspensos, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 12 e 13, respectivamente.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo raiz quadrada descreveu satisfatoriamente, os mesmos.

Pela Figura 5, pode-se observar que o teor de sólidos suspensos aumentava com o pH. Em pH's ácidos o teor de sólidos suspensos chegava a ser reduzido à metade do valor original do efluente. Entretanto, acima do pH 6, o teor de sólidos suspensos remanescente no efluente tendia a se aproximar do valor original. O elevado tempo de repouso e a floculação de material, com consequente arraste, corresponderam em menores valores de sólidos suspensos, aos níveis baixos de pH.

QUADRO 12 - Sólidos suspensos do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | | | | | |
| SS ppm | 71 | 78 | 79 | 70 | 74 | 91 | 94 | 98 | 91 | 94 | 98 | 99 | 97 | 96 | 98 | 116 | 115 | 108 | 105 | 111 |
| pH | 5 | 6 | 7 | 8 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| SS ppm | 110 | 115 | 116 | 109 | 112 | 110 | 114 | 113 | 117 | 113 | 130 | 123 | 120 | 118 | 123 | 129 | 115 | 132 | 118 | 124 |
| pH | 9 | 10 | 11 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| SS ppm | 123 | 132 | 126 | 133 | 128 | 141 | 146 | 134 | 127 | 137 | 134 | 133 | 137 | 136 | 135 | 131 | 138 | 133 | 134 | 134 |

QUADRO 13 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos suspensos

| Causa de variação | G.I. | SQ | QF | F |
|----------------------|------|------------|------------|-----------|
| Devido à regressão | 2 | 3.867,9400 | 1.933,9700 | 176,64** |
| Desvios da regressão | 9 | 98,6706 | 10,9634 | 1,68 n.s. |
| Resíduo | 36 | 234,9000 | 6,5250 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

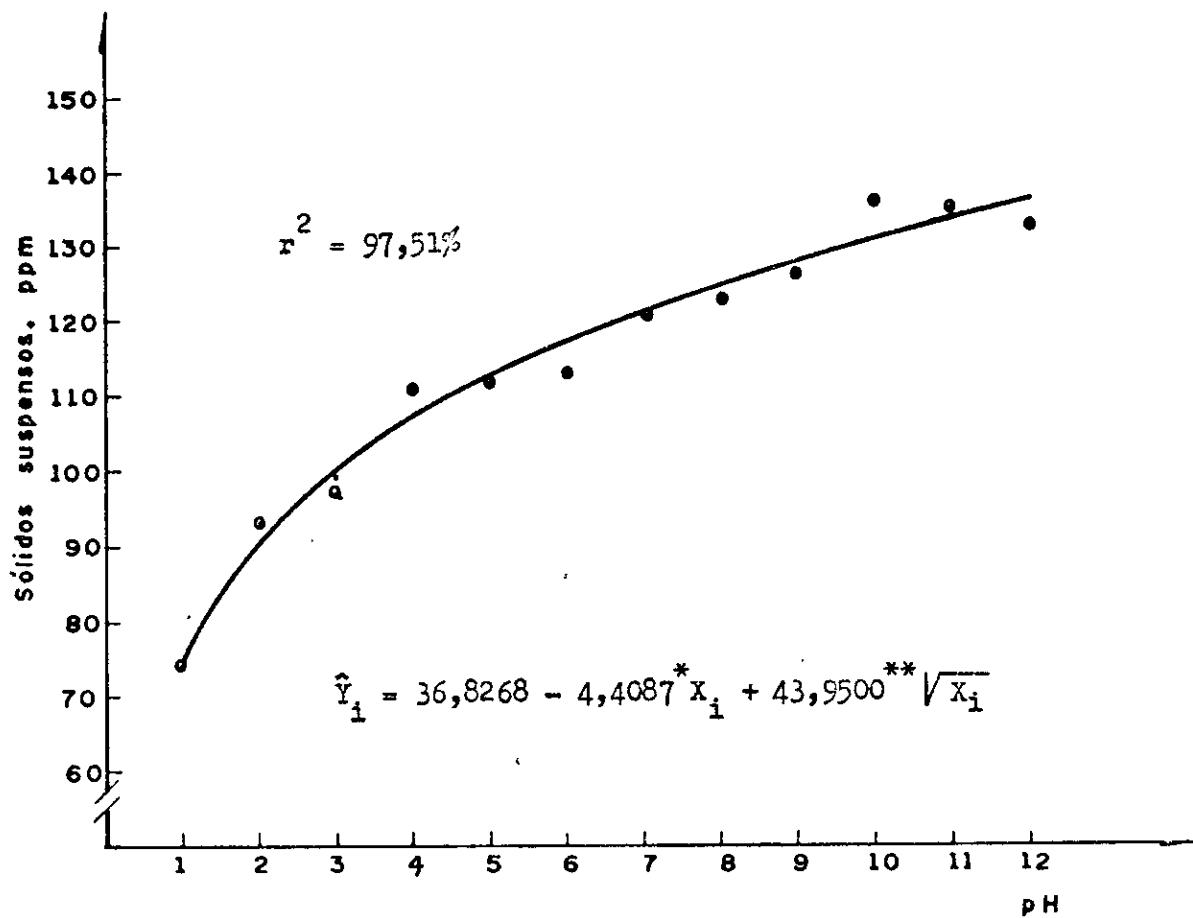


FIGURA 5 - Variação do teor de sólidos suspensos em função do pH

(**, * Significativo, aos níveis de 1 e 5% de probabilidade, respectivamente)

4.1.7. Teor de Fibras

No Quadro 14 estão apresentados os resultados obtidos para o teor de fibras, aos diferentes níveis de pH do efluente. Para este parâmetro de qualidade do efluente, nenhum dos modelos estatísticos testados se ajustou aos dados. A análise do Quadro 14 permitiu notar, que o teor de fibras se mantinha relativamente constante, na faixa de 10 ppm, independendo do pH. Considerando o teor de fibras no efluente original, observou-se que houve uma redução substancial no mesmo. O tempo de repouso prolongado e a ação da gravidade sobre as fibras, facilitou a remoção das mesmas por decantação. A facilidade de sedimentação das fibras foi mencionada por APRAHAMIAN (1977), que relatou haver no efluente da indústria de celulose kraft, uma fração de sólidos facilmente sedimentável, composta em sua maioria de fibras.

Deduz-se dos resultados obtidos, que é possível se remover considerável proporção do material grosseiro dos efluentes, simplesmente por decantação, independente da faixa de pH destes efluentes.

QUADRO 14 - Teor de fibras do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------|----|----|----|----|
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fibras ppm | 12 | 10 | 10 | 11 |
| pH | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fibras ppm | 12 | 11 | 10 | 11 |
| pH | 9 | 10 | 11 | 12 |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Fibras ppm | 10 | 10 | 10 | 11 |

4.1.8. Teor de cálcio

Os resultados obtidos para o teor de cálcio do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 15 e 16, respectivamente.

Dentre os modelos estatísticos testados, o quadrático foi o que melhor se ajustou aos dados.

Observando-se a Figura 6, verifica-se que o teor de cálcio no sotrenadante decrescia com o aumento do pH, o que demonstrava a precipitação do cálcio em valores elevados de pH.

A função estimada para o teor de cálcio (Figura 6) indicou um menor valor ($\hat{Y} = 52$ ppm) para um pH de 10,4. Este pH condiz com o intervalo de melhor precipitação para o cálcio, que de acordo com SANTOS FILHO (1976), está entre 10 e 11.

QUADRO 15 - Teor de cálcio do efluente em função do pH (resultados experimentais, em ppm)

| pH | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
|---------------------|----|----|----|----|-----------|----|----|----|----|-----------|----|----|----|----|-----------|
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| Cálcio ppm | 67 | 67 | 68 | 60 | 65 | 66 | 60 | 60 | 58 | 61 | 60 | 58 | 59 | 60 | 59 |
| pH | | | | | | | | | | | | | | | |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| Cálcio ppm | 60 | 58 | 55 | 56 | 57 | 56 | 52 | 53 | 54 | 54 | 52 | 53 | 52 | 52 | 53 |
| pH | | | | | | | | | | | | | | | |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} | 1 | 2 | 3 | 4 | \bar{x} |
| Cálcio ppm | 52 | 52 | 49 | 52 | 51 | 52 | 48 | 52 | 52 | 51 | 52 | 52 | 51 | 52 | 52 |

QUADRO 16 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de cálcio

| Causa de variação | G.L. | SQ | QM | F |
|----------------------|------|----------|----------|-----------|
| Devido à regressão | 2 | 230,5600 | 115,2580 | 140,18** |
| Desvios da regressão | 9 | 7,3999 | 0,8222 | 0,79 n.s. |
| Resíduo | 36 | 37,0728 | 1,02980 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

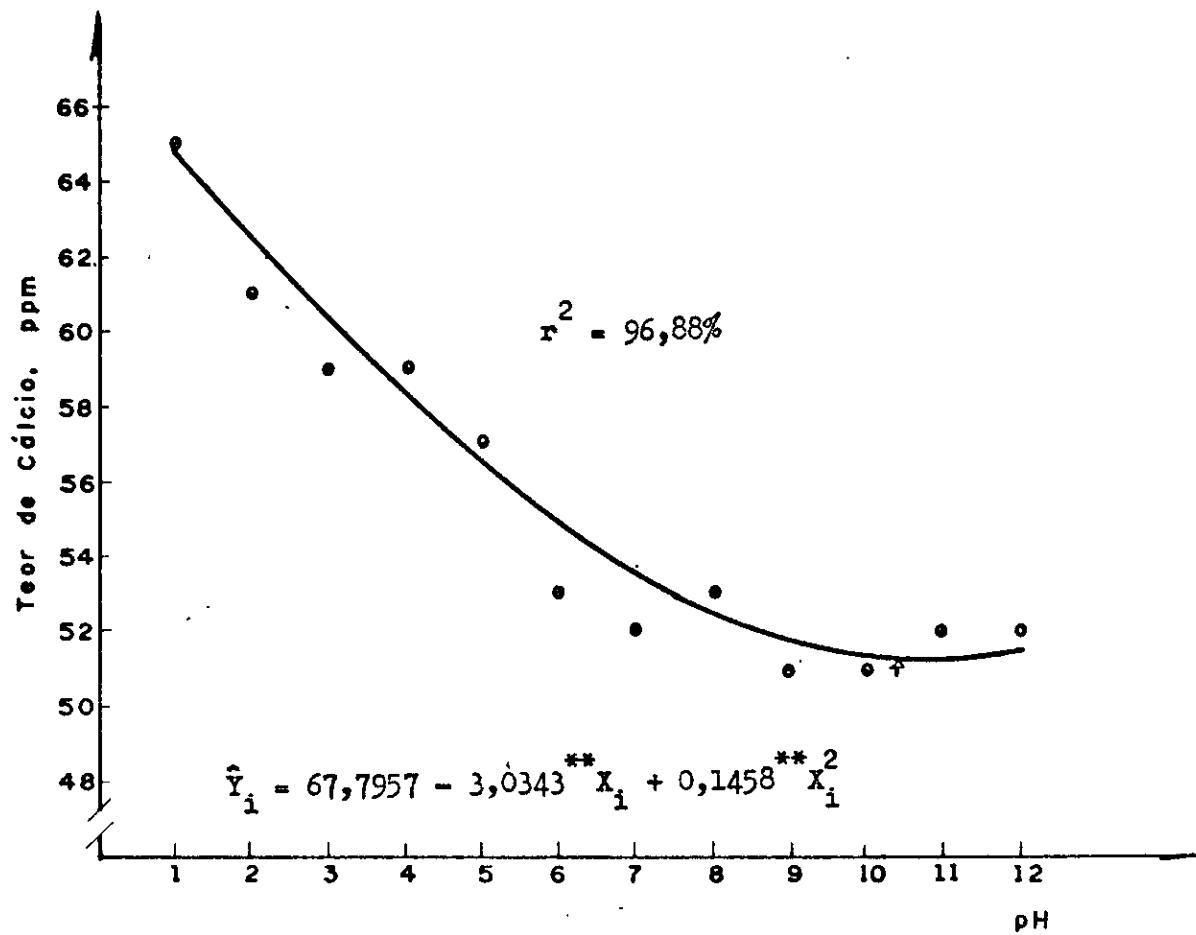


FIGURA 6 - Variação do teor de cálcio em função do pH

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

4.2. Influência da neutralização com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio sobre a qualidade do efluente

4.2.1. Cor aparente

Os resultados para cor aparente dos efluentes no pH 7,0, ou seja, após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e MgCO_3 , estão apresentados nos Quadros 17 e 18, respectivamente. Buscou-se verificar como o pH inicial afetava a qualidade do efluente, após a neutralização com um ou outro dos aditivos neutralizantes.

Para essa característica estudada, não se encontrou um modelo de regressão, dentre os testados, que se ajustasse aos dados experimentais.

Os resultados indicavam mais baixas cores para os efluentes, que originalmente eram bastante escuros. Observou-se que acima de pH 3, a cor aparente tendia a se estabilizar, em função do pH, para ambos os aditivos, sendo que o MgCO_3 deu origem a efluentes neutros com menor cor aparente.

A cor aparente no pH 7, nos testes de neutralização, mostrava-se inferior àquela da primeira fase do estudo, onde o pH era acertado com H_2SO_4 8N ou NaOH 17%.

ANEXO 17 - Características após neutralização com $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (resultados experimentais, em unidades de platina)

| PE original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Borelli ^{530/} | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Média | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Cat. arácnido | 444 | 462 | 433 | 437 | 444 | 480 |
| Ordades de P. | | | | | | |

com eanato de sódio neutralizado com K_2CO_3 , resultados experimentais, em unidades de platina)

| SE original | Corrente apés neutralizado com $n = 3$ | | | | | |
|----------------|--|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Repetição / | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Média | 710 | 700 | 710 | 700 | 710 | 700 |
| Corrente | 290 | 270 | 258 | 280 | 274 | 290 |
| Unidades de Pt | | | | | | |

4.2.2. Cor verdadeira

Os resultados para a cor verdadeira dos efluentes, após neutralização, são mostrados nos Quadros 19 e 20, respectivamente.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que melhor se ajustou aos dados.

No Quadro 21 estão apresentados os coeficientes de regressão estimados, os coeficientes de determinação para equações alternativas e a análise da variância da regressão para os dados da cor verdadeira.

O modelo completo da regressão não descreve as equações para declividade e para interceptos e declividade dos dois aditivos.

Verificou-se, na Figura 7, que níveis crescentes de pH original, antes da neutralização, proporcionaram um aumento na cor verdadeira do efluente, após neutralização. A resposta da cor verdadeira à função do pH, foi maior para o hidróxido de cálcio (A_1) que para o carbonato de magnésio (A_2), pois a cor verdadeira dos efluentes neutralizados com $MgCO_3$ manteve-se praticamente constante.

Tanto para os tratamentos onde se usou o $Ca(OH)_2$ como agente neutralizante, como para aqueles onde se usou $MgCO_3$, a cor verdadeira mostrava-se menor que aquela obtida ao pH 7 na primeira fase da presente pesquisa. Isso indica que ocorreu remoção de parcela do material coloidal dissolvido, pela ação do $Ca(OH)_2$ e do $MgCO_3$ durante a neutralização.

TUBO 19 - Cor verdadeira após neutralização com $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ (resultados experimentais, em unidades de platina)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| original | 1 | 4 | 7 | 1 | 2 | 3 |
| restituto/ | 1 | 2 | 3 | 4 | 7 | 1 |
| days | | | | | | |
| cor verdadeira | 86 | 96 | 96 | 94 | 98 | 96 |
| unidades de Pt | 88 | 97 | 97 | 110 | 96 | 112 |
| | 115 | 114 | 108 | 115 | 113 | 116 |
| | 110 | 114 | 108 | 115 | 113 | 108 |
| | 112 | 114 | 108 | 115 | 113 | 112 |
| | 116 | 114 | 108 | 115 | 113 | 116 |
| | 118 | 116 | 110 | 115 | 113 | 117 |
| | 120 | 118 | 112 | 116 | 114 | 121 |
| | 122 | 120 | 116 | 118 | 115 | 123 |
| | 124 | 122 | 118 | 120 | 116 | 125 |

TUBO 20 - Cor verdadeira após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em unidades de platina)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------------|----|----|----|----|----|----|
| original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| restituto/ | 1 | 2 | 3 | 4 | 7 | 1 |
| days | | | | | | |
| cor verdadeira | 88 | 90 | 89 | 88 | 88 | 88 |
| unidades de Pt | 90 | 92 | 93 | 90 | 94 | 93 |
| | 93 | 90 | 94 | 93 | 90 | 93 |
| | 94 | 90 | 88 | 88 | 88 | 90 |
| | 95 | 92 | 93 | 94 | 93 | 95 |
| | 96 | 93 | 94 | 95 | 94 | 96 |
| | 97 | 94 | 95 | 96 | 95 | 97 |
| | 98 | 95 | 96 | 97 | 96 | 98 |
| | 99 | 96 | 97 | 98 | 97 | 99 |

QUADRO 21 - Coeficientes da regressão estimados, coeficientes de determinações para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de cor verdadeira.

| Equação | Coeficientes de regressão estimados | | | Coeficiente de determinação da regressão | Soma dos quadrados do desvio da regressão | G.I. |
|----------------|-------------------------------------|-------------|-------------|--|---|------------|
| | \hat{b}_0 | \hat{b}_1 | \hat{b}_2 | | | |
| E ₁ | 88,156 | 0,889700 | - 0,246023 | 3,121720 | 0,9834 | 10,722400 |
| E ₂ | 88,033 | 0,918098 | - | 3,064940 | 0,9834 | 10,757100 |
| E ₃ | 82,693 | 2,450570 | 10,680000 | - | 0,8519 | 95,990500 |
| E ₄ | 88,033 | 2,450570 | - | - | 0,3241 | 438,178000 |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

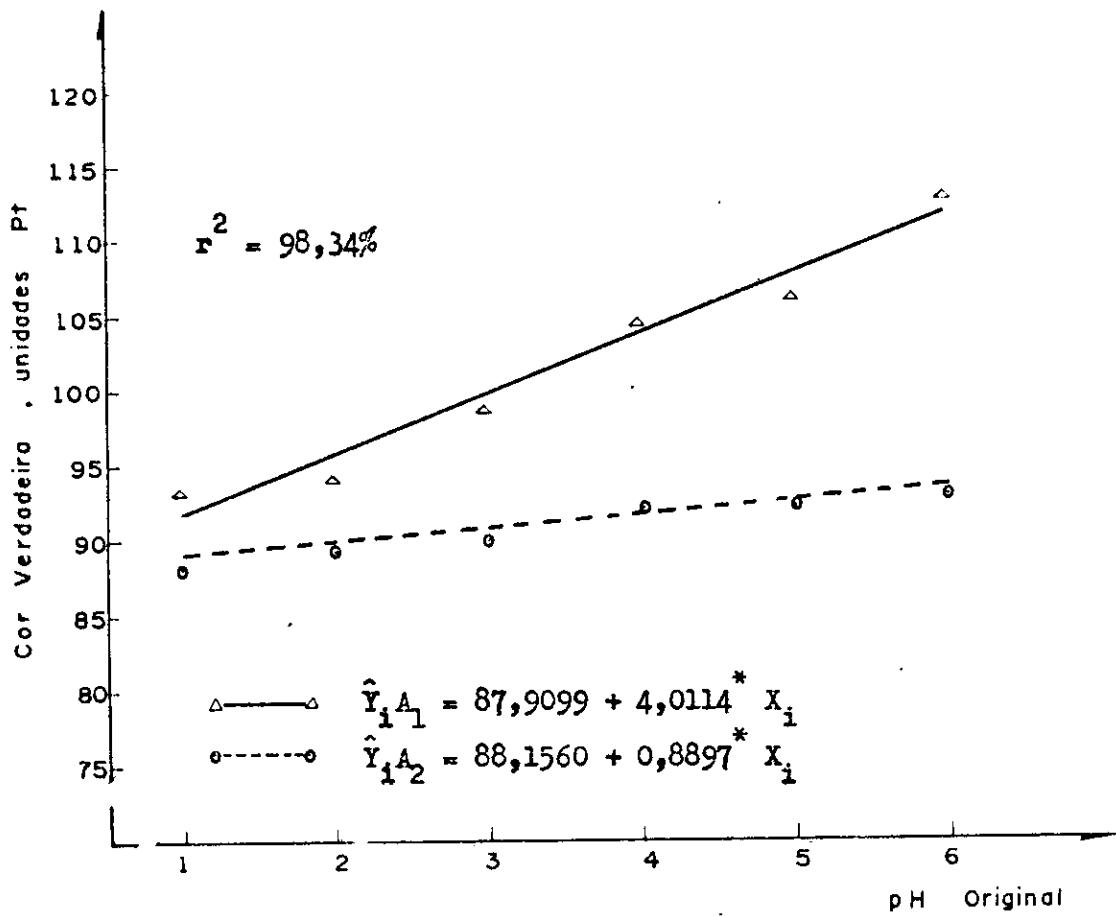


FIGURA 7 - Variação da cor verdadeira do efluente após neutralização, em função do pH original

(* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade)

4.2.3. Demanda química de oxigênio - DQO

Os resultados para a DQO dos efluentes, após neutralização, estão mostrados nos Quadros 22 e 23, respectivamente.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que melhor se ajustou.

No Quadro 24 estão apresentados os coeficientes de regressão estimados, os coeficientes de determinação para equações alternativas e a análise da variância da regressão para os dados de demanda química de oxigênio.

O modelo completo da regressão não descreve as equações para interceptos e declividade simultaneamente dos dois aditivos.

Verifica-se na Figura 8, um aumento linear para a DQO, para os dois aditivos de neutralização. Entretanto, os efluentes neutralizados com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mostravam maior DQO em toda faixa de pH's estudados. Isso indicava que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tinha menor eficiência para remoção da matéria-organica dissolvida, em relação ao MgCO_3 , dentro das condições do ensaio. Em valores de pH altamente ácido, teve-se necessidade de usar dosagens maciças de MgCO_3 para neutralização. É possível que nessas condições, o magnésio tenha arrastado material orgânico dissolvido, durante a sua precipitação, diminuindo assim o teor do material do efluente.

QUADRO 22 - Demanda química de oxigênio após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (resultados experimentais, em ppm de O_2)

| pH original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DQO | 198 | 198 | 198 | 198 | 298 | 299 |
| ppm O_2 | 209 | 294 | 326 | 319 | 328 | 315 |

QUADRO 23 - Demanda química de oxigênio após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm de O_2)

| pH original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| DQO | 176 | 156 | 160 | 165 | 154 | 170 |
| ppm O_2 | 176 | 170 | 176 | 170 | 172 | 172 |

QUADRO 24 - Coeficientes da regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de demanda química de oxigênio

| Equações | Coeficientes de regressão estimados | | | G.I. |
|--|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | b_0 | b_1 | b_2 | |
| <i>Coeficientes de regressão terminado da regressão são:</i> | | | | |
| E ₁ | 149,853 | 17,753500 | 70,753500 | 6,899920 |
| E ₂ | 185,230 | 9,251850 | - | 23,227700 |
| E ₃ | 137,778 | 20,865700 | 94,903300 | - |
| E ₄ | 185,230 | 20,865700 | - | - |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

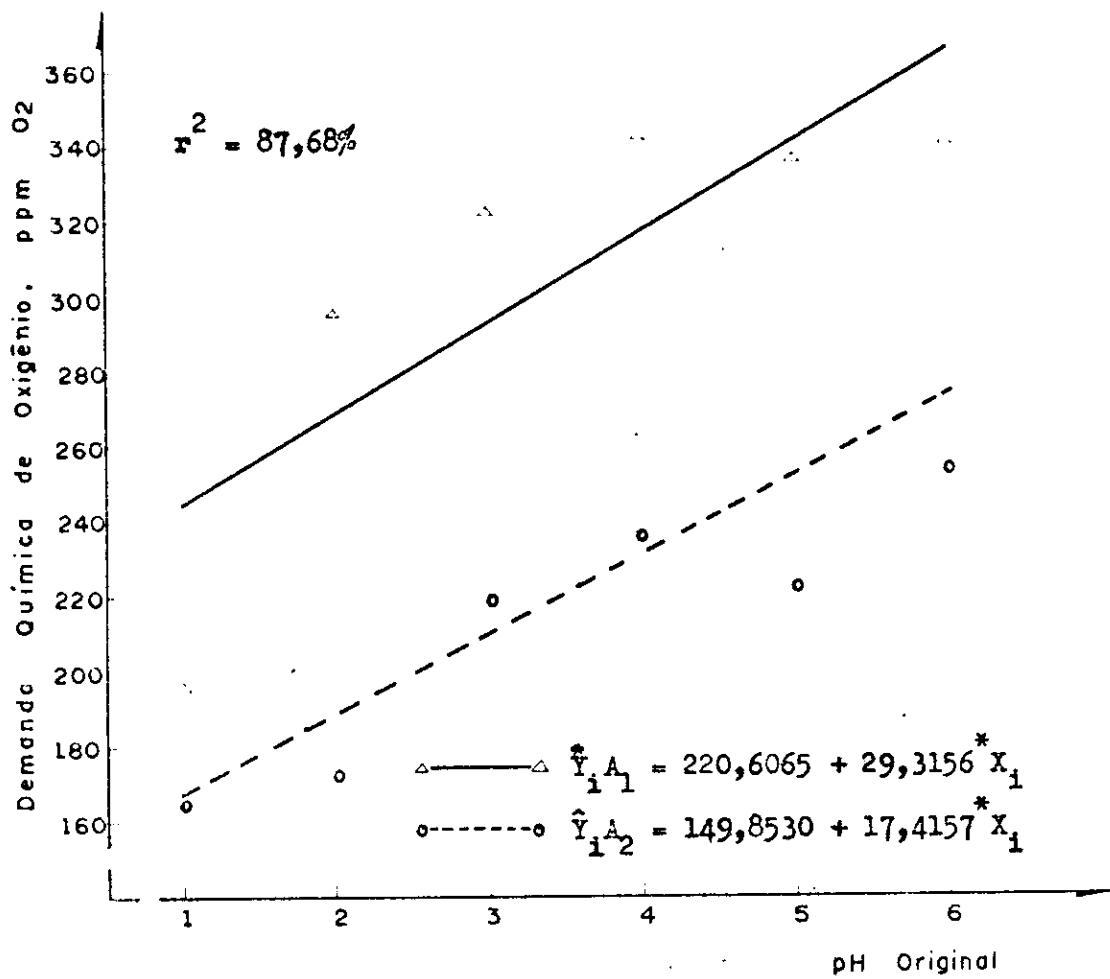


FIGURA 8 - Variação da demanda química de oxigênio do efluente após neutralização, em função do pH original

(* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade)

4.2.4. Oxigênio dissolvido - OD

Os valores obtidos experimentalmente para o teor de oxigênio dissolvido dos efluentes estão apresentados nos Quadros 25 e 26.

Dentre os vários modelos estatísticos testados, nenhum se ajustou aos dados da pesquisa, pois praticamente não ocorreu variação dessa propriedade em função dos níveis originais de pH.

Fig. 25 - Diferença dissolvida após neutralização com $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ (resultados experimentais, em ppm de O_2)

| PH original | 6 | | | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5 | | | 4 | | |
| Reporto / | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 26/11/84 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| SD | 3,2 | 3,9 | 2,6 | 3,2 | 2,9 | 2,9 |
| PP | 0, | | | | | |

FIGURA 2 - Círculo dislocado após neutralização com NaCO_3 (resultados experimentais, em ppm de O_2)

4.2.5. Sólidos totais - ST

Os resultados para sólidos totais dos efluentes após neutralização, estão apresentados nos Quadros 27 e 28.

Neste caso não se usou a variável "Dummy", em virtude do mesmo modelo isoladamente não se ajustar aos dados. Desta forma, procurou-se um modelo que se ajustasse aos dados de cada agente neutralizante, separadamente.

No $MgCO_3$, o modelo linear descreveu satisfatoriamente os dados conforme pode ser verificado na análise da variância da regressão, apresentada no Quadro 29.

A Figura 9 constitui-se na representação gráfica da variação do teor de sólidos totais do efluente neutralizado com $MgCO_3$, em função do pH original. Verificou-se que níveis crescentes de pH original eram acompanhados por maiores teores de sólidos totais no efluente, após neutralização. Isso representa que, a pH's altamente ácidos, uma fração dos sólidos se precipita e não retorna à solução, mesmo com a elevação posterior do pH para 7. Por outro lado, há a se considerar ainda o efeito de arraste de sólidos pela ação do $MgCO_3$, que dosado em cargas maciças precipitava-se, arrastando materiais do meio.

Para os dados obtidos para neutralização com $Ca(OH)_2$, não se encontrou um modelo, dentre os testados, que se ajustasse aos dados. Observou-se porém que os sólidos totais dos efluentes, previamente obtidos (pH's 1 e 2), eram inferiores em 62% em relação ao efluente sintético original. Por outro lado, mesmo os teores de sólidos totais no pH 7 eram inferiores aos valores obtidos na primeira fase da pesquisa, quando o pH não era corrigido com $Ca(OH)_2$ e sim com $NaOH$ 17% e H_2SO_4 8N. Isto demonstra o efeito positivo do cálcio na diminuição parcial de sólidos do efluente, possivelmente por precipitação de complexos orgânicos de cálcio.

QUADRO 27 - Solídos totais após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (resultados experimentais, em ppm)

| pH original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Repetição/ | | | | | | |
| média | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ST | 246 | 226 | 238 | 227 | 239 | 214 |
| DPM | 258 | 288 | 262 | 288 | 288 | 258 |

QUADRO 28 - Solídos totais após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm)

| pH original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Repetição/ | | | | | | |
| média | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| ST | 228 | 218 | 225 | 232 | 226 | 235 |
| DPM | 255 | 260 | 235 | 225 | 236 | 290 |

QUADRO 29 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH original sobre o teor de sólidos totais, após neutralização com MgCO_3

| Cause de variação | G.I. | SQ | QM | F |
|----------------------|------|-------------|-------------|-----------|
| Devido à regressão | 1 | 25.304,2000 | 25.304,2000 | 100,11** |
| Desvios da regressão | 4 | 1.011,0360 | 252,7590 | 1,31 n.s. |
| Resíduo | 18 | 3.459,2508 | 192,1806 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

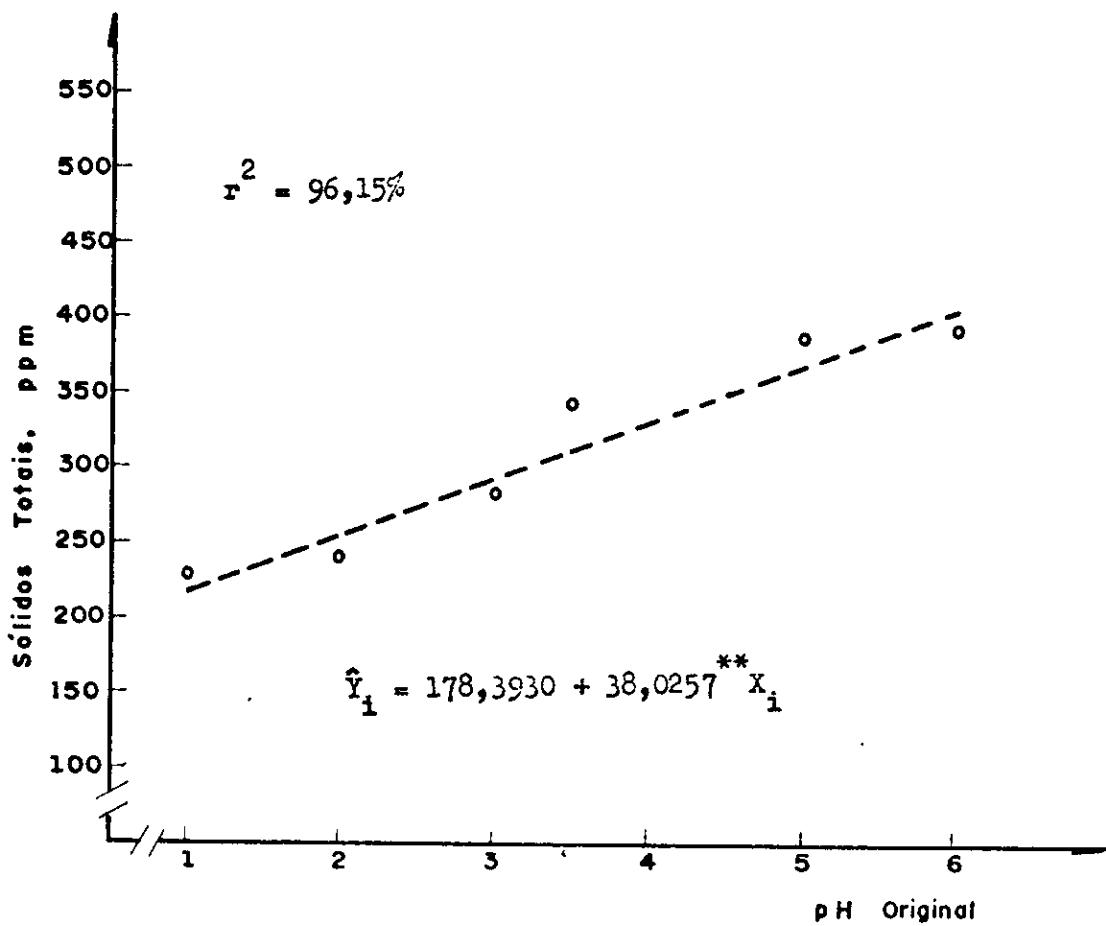


FIGURA 9 - Variação do teor de sólidos totais do efluente, após neutralização com $MgCO_3$, em função do pH original

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

4.2.6. Sólidos suspensos - SS

Os resultados para sólidos suspensos dos efluentes, após neutralização, estão apresentados nos Quadros 30 e 31.

A análise da variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo linear foi o que melhor se ajustou.

No Quadro 32 estão apresentados os coeficientes de regressão estimados, os coeficientes de determinação para equações alternativas e a análise da variância da regressão para os dados de sólidos suspensos.

Pela observação da Figura 10, foi possível se verificar, que a elevação do pH do efluente original, conduzia a um aumento do teor de sólidos suspensos, após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou MgCO_3 .

Pela análise dos interceptos das curvas, observou-se que o MgCO_3 conduzia a maior teor de sólidos suspensos, em relação ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Acreditou-se, que isso se devia à mais alta dosagem de MgCO_3 necessária para corrigir o pH.

Em relação à primeira fase da pesquisa, o teor de sólidos suspensos mostrou-se maior no pH 7,0, quando se corrigia o pH com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e principalmente com MgCO_3 . Esse teor extra de sólidos suspensos não sedimentáveis, originado pela adição de cal ou magnesita cáustica, não deve acarretar, entretanto, ação negativa sobre o meio ambiente, pois apresentam baixa demanda bioquímica de oxigênio, conforme LEE et alii (1977).

GRUPO 30 - Solides suspensos após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (resultados experimentais, em ppm)

| p3 original | 6 | | | | | |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 5 | | | | | |
| 1 | 4 | | | | | |
| Repetição/ média | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| SS | 98 | 96 | 95 | 90 | 95 | 110 |
| FPS | 110 | 115 | 118 | 196 | 135 | 178 |
| | 174 | 176 | 176 | 176 | 170 | 173 |
| | 193 | 179 | 179 | 170 | 182 | 196 |
| | 214 | 215 | 219 | 220 | 222 | |

(which does not mean that it can be used to copy or reproduce any material protected by copyright law.)

| pH original | 1 | | | | 2 | | | | 3 | | | | 4 | | | | 5 | | | | 6 | | | | | | |
|-------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Repetitio ne media | | | | Repetitio ne media | | | | Repetitio ne media | | | | Repetitio ne media | | | | Repetitio ne media | | | | Repetitio ne media | | | | | | |
| 5.5 | 170 | 160 | 165 | 164 | 160 | 180 | 160 | 170 | 175 | 169 | 176 | 173 | 180 | 183 | 190 | 185 | 184 | 235 | 210 | 171 | 190 | 201 | 236 | 245 | 240 | 239 | 240 |
| 5.2 | 170 | 160 | 165 | 164 | 160 | 180 | 160 | 170 | 175 | 169 | 176 | 173 | 180 | 183 | 190 | 185 | 184 | 235 | 210 | 171 | 190 | 201 | 236 | 245 | 240 | 239 | 240 |

QUADRO 32 - Coeficientes de regressão estimados, coeficientes de determinação para equações alternativas e análise da variância da regressão para os dados de sólidos suspensos

| Equações | Coeficiente de determinação | | | Soma do desvio quadrado | G.I. | |
|----------------|-----------------------------|-------------|-------------|-------------------------|--------|--------------|
| | \hat{b}_0 | \hat{b}_1 | \hat{b}_2 | | | |
| E ₁ | 138,893000 | 14,139900 | - 51,959000 | 8,024270 | 0,8901 | 1.703,189000 |
| E ₂ | 112,914000 | 20,135300 | - | - 3,966490 | 0,7397 | 3.260,760000 |
| E ₃ | 124,851000 | 18,152100 | - 23,875000 | - | 0,8538 | 2.266,560000 |
| E ₄ | 112,913000 | 18,152100 | - | - | 0,7436 | 3.976,600000 |

* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

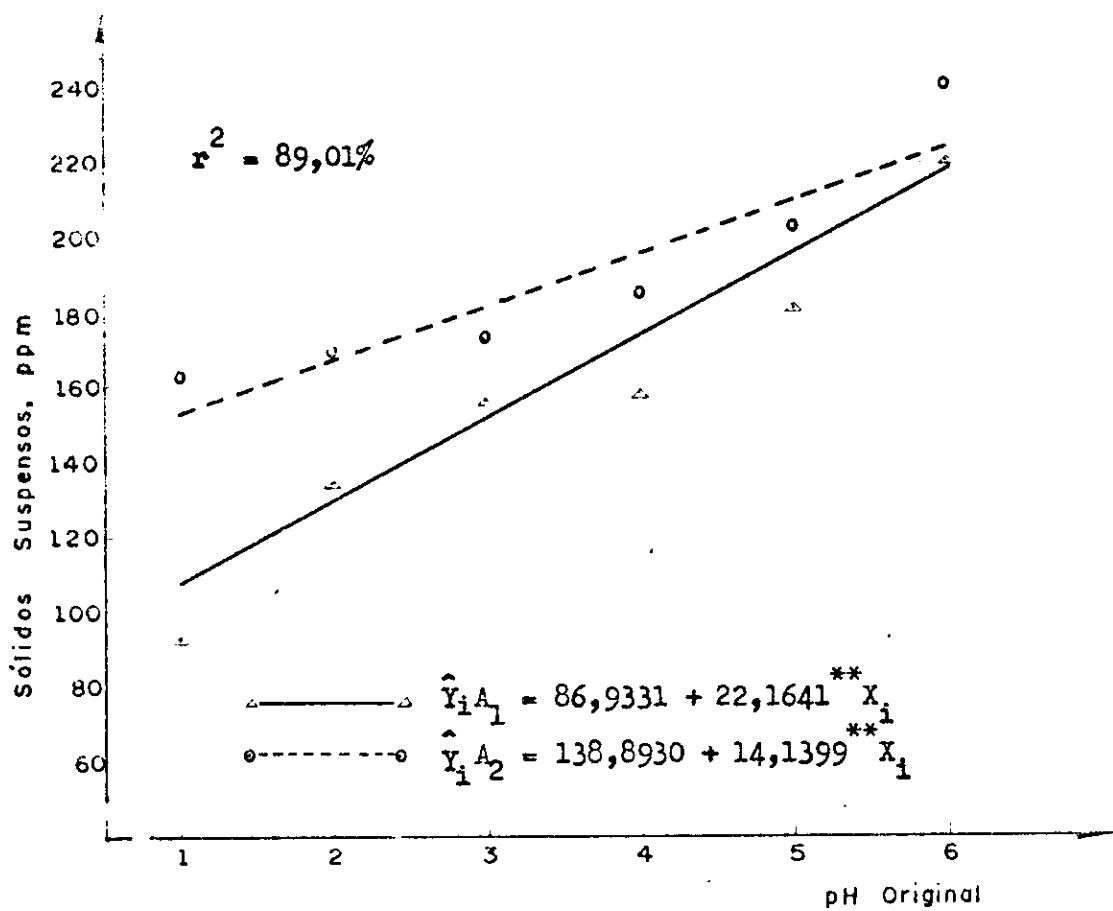


FIGURA 10 - Variação do teor de sólidos suspensos do efluente após neutralização, em função do pH original

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

4.2.7. Teor de fibras

Os resultados para teor de fibras dos efluentes, após neutralização, estão apresentados nos Quadros 33 e 34.

Dentre os vários modos estatísticos testados pela análise da variância da regressão, nenhum se ajustou aos dados. Isso porque, os valores do teor de fibras para os diversos tratamentos, praticamente se equivaliam, permanecendo na faixa de 10 a 12 ppm. Da mesma forma que comentado no item 4.1.7., os resultados se explicam pela ação da gravidade sobre as fibras, independendo da condição de pH em que o efluente se encontra.

TABELA 33 - Teor de fibras após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (resultados experimentais, em ppm)

| pH original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------|----|----|----|----|----|----|
| Repetição / | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Média | | | | | | |
| Fibras | 10 | 10 | 11 | 10 | 10 | 11 |
| PPM | | | | | | |

TABELA 34 - Teor de fibras após neutralização com MgCO_3 (resultados experimentais, em ppm)

| pH original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------|----|----|----|----|----|----|
| Repetição / | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Média | | | | | | |
| Fibras | 12 | 12 | 13 | 11 | 12 | 11 |
| PPM | | | | | | |

4.2.8. Peso do precipitado

Os resultados para peso do precipitado nos efluentes, após neutralização, estão apresentados nos Quadros 35 e 36. A unidade adotada para medir essa característica foi gramas de precipitado por litro do efluente, após correção do pH.

Neste caso, não se usou a variável "Dummy" em virtude do modelo proposto não se ajustar aos dados. Sendo assim, para cada um dos agentes de neutralização isoladamente, dentre vários modelos testados, o que melhor ajustou aos dados foi o potencial. Para a estimação dos parâmetros, foi usado um programa para regressão não linear (KUESTER e MIZÉ, 1973), baseado no método de Gauss Newton.

Nos Quadros 37 e 38 estão apresentadas as análises da variância da regressão para os dados de peso do precipitado.

Verifica-se pelas Figuras 11 e 12, que a elevação gradual do pH original, correspondia a uma diminuição do peso do precipitado formado após neutralização.

O $MgCO_3$ mostrou um maior peso de precipitado na faixa de baixos pH's, fato esse que pode ser decorrente da maior quantidade desse aditivo, necessária para ajuste do pH até a neutralidade. Como nessa faixa de pH ocorreu, concomitantemente, uma redução de cor aparente e cor verdadeira e da demanda química de oxigênio, pressupõe-se que, durante a precipitação dos sais dos aditivos, parte do material orgânico dissolvido também se precipitava ou por desestabilização do sistema coloidal ou por arraste pelo aditivo, ou por ambos os motivos.

Pela análise da curva referente à ação do $Ca(OH)_2$, notou-se que o peso do precipitado era baixo, correspondendo-se o fato aos resultados relativamente estáveis para cor aparente e sólidos totais obtidos nos ensaios da neutralização com esse aditivo.

(resultados experimentais em g/l)

para a neutralização com Na_2CO_3 (resultados experimentais, em g/l)

QUADRO 37 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no peso do precipitado formado pela neutralização do pH com $\text{Ca}(\text{OH})_2$

| Causa de variação | G.L. | SQ | QM | F |
|----------------------|------|----------|----------|---------|
| Levado à regressão | 1 | 0,341514 | 0,341514 | 44,11** |
| Desvios da regressão | 4 | 0,030970 | 0,007742 | 8,60** |
| Resíduo | 18 | 0,016200 | 0,00900 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

QU. DRO 38 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no peso do precipitado formado pela neutralização do pH com MgCO_3

| Causa de variação | G.L. | Sq. | AM. | F |
|----------------------|------|-----------|-----------|---------|
| Devido à regressão | 1 | 12,416874 | 12,416874 | 34,12** |
| Desvios da regressão | 4 | 1,455256 | 0,363814 | 12,22** |
| Resíduo | 18 | 0,535500 | 0,029750 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

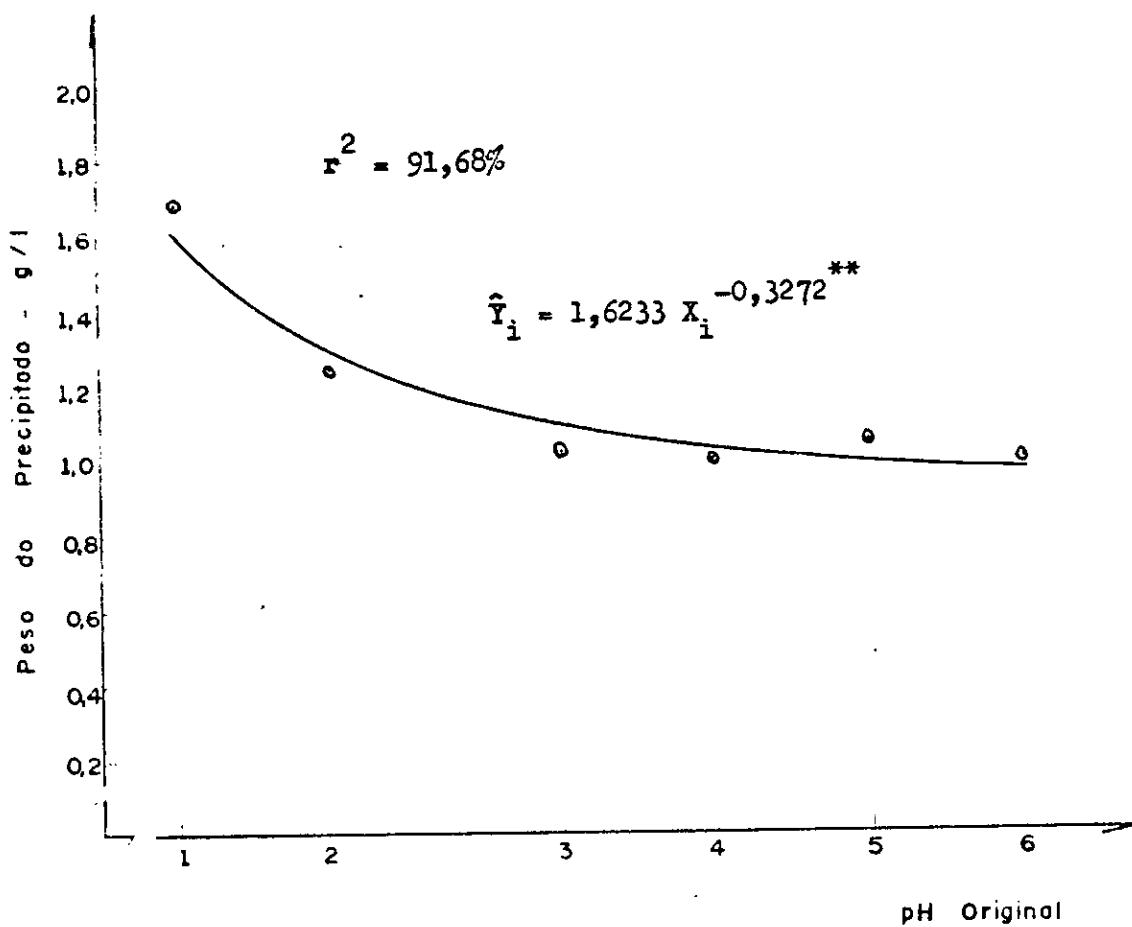


FIGURA 11 - Variação do peso do precipitado no efluente após neutralização com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em função do pH original

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

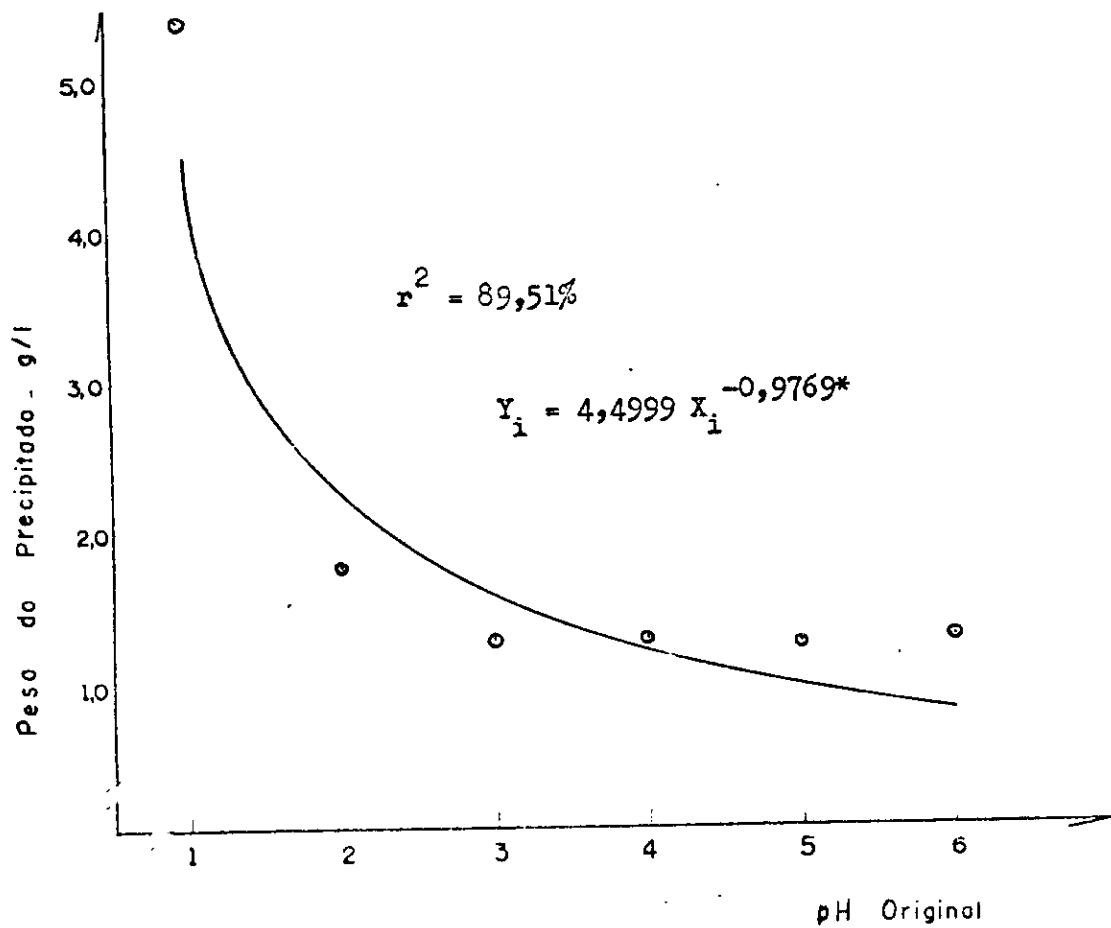


FIGURA 12 - Variação do peso do precipitado no efluente após neutralização com $MgCO_3$, em função do pH original

(* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade)

4.2.9. Consumo de aditivo para neutralização

Os resultados para consumo dos aditivos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e MgCO_3 , para neutralização do efluente, estão apresentados nos Quadros 39 e 40, respectivamente.

Para cada um dos agentes de neutralização isoladamente, o modo que melhor se ajustou aos dados foi o potencial.

Nos Quadros 41 e 42 estão apresentadas as análises da variância da regressão para os dois agentes de neutralização.

Pela análise das Figuras 13 e 14, conforme o lógico, quando o pH original era crescente diminuia-se a quantidade de aditivo para neutralização. Em todos os casos porém, havia maior consumo de MgCO_3 , em relação ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$, para a neutralização. Em baixos pH's, a demanda dos dois aditivos para elevação do pH até 7,0 era alta. Isso é explicado pela maior dificuldade em se modificar pH's extremos, já que em pH muito baixo, grandes variações da concentração hidrogênio-ionica produzem pequenas alterações no mesmo.

FIGURA 39 - Contendo de $\text{Ca}(\text{Cl})_2$ para neutralização (resultados experimentais, em kg/m^3)

| Pd original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Espessura/ Edia | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Concen. Kg/m^3 | 6,96 | 7,06 | 6,87 | 6,98 | 6,96 | 7,05 |
| Neutraliz. | 1,05 | 1,06 | 1,07 | 1,00 | 1,00 | 1,04 |
| Concen. Kg/m^3 | 0,30 | 0,31 | 0,29 | 0,37 | 0,32 | 0,30 |
| Neutraliz. | 0,09 | 0,12 | 0,08 | 0,10 | 0,09 | 0,10 |
| Concen. Kg/m^3 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,03 |
| Neutraliz. | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Concen. Kg/m^3 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 | 0,22 |

FIGURA 40 - Contendo de KNO_3 para neutralização (resultados experimentais, em kg/m^3)

| Pd original | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Espessura/ Edia | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Concen. Kg/m^3 | 15,62 | 15,00 | 14,37 | 15,62 | 15,15 | 15,62 |
| Neutraliz. | 3,87 | 3,87 | 3,87 | 3,87 | 3,87 | 3,87 |
| Concen. Kg/m^3 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 | 3,33 |
| Neutraliz. | 0,68 | 0,57 | 0,59 | 0,61 | 0,61 | 0,61 |
| Concen. Kg/m^3 | 0,40 | 0,39 | 0,41 | 0,42 | 0,40 | 0,40 |
| Neutraliz. | 0,35 | 0,37 | 0,37 | 0,38 | 0,38 | 0,38 |
| Concen. Kg/m^3 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| Neutraliz. | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |

QUADRO 41 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no consumo de Ca(OH)₂ para neutralização

| Causa de variação | G.L. | SQ | QM | F |
|----------------------|------|-----------|-----------|------------|
| Devido à regressão | 1 | 37,891344 | 37,891344 | 22554,37** |
| Desvios da regressão | 4 | 0,006744 | 0,001686 | 0,16 n.s. |
| Resíduo | 18 | 0,186750 | 0,010375 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

n.s. Não significativo, ao nível de 5% de probabilidade

QUADRO 42 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH do efluente original no consumo de MgCO₃ para neutralização

| Causa de variação | G.L. | SQ | QM | F |
|----------------------|------|------------|------------|-----------|
| Devido à regressão | 1 | 173,401315 | 173,401315 | 1215,17** |
| Desvios da regressão | 4 | 0,570784 | 0,142696 | 8,02* |
| Resíduo | 18 | 0,320202 | 0,017189 | |

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade

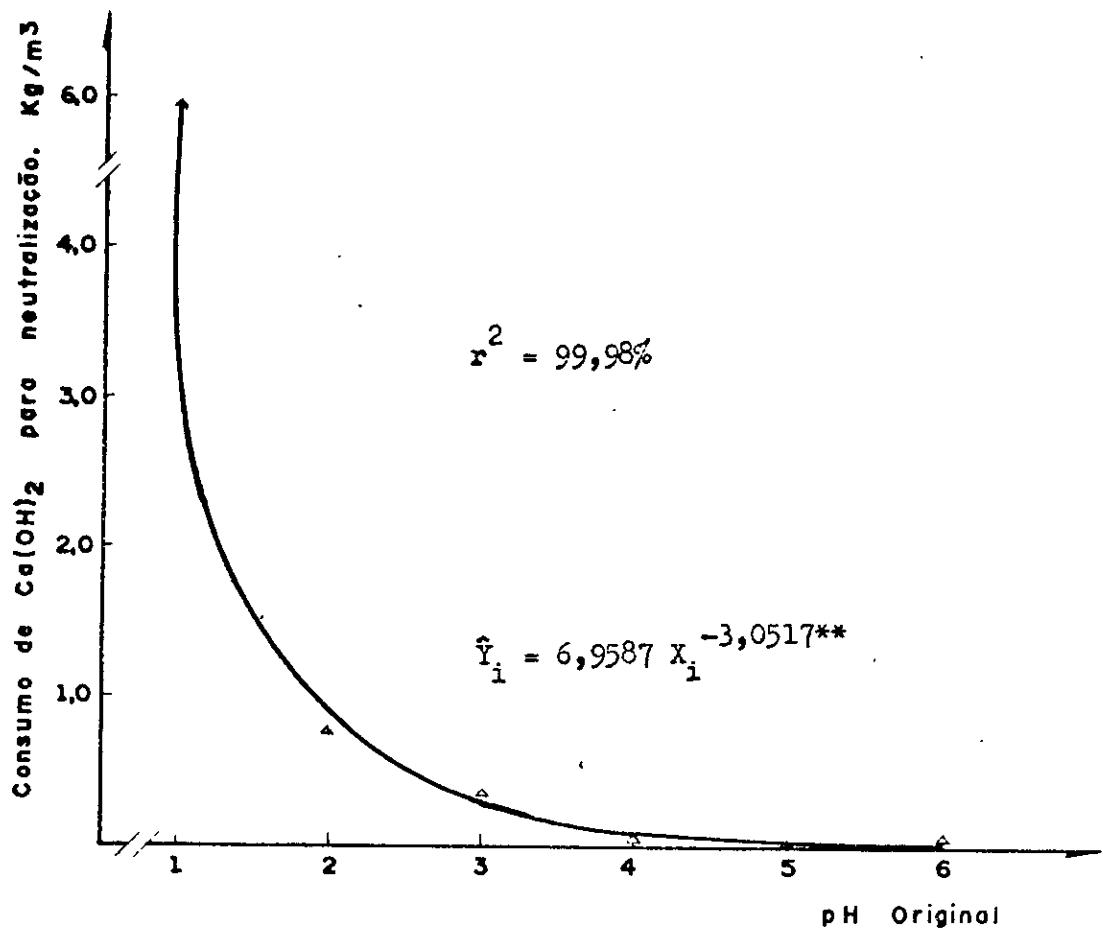


FIGURA 13 - Variação do consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralização do efluente, em função do pH original

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

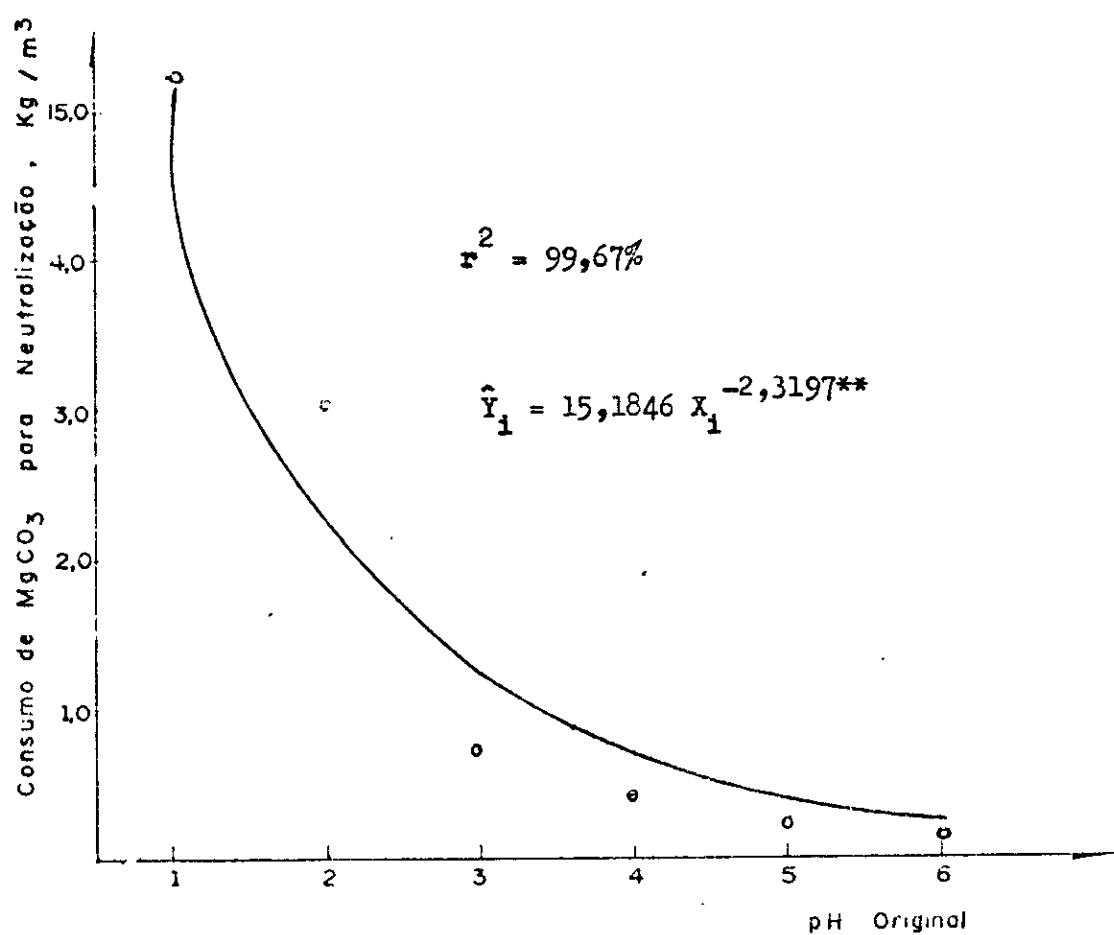


FIGURA 14 - Variação do consumo de $MgCO_3$ para neutralização do efluente, em função do pH original

(** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Executou-se em laboratório, um experimento, visando estudar a influência do pH e da neutralização com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio, sobre a qualidade de efluente da fabricação de celulose kraft. Com o objetivo de se uniformizar o material e evitar alteração do mesmo devido ao armazenamento, elaborou-se um efluente sintético, composto de soluções ou suspensões básicas, que eram misturadas adequadamente quando se tinha necessidade de material. O efluente sintético reproduzia com fidedignidade a efluentes industriais de modernas fábricas de celulose.

A experimentação consistiu de duas fases. Na primeira, estudou-se a forma como o pH, variando de 1 a 12, afetava a qualidade do efluente. Na segunda fase, dispõe-se de efluentes com pH's de 1 a 6, procedia-se à neutralização para pH 7, com soluções de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e Mg CO_3 . No material neutralizado, procurava-se determinar como as qualidades deste efluente variavam pela adição dos agentes neutralizantes. Os seguintes parâmetros de qualidade foram analisados nas duas fases da pesquisa: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos e teor de fibras. Apenas na primeira fase, estudou-se também o teor de cálcio dos efluentes, e na segunda fase, determinaram-se ainda, o peso do precipitado formado e o consumo de aditivos (hidróxido de cálcio ou carbonato de magnésio) para a neutralização.

Adotou-se o delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, nas duas fases do estudo. Na primeira fase dispunham-se de do-

ze tratamentos e na segunda, de seis.

Nas condições em que se realizou o trabalho, foi possível se chegar às seguintes conclusões:

a. O pH exerce notável influência sobre a cor aparente, cor verda deira, sólidos totais e demanda química de oxigênio, de efluentes da fabricação de celulose kraft.

b. Em valores de pH's ácidos (entre 1 a 4), a qualidade do efluente é melhorada no que diz respeito às características mencionadas no item a. Redução de 50% ou mais eram obtidas para cor, sólidos totais e demanda química de oxigênio, em pH fortemente ácido. Baseados nessa conclusão, é possível se estabelecer misturas controladas de efluentes setoriais de fábricas de celulose, buscando melhoramento da qualidade do efluente final.

c. O pH e a neutralização praticamente não exercem ação sobre o teor de fibras e de oxigênio dissolvido do efluente kraft.

d. A neutralização de efluentes ácidos com hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio é aconselhável apenas quando o pH do efluente estiver acima de 3, pois a pH's mais baixos, são necessárias altas doses desses aditivos, o que seria anti-econômico.

e. O carbonato de magnésio, do ponto de vista qualitativo, mostrou-se superior ao hidróxido de cálcio, conduzindo a efluentes neutralizados de melhores características que aqueles neutralizados com Ca(OH)_2 . Entretanto, do ponto de vista quantitativo, mostrou-se inferior, pois eram necessárias maiores quantidades de MgCO_3 , que de Ca(OH)_2 , para mesmo efeito de neutralização.

f. A neutralização do efluente kraft, quando este se apresentar ácido, traz prejuízos à qualidade do mesmo no que diz respeito principalmente a cor, demanda química de oxigênio, sólidos totais e sólidos suspensos.

Como a neutralização é obrigatória por legislação, havendo uma obrigação dos despejos hídricos possuírem pH's entre 5 e 9, é preferível para fins de melhores características gerais dos efluentes, controlar o pH mais para o lado ácido da faixa permitida, ou seja, entre 5 e 7.

Com base nas conclusões tiradas nesse trabalho, recomenda-se espe-

cial análise dos sistemas de efluentes de fábricas de celulose. É possível, dentro de uma fábrica combinar efluentes setoriais de altos teores de matéria-organica, de forma a que o pH seja ácido e haja precipitação expontânea de sólidos, por desestabilização do sistema coloidal. Com isso, evita-se dispor de produtos químicos floculantes ou de outros sistemas, para tratar fração considerável dos efluentes. Apenas uma fração excedente do efluente, rica em matéria-organica e sólidos totais, e que não foi possível ser combinada a outros efluentes setoriais para tratamento por abaixamento do pH, é que seria tratada pelos processos padrões. A mistura final dos efluentes setoriais já tratados deveria ser sucedida por uma correção de pH para a faixa preferencial de 5 a 7.

6. LITERATURA CITADA

1. AIFTHAN, J.C.; NORRTRÖM, H. & AKERLUND, G. Effluents from chlorination and alkaline extraction of pine sulphate pulps. Svensk Papperstning, Stockholm, 79(6):180-185, 1976.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14 ed, New York, 1975. 391 p.
3. ANDERSON, L. G.; BRODVEVALL, B.; LINDBERG, S. & PHILLIPS, J. A new color removal process; a field report. Tappi, Atlanta, 57(4): 102-105, 1974.
4. APRAHAMIAN, S. Tratamento das águas afluentes e efluentes. São Paulo, Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, São Paulo 1977. 22 p.
5. BABBITT, H.E.; DOLAND, J.J. & CLEASBY, J.L. Abastecimento de água. São Paulo, Edgard Blucher, 1976. 592 p.
6. BEN-DAVID, S. & TOMEK, W.J. Allowing for slope and intercept changes in regression analyses. Ithaca, Cornell University, November 1965, 22 p. (Boletim Técnico, 179).
7. BLACK, A.P.; SHUEY, B.S. & FLEMING, R.J. Studies of the magnesium carbonate. Water Works Association, 63(10):613-628, 1971.
8. BONVING, H.O. & SOLYON, P. Long-term stability of waste lignins in aquatic systems stability in saline water. Svensk Papperstidning 79(7):220-224, 1976.
9. BRANCO, S.M. & ROCHA A.A. Poluição, proteção e usos múltiplos de represas. São Paulo, Edgard Blucher, 1977. 185 p.
10. DENNER, C.; IUNER, P.; BENNETT, D. & KUNG, F.L. The mechanisms of color removal in the treatment of pulping and bleaching effluents with lime. New York, N.C.A.S.I., 1970. (Technical bulletin, 239).
11. DUGAL, H.S.; LEEKLY, R.M. & SWANSON, J.W. Kraft effluent color nature before and after lime treatment. Paper Trade Journal, New York, 6(9):39-40, 1974.

12. DUGAL, H.S. et alii. Color characterization of kraft linerboard decker effluent. Paperi ja Puu, Helsinki, 58(4):47-50, 1976.
13. DUGAL, H.S.; CHURCH, J.O.; LIEKLY, R.M. & SWANSON, J.W. Color removal in a ferrie chloride lime system. Tappi. Atlanta, 59(9): 71-74, 1976.
14. FONSECA, A. O oxigênio dissolvido em água. Revista Química Industrial: 138-42, maio, 1967.
15. GOOS, G. Optimizing organic carbon and color removed from a board mill effluent. Aiche symp. service, 70(5):144-213, 1974.
16. GOULD, M. Color removal from waste effluents. U.S. Patent 3.531.370. Georgia Pacific Corporation, 1970.
17. GRINPLASTCHI, B.S. Novos conceitos sobre clarificação e filtração das águas. Revista do Serviço Especial de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 14(2):34-1119, 1969.
18. HAFFNER, O.C. Poluição de águas. Disposição do resíduo industrial de uma fábrica de celulose sulfato e suas consequências no curso hídrico que o redebe. São Paulo, Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1969. 32 p. (Trabalho apresentado no III Seminário de celulose e conexos).
19. HAYES, E.R. & MUNROE, V.G. Kraft effluent color removal by dispersed air flotation. Pulp Paper Canada, Westmount, 75(11):T 398 - T 403, 1974.
20. HAYES, E.R.; MUNROE, V.G. & SPURR, J. Using OD, COD and BOD tests for characterize kraft mill effluents. Journal of Water and Pollution Control, 22-38, Sept. 1976.
21. HAYNES, D.C. Water recycling in the pulp and paper industry. Tappi Atlanta, 57(4):45-51, 1974.
22. HISFED, J.A. & NICOLE, F.J.A. Water reuse and recycle in bleachery. Pulp Paper Canada, Westmount, 74(12): T 386 - T 391, 1973.
23. IMHOFF, K. Manual de tratamento de águas residuárias. São Paulo, Edgard Blücher, 1966, 235 p.
24. JONES, H.R. Pollution control and chemical recovery in the pulp and paper industry. London, Noyes Data Corporation, 1973, 331 p.
25. JUDKINS, J.F. & HORNSBY, J.S. Color removal from textile dye waste using magnesium carbonate. Journal Water Pollution Control Federation: 2446-2456, nov. 1978.
26. KUESTER, J.L. & MIZE, J.H. Optimization techniques with fortran. McGraw-Hill, 1973. 500 p.
27. LATHIA, S.G. & JOYCE, T.W. Removal of color from carbonate pulping effluent. Tappi. Atlanta, 61(10):67-70, 1978.
28. LEANDRO, J.M.; GOMES, N.D. & GOMES, R.C. Poluição em indústrias de celulose. O Papel, São Paulo, 31(10):33-41, 1978.

29. LEE, E.G.H.; MUELLER, J.C. & WALDEN, C.C. Ultimate disposal of biological sludges, a novel concept. Pulp Paper Canada, Westmount, 78(6):88-95, 1976.
30. LEE, E.G.; MUELLER, J.C. & WALDEN, C.C. Analyses and characterization of suspended solids in pulp and paper effluents. Pulp Paper Canada, Westmount, 78(9):69-73, 1977.
31. MUSKETT, T. & STEVENS, F. Effluent decolorizing process. Pulp Paper Canada, Westmount, 77(6):84-87, 1976.
32. NATAK, K.V.; NICOLLE, F.M.A. & HISTED, J.A. How reduce bleachery effluent color. Pulp Paper Canada, Westmount, 76(4):44-49, 1975.
33. NASR, M.S. et alii. Laboratory proven. fly ash process removes bleach effluent color. Canadian Pulp Paper Industry, 28(9): 30-33, 1975.
34. NATIONAL COUNCIL OF PULP AND PAPER INDUSTRY FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT. Laboratory studies of magnesium based coagulation process for reduction of color from neutral sulfite effluents. New York, 1977. (Technical bulletin, 295).
35. NORMAN, M.E. Reuse of water in the pulp and paper industry. Appita, Parkville, 29(1):36-40, 1975.
36. PANOSIAN, Z. Controle analítico no tratamento de água. Revista Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 70: 197-199, 1974.
37. RAABE, E.W. Biochemical origin demand and degradation of lignin in natural waters. Journal Water Pollution Control Federation, 40(5): R 145 - R 150, 1968.
38. RAPSON, W.H. A eliminação da poluição da água nas fábricas de celulose branqueada, sistema kraft. O Papel, São Paulo: 37-43, maio 1975.
39. RICH, L. G. Environmental systems engineering. Glenson, McGraw-Hill Koga-Kuska, 1973. 441 p.
40. SANTOS FILHO, D.F. Tecnologia de tratamento de água para indústria. Rio de Janeiro, Almeida Neves, 1976. 251 p.
41. SMEDMAN, L. Um novo conceito de planta de branqueamento. O Papel, São Paulo, 38(10):43-46, 1977.
42. SPRUILL, E.L.J. Color removal and sludge disposal for kraft mill effluents. Paper Trade Journal, New York, 19(8):24-27, 1974.
43. TEJERA, N.E. & DAVES Jr. M. W. Removal of color and organic matter from kraft mill caustic extraction waste by coagulation. Tappi, Atlanta, 53(4):41-45, 1970.
44. WONG, A. & PRAHACS, S. Physico-chemical techniques for treating effluents. Pulp Paper Canada, Westmount, 78(7):63-67, 1977.
45. WONNACOTT, R.J. & WONNACOTT, T.H. Econometria, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1970. 424 p.