

Influência do pH na qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose kraft

MFN -0832

N CHAMADA:

TITULO: Influência do pH na qualidade do efluente hídrico da fabricação de celulose kraft

AUTOR(ES): TEIXEIRA, M.L.FOELKEL, C.E.B.REGAZZI, A.J.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO:

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 13. Sessao especial sobre meio ambiente

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 24-28.11.1980

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1980, ABTCP

PAG/VOLUME: p.64-111,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 13. Sessao especial sobre meio ambiente, 1980, São Paulo, p.64-111

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR:

RESUMO:



INFLUÊNCIA DO pH NA QUALIDADE DO EFLUENTE HÍDRICO
DA FABRICAÇÃO DE CELULOSE KRAFT¹

MARCOS LAUREANO TEIXEIRA²
CELSO E.B. FOELKEL³
ADAIR JOSÉ REGAZZI⁴

¹ Trabalho realizado através do convênio CENIBRA/UFV

² Cia Suzano de Papel e Celulose

³ Riocell - Rio Grande Cia de Celulose do Sul

⁴ UFRV - Universidade Federal de Viçosa

INFLUÊNCIA DO pH NA QUALIDADE DO EFLUENTE HÍDRICO DA FABRICAÇÃO DE CELULOSE KRAFT

RESUMO

Neste trabalho , procurou-se verificar a influência do pH sobre a qualidade do efluente hídrico da indústria de celulose kraft. O material utilizado foi um efluente sintético e laborado com o objetivo de uniformizar os testes, onde se ajustava o pH na faixa de 1 a 12. O número de repetições por tratamento foi de quatro, totalizando 48 parcelas, em delineamento inteiramente casualizado. A avaliação da qualidade do efluente foi feita com base nos parâmetros seguintes: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos, teor de fibras e teor de cálcio. Os resultados foram interpretados estatisticamente por análise de variância da regressão. Pode-se afirmar que 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.

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-orgânica, 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-orgânica 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, causa 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 e HORNSBY, 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 (1968) considera estes produtos como de difícil fragmentação e eliminação, mesmo por microorganismos, 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 na qualidade do mesmo. 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.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A literatura referente ao assunto é vasta e, em sua maioria, constituída 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 efluente.

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 a 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 perdas de li

cor 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 muito 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 grosseiro em suspensão, como fibras, fibrilas, caulim, 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 um 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 (HAFFNER, 1969)

Testes	Locais									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	10,40	10,40	10,40	1,85	10,55	7,00	4,70	6,50	12,00	3,50
Cor, 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	t	640	340
Sólidos suspensos, ppm	100	295	t	140	20	439	290	n.d.	n.d.	80
DBO 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
Fibras, 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 (cloro e soda)

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 SMEDMAN (1977).

ANDERSON *et alii* (1974), também relatam o setor de branqueamento como a maior fonte poluente da indústria de celulose kraft, e neste, o estágio da extração alcalina. Os autores analisaram 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. Baseando-se nos vários estágios de uma sequência CEHDED, os autores elaboraram um quadro de contribuição poluente de cada estágio, o qual é apresentado como Quadro 2.

QUADRO 2 - Contribuição em carga poluidora de cada estágio da sequência de branqueamento CEHDED, 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

Outra seqüência de branqueamento, do tipo CEHDED, foi analisada por WONG e PRAHACS (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 (DUGAL et alii, 1976).

2.2. Métodos para tratamento de efluentes hídricos 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 tem 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 contracorrente no branqueamento.

O conceito de "fábrica sem efluentes" é recente e desenvolvido por RAPSON (1975). Uma fábrica deste tipo está em o peração 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 advem 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. ALFTHAN et alii (1976), estudaram 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 cozimento para um baixo número kappa, diminuía-se a DBO_5 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 DBO , conforme afirma IMHOFF (1966) e LEE et alii (1976). Entretanto, DUGAL 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 DBO causada pelo efluente, o autor concluiu que, inicialmente, os carboidratos do efluente eram con-

sumidos 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 a firmou 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 tem sido testados. Apenas aqueles relacionados à influência do pH serão abordados, pois se relacionam ao escopo dessa pesquisa.

2.3. Influência do pH sobre a qualidade do efluente kraft

GRINPLASTICH (1969), RICH (1973) e BABBIT 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 de pH, em relação a esse ponto, resultará na pre-

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 Waals, 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-orgânica 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-orgânica em suspensão na água. Devido a esse fator, as partículas finamente divididas se mantem suspensas devido a forças de repulsão.

HISTED e NICOLE (1973) e NAYAK et alii (1975) trabalharam com efluentes do branqueamento de sequência 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 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 contribuía 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.

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 floco 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-orgânica ionizada, pode-se considerá-lo como um sistema coloidal, cuja estabilidade é dependente do pH. A influência do pH, quebrando as forças de estabilização do sistema, provocando a atração e precipitação das partículas, será motivo de estudos neste trabalho.

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

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 Cl^- = 54 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 se

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, compôs-se a formulação para a preparação de

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. A unidade adotada para expressão dos resultados foi a equivalente a ppm de

platina (unidade de Pt).

3.2.2.2. Cor verdadeira

É a cor devida apenas a material em solução e ao material coloidal do efluente. Para sua determinação, precipitam-se os sólidos passíveis de serem precipitados por sulfato de alumínio em pH 7,6. Após precipitação, procede-se à filtração do sobrenadante em papel de filtro quantitativo. Esta preparação de amostra é feita com o objetivo de evitar os erros causados pela dispersão da luz em sólidos no meio líquido. A unidade adotada foi a mesma do item anterior.

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 PANOS-SIAN (1974) e HAYES et alii (1976), trata-se de um método prático, pois fornece rapidamente uma qualidade 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 em ppm de 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 anaeróbicos 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, expressando-se o resultado em ppm de oxigênio.

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 $105^{\circ}C$, durante período suficiente para se obter peso constante. O resultado é expresso em mg de sólidos totais/litro de 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^oC, 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 e mostra de 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 ácido calconcarboxílico. O resultado é expresso como mg/l do íon cálcio.

3.2.3. Ensaio 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. 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 "F" a um nível de signifi

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cor aparente

Os resultados médios 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 repelem umas 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 colóide 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 - Características médias do efluente em função do pH - Valores experimentais

pH	Característica							
	Cor aparente	Cor verdadeira	DQO	Oxigênio dissolvido	Sólidos totais	Sólidos suspensos	Fibras	Cálcio
1	756	82	239	4,9	308	74	12	65
2	850	97	239	4,8	309	94	11	61
3	935	98	245	4,6	341	98	10	60
4	1028	98	243	4,7	440	111	10	59
5	1148	99	243	4,8	434	112	11	57
6	1208	100	263	5,0	601	113	11	54
7	1340	101	266	4,7	611	123	10	53
8	1386	102	271	5,0	628	124	10	53
9	1436	102	271	5,0	632	128	10	51
10	1512	112	273	4,7	631	137	12	51
11	1558	129	274	4,9	634	135	10	51
12	1560	133	278	4,8	639	134	10	52

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

Causa da 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.

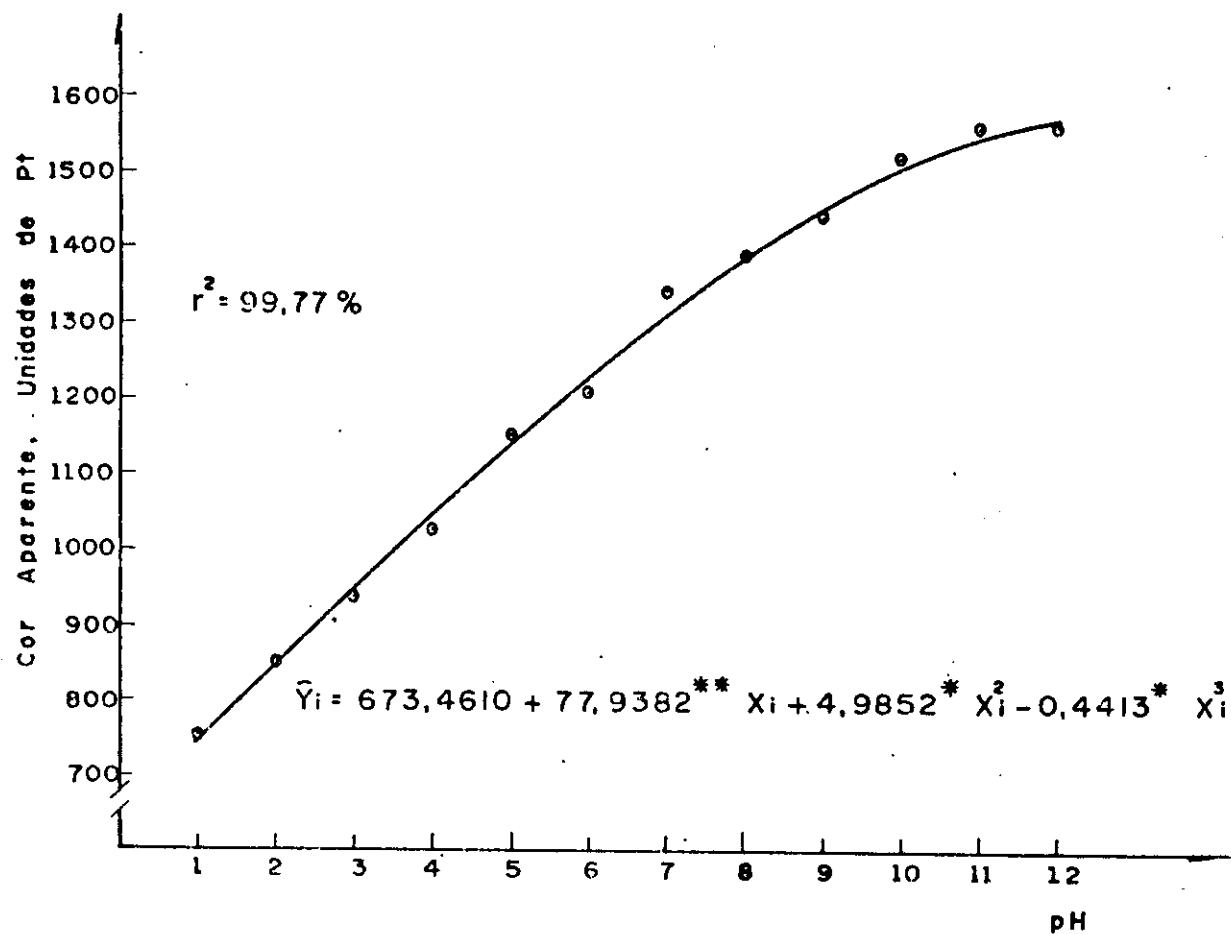


FIGURA 1 - Variação da cor aparente do efluente em função do pH
 (**,* Significativo aos níveis de 1 e 5% de probabilidade, respectivamente)

4.2. Cor verdadeira

Os resultados médios observados na experimentação para a cor verdadeira do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 5, 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) 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 explicada 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 iônicas de materiais coloridos.

QUADRO 5 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre a cor verdadeira

Causa da 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.

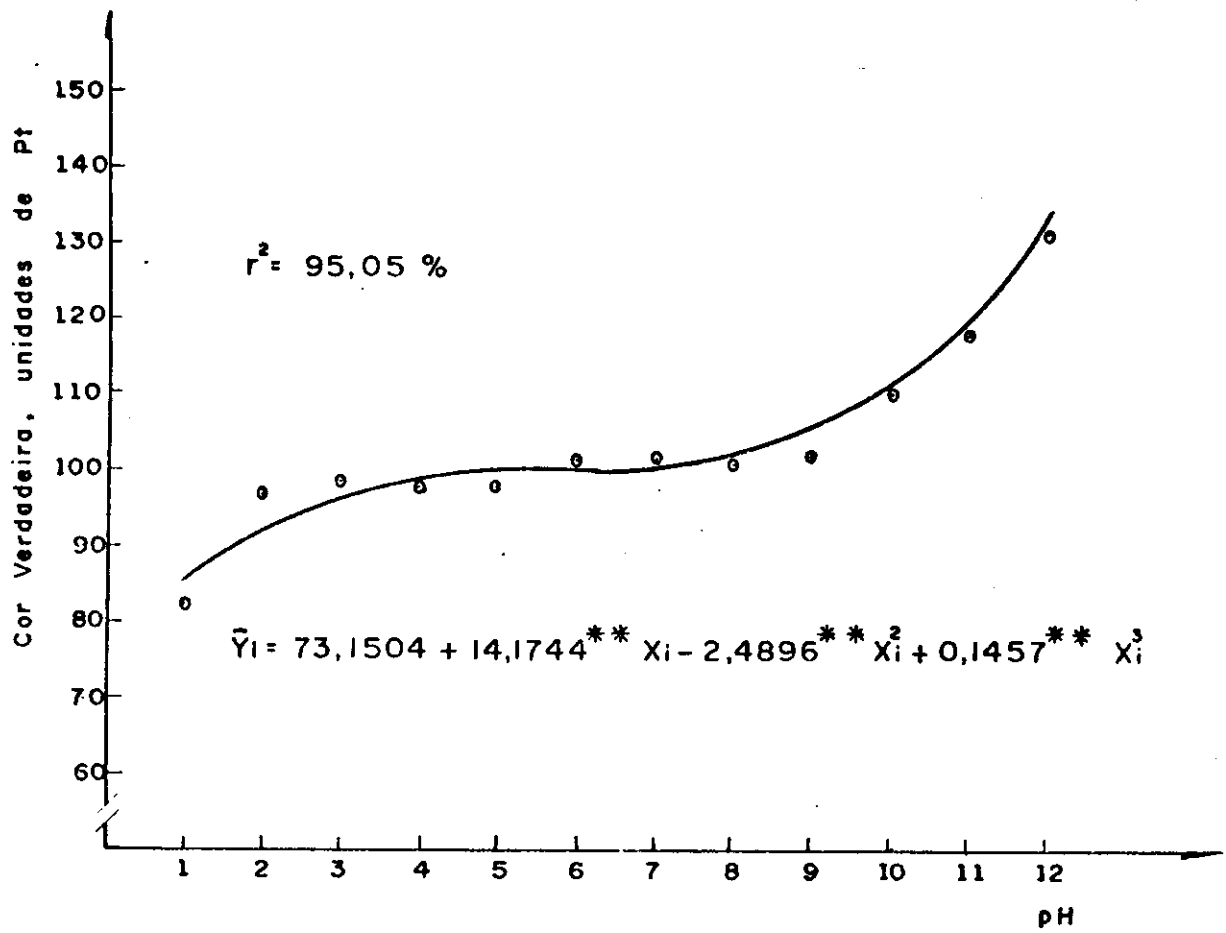


FIGURA 2 - Variação da cor verdadeira do efluente em função do pH

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

4.3. Demanda química de oxigênio - DQO

Os resultados médios experimentais para a DQO do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 6, 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-orgânica aos 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 6 - Análise da variância da regressão relativa a influência do pH sobre a demanda química de oxigênio

Causa de Variação	G.L.	SQ	QM	F	
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.

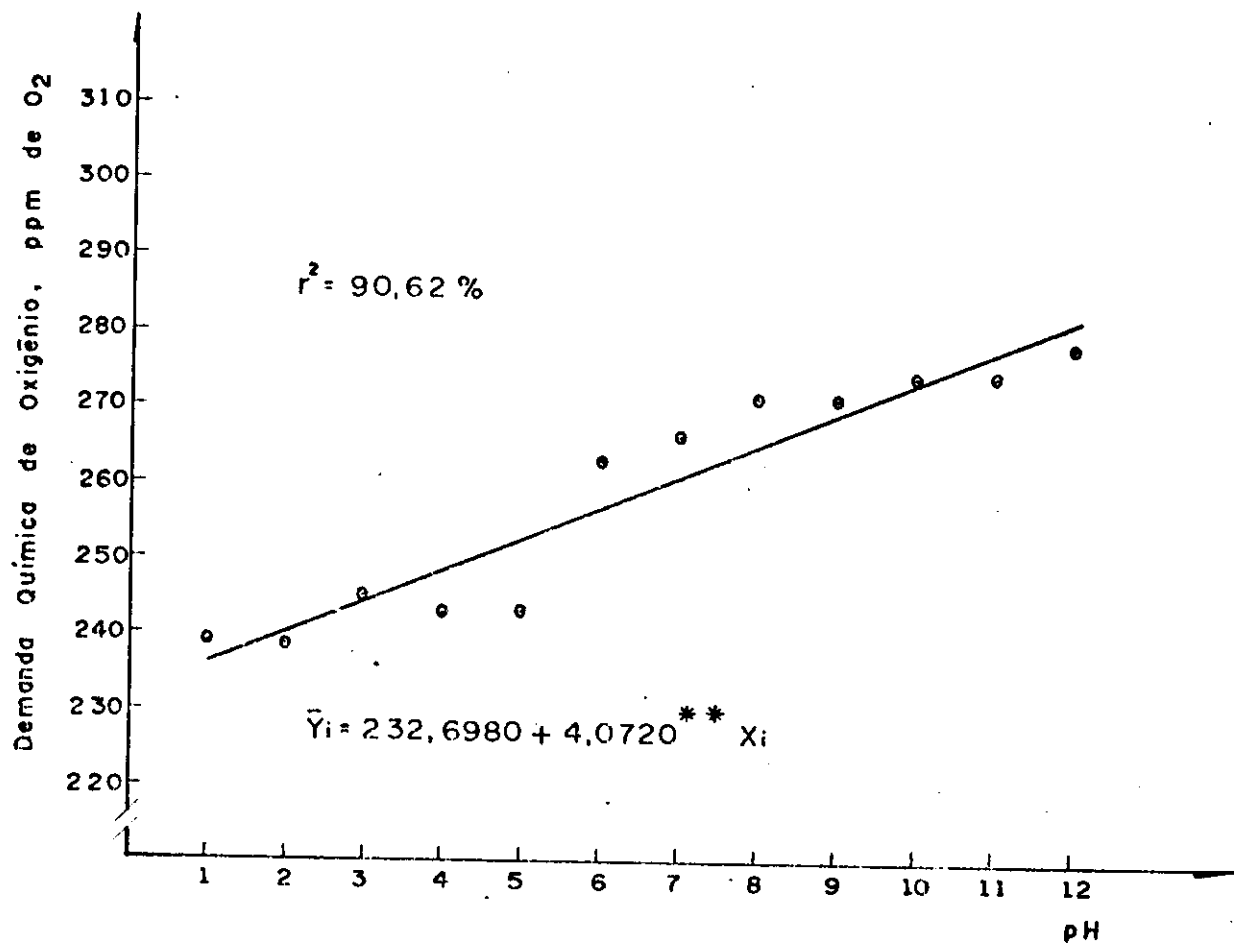


FIGURA 3 - Variação da demanda química de oxigênio em função do pH

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

4.4. Oxigênio dissolvido - OD

O Quadro 3 mostra os resultados médios experimentais obtidos.

Dentre os modelos estatísticos testados, nenhum deles se ajustou aos dados. Pode-se verificar no Quadro 3, 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 déficit 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.

4.5. Sólidos totais - ST

Os valores médios obtidos para o teor de sólidos totais do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 7, respectivamente.

A análise de variância da regressão, aplicada aos dados, indicou que o modelo quadrático, foi o que melhor se ajustou aos mesmos. Da mesma forma que para demanda química de oxigênio, o modelo está apresentado 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 compõem 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 relato por NAYAK et alii (1975), HISTED 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 7 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos totais

Causa da Variação	G.L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	2	198.553,6000	99.266,8000	57,00 ** **
Desvios da regressão	9	15.672,6900	1.741,4100	245,70 **
Resíduo	36	255,1500	7,0875	

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

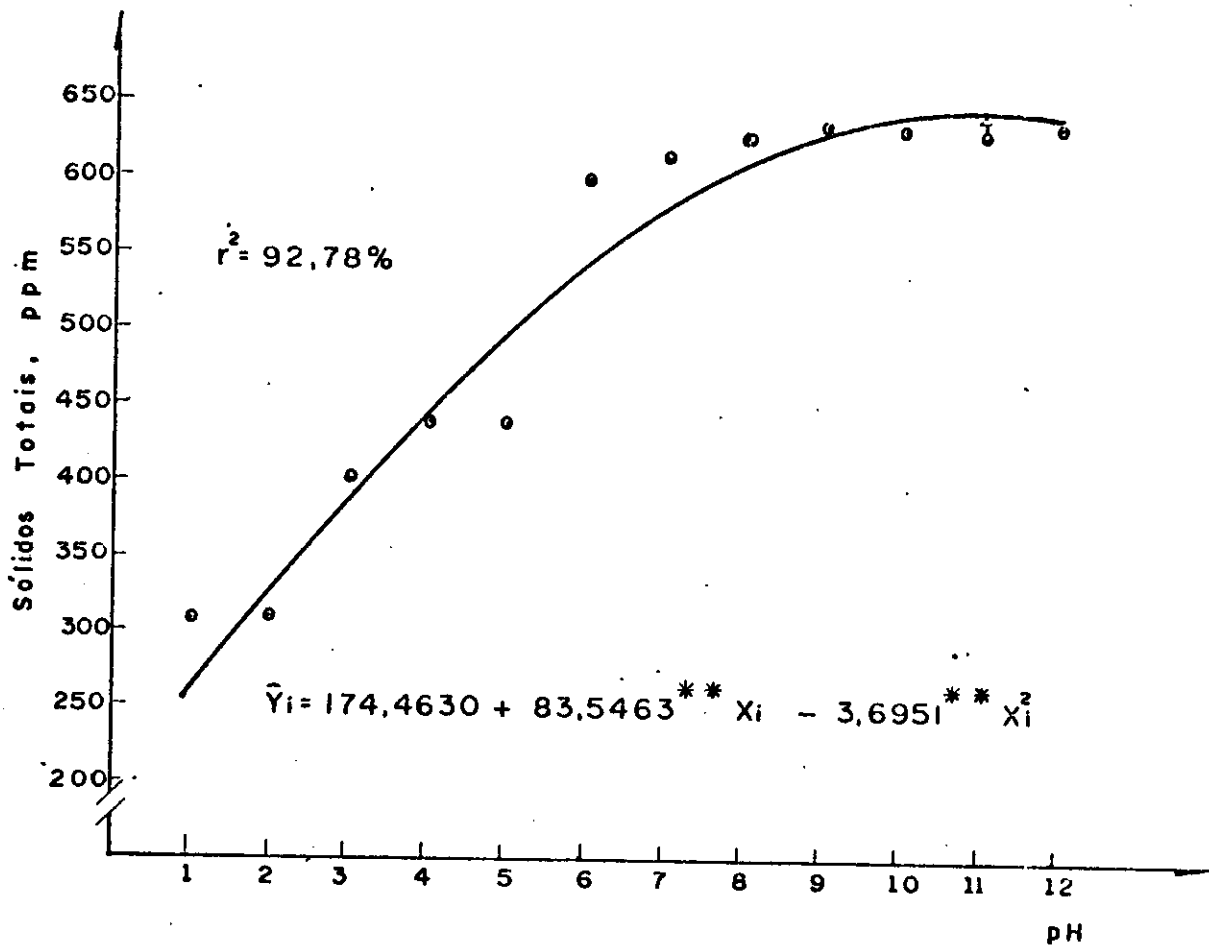


FIGURA 4 - Variação do teor de sólidos totais em função do pH
 (** Significativo, ao nível de 1% probabilidade)

4.6. Sólidos suspensos - SS

Os resultados médios experimentais obtidos para o teor de sólidos suspensos, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 8, 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 conseqüente arraste, corresponderam em menores valores de sólidos suspensos, aos níveis baixos de pH.

QUADRO 8 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos suspensos

Causa de Variação	G.L.	SQ	QM	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.

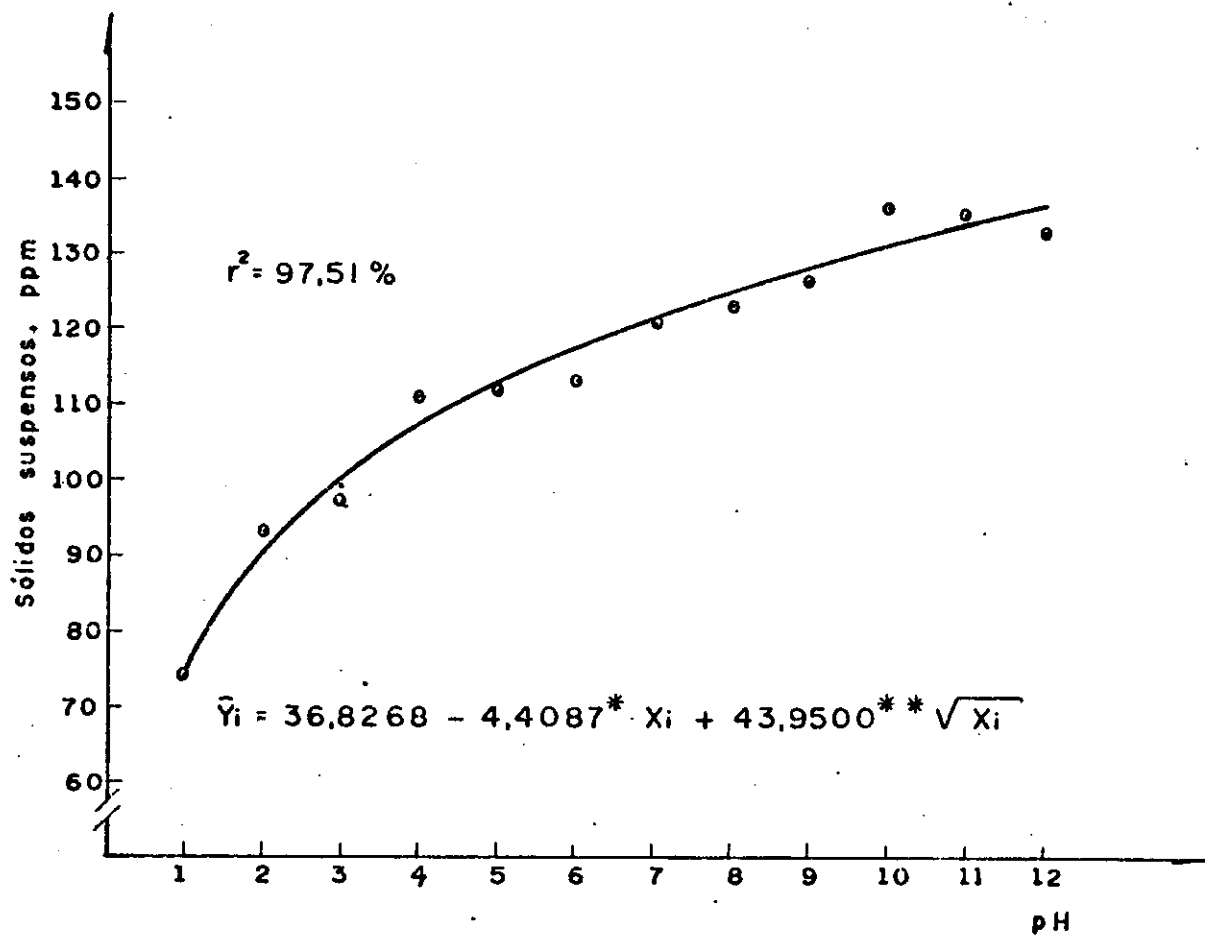


FIGURA 5 - Variação do teor de sólidos suspensos em função do pH

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

4.7. Teor de fibras

No Quadro 3 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 3 permitiu notar, que o teor de fibras se mantinha relativamente constante, na faixa de 10 ppm, independentemente 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.

4.8. Teor de cálcio

Os resultados médios obtidos para o teor de cálcio do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 9, 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 sobrenadante 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 9 - 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	27,0728	1,02980	

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

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

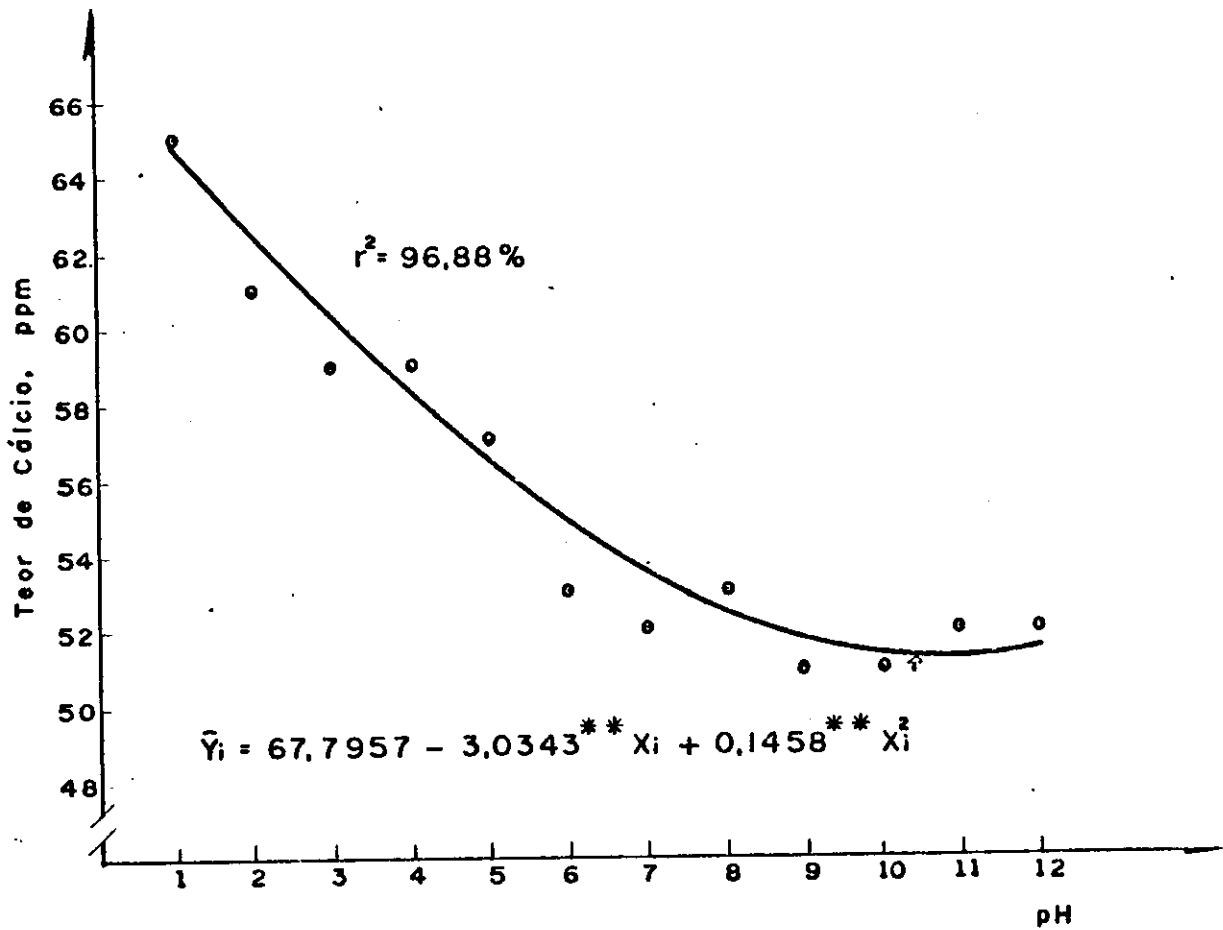


FIGURA 6 - Variação do teor de cálcio em função do pH

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

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Executou-se em laboratório, um experimento, visando estudar a influência do pH 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 fidelidade a efluentes industriais de modernas fábricas de celulose.

A experimentação consistiu no estudo da forma como o pH, variando de 1 a 12, afetava a qualidade do efluente.

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 verdadeira, sólidos totais e demanda química de oxigênio, em 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 praticamente não exerce ação sobre o teor de fibras e de oxigênio dissolvido do efluente kraft.

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 especial análise dos sistemas de efluentes de fábricas

cas de celulose. É possível, dentro de uma fábrica, combinar efluentes setoriais de altos teores de matéria-orgânica, de forma a que o pH seja ácido e haja precipitação espontânea de sólidos, por desestabilização do sistema coloidal. Com isso, evita-se dispor de produtos químicos flocculantes ou de outros sistemas, para tratar fração considerável dos efluentes. Apenas uma fração excedente do efluente, rica em matéria-orgânica 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. ALFTHAN, J.C.; NORRTROM, H. & AKERLUND, G. Effluents from chlorination and alkaline extraction of pine sulphate pulps. Svensk Papperstidning, Stockolm, 79(6): 180-185, 1976.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14.^a 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 Blücher, 1976. 592 p.
6. 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.
7. BRANCO, S.M. & ROCHA, A.A. Poluição, proteção e usos múltiplos de represas. São Paulo, Edgard Blücher, 1977. 185 p.
8. DUGAL, H.S.; LEEKLY, R.M. & SWANSON, J.W. Kraft effluent color nature before and after lime treatment. Paper Trade Journal, New York, (9): 39-40, 1974.

9. DUGAL, H.S. et alii. Color characterization of kraft linerboard decker effluent. Paperi ja-Puu, Helsinki, 58(4): 47-50, 1973.
10. FONSECA, A. O oxigênio dissolvido em água. Revista Química Industrial: 138-42, maio, 1967.
11. GRINPLASTCH, B.S. Novos conceitos sobre clarificação e filtração das águas. Revista do Serviço Especial de Saúde Pública, Rio de Janeiro, 14(2): 34- 119, 1969.
12. HAFFNER, D.C. Poluição de águas. Disposição do resíduo industrial de uma fábrica de celulose sulfato e suas consequências no curso hídrico que o recebe. São Paulo, Associação Brasileira de Celulose e Papel, 1969. 32 p. (Trabalho apresentado no III Seminário de Celulose e Conexos).
13. 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.
14. 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.
15. HAYNES, D.C. Water recycling in the pulp and paper industry. Tappi, Atlanta, 57(4): 45-51, 1974.
16. HISTED, J.A. & NICOLE, F.M.A. Water reuse and recycle in bleachery. Pulp Paper Canada, Westmount, 74(12): T 386-T391, 1973.
17. IMHOFF, K. Manual de tratamento de águas residuárias. São Paulo, Edgard Blücher, 1966, 235 p.

18. JUDKINS, J.F. & HORNSBY, J.S. Color removal from textile dye waste using magnesium carbonate. Journal Water Pollution Control Federation: 2446-2456, nov. 1978.
19. LEANDRO, J.M.; GOMES, N.D. & GOMES, R.C. Poluição em indústrias de celulose. O Papel, São Paulo, 31(10) : 33-41, 1978.
20. 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
21. NAYAK, K.V.; NICOLLE, F.M.A. & HISTED, J.A. How reduce bleachery effluent color. Pulp Paper Canada, Westmount, 76(4) : 44-49, 1975.
22. NASR, M.S: et alii. Laboratory proven: fly ash process removes bleach effluent color. Canadian Pulp Paper Industry, 28(9) : 30-33, 1975.
23. NORMAN, M.E. Reuse of water in the pulp and paper industry. Appita, Parkville, 29(1) : 36-40, 1975.
24. PANDESIAN, Z. Controle analítico no tratamento de água. Revista Brasileira de Química, Rio de Janeiro, 70: 197-199, 1974.
25. RAABE, E.W. Biochemical oxygen demand and degradation of lignin in natural waters, Journal Water Pollution Control Federation, 40(5): R 145 - R 150, 1968.
26. RAPSON, W.H. A eliminação da poluição da água nas fábricas de celulose branqueada, sistema kraft. O Papel, São Paulo : 37-43, maio 1975.

27. RICH, L.G. Environmental systems engineering. Clenson, McGraw-Hill Koga-Kuska, 1973. 441 p.
28. SANTOS FILHO, D.F. Tecnologia de tratamento de água para indústria. Rio de Janeiro, Almeida Neves, 1976. 251 p.
29. SMEDMAN, L. Um novo conceito de planta de branqueamento. O papel, São Paulo, 38(10) : 43-46, 1977.
30. 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.
31. WONG, A. & PRAHACS, S. Physico-chemical techniques for treating effluents. Pulp Paper Canada, Westmount, 78(7) : 63-67, 1977.



INFLUÊNCIA DO pH NA QUALIDADE DO EFLUENTE HÍDRICO DA FABRICAÇÃO DE CELULOSE KRAFT¹

MARCOS LAUREANO TEIXEIRA ²
CELSO E.B. FOELKEL ³
ADAIR JOSÉ REGAZZI ⁴

¹ Trabalho realizado através do convênio CENIBRA/UFV

² Cia Suzano de Papel e Celulose

³ Riocell - Rio Grande Cia de Celulose do Sul

⁴ UFV - Universidade Federal de Viçosa

RESUMO

Neste trabalho, procurou-se verificar a influência do pH 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, onde se ajustava o pH na faixa de 1 a 12. O número de repetições por tratamento foi de quatro, totalizando 48 parcelas, em delineamento inteiramente casualizado. A avaliação da qualidade do efluente foi feita com base nos parâmetros seguintes: cor aparente, cor verdadeira, demanda química de oxigênio, oxigênio dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos, teor de fibras e teor de cálcio. Os resultados foram interpretados estatisticamente por análise de variância da regressão. Pode-se afirmar que 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.

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 mau odor, como mercaptanas e gás sulfídrico, como também na água, pela liberação de efluentes hídricos, contendo matéria orgânica, 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 cas-

tanho-escura a preta. Esta cor escura, de difícil remoção, é devida à matéria-orgânica 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 mau aspecto, causa 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 aeróbios, que retiram oxigênio disponível da água, para sua atividade metabólica. Essas duas ações concomitantes colaboram para a redução do oxigênio dissolvido na água, prejudicando conseqüente-

mente a vida aquática. (JUDKINS e HORNSBY, 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 (1968) considera estes produtos como de difícil fragmentação e eliminação, mesmo por microorganismos, 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 na qualidade do mesmo. 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.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A literatura referente ao assunto é vasta e, em sua maioria, constituída 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 efluente.

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 perdas de licor preto residual. O licor preto constituiu-se, como o próprio nome indica, em um líquido escuro, rico em matéria orgânica e alcali. 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 alcali e de energia. Porém em algumas fases do processo, este licor tem concentração muito 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 pHs 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 o

sólidos dissolvidos. Os sólidos suspensos são constituídos de material grosseiro em suspensão, como fibras, fibrilas, caulim, 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.

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 SMEDMAN (1977).

ANDERSON *et alii* (1974) também relatam o setor de branqueamento como a maior fonte poluente da indústria de celulose kraft, e neste, o estágio da extração alcalina. Os autores analisaram 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 ion sódio. Baseando-se nos vários estágios de uma seqüência CEHDED, os autores elaboraram um quadro de contribuição poluente de cada estágio, o qual é apresentado como Quadro 2.

Outra seqüência de branqueamento, do tipo CEHDED, foi analisada por WONG e PRAHACS (1977), quanto a sua contribuição poluidora. Os autores concluíram que 80% do total de cor do efluente do branqueamento provinham do primeiro estágio de extração alcalina. Os compostos coloridos deste estágio são de natureza similar a da lignina, possuindo, em sua maioria,

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

Testes	Locais									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	10,40	10,40	10,40	1,85	10,55	7,00	4,70	6,50	12,00	3,50
Cor, 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	t	640	340
Sólidos suspensos, ppm	100	295	t	140	20	439	290	n.d.	n.d.	80
DBO 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
Fibras, 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 | 6. Efluente da depuração da polpa branqueada |
| 2. Efluente da descarga dos digestores | 7. Efluente das máquinas de papel |
| 3. Efluente da lavagem e depuração | 8. Efluente da caixa de selagem dos evaporadores |
| 4. Efluente da cloração | 9. Efluente da lavagem da lama de cal |
| 5. Efluente da extração alcalina | 10. Efluente da planta química (cloro e soda) |

QUADRO 2 - Contribuição em carga poluidora de cada estágio da sequência de branqueamento CEHDED, 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	3,0
- % do total	34,0	50,0	8,0	8,0	100,0

alta densidade e cargas negativas (DUGAL *et alii*, 1976).

2.2. Métodos para tratamento de efluentes hídricos 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 prá-

ticos 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 contracorrente no branqueamento.

O conceito de "fábrica sem 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 pro-

cesso e resultar em menor carga poluente. ALFTHAN *et alii* (1976), estudaram 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 cozimento para um baixo número kappa, diminuía-se a DBO₅, 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 DBO, conforme afirmam IMHOFF (1966) e LEE *et alii* (1976). Entretanto, DUGAL *et alii* (1974) não consideram o tratamento biológico como efetivo para remoção de cor, pois os compostos de lignina apresentam certa resistência ao ataque microbiológico.

Um estudo da biodegradabilidade 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 DBO 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 autodepurar 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 biodegradabilidade 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.

Frete 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 serão abordados, pois se relacionam ao escopo dessa pesquisa.

2.3. Influência do pH sobre a qualidade do efluente kraft

GRINPLASTCH (1969), RICH (1973) e BABBITT *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 de 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 Waals, 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 orgânica em suspensão na água, a valores de pH entre 6 e 7, apresenta uma grande multiplicidade de compostos contendo grupos fenólicos e carboxílicos, parcialmente ionizados. Isso confere cargas negativas à matéria orgânica 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 e-

fluente 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 DQO foram removidos 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 contribuía 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 floco 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 orgânica ionizada, pode-se considerá-lo como um sistema coloidal, cuja estabilidade é dependente do pH. A influência do pH, quebrando as forças de estabilização do sistema, provocando a atração e precipitação das partículas, será motivo de estudos neste trabalho.

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 caracte-

ísticas. O efluente sintético seria obtido pela mistura em proporções preestabelecidas, 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 uS, pH = 10,7, cor aparente = 1.600 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 Cl⁻ = 54 ppm, demanda química de oxigênio = 355 ppm 0².

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 H₂SO₄ 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 sin-

tético em aproximadamente 600 ppm e combiná-los entre os diversos componentes. Através de um balanço de material simples, compôs-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 cloroplátinato 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. A unidade adotada para expressão dos resultados foi a equivalente a ppm de platina (unidade de Pt).

3.2.2.2. Cor verdadeira

É a cor devida apenas a material em solução e ao material coloidal do efluente. Para sua determinação, precipitam-se os sólidos passíveis de serem precipitados por sulfato de alumínio em pH 7,6. Após precipitação, procede-se à filtração do sobrenadante em papel de filtro quantitativo. Esta preparação de amostra é feita com o objetivo de evitar os erros causados pela dispersão da luz em sólidos no meio líquido. A unidade adotada foi a mesma do item anterior.

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 PANOSSIAN (1974) e HAYES *et alii* (1976), trata-se de um método prático, pois fornece rapidamente uma qualidade 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 em ppm de 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, expressando-se o resultado em ppm de oxigênio.

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 de 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 ETDA, utilizando o indicador ácido 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 bequeres 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 H₂SO₄ 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 (pHs de 1 a 12) com quatro repetições, seguindo um delineamento inteiramente casualizado.

3.2.4. 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 r², 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 "F" a um nível de significância aceitável de até 5% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cor aparente

Os resultados médios 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, descrevemos satisfatoriamente o fenômeno.

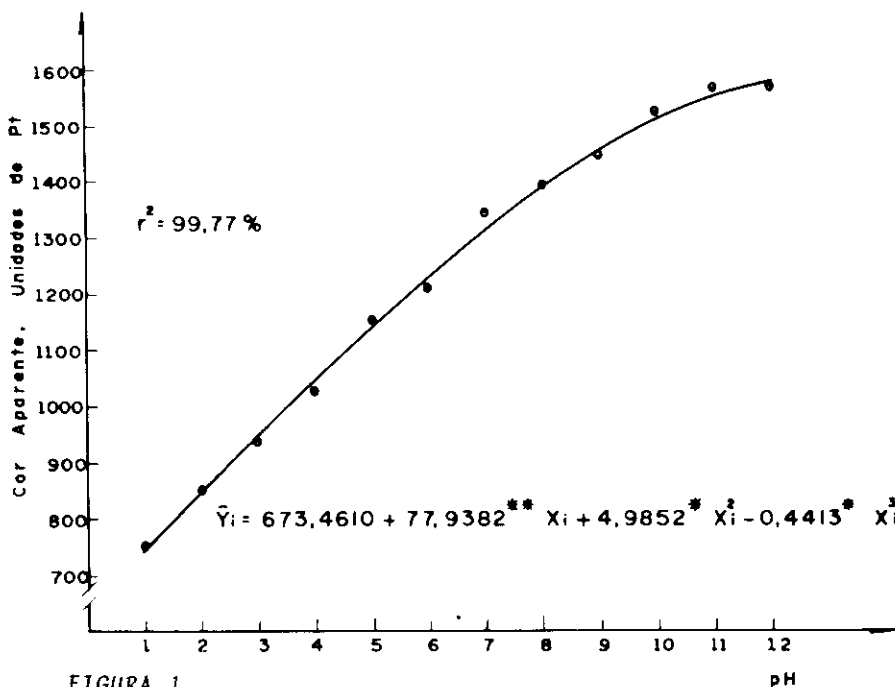


FIGURA 1

- Variação da cor aparente do efluente em função do pH

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

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 pHs mais altos (RICH, 1973, BABBITT *et alii*, 1962), considerando-se que parte da cor seja devida a substâncias coloidais, que se repelem umas às outras. Com o abaixamento do pH a valores abaixo de 4, o sistema coloidal passa se desestabilizar, pois, está-se enriquecendo de cargas positivas, enquanto o colóide é negativo. Com a neutralização parcial das cargas negativas a pHs 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 pHs 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).

4.2. Cor verdadeira

Os resultados médios observados na experimentação para a cor verdadeira do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 5, 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) 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 pHs 4 a 8, pode ser explicada 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 iônicas de materiais coloridos.

4.3. Demanda química de oxigênio - DQO

Os resultados médios experimentais para a DQO do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 6, respectivamente.

QUADRO 3 - Características médias do efluente em função do pH - Valores experimentais

pH	Característica							
	Cor aparente	Cor verdadeira	DQO	Oxigênio dissolvido	Sólidos totais	Sólidos suspensos	Fibras	Cálcio
1	756	82	239	4,9	308	74	12	65
2	850	97	239	4,8	309	94	11	61
3	935	98	245	4,6	341	98	10	60
4	1028	98	243	4,7	440	111	10	59
5	1148	99	243	4,8	434	112	11	57
6	1208	100	263	5,0	601	113	11	54
7	1340	101	266	4,7	611	123	10	53
8	1386	102	271	5,0	628	124	10	53
9	1436	102	271	5,0	632	128	10	51
10	1512	112	273	4,7	631	137	12	51
11	1558	129	274	4,9	634	135	10	51
12	1560	133	278	4,8	639	134	10	52

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

Causa da 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.

QUADRO 5 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre a cor verdadeira

Causa da 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.

QUADRO 6 - Análise da variância da regressão relativa a influência do pH sobre a demanda química de oxigênio

Cause de Variação	G.L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	1	2.371,3000	2.371,1300	96,59 **
Desvios da regressão	10	245,4620	24,5462	2,94 *
Resíduo	35	300,2616	8,3406	

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

* Significativo, ao nível de 5% de probabilidade.

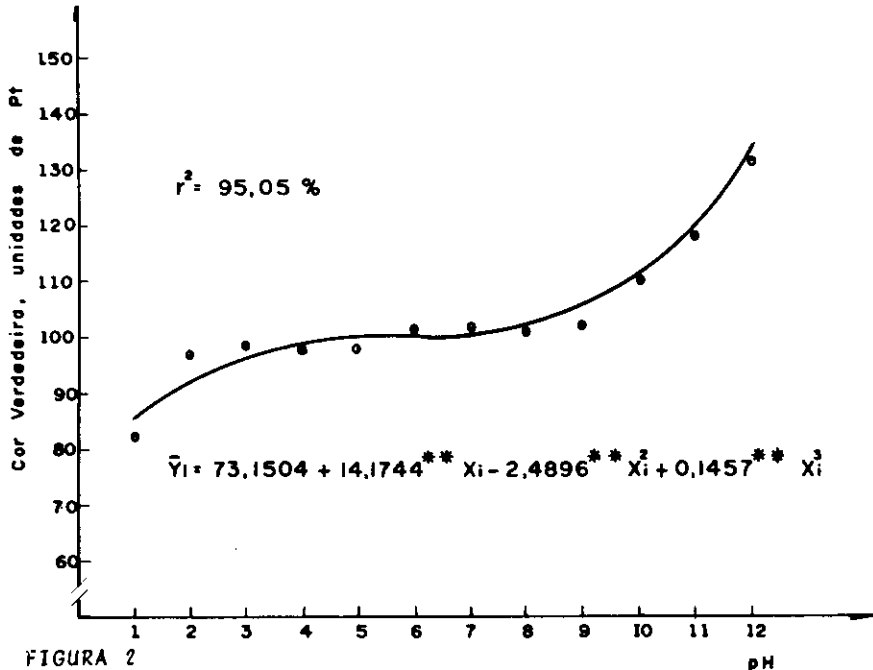


FIGURA 2

- Variação da cor verdadeira do efluente em função do pH (** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

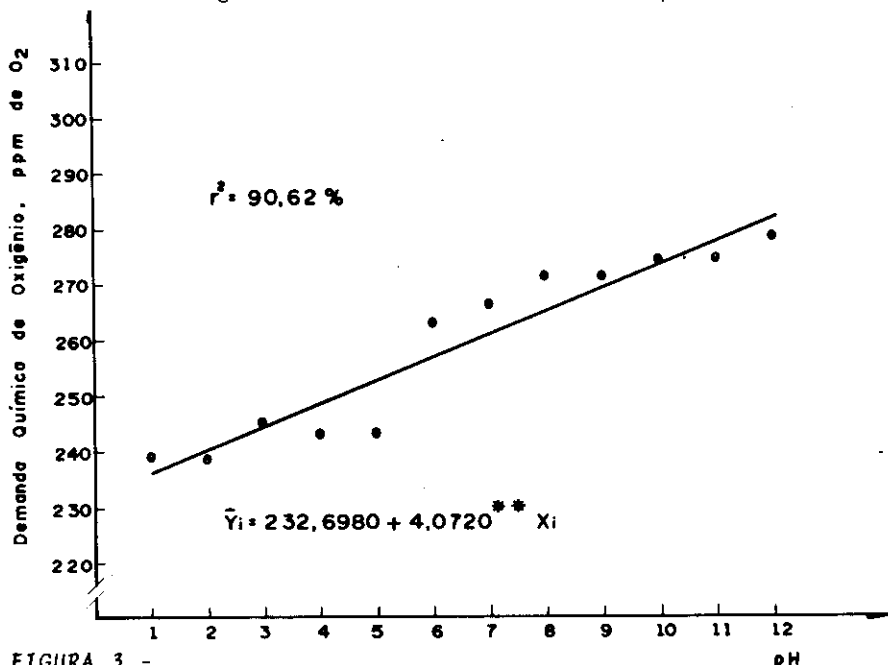


FIGURA 3

- Variação da demanda química de oxigênio em função do pH (** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade)

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 orgânica aos níveis mais altos de pH, já que a pHs ácidos, o sistema coloidal se desestabiliza e parte da matéria orgânica carregada negativamente se precipita, deixando mais limpo o sobrenadante.

4.4. Oxigênio Dissolvido - OD

O Quadro 3 mostra os resultados médios experimentais obtidos.

Dentre os modelos estatísticos testados, nenhum deles se ajustou aos dados. Pode-se verificar no Quadro 3, 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 O₂. Existia, portanto, um déficit 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. Isto porque o pH deve afetar a atividade dos microorganismos aeróbios, os quais consomem oxigênio da água, variando assim a concentração do OD da mesma.

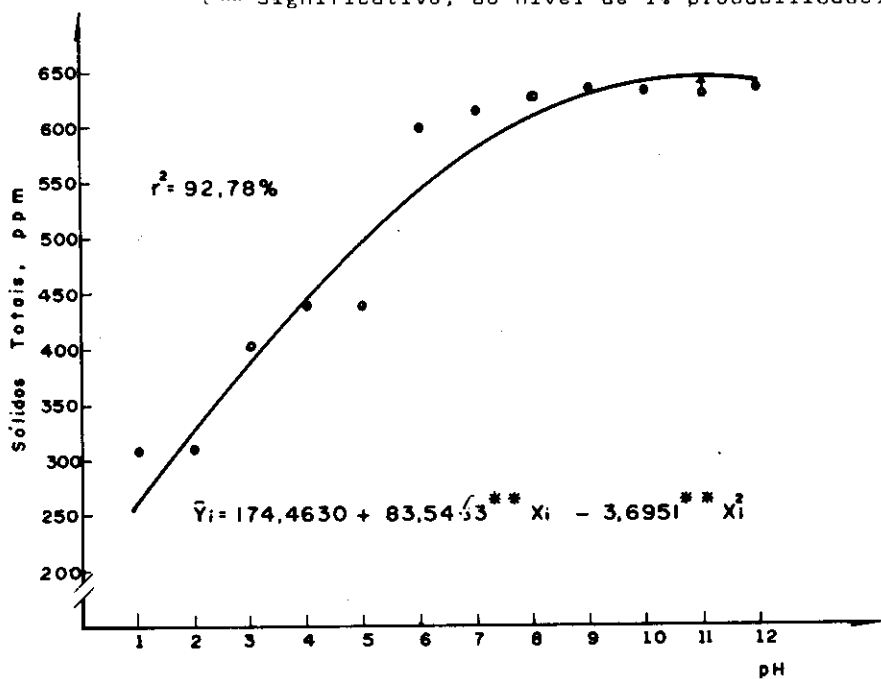
FONSECA (1967) relatou que o teor de oxigênio dissolvido em águas é função primordialmente da temperatura e pressão atuantes. Resta lembrar que, nas condições de ensaio desta pesquisa, a temperatura e a pressão foram mantidas aproximadamente constantes e iguais às do ambiente.

4.5 Sólidos totais - ST

Os valores médios obtidos para o teor de sólidos totais do efluente, em função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 7, respectivamente.

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

FIGURA 4 - Variação do teor de sólidos totais em função do pH
 (** Significativo, ao nível de 1% probabilidade)



Pela Figura 4, observou-se que, a função estimada para sólidos totais, indicou maior valor ($\bar{Y} = 646$ ppm) para um pH de 11,3. Por outro lado, a baixos pHs, 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), HISTED e NICOLE (1973), e GRINPLASTICH (1969).

Em pHs fortemente alcalinos, passa a haver a precipitação de alguns sais 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.

4.6 Sólidos suspensos - SS

Os resultados médios experimentais obtidos para o teor de sólidos suspensos, em função do pH, e a análise da variância da regressão, estão apresentados nos Quadros 3 e 8, 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 pHs ácidos o teor de sólidos suspensos chegava a ser reduzido à metade do valor original do efluente. Entretanto, acima de pH 6, o teor de sólidos suspensos remanescente no efluente tendia se aproximar do valor original. O elevado tempo de repouso e a flocu-

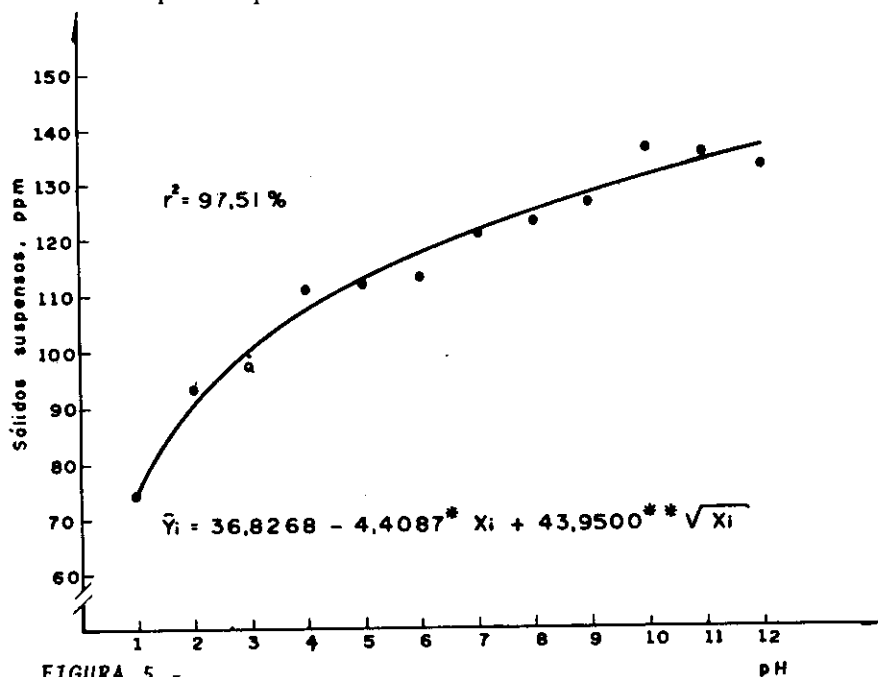


FIGURA 5 - Variação do teor de sólidos suspensos em função do pH
 (** * Significativo, aos níveis de 1 e 5% de probabilidade, respectivamente).

lação de material, com conseqüente arraste, corresponderam em menores valores de sólidos suspensos, aos níveis baixos de pH.

4.7 Teor de fibras

No Quadro 3 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 3 permitiu notar, que o teor de fibras se mantinha relativamente constante, na faixa de 10 ppm, independentemente 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.

4.8 Teor de cálcio

Os resultados médios obtidos para o teor de cálcio do efluente, em

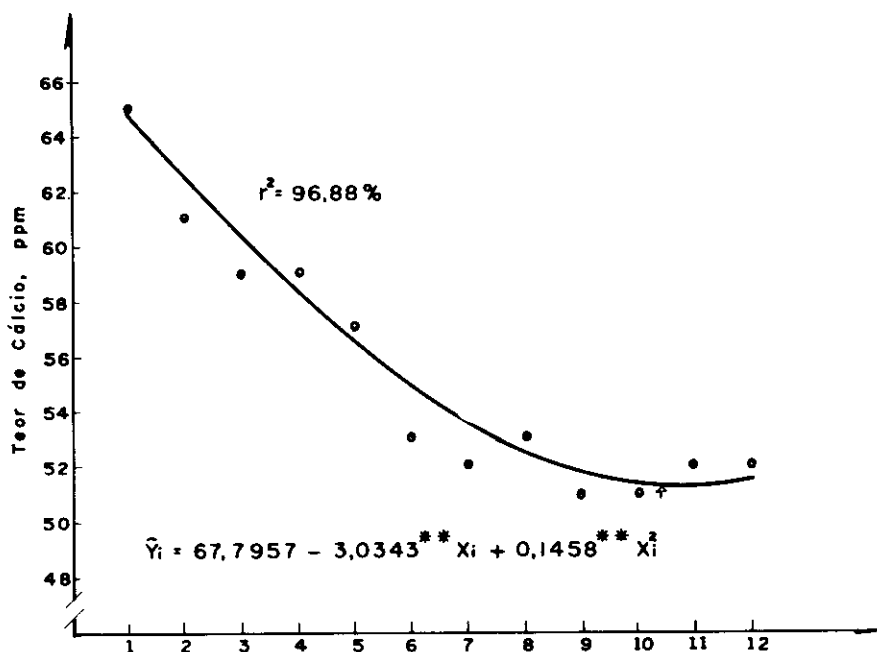


FIGURA 6 - Variação do teor de cálcio em função do pH

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

QUADRO 7 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos totais

Causa da Variação	G.L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	2	198.553,8000	99.266,8000	57,00 **
Desvios da regressão	9	15.672,6900	1.741,4100	245,70 **
Resíduo	36	255,1500	7,0875	

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

QUADRO 8 - Análise da variância da regressão relativa à influência do pH sobre o teor de sólidos suspensos

Causa de Variação	G.L.	SQ	QM	F
Devido à regressão	2	3,867,9400	1,933,9700	176,64 **
Desvios da regressão	9	98,6706	10,9634	1,69 n.s.
Resíduo	36	234,9211	6,5250	

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

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

QUADRO 9 - 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	115,2500	140,18 **
Desvios da regressão	9	7,3999	0,8222	0,79 n.s.
Resíduo	36	27,0728	1,02980	

** Significativo, ao nível de 1% de probabilidade.

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

função do pH, e a análise da variância da regressão estão apresentados nos Quadros 3 e 9, 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 sobrenadante 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 ($Y = 52$ 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.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Executou-se em laboratório, um experimento, visando estudar a influência do pH 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 efluentes industriais de modernas fábricas de celulose.

A experimentação consistiu no estudo da forma como o pH, variando de 1 a 12, afetava a qualidade do efluente.

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

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

b) Em valores de pHs ácidos (entre 1 a 4), a qualidade do efluente é melhorada no que diz respeito às características mencionadas no item a. Reduções 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 praticamente não exerce ação sobre o teor de fibras e de oxigênio dissolvido do efluente kraft.

Como a neutralização é obrigatória por legislação, havendo uma obrigação dos despejos hídricos pos-

suirem 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 especial análise dos sistemas de efluentes de fábricas de celulose. É possível, dentro de uma fábrica combinar efluentes setoriais de altos teores de matéria orgânica, de forma a que o pH seja ácido e haja precipitação espontânea 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 orgânica 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. ALFTHAN, J.C.; NORRTRON, H. & AKERLUND, G. Effluents from chlorination and alkaline extraction of pine sulphate pulps. *Svensk Papperstidning*, Stockolm, 79 (6): 180-185, 1976.

2. AMERICAN PUBLIC HEATH ASSOCIATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 14^a 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. 22p.

5. BABBITT, H.E.; DOLAND, J.J. & CLEASBY, J.L. *Abastecimento de água*. São Paulo, Edgard Blücher, 1976. 592 p.

6. 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.

7. BRANCO, S.M. & ROCHA, A.A. *Poluição, proteção e usos múltiplos de represas*. São Paulo, Edgard Blücher, 1977. 185 p.

8. DUGAL, H.S.; LEEKLY, R.M. & SWANSON, J.W. Kraft effluent color: nature before and after lime treatment. *Paper Trade Journal*, New York, (9): 39-40, 1974.

9. DUGAL, H.S. *et alii*. Color characterization of kraft linerboard decker effluent. *Paperi ja Puu*, Helsinki, 58 (4): 47-50, 1976.

10. FONSECA, A. O oxigênio dissolvido em água. *Revista Química Industrial*: 138-42, maio, 1967.

11. GRINPLASTCH, B.S. Novos conceitos sobre clarificação e filtração das águas. *Revista do Serviço Especial de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, 14 (2): 34-119, 1969.

12. HAFFNER, O.C. *Poluição de águas. Disposição do resíduo industrial de uma fábrica de celulose sulfato e suas conseqüências no curso hídrico que o recebe*. São Paulo, Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1969. 32 p. (Trabalho apresentado no III Seminário de Celulose e Conexos.

13. HAYES, E. R. & MUNROE, V.G. Kraft effluent color removal by dispersed air flotation. *Pulp Paper Canada*, Westmount, 75 (111): T 398-T 403, 1974.

14. 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, Spt. 1976.

15. HAYNES, D.C. Water recycling in the pulp and paper industry. *Tappi*, Atlanta, 57 (4): 45-51, 1974.

16. HISTED, J.A. & NICOLE, F.M.A. Water reuse and recycle in beachery. *Pulp Paper Canada*, Westmount, 74 (12): T 386-T391, 1973.

17. IMHOFF, K. *Manual de tratamento de águas residuárias*. São Paulo, Edgard Blücher, 1966, 235 p.

18. JUDKINS, J.F. & HORNSBY, J.S. Color removal from textile dye waste using magnesium carbonate. *Journal Water Pollution Control Federation*: 2446-2456, nov. 1978.

19. LEANDRO, J.M.; GOMES, N.D. & GOMES, R.C. Poluição em indústrias de celulose. *O Papel*, São Paulo, 31 (10): 33-41, 1978.

20. 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.

21. NAYAK, K.V.; NICOLLE, F.M.A. & HISTED, J.A. How reduce bleachery effluent color. *Pulp Paper Canada*, Westmount, 76 (4): 44-49, 1975.

22. NASR, M.S. *et alii*. Laboratory proven: fly ash process removes bleach effluent color. *Canadian Pulp Paper Industry*, 28 (9): 30-33, 1975.

23. NORMAN, M.E. Reuse of water in the pulp and paper industry. *Appita*, Parkville, 29 (1): 36-40, 1975.

24. PANOSSIAN, Z. Controle analítico no tratamento de água. *Revista Brasileira de Química*, Rio de Janeiro, 70: 197-199, 1974.

25. RAABE, E.W. Biochemical oxygen demand and degradation of lignin in natural waters. *Journal Water Pollution Control Federation*, 40 (5): R 145 - R 150, 1968.

26. RAPSON, W.H. A eliminação da poluição da água nas fábricas de celulose branqueada, sistema kraft. *O Papel*, São Paulo: 37-43, maio 1975.

27. RICH, L.G. *Environmental systems engineering*. Clenson, McGraw-Hill Koga-Kuska, 1973. 441 p.

28. SANTOS FILHO, D.F. *Tecnologia de tratamento de água para indústria*. Rio de Janeiro, Almeida Neves, 1976. 251 p.

29. SMEDMAN, L. Um novo conceito de planta de branqueamento. *O Papel*, São Paulo, 38 (10): 43-46 1977.

30. 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.

31. WONG, A. & PRAHACS, S. Physico-chemical techniques for treating effluents. *Pulp Paper Canada*, Westmount, 78 (7): 63-67. 1977.