

**AValiação e Tratamento por Floculação com Sulfato de
Alumínio ou Cloreto Férrico do Efluente Bruto
Neutralizado de uma Indústria de Celulose e Papel**

Dorotéia Maria Martins Flores
Sonia Maria Bitencourt Frizzo
Universidade Federal de Santa Maria - Santa Maria - RS

Celso Edmundo Bochetti Foelkel
Riocell S. A. - Guaíba - RS

RESUMO

Esse trabalho procurou avaliar a eficiência de um tratamento floculante com sulfato de alumínio ou cloreto férrico para o efluente bruto neutralizado da empresa Riocell. A filtração do efluente bruto neutralizado, removendo fibras, finos, macromoléculas e flocos naturais, permitiu expressivas reduções da cor aparente e DQO do mesmo. Enquanto o sulfato de alumínio mostrou excelente performance, o cloreto férrico não teve tão bom desempenho. Deve-se otimizar a dosagem, a forma de agitação e a decantação dos flocos. Para os efluentes testados, dosagens de cerca de 2.000 ppm de sulfato de alumínio (com 14 moléculas de água de hidratação) mostram ótimos resultados para redução de cor aparente, cor real, DQO e cloretos. Como recomendação, sugere-se avaliar uma etapa sequencial de filtração após clarifloculação/decantação, para remoção de microflocos. Com isso, o desempenho de um tratamento químico/físico de efluentes desse tipo será muito bom, apesar de custo envolvido na aquisição do insumo sulfato de alumínio.

INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes industriais na área de papel e celulose é de grande importância, devido a necessidade de diminuir-se a quantidade de contaminantes pela possível poluição dos corpos receptores d'águas (1). As indústrias de celulose e papel geram grandes quantidades de resíduos sólidos, efluentes hídricos e emissões gasosas, que podem ser lançadas ao meio ambiente. Essas indústrias consomem grandes volumes de água que após o uso são devolvidos aos corpos receptores, sob a forma de efluentes (2).

O controle de efluentes industriais, baseia-se em análises químicas dos despejos, e tem como finalidade reduzir a contaminação nos recursos hídricos (3). Esses despejos podem modificar a qualidade da água, a flora e a fauna causando poluição ambiental (4).

Na indústria de celulose e papel, a redução de descargas de contaminantes pode ser feita ou pela mudança no processo de branqueamento da polpa ou pela alteração no tratamento do efluente (5) ou pelo sistema de monitoramento contínuo de efluentes, o que forneceria dados para o controle dos efluentes e operações dos sistemas de tratamentos, com possibilidade de prevenção de impactos ambientais (6).

"Trabalho apresentado no 30º Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 03 a 07 de novembro de 1997".

As indústrias estão adotando tecnologias de processos e de controle ambiental que permitem garantir a menor geração de efluentes hídricos, aéreos e resíduos sólidos, permitindo assim o controle e buscando a minimização dos impactos ambientais (7).

A presença de compostos tóxicos nos efluentes tem sido motivo de grande preocupação e estudos, não só em países desenvolvidos como também no Brasil (8).

Este trabalho buscou avaliar o efluente bruto neutralizado da fábrica da Riocell S. A. com relação aos índices físico-químicos, aplicando tratamentos, procurando alternativas para melhoria de sua qualidade. A Riocell possui um eficiente sistema de tratamento de efluentes, consistindo de um tratamento primário (gradeamento, decantação e redução de temperatura), uma etapa secundária biológica por lodo ativado/aeróbico e um tratamento terciário (floculação por sulfato de alumínio). Quando o efluente alcança o tratamento terciário já ocorreu uma expressiva redução da DQO e DBO do efluente, mas a cor ainda persiste, daí a razão para a floculação no tratamento terciário.

O presente trabalho visa avaliar apenas uma etapa de tratamento para o efluente bruto, ou seja, uma floculação/decantação. Consiste numa prévia avaliação para determinar o potencial apenas da clarifloculação com sulfato de alumínio ou cloreto férrico.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

As amostras foram coletadas do efluente bruto neutralizado, da indústria Riocell S. A., sem que sofressem nenhum tipo de tratamento. Estas amostras foram armazenadas em recipientes descontaminados e conservadas em câmara fria a mais ou menos 2°C (9, 10).

Desenvolvimento do Trabalho

Foram colhidas duas amostras do efluente para realização de duas sequências de testes.

Em ambos os casos o efluente era separado em duas porções: uma do efluente como tal e outra do efluente filtrado para remoção dos sólidos suspensos. O trabalho permitiu, num primeiro momento, avaliar a participação dos sólidos suspensos na qualidade físico-química do efluente. Foram avaliados: pH, cor aparente, cor real, DQO - demanda química de oxigênio e cloretos.

A seguir, tanto a amostra do efluente neutralizado como tal e a amostra do efluente filtrado foram submetidas à clarifloculação. Foram usados dois agentes floculantes (11): sulfato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$] e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). As dosagens aplicadas de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ foram de 2000, 2800 e 3000 ppm na primeira sequência de testes. Para comparação, foram aplicados 3000, 3500 e 4000 ppm de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Na segunda sequência de testes, já com outra amostra de efluente neutralizado, as dosagens de sulfato de alumínio foram 1000, 1500 e 2000 ppm. Não se usou cloreto férrico nesta sequência de testes. A razão para essa segunda sequência foi para otimizar a dosagem e a forma de aplicação do sulfato de alumínio.

Em todos os casos, as amostras dos efluentes (não filtrado e filtrado) foram estudadas de acordo com as seguintes etapas: verificação inicial das características físico-químicas (pH, cor aparente, cor real, DQO e cloretos); aplicação do tratamento floculação / decantação; verificação da qualidade do efluente final (sobrenadante).

Na primeira sequência de testes a agitação após adição do floculante era feita em duas etapas:

- **fase rápida:** um minuto a 300 rpm
- **fase lenta:** quinze minutos a 50 rpm

Na segunda sequência de testes, procurou-se otimizar a fase lenta de agitação, trabalhando com dez e quinze minutos a 50 rpm, mantida a fase rápida similar para os dois casos. O pH inicial era ajustado para permitir melhor efeito da floculação: para o sulfato de alumínio era fixado em 4,7 e para o cloreto férrico 4,0. Com auxílio do teste de jarro, o programa de agitação foi realizado através de um agitador mecânico, com capacidade de um litro, possuindo hélice de vidro. Após a aplicação dos tratamentos deixaram-se as amostras em repouso por 30 minutos para decantar. Posteriormente, foram realizadas no efluente tratado as determinações de pH, cor aparente e cor real, DQO e cloretos para a verificação de sua eficiência.

A verificação das condições físico-químicas seguiu a seguinte metodologia:

- **pH**, foi determinado através da técnica potenciométrica (12).
- **cor aparente e cor real** foram medidas de acordo com o método espectrofotométrico, utilizando-se um espectrofotômetro Micronal B295 em comprimento de onda de 530 nm (9). Os resultados foram expressos em ppm de Pt/Co. A cor real foi medida após centrifugação por 30 minutos a 3000 rpm.
- **demanda química de oxigênio (DQO)**, foi realizada segundo método reduzido (13), utilizando-se o aparelho Polilab série 043, digital.
- **cloretos**, foi determinado seguindo o método argentimétrico indireto de Volhard (14).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeira Sequência de Testes

Tabela 1: pH

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	[Fe(Cl) ₃ .6 H ₂ O]	Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	[Fe(Cl) ₃ .6 H ₂ O]
0	6,13 ^a			5,88 ^b		
2500		4,50 ^c			4,53 ^c	
2800		4,83 ^c			4,86 ^c	
3000		4,94 ^c	4,42 ^{ef}		4,98 ^c	4,56 ^{de}
3500			4,12 ^g			4,26 ^{fg}
4000			3,50 ^h			3,67 ^h

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de P>0,0001

Pela tabela 1 é possível observar que a filtração do efluente reduziu ligeiramente o pH, indicando remoção de fragmentos de fibras e macro-moléculas de lignina mais alcalinas. Dosagens crescentes de cloreto férrico reduzem o pH, ao passo que o oposto foi observado para o sulfato de alumínio. As dosagens mais altas de sulfato de alumínio mostraram-se exageradas e desestabilizaram um pouco a floculação e decantação.

Tabela 2: Cor aparente (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$	Efluente Bruto	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$
0	1992,02 ^h			714,74 ^g		
2500		50,92 ^a			39,72 ^a	
2800		490,90 ^d			342,23 ^c	
3000		211,77 ^b	859,89 ^f		246,63 ^b	324,01 ^{bc}
3500			1489,36 ^g			52,46 ^a
4000			1529,80 ^g			52,46 ^a

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

A cor aparente foi substancialmente reduzida pela filtração do efluente neutralizado. Dosagens acima de 2500 ppm de sulfato de alumínio mostraram-se exageradas. Floculantes em grande excesso causam efeito pobre para formação do floco. No caso do cloreto férrico, os resultados foram contraditórios. Para o efluente não filtrado a floculação não foi boa. Já para o efluente filtrado os resultados foram excelentes, com 3500 ppm de dosagem.

Tabela 3 - Cor real (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$	Efluente Bruto	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{Cl})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$
0	1130,50 ^c			690,47 ^b		
2500		30,32 ^a			27,89 ^a	
2800		27,89 ^a			27,89 ^a	
3000		27,89 ^a	27,89 ^a		27,89 ^a	27,89 ^a
3500			27,89 ^a			27,89 ^a
4000			27,89 ^a			27,89 ^a

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

No caso da cor real, todos os tratamentos foram igualmente efetivos, reduzindo a cor real para níveis muito baixos. Na verdade, o que precisamos melhorar na floculação industrial é a velocidade e qualidade da decantação dos flocos para máxima redução de cor. Outra alternativa seria a instalação de filtros de areia para o efluente sobrenadante da etapa de clarifloculação.

Tabela 4: DQO (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$	$[Fe(Cl)_3 \cdot 6 H_2O]$	Efluente Bruto	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$	$[Fe(Cl)_3 \cdot 6 H_2O]$
0	1317,78 ^f			682,22 ^{de}		
2500		640,93 ^c			378,73 ^a	
2800		576,62 ^{bc}			508,56 ^b	
3000		1429,91 ^g	576,47 ^{bc}		831,91 ^{de}	449,31 ^{ab}
3500			742,47 ^d			529,19 ^b
4000			853,31 ^d			563,42 ^{bc}

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

Os dados da tabela 4 mostram o grande efeito da filtração na redução da DQO (praticamente 50%). Entretanto, a redução de DQO pela floculação nessas dosagens aplicadas não foi tão expressiva, ficando os melhores resultados por volta de 55% de redução. Esses dados indicam que só um tratamento físico-químico, sem tratamento biológico (aeróbico e/ou anaeróbico), não é tão afetivo na redução da DQO, necessitando grande esforço de otimização e controle, o que foi buscado na sequência seguinte de testes.

Tabela 5: Cloretos (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$	$[Fe(Cl)_3 \cdot 6 H_2O]$	Efluente Bruto	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O$	$[Fe(Cl)_3 \cdot 6 H_2O]$
0	262,10 ^c			327,12 ^d		
2500		159,29 ^a			261,04 ^c	
2800		142,25 ^a			290,22 ^c	
3000		209,49 ^b	271,12 ^c		335,58 ^d	351,45 ^d
3500			555,89 ^e			562,76 ^e
4000			706,58 ^f			737,46 ^g

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

Como era de se esperar, dosagens crescentes de cloreto férrico aumentam o teor de cloretos. Como esse índice é controlado pela legislação, o uso de cloreto férrico fica prejudicado até certo ponto e exige maiores cuidados.

Por outro lado, a floculação com sulfato de alumínio colabora para redução do teor de cloretos do efluente (até 40-45%). Isso deve estar relacionado ao arraste de moléculas orgânicas com íons cloretos trocáveis, quando da floculação.

Segunda Sequência de Testes

A segunda sequência de testes foi realizada em nova amostra de efluente neutralizado colhida na Riocell S. A.. O objetivo dessa nova sequência era estudar dosagens menores de sulfato de alumínio. Isso se devia ao fato de haver indicações que a redução de cor e DQO poderiam ser melhoradas em aplicações menores desse floculante. Ao mesmo tempo, procurou-se avaliar o efeito da redução do tempo de agitação na fase lenta, de quinze para dez minutos.

Tabela 6: pH

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O		Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	
	Tempo de agitação			Tempo de Agitação		
	0	10 min	15 min	0	10 min	15 min
0	7,6 ^b			7,83 ^a		
1000		5,27 ^{cd}	5,24 ^d		5,44 ^c	5,30 ^{cd}
1500		5,33 ^c	5,10 ^d		5,10 ^d	5,19 ^d
2000		5,17 ^d	5,21 ^d		5,29 ^{cd}	5,16 ^d

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

Como se pode verificar, essa nova amostra de efluente bruto neutralizado possuía um pH ligeiramente superior.

Tabela 7: Cor aparente (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O		Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	
		Tempo de Agitação			Tempo de Agitação	
		0	10 min		15 min	0
0	2926,47 ^e			1949,55 ^d		
1000		117,73 ^d	349,79 ^c		55,50 ^{ab}	46,39 ^{ab}
1500		99,49 ^{ab}	64,60 ^a		42,15 ^a	32,74 ^a
2000		57,01 ^a	57,01 ^a		41,84 ^a	33,96 ^a

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

Os resultados da tabela 7 indicam como melhores, as dosagens próximas a 2000 ppm, para máxima redução da cor aparente. Para o efluente filtrado dosagens entre 1000 e 1500 ppm já mostram bom efeito. O tempo de 15 minutos de agitação lenta mostrou-se mais indicado.

Tabela 8 - Cor real (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O		Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	
		Tempo de Agitação			Tempo de Agitação	
		0	10 min		15 min	0
0	1834,26 ^c			680,48 ^b		
1000		35,07 ^a	27,89 ^a		27,89 ^a	27,89 ^a
1500		27,89 ^a	27,89 ^a		27,89 ^a	27,89 ^a
2000		27,89 ^a	27,89 ^a		27,89 ^a	27,89 ^a

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

Da mesma forma que na sequência de testes inicial, a cor real é significativamente reduzida em todos os casos. Isso reforça a necessidade de se melhorar a decantação para remoção dos microflocos que se mantêm suspensos no efluente.

Tabela 9 - DQO (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O		Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	
		Tempo de Agitação			Tempo de Agitação	
		0	10 min		15 min	0
0	1313,33 ^f			767,22 ^d		
1000		1075,20 ^e	750,22 ^d		367,18 ^{bc}	308,29 ^b
1500		409,07 ^c	286,98 ^{ab}		351,29 ^{dc}	306,22 ^{ab}
2000		259,44 ^{ab}	241,27 ^{ab}		222,22 ^a	203,27 ^a

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

A otimização da dosagem de sulfato de alumínio permitiu alcançar reduções de 80% da DQO, o que pode ser considerado excelente para um tratamento em etapa única. Também para DQO a agitação lenta por mais tempo foi benéfica.

Tabela 10: Cloretos (ppm)

Dosagem	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O		Efluente Bruto	Al ₂ (SO ₄) ₃ .14 H ₂ O	
		Tempo de Agitação			Tempo de Agitação	
		0	10 min		15 min	0
0	540,98 ^c			514,45 ^d		
1000		467,76 ^b	480,38 ^{bc}		461,67 ^b	463,74 ^b
1500		479,63 ^{bc}	507,42 ^d		484,64 ^c	513,60 ^d
2000		511,08 ^d	420,74 ^a		498,73 ^{cd}	468,93 ^{bc}

a,b,c,d,e,f,g,h, na linha e coluna: as médias seguidas por letras diferentes diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P>0,0001$

O efluente dessa sequência de testes era bem mais rico em cloretos (cerca do dobro). As melhores reduções chegaram a 20% com a dosagem de 2000 ppm de sulfato de alumínio, 15 minutos de agitação lenta, para o efluente bruto não filtrado. Apesar de não ser expressiva, é uma redução que pode ajudar a enquadrar um efluente no valor legislado.

CONCLUSÕES

As principais conclusões que podem ser propostas a partir desse trabalho são:

- a filtração do efluente bruto neutralizado, removendo fibras, finos, macromoléculas e flocos naturais, permite expressivas reduções da cor aparente e DQO do mesmo.
- o sulfato de alumínio mostrou viabilidade para ser usado em tratamento único, reduzindo substancialmente cor aparente, cor real, DQO e cloretos do efluente. Entretanto, é essencial que se otimizem as dosagens, o tempo de agitação, e a decantação dos flocos. Para o caso específico, dosagens próximas a 2000 ppm foram adequadas.
- o cloreto férrico não foi tão efetivo como coagulante/floculante, logo o seu pior desempenho sugere que se use o sulfato de alumínio.
- os excelentes resultados para cor real indicam que deve-se procurar melhorar as etapas de decantação e separação dos micro-flocos do efluente tratado. Uma filtração em filtro de areia ou selite pode ser uma efetiva maneira de se alcançar um efluente final de excelente qualidade, em duas etapas de tratamento: clarifloculação/decantação e filtração.
- pelas altas dosagens envolvidas, estudos de viabilidade econômica (relação custo/resultado) devem sempre ser verificadas pelos que se interessarem pela técnica proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SUPERSULFATO INDÚSTRIA QUÍMICA-Sulfato de alumínio. [s. l., 1988]. 22p. (Boletim Técnico).
- 2 CINQUE, U. C., QUADROS, R. A., ANDRADE, M. A. D.. Avaliação dos efeitos ambientais de acordo com a BS 7750-Uma experiência real. **O Papel**, São Paulo, n.01, p.29-34, 1996.
- 3 BERTOLLETTI, E.. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v.14, n.3/4, p.271-277, 1990.
- 4 FROEHLICH, S.. **Melhoramento de efluentes da indústria de celulose e papel por carvão biológico**. Porto Alegre: UFRGS, 1987. 166p. Dissertação (Mestrado em Engenharia).
- 5 ERIKSSON, K.L.. New development for purification of waste bleach waster. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. **Anais...** Atlanta: Tappi Press, 1991. v.1. p.427-431.
- 6 LANDIM, A. B., OLIVEIRA, M. B.. Sistema de monitoramento contínuo de efluentes em uma planta de celulose. In: 28º Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo. São Paulo - SP **Anais...** São Paulo: 1995. 1002p. p.629-644.
- 7 HOUK, V. S. 1992. The genotoxicity of industrial wastes and effluents- A Review. **Mutation Research**, v.277, p.91-138.
- 8 BORGES, A. M., COUTO, C., FABRES, A. S.. Evolução do efluente, produção utilização do lodo biológico na Cenibra. **O Papel**, São Paulo, n.07, p.36-41, 1994.

- 9 APHA AWWA. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington, 1985. 1268p.
- 10 DIN. **Determination of adsorbable organically bonded halogens (AOX):** DIN 38409. Germany, 1985. part 14.
- 11 FRIZZO, S. M. B., MARTINS, A. F., FOELKEL, C. E. B. et al. Proposição para redução do teor de cloretos e de elementos-traço de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada. **O Papel**, São Paulo, n. 12, p.147-149, 1996.
- 12 ADAD, J.M.T. **Controle químico de qualidade.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 204p.
- 13 POLILAB: **Método para determinação de DQO.** São Paulo: [199-]. 6 p. Catálogo.
- 14 BACAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. Campinas: Edgard Blücher Ltda., 1985, 259p.
- 15 SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL. Norma Técnica SSMA nº 01/89. **Diário Oficial do Estado**, Porto Alegre, 19 mar. 1989.
- 16 KATO, M.. **Controle de poluição das águas em indústrias de celulose.** Curso Panamericano de Especialização em Celulose e Papel. 1983. 52p. mimeografiado.