

SONIA MARIA BITENCOURT FRIZZO

INVESTIGAÇÃO SOBRE A FLOCULAÇÃO/CLARIFLOCULAÇÃO
DE EFLUENTE SECUNDÁRIO BIOLÓGICO, UTILIZANDO
CARVÃO ATIVO, RESÍDUOS SÓLIDOS E EXCEDENTE
DO PROCESSO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE
KRAFT BRANQUEADA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Santa Maria, RS — BRASIL

1993

INVESTIGAÇÃO SOBRE A FLOCULAÇÃO/CLARIFLOCULAÇÃO DE EFLUENTE
SECUNDÁRIO BIOLÓGICO, UTILIZANDO CARVÃO ATIVO, RESÍDUOS
SÓLIDOS E EXCEDENTE DO PROCESSO DA INDÚSTRIA
DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA

por

Sonia Maria Bitencourt Frizzo

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal - área de concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE em Engenharia Florestal.

Santa Maria, RS - BRASIL

1993

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

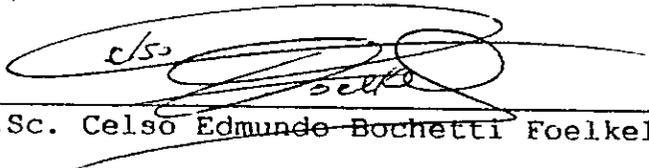
A COMISSÃO EXAMINADORA, ABAIXO ASSINADA, APROVA A DISSERTAÇÃO
INVESTIGAÇÃO SOBRE A FLOCULAÇÃO/CLARIFLOCULAÇÃO DE EFLUENTE
SECUNDÁRIO BIOLÓGICO, UTILIZANDO CARVÃO ATIVO, RESÍDUOS
SÓLIDOS E EXCEDENTE DO PROCESSO DA INDÚSTRIA DE
CELULOSE KRAFT BRANQUEADA

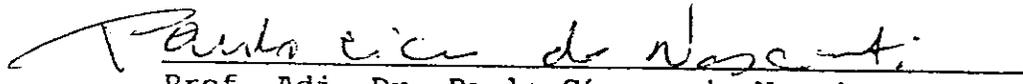
ELABORADA POR
SONIA MARIA BITENCOURT FRIZZO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA FLORESTAL

COMISSÃO EXAMINADORA:


Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins -
Orientador


Prof. M.Sc. Celso Edmundo Bochetti Foelkel


Prof. Adj. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, 13 de dezembro de 1993

AGRADECIMENTOS

Manifestamos aqui nossa gratidão:

ao Prof. Tit. Dr. *Ayrton Figueiredo Martins*, pela orientação e dedicação;

ao Eng^o *Celso Edmundo B. Foelkel*, pela co-orientação, atenção e sugestões;

à Prof^a *Maria Cládis Mezzomo da Silva*, pela co-orientação, apoio e paciência;

ao Prof. *Dario Trevisan de Almeida*, pelo auxílio, paciência e dedicação, no tratamento estatístico;

ao Prof. *Paulo Schneider*, pelas sugestões e apoio;

à Prof^a *Vera Maria Morsch* pela ajuda na coleta dos dados;

aos colegas e funcionários dos setores de *Química Analítica* e *Química Ambiental* do Departamento de *Química*, pela amizade, colaboração e estímulo;

aos colegas do *Curso de Pós-Graduação*, pela amizade e companheirismo;

aos estudantes *José Savegnago*, *Rosana Tomasi* e *Adair Roque Bolzan*, pelo auxílio na coleta dos dados;

à *Química* do Departamento de *Tecnologia Ambiental* da *RIOCELL*, *Vera Maria Sacon*, pela amizade, apoio e auxílio na coleta dos dados;

aos funcionários do Departamento de *Tecnologia Ambiental* da *RIOCELL*, *Ervin Mora* e *Patrícia de Oliveira*, pelo auxílio e colaboração na coleta de amostras e dados;

à *Universidade Federal de Santa Maria*, pela oportunidade de realização do presente trabalho;

à *RIOCELL S.A.*, *CNPq*, *FAPERGS* e *FIPE*, pelo suporte financeiro;

à distribuidora *SIMOQUÍMICA*, pela doação do carvão 2;

à todos, enfim, que de uma maneira ou de outra ajudaram-me na elaboração do presente trabalho, meu muito obrigada.

BIOGRAFIA

SONIA MARIA BITENCOURT FRIZZO, filha de Orácio Gomes de Bitencourt e Amélia Ferreira Bitencourt, nasceu em Santiago, estado do Rio Grande do Sul, no dia 25 de abril de 1950.

Concluiu o curso primário em 1962, no Colégio Estadual Tito Ferrari, em São Pedro do Sul, o secundário em 1966 no Colégio Estadual Três Mártires, em Palmeira das Missões e o 2º grau em 1969, no Colégio Centenário em Santa Maria.

Em 1971 iniciou o curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Santa Maria, graduando-se em 1974.

Entre 1975 e 1978 trabalhou na Secretaria da Agricultura do estado do Rio Grande do Sul, na função de Pesquisadora em Silvicultura.

Atualmente é Professora Adjunto, nível III na Universidade Federal de Santa Maria, tendo iniciado a atividade docente em 1978.

SUMÁRIO

RESUMO	x
ABSTRACT	xi
LISTA DE QUADROS	xii
LISTA DE FIGURAS	xviii
LISTA DE ANEXOS	xx
LISTA DE APÊNDICES	xxi
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xxii
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 - CONSEQÜÊNCIAS AMBIENTAIS DO BRANQUEAMENTO DA POLPA CELULÓSICA	5
2.1.1 - Cor	5
2.1.2 - Organo-halogenados	6
2.1.3 - Alternativas para redução de cor e de organo-ha- logenados	7
2.2 - ELEMENTOS-TRAÇO	8
2.3 - COAGULAÇÃO - FLOCULAÇÃO	9
2.3.1 - Sulfato de alumínio como coagulante	10
2.3.2 - Cloreto férrico como coagulante	11
2.4 - CARVÃO ATIVO	12
2.4.1 - Processos de obtenção	13
2.4.2 - Tratamento de águas residuais com carvão	14
2.4.3 - Adsorção	15

3 - CARACTERÍSTICAS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL	17
4 - MATERIAL E MÉTODO	21
4.1 - PRELIMINARES	21
4.2 - AMOSTRAGEM	22
4.2.1 - Coleta	22
4.2.2 - Preparação das amostras	22
4.3 - LOCALIZAÇÃO	23
4.4 - PREPARAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES	23
4.5 - DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	24
4.6 - DESCRIÇÃO DO MATERIAL	25
4.6.1 - Sulfato de alumínio - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	25
4.6.2 - Cloreto férrico - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	25
4.6.3 - Carvão ativo 1 (Merck)	25
4.6.4 - Carvão ativo 2 (Tanacarbo)	26
4.6.5 - Cinza pesada	28
4.6.6 - "Dreg"	29
4.6.7 - "Grit"	30
4.7 - PREPARO DOS FLOCULANTES	31
4.7.1 - Sulfato de alumínio	31
4.7.2 - Cloreto férrico	31
4.8 - PREPARO DOS ADSORVENTES	31
4.8.1 - Carvão ativo 1	31
4.8.2 - Carvão ativo 2	32
4.8.3 - Cinza pesada	32
4.8.4 - "Dreg"	32
4.8.5 - "Grit"	32
4.9 - MÉTODOS DE ANÁLISE	33
4.9.1 - Caracterização geral do efluente	33
4.9.1.1 - pH	33
4.9.1.2 - Cor aparente	33
4.9.1.3 - Cor real	34
4.9.1.4 - Cloretos	34
4.9.1.5 - Demanda química de oxigênio - DQO	36
4.9.1.6 - Organo-halogenados - AOX	37
4.9.1.7 - Elementos-traço - ET	38
4.9.1.8 - Programação de análise para ET	41
4.9.2 - Tratamentos aplicados ao efluente secundário	44

4.9.3 - Caracterização do efluente secundário após os tratamentos	45
4.10 - TRATAMENTO ESTATÍSTICO	46
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DO PH	48
5.2 - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DA COR APARENTE	63
5.3 - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DA COR REAL	71
5.4 - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DE CLORETOS	79
5.5 - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO - DQO	85
5.6 - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DE ORGANO-HALOGENADOS	92
5.7 - REPRESENTAÇÃO DAS VARIÁVEIS ESTUDADAS EM FUNÇÃO DOS TRATAMENTOS	99
5.8 - RESULTADOS OBTIDOS NA ANÁLISE DE METAIS-TRAÇO	103
6 - CONCLUSÕES	106
7 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	108
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXOS	120
APÊNDICE	127

RESUMO

INVESTIGAÇÃO SOBRE A FLOCULAÇÃO/CLARIFLOCULAÇÃO DE EFLUENTE SECUNDÁRIO BIOLÓGICO, UTILIZANDO CARVÃO ATIVO, RESÍDUOS SÓLIDOS E EXCEDENTE DO PROCESSO DA INDÚSTRIA DE CELULOSE KRAFT BRANQUEADA

Autora: Sonia Maria Bitencourt Frizzo

Orientador: Prof. Tit. Dr. Ayrton Figueiredo Martins
Comitê de orientação: Prof. MSc. Celso Edmundo Bochetti Foelkel
Prof^a MSc. Maria Cládis Mezzomo da Silva

Este trabalho descreve procedimentos para o tratamento de efluentes secundários da indústria de celulose RIOCELL S.A. (Guaíba, RS), com base no reaproveitamento de resíduos sólidos e de excedente de processo. As amostras de efluente foram caracterizadas em seus aspectos físico-químicos (pH, cor aparente, cor real, DQO e cloretos), no seu teor em organo-halogenados e elementos-traço (Cu, Zn, Pb e Cd). Após, foram submetidas a polimento com dois coagulantes/floculantes distintos (sulfato de alumínio e cloreto férrico), utilizando resíduos sólidos de processo ("dreg", "grit", cinza pesada) e dois tipos de carvão ativo, como coadjuvantes. Nas amostras analisadas houve uma apreciável redução de cor aparente, cor real, DQO e cloretos, com o uso de sulfato de alumínio e carvão ativo 2. Em relação a organo-halogenados a maior redução de concentração ocorreu com a adição de cloreto férrico e carvão ativo 2. Os teores de elementos-traço foram reduzidos com a utilização de cloreto férrico e resíduos sólidos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL
Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal

ABSTRACT

INVESTIGATION ON THE FLOCCULATION/CLARIFLOCCULATION OF BIOLOGICAL SECONDARY EFFLUENT, UTILIZING ACTIVE CARBON, SOLID RESIDUES AND PROCESS SURPLUS OF PULP INDUSTRY BLEACHED KRAFT

Author: Sonia Maria Bitencourt Frizzo

Advisor: Ayrton Figueiredo Martins

Comitee member: Celso Edmundo Bochetti Foelkel

Maria Cládis Mezzomo da Silva

This work describes the procedures for the treatment of RIOCELL, S.A. pulp industry effluents (Guaíba, RS), based upon the use of solid residues and process surplus. The effluent samples were characterized by their physiochemical aspects (pH, apparent color, real color, COD and chlorides) and by their quantity of organ-halogenated compounds and trace elements (Cu, Zn, Pb and Cd). Afterwards, they were submitted to a polishment with two different coagulants/flocculents (aluminum sulphate and ferric chloride) using process solid residues (dregs, grits, heavy ash) and two types of active carbon as coadjuvants. In the analysed samples, there was an noticeable reduction of the apparent color, real color, COD and chlorides, after the use of aluminum sulphate and active carbon 2. Considering the organ-halogenated, concentration the major reduction occurred with the adiction of ferric chloride and active carbon 2. The trace elements contents were reduced with the use of ferric chloride and solid residues.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

POST-GRADUATE IN FOREST ENGINEERING

Master's Dissertation in Forest Engineering

LISTA DE QUADROS

- QUADRO 4.1 - Programações empregadas e respectivas abreviações. 41
- QUADRO 4.2 - Protocolos de análise. 42
- QUADRO 4.3 - Informações complementares para a programação do HGA-400. 43
- QUADRO 5.1 - Códigos dos tratamentos cujos pH's médios não apresentaram diferenças significativas, segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o maior valor para o pH médio, ou seja o grupo que apresentou valor mais próximo da faixa ideal). 52
- QUADRO 5.2 - Resumo estatístico do comportamento do pH do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de pH obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.1. 53
- QUADRO 5.3 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação da amostra em função do pH. 56
- QUADRO 5.4 - Distribuição relativa do número de amostras em função da classificação do pH e das concentrações utilizadas de sulfato de alumínio. 59
- QUADRO 5.5 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função do pH e das concentrações de cloreto férrico. 60

QUADRO 5.6 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas nas categorias de maior pH e de menor pH, em função dos tratamentos com sulfato de alumínio com e sem adsorvente.

61

QUADRO 5.7 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para o pH, usando-se o cloreto férrico como floculante.

62

QUADRO 5.8 - Códigos dos tratamentos cujas cores aparentes médias não apresentaram diferenças significativas segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o menor valor para a cor aparente média).

64

QUADRO 5.9 - Resumo estatístico do comportamento da cor aparente do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores da cor aparente obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.8.

66

QUADRO 5.10 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação da amostra em função da cor aparente (em mg Pt - Co/l).

66

QUADRO 5.11 - Distribuição absoluta do número de amostras em função da classificação das amostras e das concentrações de sulfato de alumínio.

68

QUADRO 5.12 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função da cor aparente e das concentrações de cloreto férrico.

69

- QUADRO 5.13 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas nas categorias de maior cor aparente e de menor cor aparente em função dos tratamentos com sulfato de alumínio com e sem adsorvente. 70
- QUADRO 5.14 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para a cor aparente, usando-se o cloreto férrico como floculante. 71
- QUADRO 5.15 - Códigos dos tratamentos cujas cores reais média não apresentaram diferenças significativas, segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o menor valor para a cor real média). 72
- QUADRO 5.16 - Resumo estatístico do comportamento da cor real do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores da cor real obtidas nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.15. 73
- QUADRO 5.17 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da cor real (em mg Pt - Co/l). 74
- QUADRO 5.18 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo as concentrações empregadas de sulfato de alumínio - cor real (em mg Pt - Co/l). 76
- QUADRO 5.19 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função da cor real e das concentrações de cloreto férrico. 77
- QUADRO 5.20 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas nas categorias de maior cor real e de menor cor real em função dos tratamentos com sulfato de alumínio com e sem adsorvente. 78

QUADRO 5.21 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para a cor real, usando-se o cloreto férrico como coagulante.

79

QUADRO 5.22 - Códigos dos tratamentos cujas quantidades médias de cloretos não apresentaram diferenças significativas segundo as comparações dois-a-dois, com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o menor valor para a média de cloretos).

80

QUADRO 5.23 - Resumo estatístico do comportamento dos cloretos do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de cloretos obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.22.

81

QUADRO 5.24 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da concentração de cloretos (em mg/l).

82

QUADRO 5.25 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função de cloreto e das concentrações de cloreto férrico.

84

QUADRO 5.26 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para cloretos, tendo o cloreto férrico como floculante.

85

QUADRO 5.27 - Códigos dos tratamentos cujas quantidades média de DQO não apresentaram diferenças significativas segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa, obtida para o teste de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o menor valor para a média de DQO).

86

- QUADRO 5.28 - Resumo estatístico do comportamento do DQO do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de DQO obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.27. 87
- QUADRO 5.29 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da concentração de DQO (em mg/l). 88
- QUADRO 5.30 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de DQO e de sulfato de alumínio. 90
- QUADRO 5.31 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de DQO e de cloreto férrico. 91
- QUADRO 5.32 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e das concentrações de DQO, tendo o cloreto férrico como floculante. 92
- QUADRO 5.33 - Códigos dos tratamentos cujas quantidades médias de AOX não apresentaram diferenças significativas, segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o menor valor para a média de AOX). 93
- QUADRO 5.34 - Resumo estatístico do comportamento de AOX do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de AOX obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.33. 94
- QUADRO 5.35 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da concentração de AOX (em mg/l). 95

- QUADRO 5.36 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de AOX e de sulfato de alumínio. 97
- QUADRO 5.37 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de AOX e de cloreto férrico. 98
- QUADRO 5.38 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e das concentrações de AOX, tendo o cloreto férrico como floculante. 99
- QUADRO 5.39 - Resultados médios obtidos na análise de metais-traço na amostra do efluente coletado em 25/07/92 103
- QUADRO 5.40 - Amplitudes totais obtidas na análise de metais-traço na amostra do efluente coletado em 24/07/92. 104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 - Fluxograma do tratamento de efluentes da RIOCELL.	18
FIGURA 4.1 - Fotomicrografia do carvão ativo 1.	26
FIGURA 4.2 - Fotomicrografia do carvão ativo 2.	27
FIGURA 4.3 - Fotomicrografia da cinza pesada.	28
FIGURA 4.4 - Fotomicrografia do "dreg".	29
FIGURA 4.5 - Fotomicrografia do "grit".	30
FIGURA 4.6 - Sistema para dissolução do sedimento da filtração Millipori.	39
FIGURA 5.1 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos floculantes e da classificação do pH.	57
FIGURA 5.2 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos floculantes e da classificação da cor aparente (mg Pt - Co/l).	67
FIGURA 5.3 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos floculantes e da classificação da cor real (mg Pt - Co/l).	75
FIGURA 5.4 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos floculantes e da classificação correspondente a concentração de cloretos (mg/l).	83

FIGURA 5.5 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos flocculantes e da classificação correspondente a concentração de DQO (mg/l).

89

FIGURA 5.6 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos flocculantes e da classificação correspondente a concentração de AOX (mg/l).

96

FIGURA 5.7 - Diagramas estrela mostrando o comportamento das variáveis estudadas em cada um dos 59 tratamentos experimentados.

102

LISTA DE ANEXOS

ANEXO I - Tratamentos e respectivos códigos.	124
ANEXO II - Modelo do protocolo de análise.	128

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE ÚNICO - Médias dos tratamentos.

131

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AOX - organo-halogenados reunidos.
- ET - elementos-traço.
- DBO - demanda bioquímica de oxigênio.
- DQO - demanda química de oxigênio.
- TOCl - cloro orgânico total.
- TCDD - 2,3,7,8 - tetraclorodibenzeno-p-dioxina.
- NSEPB - National Swedish Environmental Protection Board.
- USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.
- RET - Recalque de efluentes tratado.
- Fd - Fator de diluição.
- nm - nanometro.
- mC - miliCoulomb.
- STPF - Standard temperature platform furnace.
- AA-BG - técnica de absorção atômica com corretor de background.
- ICL - intensidade da lâmpada de cátodo oco.
- Tl - tempo de leitura.
- TR - tempo de atraso.
- λ - comprimento de onda selecionado.
- F - abertura da fenda do monocromador.
- S - sensibilidade das análises.
- FA - fluxo de gás no momento da atomização.
- GP/Ptf.L'vov - tubo de grafite pirolisado com plataforma de L'vov
- Temp - temperatura selecionada para cada passo.

- Tr - tempo de rampa entre dois valores de temperatura.
- Tp - tempo de permanência em determinado valor de temperatura.
- * - indica a etapa de atomização e redução do fluxo de gás inerte.
- VP - volume de padrão injetado.
- VMQ - volume de modificador químico injetado.
- MQ - tipo de modificador químico utilizado
- CVP - coeficiente de variação de Pearson.
- T - transmitância.
- Fc - fator de correção.
- Va - volume de amostra.
- Vb - volume gasto na prova em branco.
- LSD - diferença mínima significativa.
- DDT - dicloro-difenil-triclorometano.
- BHC - hexa-cloro-benzeno.
- A° - angstrom.

1 - INTRODUÇÃO

Este trabalho de dissertação visa, principalmente, contribuir para o desenvolvimento de processo de tratamento do efluente secundário de indústria de celulose e papel.

As investigações iniciaram pela caracterização físico-química do efluente da RIOCELL S.A., pela determinação do seu teor em organo-halogenados (AOX) e em elementos-traço (ET).

A segunda etapa do estudo envolveu a aplicação de diferentes tratamentos ao efluente, com coagulantes/floculantes, como sulfato de alumínio e cloreto férrico, e, com adsorventes, tais como carvão ativo e resíduos gerados no processo industrial ("dreg", "grit" e cinza pesada). Estes tratamentos pretendiam testar a eficiência de redução de índices físico-químicos (indesejáveis) do efluente, bem como desenvolver processo para minimizar a presença de contaminantes-traço, particularmente de organo-halogenados.

Não menos importante foi a ênfase na obtenção de resultados analíticos qualificados, com a utilização de metodologia adequada e recomendada internacionalmente (APHA AWWA, 1985, DIN, 1985 e SCAN, 1989), resultados que possam ser de utilidade no esclarecimento de algumas questões de caráter ambiental, relativos a efluentes de indústrias que operam com o mesmo tipo de processo.

Em consequência de padrões de qualidade mais rigorosos, novas tecnologias no campo de tratamento de efluentes estão sendo necessárias, desde que representem alternativas eficientes, confiáveis e economicamente viáveis. A RIOCELL, cuja produção tem mercado

assegurado nacional e internacionalmente, gera uma grande quantidade de resíduos sólidos e excedentes de processo. A possibilidade de utilização de alguns dos resíduos (p.ex. "dreg", "grit" e cinza), como coadjuvantes, no processo de tratamento do efluente secundário e, do excedente (p.ex. cloro), na produção de coagulante/floculante (p.ex. FeCl_3), representa uma efetiva alternativa para reaproveitamento de subprodutos. O uso de carvão ativado, por outro lado, entretanto, vem complementar estudos iniciais desenvolvidos anteriormente (FROEHLICH, 1987 e GRULICH et al., 1973).

O estudo da concentração de organo-halogenados reunidos (AOX) faz-se indispensável em virtude do uso de compostos oxidantes de cloro, em um dos estágios de branqueamento da polpa, do qual resulta, entre outros, lignina clorada, que, quando não controlada, pode dar origem a compostos com potencialidade para contaminar os organismos da estrutura trófica. Da mesma forma, os metais-traço investigados (Cd, Pb, Cu e Zn), de grande relevância ambiental, podem eventualmente fazer-se presentes no efluente em consequência dos processos alternativos de reaproveitamento de subprodutos (resíduos e excedente).

A interação Universidade/Indústria, para o intercâmbio de experiências e facilidades na área da pesquisa científico-tecnológica é, sem dúvida, uma providência de grande proveito para ambas as partes e, muito mais ainda, no caso, para a promoção de uma melhor qualidade ambiental - responsabilidade de todos.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

Um dos mais sérios problemas ambientais da terra é a poluição dos recursos de água doce. Os rios, constituem pois, a principal via de transporte de poluentes, via ciclo hidrológico. A contaminação aquática com resíduos de substâncias químicas tem ocupado lugar de destaque nos estudos feitos por pesquisadores e legisladores (CELESTE & CACERES, 1987).

Segundo FREITAS & WARTCHOW (1981), CROMPTON (1985) e SANTOS FILHO (1985), os rios, à medida que se afastam de suas nascentes podem receber cargas poluidoras industriais. Enquanto as substâncias biodegradáveis vão transformando-se e estabilizando-se, por meio de mecanismos naturais de autopurificação, as substâncias orgânicas refratárias não são, de modo algum, afetadas por esses mecanismos, acumulando-se cada vez mais. Essas substâncias podem ser extremamente nocivas, por si só, ou combinadas com o cloro, tais como organoclorados, nitro-aminas, hidrocarbonetos diversos, defensivos agrícolas e, portanto, devem ser permanentemente controladas.

Segundo FERREIRA & AGUIAR (1984), a recirculação dos efluentes resultantes do branqueamento é a principal fonte de cloretos em fábricas de celulose.

As águas residuais, de origem industrial, têm uma composição que é função do tipo de indústria considerada. Independente da carga de contaminação, orgânica ou mineral, de seu caráter putrescível ou não, as águas residuais podem apresentar características de toxicidade própria em consequência dos produtos químicos transportados (RODIER, 1981 e MELO, 1985).

Segundo LEMOS et al. (1992), os efeitos tóxicos da descarga de efluentes industriais em mananciais hídricos devem ser intensamente investigados, uma vez que podem afetar a sobrevivência, o comportamento ou a composição genética dos organismos aquáticos, bem como a saúde da população, que busca nestes mananciais seu suprimento de água potável.

De acordo com GALLARDO (1992), em 1989 a indústria RIOCELL colocou em implementação o biomonitoramento como rotina, complementando o controle físico-químico dos efluentes que possuem seus padrões legislados.

No Brasil, o controle de efluentes industriais, com a finalidade de reduzir os teores de substâncias nos recursos hídricos, baseiam-se, predominantemente, nas análises químicas desses despejos, tendo como referência os padrões numéricos de emissão (BERTOLETTI, 1990).

Segundo a SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL (1989), o controle de padrões de emissão dos efluentes industriais são fixados de acordo com o tipo de indústria, localização e corpo receptor.

O tratamento de efluentes industriais na área de papel e celulose (bem como a reutilização da água e das fibras) é de vital importância, em virtude da necessidade de diminuir-se a quantidade das águas afluentes e efluentes, por problemas de seu tratamento e da possível poluição. Este é um tópico muito importante, para as fábricas de celulose e papel (SUPERSULFATO INDÚSTRIA QUÍMICA, 198-).

2.1 - Conseqüências ambientais do branqueamento da polpa celulósica

2.1.1 - Cor

Em uma indústria de celulose sulfato branqueada, com base em madeira de eucalipto, os efluentes dos primeiros estágios da seqüência utilizada no branqueamento são os que mais contribuem para a coloração do efluente global. Possuem caráter ácido ou alcalino, apresentam sólidos suspensos e substâncias que atribuem cor à água, bem como materiais que consomem oxigênio. As substâncias que atribuem cor a água consistem principalmente de derivados de lignina, que pouco têm das propriedades da lignina original (LAMARDO, 1982 e GRIMVALL et al, 1991).

De acordo com FROEHLICH (1987), a flora e a fauna podem ser modificadas quando o meio recebe um despejo colorido, causando então poluição ambiental.

Segundo KATO (1983), a cor pode ter os seguintes efeitos prejudiciais às águas receptoras:

- a) interfere na transmissão da luz solar, reduzindo a produtividade da comunidade aquática (interferência na fotossíntese);
- b) prejudica a aparência visual;
- c) interfere nos sistemas de tratamentos de águas de abastecimento e industrial;
- d) forma e remove complexos com íons metálicos, tais como ferro e cobre, os quais são importantes no metabolismo dos organismos aquáticos;
- e) o material em suspensão sedimenta-se no fundo dos cursos d'água, provocando soterramento de alguns organismos.

2.1.2 - Organo-halogenados

Organo-halogenados (AOX) são substâncias orgânicas que podem ser convertidas, à altas temperaturas, em produtos ácidos (HCl, HBr e HI); os ânions correspondentes podem, posteriormente, ser titulados por microcoulometria (SCAN, 1989).

O impacto dos efluentes do processo de branqueamento sobre o meio ambiente tem sido medido segundo diversos critérios, entre eles: cor, DBO, DQO, AOX (TOCl) e dioxinas. O controle de organo-halogenados tem sido motivo de um grande interesse, na Suécia, nos últimos anos, tendo sido criado o "National Swedish Environmental Protection Board - NSEPB", um departamento que regulamenta e controla a descarga de tais efluentes. Outros países já estão considerando regulamentações similares ao modelo sueco (SHIN et al., 1991).

Os organoclorados estão amplamente distribuídos no planeta. Embora existam organo-halogenados naturais, a concentração desses compostos cresceu pela ação do homem, contaminando uma parte substancial da biosfera. No ambiente aquático a dispersão destes compostos está ligada a vários fatores, entre eles, a solubilidade, a reatividade, a estabilidade química e a presença de organismos vivos. Desta forma os organoclorados são absorvidos diretamente do meio ambiente, ou por meio da teia alimentar. A remoção desses compostos, ademais, é de grande relevância ambiental, já que tem influência direta sobre a fecundidade/redução do número de ovos e crias, como também sobre a fertilidade de organismos aquáticos (CELESTE & CÁCERES, 1988).

Entre os organoclorados potencialmente tóxicos, estão, entre outros, DDT, BHC e também a 2,3,7,8-tetraclorodibenzeno-p-dioxina (TCDD). Por esta razão a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) exigiu que os estados promulgassem padrões de

qualidade de água para estes contaminantes até 1992 (WENNING et al., 1991).

2.1.3 - Alternativas para redução de cor e de organo-halogenados

A medida que as preocupações com o meio ambiente aumentam, novas tecnologias vão sendo incorporadas à seqüência de branqueamento, ao processo de polpeamento, com vistas a diminuir o impacto ambiental. Entre estas medidas, temos: deslignificação extensiva, deslignificação oxidativa, melhoria na alvura da polpa marrom (com lavagens), substituição do cloro por dióxido de cloro, extração oxidativa (com e sem peróxido) e o uso de produtos químicos que não contenham cloro. Além das modificações de processo, tratamentos do licor de branqueamento (e sua recuperação), também, são opções para reduzir o impacto ao meio ambiente (BRYANT et al., 1991, FOLKE et al., 1991, MARWAH et al., 1991 e SHIN et al., 1991).

No branqueamento da polpa Kraft, se houver um pré-branqueamento com oxigênio e uma extração oxidativa alcalina, antes de se acrescentar cloro ou dióxido de cloro, haverá uma redução na geração de organoclorados, tanto no licor, como no efluente resultante (HONG et al., 1991).

Já para ERIKSSON (1991), está havendo pressão sobre fabricantes de polpa de papel para que reduzam os compostos de cloro ligados organicamente (medidos como TOCl ou AOX), procedentes das descargas de efluentes da planta de branqueamento. A redução de AOX pode ser realizada de 2 formas: a) por mudança no branqueamento da polpa; b) por tratamento do efluente. Em muitos casos, a combinação dos mesmos é necessária.

Níveis muito baixos de compostos halogenados (AOX) nos efluentes podem ser obtidos, usando:

- . seqüência longa de branqueamento;
- . elevado grau de substituição de cloro por dióxido de cloro;
- . deslignificação intensa com oxigênio (SÜSS et al., 1991).

Segundo SAUGIER & VEGEGA (1991), o peróxido de hidrogênio pode ser incorporado num processo de planta de branqueamento para diminuir o AOX e reduzir a cor, resultante do branqueamento pelo cloro.

Conforme BLAKE & ZUNCICH (1991), antecipando as futuras regulamentações relativas ao total de organoclorados nos efluentes, estudos foram feitos pelas fábricas de celulose e papel para a sua redução, via precipitação química laboratorial. Foram comparados resultados pré e pós-tratamento, mostrando que houve uma diminuição de 75% de AOX, havendo também, uma redução de até 85% na turbidez.

2.2 - Elementos-traço

Segundo BAUMGARTEM & NIENCHESKI (1990), as partículas decantadas, de maior tamanho, apresentam menor quantidade de metais-traço do que as partículas finas, que ficam em suspensão em um determinado efluente, em consequência da maior superfície para adsorção destas últimas.

De acordo com AMAZARRAY (1992), os elementos-traço podem ser transportados na água de duas formas físicas: as espécies dissolvidas e as espécies associadas à partículas sólidas. Os elementos-traço retidos no sedimento poderão ser novamente mobilizados por plantas e animais, tornando-se, pois, disponíveis para as cadeias alimentares. É, então, importante a determinação da concentração desses elementos nas frações lábeis disponíveis para o meio.

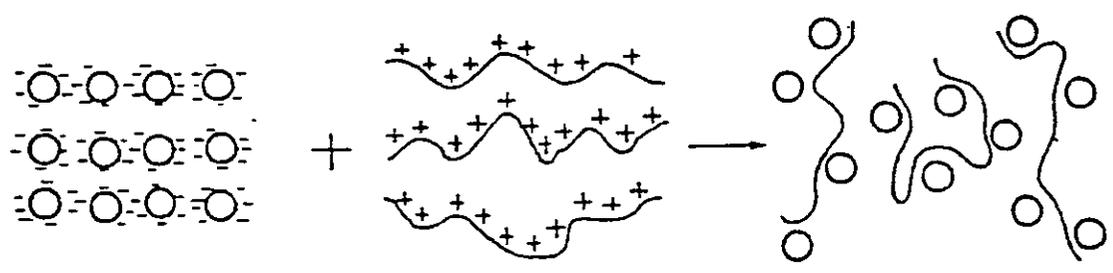
Segundo MARTINS (1978), HINDS & JACKSON (1985), WELZ & SCHLEMER (1986) e BETTINELLI et al. (1987), a Espectroscopia de Absorção Atômica, especialmente, no forno de grafite é uma das técnicas

analíticas mais recomendadas para a determinação de elementos-traço.

2.3 - Coagulação - floculação

A coagulação é o processo de formação de micelas, através da reação do coagulante, no seio da massa líquida, de modo a promover um estado geral de equilíbrio, eletrostaticamente instável, das partículas. E, a floculação, é o processo pelo qual as partículas, já em estado de meta-equilíbrio, são forçadas a movimentarem-se, para que sejam atraídas entre si e, assim, formarem os flocos. Estes, com a continuidade da agitação, tendem a aglomerarem-se, tornando-se pesados e, posteriormente, sofrem separação nas unidades de decantação e filtração (AZEVEDO NETO et al., 1976 e UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, 1977).

De acordo com SANTOS FILHO (1985), para se efetuar a clarificação de um efluente é imprescindível que haja neutralização das cargas negativas da matéria em suspensão e a aglutinação das partículas, a fim de que estas se tornem maiores e possam sedimentar rapidamente. Esquemáticamente teríamos:

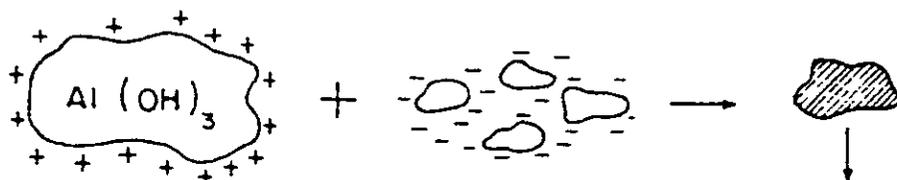


Quando se adicionam coagulantes, por exemplo sulfato de alumínio ou cloreto férrico, estes reagem com a alcalinidade natural ou adicionada (no caso, pode ser relacionada com os resíduos industriais "dreg", "grit" ou cinza pesada), de acordo com COOKSON (1980), formando polímeros de hidróxido de alumínio, item 2.3.1 e hidróxido de ferro, item 2.3.2.

2.3.1 - Sulfato de alumínio como coagulante

Segundo SANTOS FILHO (1985) e APRAHAMIAN (1989?), quando o hidróxido de alumínio resulta da reação entre sulfato de alumínio e alcalinidade adicionada, possui cargas superficiais positivas, as quais neutralizam as cargas negativas das partículas suspensas (colóides em suspensão), enfraquecendo, conseqüentemente, a força de repelência entre as mesmas, encapsulando-as dentro de sua estrutura floculenta, que tornando-se densa, precipita e decanta, deixando o efluente praticamente livre de turbidez.

Esquemáticamente:



Na moderna tecnologia, a floculação ocupa posição de relevo entre os processos de tratamento da água. É muito influenciada por forças químicas, tais como, carga elétrica e tamanho das partículas, capacidade de troca e pH. Por estes e por outros fatores, que variam largamente, de lugar para lugar, é importante que se tenha informações seguras sobre o comportamento do efluente a ser tratado. O melhor efeito da floculação é notado na concentração ótima de floculante, que é aquela que produz o melhor floco e o sobrenadante de melhor qualidade (LEME, 1984).

Segundo FERREIRA (1991), os efluentes das fábricas de celulose, antes de serem lançados nos corpos receptores naturais, quer sejam ácidos, neutros ou alcalinos, são tratados pela adição de um sal de ferro, alumínio ou magnésio, e de um álcali (por exemplo o leite de cal). Tal procedimento destina-se a provocar floculação do material orgânico, presente no efluente, pela liberação hidrolítica dos respectivos hidróxidos e subsequente sedimentação do material floculado.

2.3.2 - Cloreto férrico como coagulante

O cloreto férrico apresenta, segundo SANTOS FILHO (1985) e APRAHAMIAN (1989?), o mesmo tipo de comportamento do sulfato de alumínio, nas reações com alcalinidade adicionada.

Esquemáticamente:



2.4 - Carvão ativo

Para COOKSON (1981) e FERRICH (1981), o carvão ativado é um material carbonáceo com estrutura altamente porosa e com grande área superficial associada, o que lhe confere elevada eficiência na adsorção de determinados compostos.

Conforme HASSLER (1974) e COOKSON (1980), o carvão é clarificado de acordo com os poros em:

- . microporos, cujos raios efetivos estão entre 18 a 20 Å, sendo o volume do poro situado entre 0,15 a 0,50 ml/g, representando 95% da área superficial do carvão.
- . poros intermediários, têm um raio efetivo entre 40 a 200 Å, o volume variando entre 0,02 a 0,10 ml/g, com uma área superficial variando entre 20 a 70 m²/g.
- . macroporos, possuem um raio efetivo variando na faixa entre 5.000 e 20.000 Å, o volume destes poros situa-se entre 0,2 a 0,8 ml/g e a área superficial varia entre 0,5 e 2 m²/g.

A estrutura dos carvões ativados contém estes três tipos de poros. Tendo os macroporos acesso direto à superfície externa da partícula, enquanto que os poros intermediários são ramificações dos macroporos e os microporos são ramificações dos poros intermediários. Os microporos, devido a sua elevada área superficial, são os mais importantes na adsorção.

Segundo FREITAS & WARTCHOW (1981), realizam-se testes no carvão ativo a fim de se estabelecer alguns parâmetros. Entre eles podemos citar o *número de Iodo* que é usado para verificação do grau de atividade do carvão e é definido como o número de miligramas de Iodo adsorvido por um grama de carvão. Geralmente pode ser interpretado como a capacidade de um carvão em adsorver substâncias de baixo peso

molecular; medindo a quantidade de microporos com raio efetivo menor que 20 Å. Enquanto que o número de *melaço* é usado para definir a capacidade de adsorção de substâncias de alto peso molecular; medindo a quantidade de poros intermediários com raios situados entre 40 a 200 Å.

2.4.1 - Processos de obtenção

De acordo com FREITAS & WARTCHOW (1981), a matéria prima para a fabricação do carvão ativado é bem variada: madeira, bagaço-de-cana, resíduos de petróleo, carvão betuminoso, linhita, etc. A ativação do carvão é feita em duas fases: a queima completa dos produtos de decomposição amorfa e o aumento de porosidade do material carbonizado. O carvão ativado já é produzido no país; sua tecnologia é conhecida e independe do pagamento de "royalties".

Para AWWA (1974), o carvão ativado é obtido por um processo de oxidação cuidadosamente controlado, a fim de desenvolver uma estrutura porosa (de carbono) com uma grande área de superfície. Esta área dá ao carvão ativado uma grande capacidade de adsorver material orgânico dissolvido, muitos dos quais, responsáveis pelo cheiro e pelo odor da água.

Segundo METCALF (1977), o carvão ativo é preparado a partir da madeira, que é levada ao forno vivo, em retortas, para expulsar os materiais voláteis, porém, controlando a entrada de ar, a fim de que este seja suficiente para manter a combustão. A partícula de carvão ativa-se quando exposta a um gás oxidante, a uma alta temperatura.

Conforme COOKSON (1980), o carvão ativado "Nuchar" é produzido a partir de resíduos de indústria de celulose (West Virginia Pulp and Paper Company), da fração de lignina da madeira. Os sais de lignina são, inicialmente, carbonizados e lavados, sofrendo uma série de

tratamentos de ativação. No final, a ativação é feita com oxigênio, à altas temperaturas.

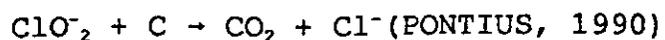
2.4.2 - Tratamento de águas residuais com carvão

Segundo METCALF (1985), a adição de carvão ativo em pó, diretamente ao tanque de aeração, tem demonstrado a efetiva eliminação da matéria orgânica solúvel.

De acordo com FREITAS & WARTCHOW (1981), nos últimos tempos, o carvão ativado vem sendo usado com êxito crescente na remoção de substâncias indesejáveis da água, especialmente, de certos resíduos industriais, resistentes ao tratamento biológico, por não serem biodegradáveis. Quando for usado cloro, no sistema de produção (branqueamento), este pode influir benéfica ou maleficamente sobre a adsorção, convindo fazer testes prévios, a fim de decidir sobre a aplicação do carvão. As substâncias orgânicas, em sua maioria, são francamente adsorvíveis pelo carvão ativado, o que tornou-se, um complemento valioso, especialmente, se precedido de uma ozonização.

Conforme WARTCHOW et al. (1983), o carvão ativado em pó tem sido utilizado no tratamento de águas, para a remoção de compostos orgânicos causadores de problemas de odor, sabor e/ou cor, na remoção de compostos orgânicos tóxicos ou mutagênicos e na remoção e recuperação de compostos orgânicos e inorgânicos de interesse econômico.

Experiência consistindo no uso de uma solução de clorito (ClO_2^-), em pH 7,0, por Cromatografia Gasosa, mostra que o carbono transforma este íon, presumivelmente, pela reação:



Conforme LOPEZ (1985), no tratamento de efluentes provenientes da fabricação de celulose, resultados notáveis tem se efetuado no campo da eliminação de cor e na redução do DQO, pelo uso do carvão ativo.

Segundo JORDÃO (1977), um poluente orgânico que traz problemas sérios é o fenol, que durante o estágio de cloração (branqueamento da polpa) pode transformar-se em clorofenol. O carvão ativo remove com eficiência compostos desta natureza.

O carvão ativado tem sido utilizado em estações de tratamento de efluentes, em diversos processos, especialmente quando há a necessidade de uma remoção mais efetiva de compostos refratários aos procedimentos comuns, que não são removidos através de tratamentos convencionais (BRANCO, 1978, FREITAS & WARTCHOW, 1981 e FROEHLICH, 1987).

Segundo PONTIUS (1990), cloro livre reage com o carvão ativo, liberando cloretos o que pode vir a reduzir a produção de organoclorados no efluente; acrescentando-os, conseqüentemente, na superfície do carvão.

2.4.3 - Adsorção

Segundo WARTCHOW et al. (1983), o processo de adsorção é regido por um fenômeno de superfície, na qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de outra. Este fenômeno resulta de forças ativas dentro de fases limites ou nas proximidades da superfície.

De acordo com METCALF (1985), a adsorção pode ser descrita como o processo em que as moléculas abandonam a solução e ficam retidas na superfície sólida, mediante ligações físicas e químicas. Se estas ligações forem fracas, se diz uma adsorção física e, as moléculas,

assim adsorvidas, são eliminadas facilmente. Por esta razão, se diz que o processo é reversível. Esta adsorção física é o processo que ocorre mais freqüentemente na eliminação dos constituintes da água residual, por meio de carvão ativo.

O tratamento de resíduos industriais por adsorção em carvão ativado demonstra sua promissora eficiência no tratamento terciário. Por adsorção, o carvão ativo pode remover 80% de DQO e 70% de DBO (ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY, 1978).

Conforme CHEREMISINOFF & MORRESI (1980), certos compostos orgânicos, em águas residuais, são resistentes à degradação biológica, outros causam odor, sabor e cor, mesmo em baixas concentrações e não são facilmente removidos por métodos convencionais, enquanto que o carvão ativo os remove, pelo seu alto poder adsorativo.

Compostos orgânicos com cadeias ramificadas são mais adsorvíveis do que aqueles que tem cadeias não ramificadas. Grandes moléculas (p.ex. celulose), geralmente são mais adsorvíveis do que as pequenas com natureza química similar (FREITAS & WARTCHOW, 1981).

Segundo AMARAL (1984), a capacidade do carvão ativado em adsorver substâncias inorgânicas é determinado pela natureza destas substâncias e pelas propriedades físico-químicas do carvão ativado.

Um carvão ativado com alta percentagem de pequenos poros tende a adsorver um grande número de pequenas moléculas, enquanto que, um carvão com alto teor de poros largos tende a adsorver moléculas grandes (PERRICH, 1981).

3 - CARACTERÍSTICAS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL

A procedência do efluente a ser estudado é da RIOCELL S.A., localizada em Guaíba, a 32 km de Porto Alegre. Esta indústria química, extrai polpa de madeira de folhosas, tais como eucalipto e acácia-negra, através do processo Kraft. Esta polpa, serve tanto para a produção de papéis, em geral, como para outros fins industriais. A produção aproximada de polpa é de 900 ton/dia e a de papel 130 ton/dia (FOELKEL, 1991).

O tratamento de efluentes, atualmente em operação, consiste das seguintes unidades: pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário (Figura 3.1).

No pré-tratamento, os efluentes gerais da fábrica sofrem gradeamento e remoção de areia, para após juntarem-se aos efluentes ácidos (gerados na planta de branqueamento) e aos efluentes alcalinos em uma câmara de mistura e neutralização. Esta neutralização se processa automaticamente com Ca(OH)_2 ou H_2SO_4 .

FLUXOGRAMA DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DA RIOCELL S.A.

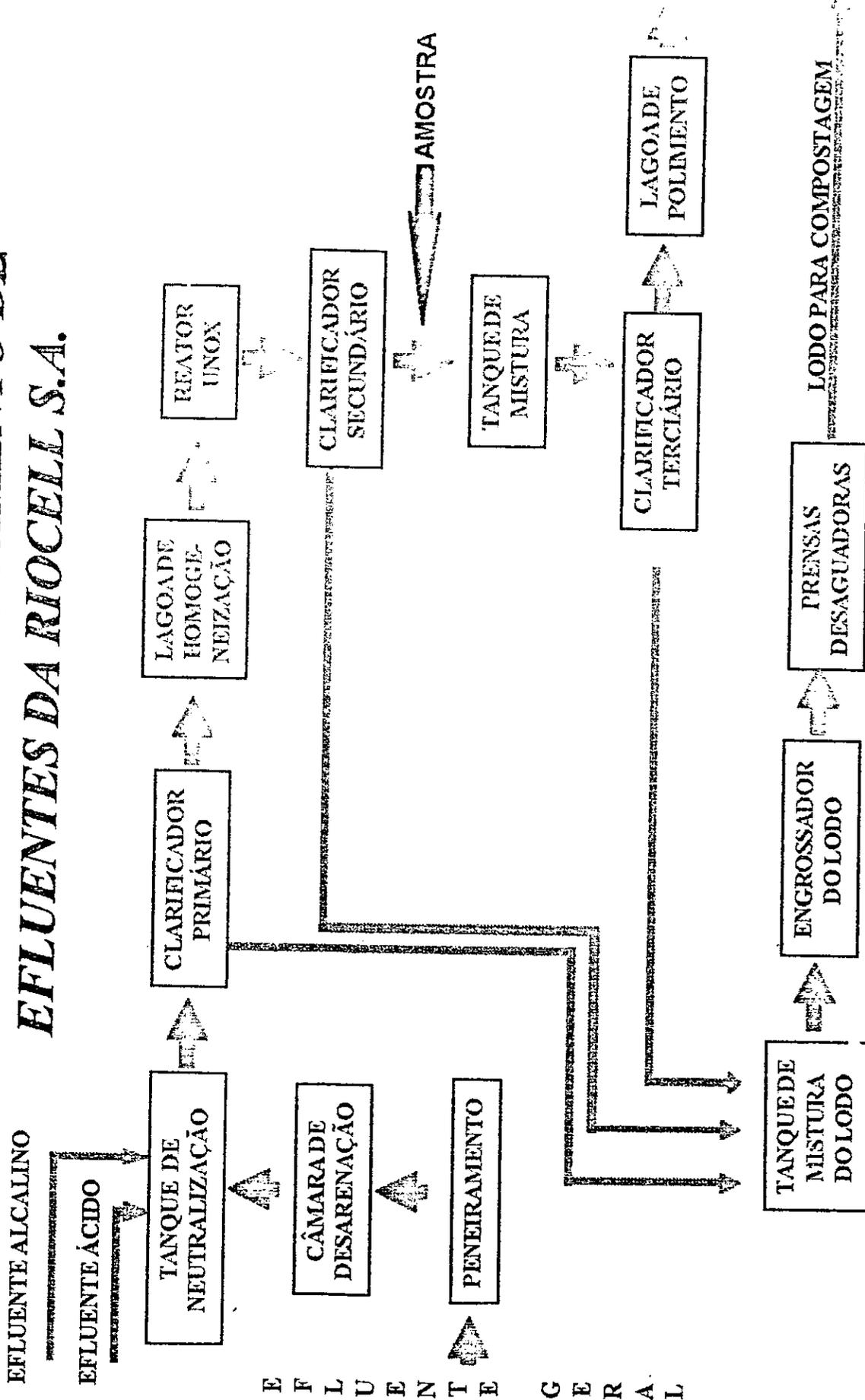


FIGURA 3.1 - Fluxograma do tratamento de efluentes da RIOCELL.

Desta etapa, o efluente é enviado ao tratamento primário, podendo, segundo um sistema de monitoramento contínuo, derivar para a lagoa de emergência, antes de chegar aos decantadores; e ai então retorna lentamente ao início do sistema. Nos decantadores primários se dá a retirada dos materiais sedimentáveis, os quais são transferidos para o tanque de mistura de lodos. O efluente clarificado passa por um poço de bombeamento, de onde é transferido para um conjunto de trocadores de calor, entrando a 50 °C e saindo a 38 °C; automaticamente.

Esses efluentes, resfriados, são conduzidos para a lagoa de homogeneização, que é equipada com misturadores flutuantes, e, se necessário, podem ser desviados para a lagoa de emergência. Dessa lagoa de homogeneização, o efluente é transferido para o tanque de aeração (Reator Unox). O controle da vazão é verificado através de um medidor Parshall, o que é necessário, para que ocorra o acréscimo automático de nutrientes (P e N) necessários à atividade biológica.

O reator Unox é fechado e é equipado com aeradores-misturadores. É alimentado automaticamente com oxigênio, em função da demanda. A concentração de hidrocarbonetos, na fase gasosa do reator é continuamente analisada. Deste reator, o efluente passa para os decantadores secundários, onde o lodo biológico é removido e recirculado à entrada do reator, sendo o excesso enviado para o tanque de mistura de lodos.

Na saída do decantador secundário, após o transbordo, é adicionado $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, em um pH entre 6,0 e 6,5, reduzindo-se, então, este pH, com H_2SO_4 , para 4,7 - 4,8, que é a melhor faixa de pH para a floculação deste tipo de efluente. Adiciona-se, também, polieletrólito não iônico para aumentar o tamanho do flóculo.

Este efluente é conduzido ao tratamento terciário, onde ocorre uma "clarifloculação" nesses decantadores. Há a retirada do lodo,

resultante do material decantado, que vai para o tanque de mistura de lodos, onde já se encontram o lodo primário não biológico e o lodo secundário biológico, recebendo então tratamento adequado.

Na saída dos decantadores terciários, no transbordo, o efluente recebe leite de cal para elevar o pH a um valor entre 6,0 e 8,5, conforme recomendação oficial (SECRETARIA DA SAÚDE E MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL, 1989).

No verão, o efluente assim tratado vai para o RET (Recalque de Efluente Tratado), onde é injetado ar comprimido, para garantir um teor de oxigênio dissolvido acima de 5,0 mg/l e, após, é bombeado para o rio.

No inverno, o efluente é enviado para a lagoa de polimento por 12 horas, para sofrer mais uma depuração e, após, vai para o RET, onde recebe ar comprimido, sendo deslocado posteriormente para o rio, através de um difusor.

4 - MATERIAL E MÉTODO

4.1 - Preliminares

O trabalho foi realizado com amostras de efluentes provenientes do tratamento secundário de uma indústria de celulose e papel, tentando complementar o tratamento terciário existente, utilizando alguns produtos gerados na própria indústria.

Inicialmente, foi necessário um período de estudos e testes para adaptar o sistema de floculação, referente aos melhores índices de pH. Estes testes, denominados Testes de Jarro, segundo APRAHAMIAN (1989?), foram realizados após a adição de coagulantes/floculantes.

Segundo AZEVEDO NETO (1976), o ensaio de Jarro compõe-se de duas etapas. Na primeira procura-se o pH ótimo de floculação; na segunda, repete-se o ensaio pesquisando-se a menor concentração de coagulante que fornece resultado satisfatório (dosagem econômica).

A CETESB (1974), descreve o roteiro para a escolha do melhor pH de floculação:

- . fixam-se diferentes pH, nos jarros, com o auxílio de ácidos e álcalis;
- . adiciona-se uma quantidade fixa de coagulante em todos os jarros, e, escolhe-se o pH ótimo correspondente ao jarro que oferece melhor floculação e limpidez do sobrenadante;
- . executa-se um novo ensaio nos jarros, fixando-se o pH ótimo, em todos eles e variando-se a quantidade de coagulantes, em valores próximos (acima e abaixo) da concentração utilizada no ensaio anterior;

. conforme o aspecto dos flocos, da cor final e da turbidez final, escolhe-se a melhor concentração.

Uma vez verificado o pH ideal, podem ser testados os agentes adsorventes.

4.2 - Amostragem

4.2.1 - Coleta

As amostras de efluente foram coletadas do tratamento secundário da RIOCELL, durante o mês de julho de 1992.

Para a obtenção de resultados analíticos de maior representatividade, segundo AGUDO (1987), realizou-se a tomada de amostras de acordo com a vazão do efluente e da produção de celulose e papel/dia (5h), tomando-se o cuidado de verificar se todos os segmentos industriais estavam em funcionamento.

O efluente foi coletado antes de sofrer o acréscimo de coagulante/floculante, em recipiente plástico.

4.2.2 - Preparação das amostras

Após a coleta, as amostras foram acondicionadas, excepcionalmente, em frascos de vidro, para a determinação de AOX, de acordo com SACON (1991) e, para as demais determinações, em frascos de polietileno, sendo devidamente rotulados e armazenados em câmara fria (DIN, 1985 e SCAN, 1989).

Todas as determinações foram realizadas à temperatura ambiente.

4.3 - Localização

As determinações físico-químicas e de elementos-traço foram realizadas no Departamento de Química, nos Setores de Química Ambiental e de Química Analítica da Universidade Federal de Santa Maria.

As determinações de Organo-halogenados foram realizadas no Departamento de Controle Ambiental da RIOCELL.

4.4 - Preparação de materiais e reagentes

No decorrer de todo o trabalho analítico, desde a amostragem até a análise final das amostras, empregaram-se materiais previamente descontaminados, bem como reagentes analíticos de alto grau de pureza (p.a. ou Suprapur).

A água utilizada durante as determinações sofreu adequado tratamento de purificação: destilação simples, seguida de desionização em coluna de troca iônica. A pureza iônica da água foi investigada periodicamente, através da medida de sua condutividade (condutímetro Philips PW 9505), nunca ultrapassando o valor de $1,5 \mu\text{s}.\text{cm}^{-1}$.

Estas medidas foram tomadas em virtude das concentrações muito baixas, prevenindo-se possíveis contaminações.

Na pesagem das substâncias, foi utilizada balança analítica Sartorius, com 4 decimais.

4.5 - Desenvolvimento do trabalho

O presente estudo dividiu-se em 3 etapas:

- *Caracterização geral do efluente secundário;*
- *Aplicação dos tratamentos ao efluente secundário;*
- *Caracterização do efluente secundário após os tratamentos.*

Logo após a chegada das amostras ao laboratório, foi realizada a primeira etapa do trabalho, que constou da caracterização geral das amostras do efluente.

Para a caracterização foram realizados os seguintes testes físico-químicos:

- *pH;*
- *cor aparente;*
- *cor real;*
- *cloretos;*
- *DQO (Demanda Química de Oxigênio).*

Também, para a caracterização, foram realizadas determinações de *organo-halogenados* e de *elementos-traço* (*chumbo, cádmio, cobre e zinco*).

Após a caracterização geral, necessária para conhecer-se a realidade do efluente em estudo, iniciou-se a segunda etapa, que constou da aplicação de todos os tratamentos com coagulantes/floculantes e adsorventes nas amostras. Imediatamente após, tomando-se o sobrenadante, foram realizados os testes físico-químicos, determinações de AOX e de elementos-traço, realizando-se a terceira etapa do trabalho.

4.6 - Descrição do material

Nos ensaios de coagulação/floculação foram usadas soluções de sulfato de alumínio e de cloreto férrico, respectivamente. Como adsorventes, isto é, como auxiliares no tratamento, foram utilizados dois tipos de carvão ativo, cinza pesada, dregs e grits.

4.6.1 - Sulfato de alumínio - $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$

Industrialmente é obtido pelo ataque do ácido sulfúrico sobre bauxita, de pureza variada. (AZEVEDO NETO et al., 1976). Neste trabalho foi utilizado sulfato de alumínio p.a.

4.6.2 - Cloreto férrico - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

A vantagem deste coagulante é que pode ser produzido pela indústria de celulose a partir de solução clorídrica, sobre minério de ferro (FERREIRA, 1991). Comercialmente é encontrado na forma de $FeCl_3 \cdot H_2O$ (AZEVEDO NETO et al., 1976).

Neste trabalho foi utilizado cloreto férrico p.a.

4.6.3 - Carvão ativo 1

Produzido para uso laboratorial pela firma MERCK. De acordo com o fabricante, apresenta as seguintes características:

número de iodo (mg/g)	mínimo 900
densidade aparente (g/cm^3)	0,400
umidade (%)	8
conteúdo solúvel em água (%) máximo	0,2

Vide na Figura 4.1 a fotomicrografia.

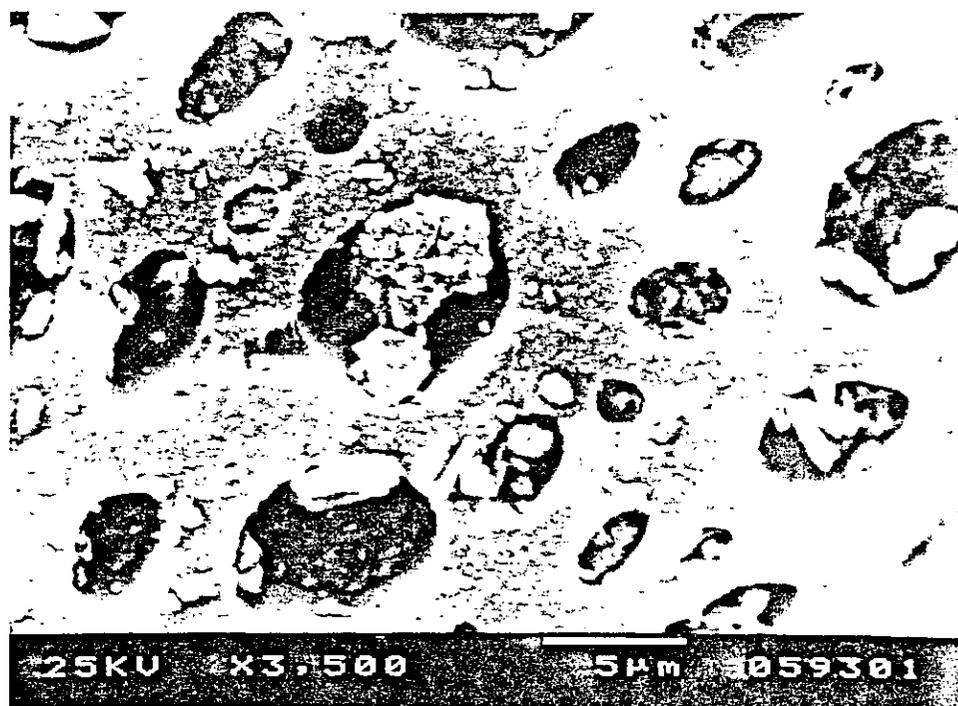


FIGURA 4.1 - Fotomicrografia do carvão ativo 1.

4.6.4 - Carvão ativo 2

Fabricado pela indústria de tanino TANAC, de Montenegro (RS) e distribuído pela firma SIMOQUÍMICA, de Caxias do Sul. É obtido a partir de madeira de acácia-negra. É conhecido pelo nome comercial de carvão ativo TANACARBO, tipo 1515. É usado principalmente em estações de tratamento de água e gases industriais. De acordo com o fabricante apresenta as seguintes especificações:

número de iodo (mg/g)	mínimo 800
índice de melão (mg/g)	mínimo 200
densidade aparente (g/cm ³)	0,200 - 0,300
umidade (%)	12
granulometria (%)	80
(Fração máxima que passa em 325 mesh.)	

A Figura 4.2 apresenta a cópia obtida de uma fotomicrografia para o carvão ativo 2.

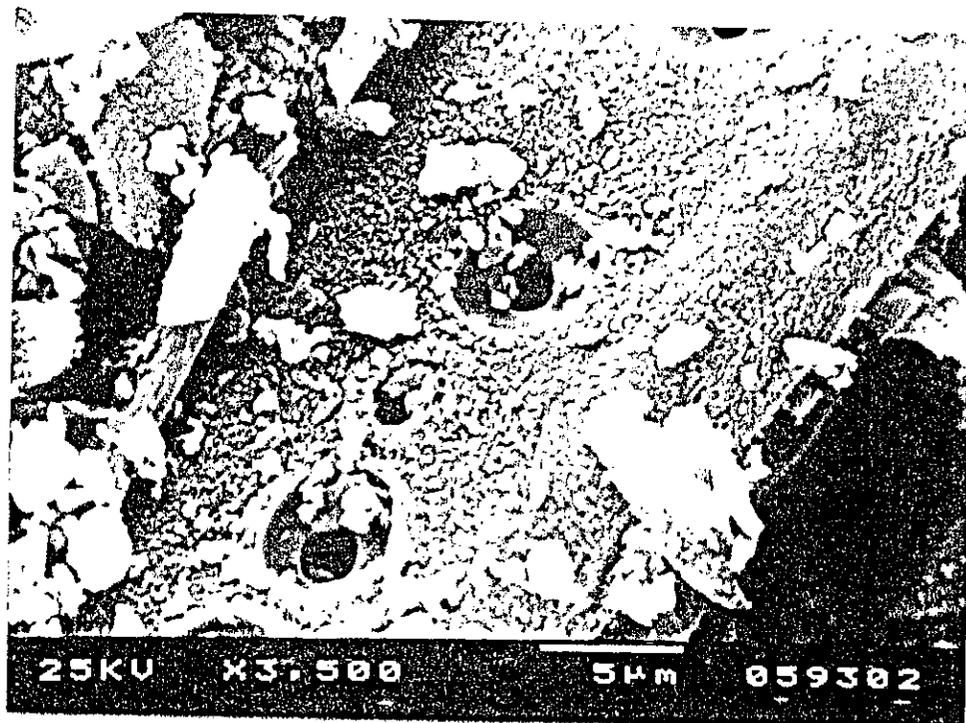


FIGURA 4.2 - Fotomicrografia do carvão ativo 2.

4.6.5 - Cinza pesada

Resíduo de fundo de caldeira da queima do carvão mineral, na RIOCELL. São gerados, aproximadamente, 43 toneladas por dia apresentando 10,5% de consistência, o que representa 4,5 toneladas base seca por dia (STEINER et al., 1990). De acordo com informações da própria indústria, apresenta a seguinte composição aproximada:

carbono	10%
alumínio	13,2%
cálcio	3,7%
enxofre	0,25%
ferro	4,7%
magnésio	0,26%
chumbo	menor que 50 mg/l
cádmio	menor que 5 mg/l
cobre	50 mg/l

A Figura 4.3 apresenta uma fotomicrografia obtida dessa cinza pesada.

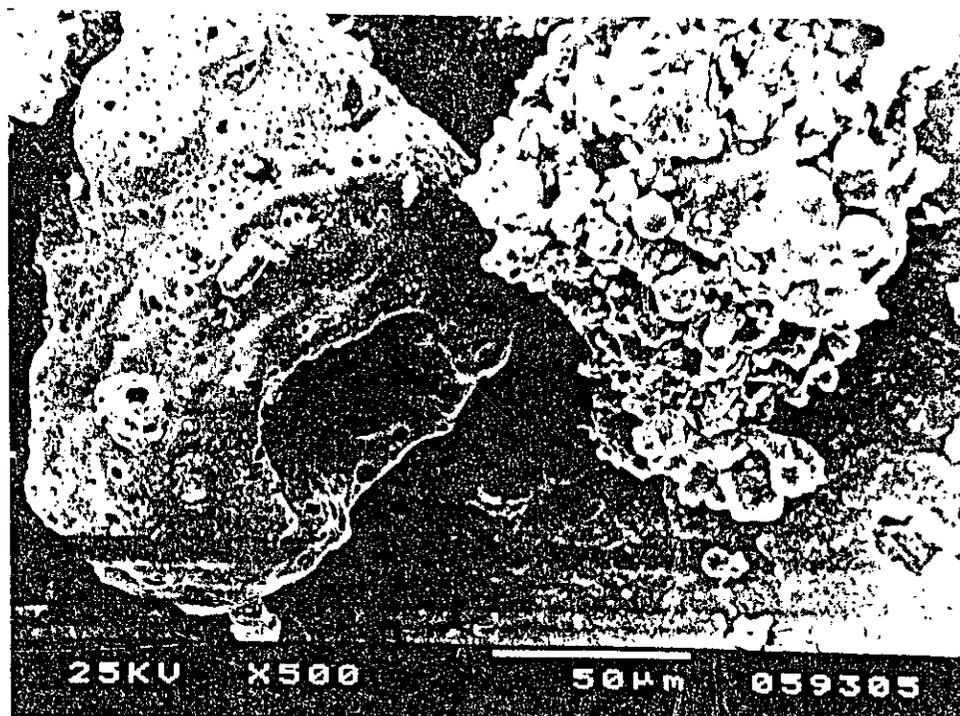


FIGURA 4.3 - Fotomicrografia da cinza pesada.

4.6.6 - "Dreg"

Resíduo formado na queima do licor negro, no processo de recuperação dos licores para fabricação da polpa Sulfato, na RIOCELL. É um material sólido, de cor escura, obtido por sedimentação durante a etapa de clarificação do licor verde. É removido do processo após passar por um filtro tipo tambor. São gerados 8,6 toneladas por dia, apresentando a consistência de 39,2%, o que representa 3,4 toneladas base seca por dia (STEINER et al., 1990). Conforme informações fornecidas pela indústria, apresenta a seguinte composição média:

pH	13,11
carbono	6,54%
matéria orgânica	11,77%
cálcio	40,71%
chumbo	50 mg/l
cádmio	5 mg/l

A fotomicrografia encontra-se ilustrada na Figura 4.4.

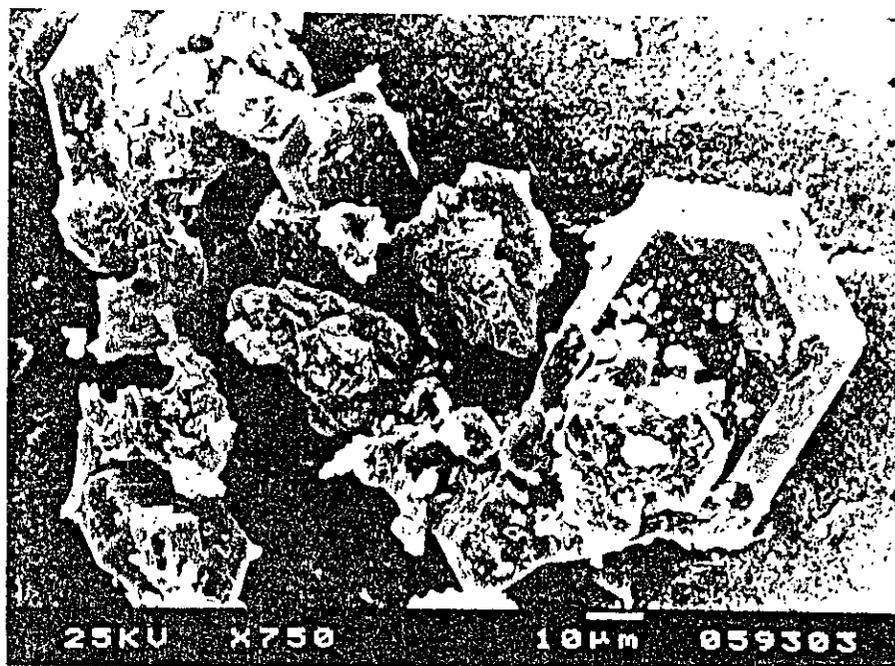


FIGURA 4.4 - Fotomicrografia do "dreg".

4.6.7 - "Grit"

Consiste, principalmente, de um resíduo de cal sinterizada e vitrificada e lama de cal, provenientes do forno de cal, da RIOCELL. São gerados 4,7 toneladas por dia com a consistência de 67%, correspondendo a 3,1 toneladas base seca por dia (STEINER et al., 1990). De acordo com a indústria, apresenta a seguinte composição média:

pH	12,04
cálcio	41,18%
zinco	37,00 mg/l
cobre	40,00 mg/l
chumbo	50,00 mg/l
cádmio	5,00 mg/l

A Figura 4.5. ilustra a fotomicrografia obtida.

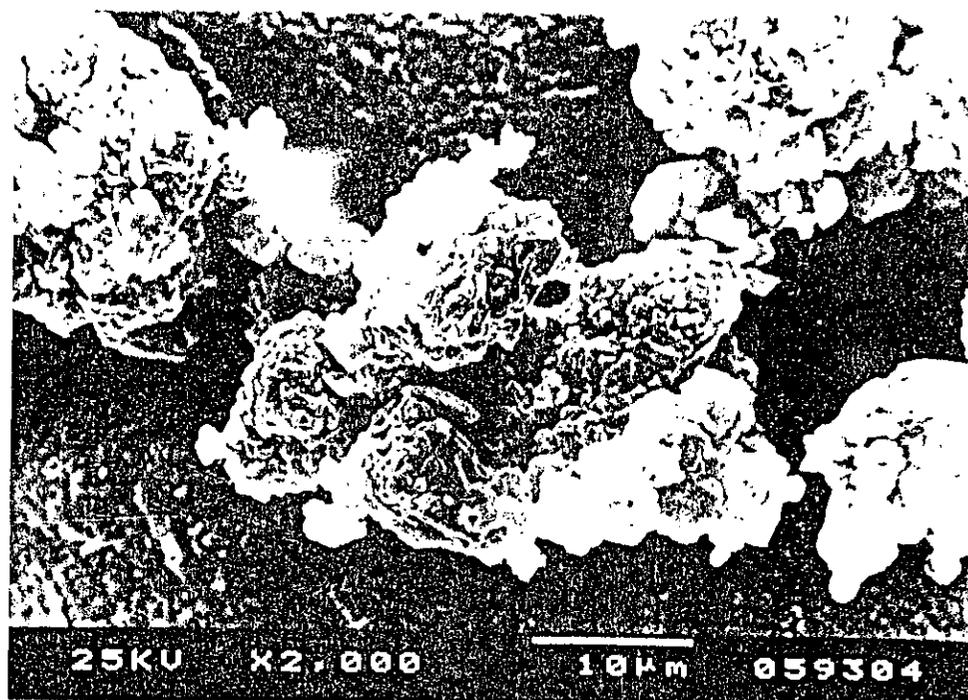


FIGURA 4.5 - Fotomicrografia do "grit".

4.7 - Preparo dos floculantes

4.7.1 - Sulfato de alumínio

Foi preparada uma solução estoque com 10,0 g de Sulfato de Alumínio por litro. Partindo desta solução, prepararam-se duas outras.

A concentração mais elevada (475 mg/l de $Al_2(SO_4)_3$) foi calculada com base na média do gasto de sulfato de alumínio, da RIOCELL

(19 t), para tratar o volume total de efluente gerado por dia, no caso, 40.000 m³.

A menor concentração escolhida foi de 400 mg/l de $Al_2(SO_4)_3$.

4.7.2 - Cloreto férrico

Foi preparada uma solução estoque com 10,0 g de cloreto férrico por litro. Da mesma forma, como em 4.7.1, prepararam-se a partir desta, outras três soluções, com diferentes concentrações.

As concentrações escolhidas, para testes iniciais, foram: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 mg/l de cloreto férrico. Ao final, foram escolhidas as concentrações de 200, 250 e 350 mg/l, em virtude de apresentarem um sobrenadante mais claro.

4.8 - Preparo dos adsorventes

4.8.1 - Carvão ativo 1 (Merck)

Antes de tudo, levou-se a peso constante, mediante dessecação em estufa à 105 °C. As concentrações utilizadas foram de 100, 150 e 200

mg/l, com base em recomendações da literatura (FROEHLICH, 1987; GRULICH et al., 1973 e SUFFET & McGUIRE, 1981).

4.8.2 - Carvão ativo 2 (Tanacarbo)

Procedeu-se como no item 4.8.1.

4.8.3 - Cinza pesada

Como no caso dos carvões procedeu-se a uma prévia dessecação.

As concentrações escolhidas foram calculadas partindo-se da quantidade média gerada por dia (item 4.6.5), levando-se em conta, também, a quantidade de efluente a ser tratado 40.000 m³. Esta foi a base para a maior concentração (105 mg/l); a menor concentração foi escolhida arbitrariamente e constou de 78,8 mg/l.

4.8.4 - "Dreg"

Procedeu-se como em 4.8.3.

A quantidade deste subproduto gerada por dia consta no item 4.6.6.

A maior concentração escolhida foi de 82,4 mg/l e, a menor, de 70,6 mg/l.

4.8.5 - "Grit"

Procedeu-se, também, como em 4.8.3.

A quantidade deste subproduto gerada por dia consta no item 4.6.7. A maior concentração escolhida foi de 78,3 mg/l e, a menor, de 58,2 mg/l.

4.9 - Métodos de Análise

4.9.1 - Caracterização geral do efluente

Esta constituiu a primeira etapa do trabalho, conforme consta no item 4.5.

A caracterização geral informa como o efluente se encontra, isto é, quais os valores numéricos dos seus índices físico-químicos (pH, cor aparente, cor real, cloretos e DQO), AOX e ET, antes de sofrer qualquer ensaio ou teste.

As determinações de índices físico-químicos, AOX e ET seguiram as seguintes metodologias:

4.9.1.1 - pH

O pH das amostras foi determinado pela técnica de Potenciometria direta com eletrodo de vidro combinado (APHA AWWA, 1985).

O aparelho utilizado foi um Potenciômetro PHILIPS PW 9409.

4.9.1.2 - Cor aparente

A cor aparente das amostras foi realizada segundo o método espectrofotométrico descrito em APHA AWWA (1985) adaptado por RIOCELL (1990), utilizando-se um Espectrofotômetro MICRONAL B295 e medidas no comprimento de onda anteriormente selecionado, constando de 440 nm.

Para confirmar a precisão das medidas fez-se uso da técnica da prova em branco, no caso, com água destilada e desionizada. Antes de tudo, corrigiu-se o pH das amostras para o valor ótimo de 7,6.

A solução padrão utilizada foi a que apresentou a coloração mais semelhante à do efluente sendo preparada a partir de uma dissolução de Platina metálica pura, em água-régia, acrescida posteriormente de cloreto cobaltoso cristalizado.

Os resultados foram obtidos com auxílio da equação da reta, (Curva Analítica), correspondente a miligramas de Platina-Cobalto por litro (mg Pt - Co/l).

4.9.1.3 - Cor real

Foi determinada segundo método recomendado por APHA AWWA (1985), adaptado por RIOCELL (1990), com o auxílio do Espectrofotômetro MICRONAL B295, em comprimento de onda de 440 nm.

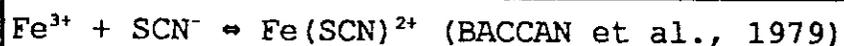
A amostra sofreu prévia centrifugação (3.000 rpm), por 30 minutos, para promover a decantação do material em suspensão, pois que, mesmo uma leve turbidez, leva a um aumento significativo da medida da cor (LAMARDO, 1982). Para a interpretação dos resultados utilizou-se a mesma equação da reta (Curva Analítica) descrita no item 4.9.1.2.

4.9.1.4 - Cloretos

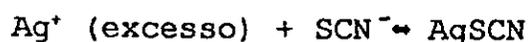
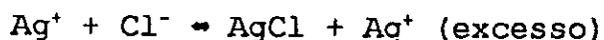
A determinação de Cloretos seguiu o método Argentimétrico indireto de Volhard. Este método prescreve uma titulação por retorno de um excesso de solução padrão de AgNO_3 adicionada. Tomou-se 20,0 ml de solução padrão de nitrato de prata 0,02 N e adicionou-se 5,0 ml de amostra; acrescentou-se 5,0 ml de solução de ácido nítrico

4 N; 0,5 ml de solução indicadora de alúmen férrico; 30 ml de água desionizada e 1,0 ml de éter. Após, titulou-se o excesso de prata, com uma solução previamente padronizada de tiocianato de potássio.

O ponto final foi detectado pela formação do complexo vermelho, solúvel, de ferro com tiocianato, logo ao primeiro excesso do titulante, de acordo com a reação:



Quando se titula o excesso de prata, por retorno, com solução de tiocianato previamente padronizada, obtém-se os seguintes equilíbrios:



Nesta titulação, o íon tiocianato pode reagir com o íon prata, porque o tiocianato de prata é menos solúvel. Isto ocasionaria um erro de titulação, porque esta reação ocorreria antes da reação do íon tiocianato com o íon férrico (do indicador). É, pois, absolutamente necessário, impedir esta reação adicionando-se éter, para provocar a coagulação e o isolamento do cloreto de prata precipitado. A adição de ácido nítrico, ademais, foi feita para evitar a hidrólise do íon Fe (III) (BACAN et al., 1979).

Em virtude do método de Volhard realizar-se em meio fortemente ácido, não interferem os íons sulfito e sulfato, cujos sais de

prata são solúveis em meio ácido, igualmente não interferem os íons cobre, cádmio, ferro, zinco, manganês, cobalto e níquel.

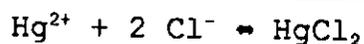
O indicador alúmen férrico é utilizado em concentração elevada para garantir a formação imediata de uma quantidade detectável de complexo vermelho; esta cor é atribuída ao $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, fracamente ionizado, ou ao íon complexo $\text{Fe}(\text{CNS})_6^{3-}$. Estudos espectrofotométricos desta reação demonstram que a cor vermelha é resultado da reação do Fe^{3+} com CNS^- , na relação molar 1:1, com formação de $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$ (AYRES, 1970).

4.9.1.5 - Demanda química de oxigênio - DQO

A determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizada seguindo o método recomendado pela RIOCELL (199-), conhecido como Método Reduzido. Consistiu na utilização de um aparelho POLILAB série 043, digital, onde colocaram-se tubos de ensaio contendo 4,0 ml de amostra (diluída quando necessário); 3 gotas de solução de sulfato mercurioso; 2,0 ml de solução de dicromato de potássio 0,25 N e 6,0 ml de ácido sulfúrico concentrado. Os frascos foram tampados, agitados e colocados no aparelho à 150 °C, por 2 horas. Após este período, os tubos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente. O excesso de dicromato foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal, utilizando-se ferroína, como solução indicadora. Para confirmar a precisão das medidas, fez-se uso da técnica de prova em branco, no caso, de água destilada e desionizada.

O ponto final foi indicado pelo aparecimento de uma cor azul-avermelhada (a solução passou pelas cores: amarelo, amarelo-esverdeado, verde, verde-azulado, azul, chegando finalmente ao azul avermelhado) (ADAD, 1982).

Segundo SOUZA (1977) o método sofre interferências, como a dos cloretos, que, em presença de matérias orgânica, podem formar cloraminas sendo, portanto, oxidados parcialmente; adicionou-se, então, sulfato de mercúrio para complexá-los, de acordo com a reação:



Segundo boletim da POLILAB (199-), cloretos, brometos e iodetos produzem precipitados com o catalisador de oxidação. São toleradas, entretanto, concentrações destes íons até uma ordem de 600 mg/l; para quantidades superiores, a amostra deve ser diluída.

O resultado é expresso em mg de Oxigênio por litro, que corresponde ao gasto de reagente para oxidar a matéria orgânica presente na amostra (proporcional ao dicromato de potássio consumido).

4.9.1.6 - Organo-halogenados - AOX

Para a determinação de AOX foram utilizados métodos preconizados pelas normas (DIN, 1985 e SCAN, 1989), com auxílio de aparelho de adsorção de organo-halogenados (AOX), marca Euroglas ECS 1000.

Para esta determinação, foi necessária a acidificação prévia da amostra com ácido nítrico e conveniente armazenamento em frasco de vidro.

Fez-se uso da técnica de controle medindo-se prova em branco.

O método envolveu os seguintes procedimentos: mediram-se 100 ml de amostra (diluição à 5 ou 10%) e transferiram-se para erlenme-

yer; corrigiu-se o pH até pH 2,0 ou 3,0, com HNO_3 ; adicionaram-se 5,0 ml de solução de nitrato de sódio e 50 mg de carvão ativo; posteriormente a amostra foi agitada por 1 h, com uma velocidade inicial de 280 rpm e, reduzindo-se depois para 250 rpm. A seguir, a amostra foi filtrada a vácuo, através de papel policarbonato, lavando-se com solução de nitrato de sódio. O papel policarbonato foi dobrado e colocado com o auxílio do recipiente "boat" (barco), no compartimento de análise, lentamente, até a entrada do forno (à 600 °C), por um minuto, levando-se, posteriormente ao fundo do forno (à 1.000 °C), até o término da análise (queima total da matéria orgânica).

Os halogênios, cloro, bromo e iodo foram transformados em seus ácidos correspondentes, sendo titulados por microcoulometria, obtendo-se assim a quantidade total de organo-halogenados, com exceção do flúor.

As leituras em mC foram transformadas, posteriormente, em mg/l, segundo equação matemática. (ANEXO II).

4.9.1.7 - Elementos-traço - ET

Para as determinações de ET foram tomados 200 ml de amostra, filtrados em aparelhagem Millipori, levados a 250 ml com solução de HNO_3 1:3 e, a seguir, armazenados em frasco de polietileno. Os sedimentos resultantes no filtro Millipori foram submetidos à extração ácida.

A digestão ácida do sedimento da filtração Millipori foi realizada em um sistema dotado de banho-maria e tubos de ensaio de tamanho especial ($l = 25$ cm e $\phi = 4$ cm), com rolhas munidas de capilares internos [$l = 19$ cm e $\phi = 4$ cm (superior) e, $\phi = 0,2$ (inferior)], para evolução de gases e alívio da pressão (Figura 4.6).

Para a extração, utilizaram-se 40 ml de HNO_3 1:3, à temperatura de 80 °C, sob periódica agitação, durante 6 horas. Após, as amostras foram retiradas e filtradas em papel filtro (selecta nr.595 1/2 ϕ = 12,5 cm), aferidas ao volume de 50 ml com HNO_3 0,5% e armazenadas em frascos de polietileno, para posterior análise (MORSCH, 1991).

Os teores de ET do filtrado foram somados aos encontrados no sedimento.

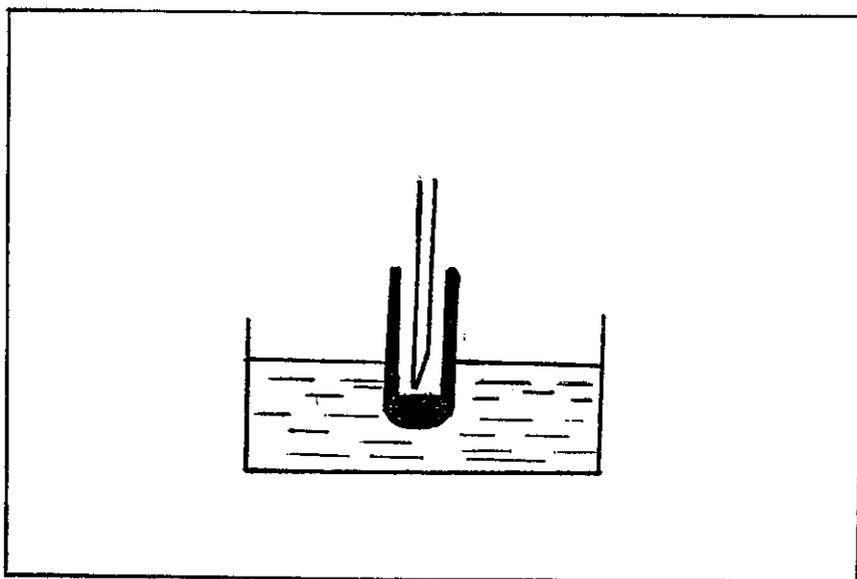


FIGURA 4.6 - Sistema para dissolução do sedimento da filtração Millipori.

Fez-se uso da técnica de adição de padrão (PERKIN-ELMER, 1982), para todos os elementos analisados, no caso, com auxílio de padrões certificados NIST (Estuarine Sediment Nr. 1646).

As determinações dos teores de chumbo, cádmio, cobre e zinco, nas amostras do efluente, foram realizadas em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo 3030, Perkin Elmer, acoplado a forno de grafite HGA-400, amostrador automático AS-40 e impressora PR-100.

Fez-se uso, sempre que possível, de parâmetros relacionados ao conceito STPF (Standard temperature platform furnace), o qual engloba um conjunto de definições para determinações em forno de grafite com um mínimo de interferências, maior exatidão e um menor tempo de análise (BETTINELLI et al., 1986).

Entre as condições propostas pelo conceito STPF, temos: atomização em plataforma de L'vov; medida do sinal em área do pico; uso de modificador químico, utilização de um corretor de "background" (absorção não específica) eficiente e gás "stop" no momento da atomização (BETTINELLI et al., 1986 e CURTIUS, 1991).

No decorrer das análises, utilizou-se Argônio pré-purificado (pureza mínima 99,97%) como gás de purga e como modificador químico usou-se solução de paládio/magnésio (Paládio 1.000 µg/ml + Magnésio 1.000 µg/ml, em meio nítrico 0,46%).

O sinal de absorbância foi medido em área do pico, conforme o conceito STPF, utilizando-se lâmpadas de cátodo oco como fonte de energia e monocromador com fenda alternada (para operação com forno de grafite). A correção de "background" foi realizada com auxílio de lâmpada de arco de deutério, convencional. O comprimento de onda selecionado para cada elemento foi o de maior sensibilidade específica. As soluções utilizadas para a construção de curvas analíticas para a calibração do método foram preparadas segundo recomendação do fabricante do equipamento (PERKIN-ELMER, 1982).

A programação do HGA-400 envolve variações de temperatura versus tempo, e, normalmente, é composta por três etapas: secagem, pirólise e atomização (PERKIN ELMER, 1982 e CURTIUS, 1991).

As etapas de programação do Espectrofotômetro de Absorção Atômica PE 3030, do Forno de Grafite HGA-400 e do Amostrador Automático AS-40, para cada elemento e amostras analisadas são apresentados no próximo item.

4.9.1.8 - Programação de análise para ET

QUADRO 4.1 - Programações empregadas e respectivas abreviações.

PROGRAMAÇÃO	ABREVIÇÕES UTILIZADAS
<p>A - PROGRAMAÇÕES NO FE-3030</p>	<p>AA-BG: técnica de Absorção Atômica com corretor de "Background".</p> <p>ICL: intensidade da lâmpada de cátodo oco.</p> <p>TL: tempo de leitura.</p> <p>TR: tempo de atraso.</p> <p>λ: comprimento de onda selecionado.</p> <p>F: abertura da fenda do monocromador.</p> <p>S: sensibilidade das análises.</p>
<p>B - PROGRAMAÇÕES NO HGA-400</p>	<p>FA: fluxo de gás no momento da atomização.</p> <p>GF/Ptf. L'vov: tubo de grafite pirolisado com plataforma de L'vov.</p> <p>TEMP: temperatura selecionada para cada passo.</p> <p>Tr: tempo de rampa entre dois valores de temperatura.</p> <p>Tp: tempo de permanência em determinado valor de temperatura.</p> <p>*: indica a etapa de atomização e redução do fluxo do gás inerte.</p>
<p>C - PROGRAMAÇÕES AS-40</p>	<p>VP: volume de padrão injetado.</p> <p>VA: volume de amostra injetada.</p> <p>VMQ: volume de modificador químico injetado.</p> <p>MQ: tipo de modificador químico utilizado.</p>

QUADRO 4.2 - Protocolos de análise.

DESCRIÇÃO	ANÁLISES			
	1	2	3	4
Elemento Amostra	Zinco Ef. sec./sed.	Cobre Ef. sec./sed.	Chumbo Ef. sec./sed.	Cádmio Ef. sec./sed.
PROGRAMAÇÃO PE 3030				
a) Técnica:	AA-BG	AA-BG	AA-BG	AA-BG
b) ICL (mA):	15	30	10	10
c) TL (s):	2,5	2,5	2,5	1,8
d) TR (s):	0	0,5	0	0,4
e) λ (nm):	213,3	324,8	283,4	228,8
f) F (nm):	0,7	0,7	0,7	0,7
g) padrões (µg/ml):	0,50	1) 0,05 2) 0,1	1) 0,05 2) 0,10	1) 0,50 2) 0,10
h) S (pg/l & Abs):	10,44	8,52	13,41	8,42
PROGRAMAÇÃO HGA-400'				
i) tipo de tubo:	graf. pirolis.	graf. pirolis.	GP/Ptf.L'vov	GP/Ptf.L'vov
PROGRAMAÇÃO AS-40				
j) VP (µl):	10	10	10	10
l) VA: (µl):	5	10	10	10
m) VMQ (µl):	-	-	5	10
n) MQ:	-	-	Pd 1.000 µg/l + Mg 1.000 µg/l em meio nítrico	

NOTA: (*) Demais informações constam no Quadro 4.3.

QUADRO 4.3 - Informações complementares para a programação HGA-400.

ANÁLISE	ETAPA	TEMPERATURA (°C)	Tr (s)	Tp (s)
1 (Zn)	1	150	10	15
	2	300	10	10
	3	800	10	15
	4*	1.600	0	5
	5	2.400	2	3
	6	20	15	10
2 (Cu)	1	100	10	15
	2	500	10	10
	3	1.200	10	20
	4*	2.300	0	3
	5	2.500	2	3
	6	20	15	15
3 (Pb)	1	100	20	20
	2	350	15	15
	3	900	15	20
	4*	1.900	0	4
	5	2.300	2	3
	6	20	15	10
4 (Cd)	1	100	10	20
	2	250	15	10
	3	900	15	30
	4*	1.500	0	2
	5	2.400	2	3
	6	20	15	10

4.9.2 - Tratamentos aplicados ao efluente secundário

Constituiu a segunda etapa de nosso trabalho e constou da aplicação, nas amostras do efluente secundário, de todos os tratamentos com coagulantes/floculantes e adsorventes (descritos no item 4.5), para a coagulação/floculação da matéria sedimentável.

Foram realizadas 12 (doze) combinações entre coagulantes/floculantes e adsorventes. Estas combinações estão listadas a seguir: só sulfato de alumínio; só cloreto férrico; sulfato de alumínio e carvão ativo 1 (Merck); sulfato de alumínio e carvão ativo 2 (Tanacarbo); sulfato de alumínio e cinza pesada; sulfato de alumínio e dregs; sulfato de alumínio e grits; cloreto férrico e carvão ativo 1 (Merck); cloreto férrico e carvão ativo 2 (Tanacarbo); cloreto férrico e cinza pesada; cloreto férrico e dregs; cloreto férrico e grits.

O trabalho de coagulação/floculação foi realizado com aparelho agitador mecânico HEIDOLPH, provido de jarro com capacidade de um litro, trabalhando-se em bateria de 3 aparelhos.

A técnica de coagulação/floculação utilizada foi uma adaptação do método utilizado pela RIOCELL (1990). Esta adaptação foi feita, a fim de efetuar os tratamentos, um dos objetivos do trabalho.

O método utilizado mostrou ser simples e envolveu os seguintes procedimentos: pesou-se um dos adsorventes (carvão ativo 1, carvão ativo 2, cinza pesada, dregs ou grits) de acordo com as concentrações descritas no item 4.8; transferiu-se quantitativamente para o jarro com 900 ml de amostra (efluente), à temperatura ambiente e adicionou-se solução de sulfato de alumínio ou de cloreto férrico, obedecendo as concentrações programadas (item 4.7), tão rapidamente quanto possível, completando-se o volume até 1.000 ml, com a amostra. O pH foi corrigido para 4,7 (quando o coagulante foi sulfato de

alumínio) e para 4,0, (quando cloreto férrico), com soluções de ácido sulfúrico ou de hidróxido de sódio, conforme o caso. A seguir, submeteu-se a agitação rápida durante um minuto e após reduziu-se a agitação durante 15 minutos. Posteriormente, deixou-se decantar por 30 minutos; após isto, recolheu-se o sobrenadante em frasco de vidro, rotulando-se e armazenando-se em câmara fria, para posterior análise.

É necessário uma agitação rápida, no início, a fim de que se dê uma exposição das partículas finas, em suspensão na água, ao agente coagulante, antes que a reação da coagulação se complete. A inexistência de uma mistura intensa, adequada, implica em que parte da água seja supertratada, enquanto que outras partes o sejam insuficientemente. A agitação lenta é necessária para evitar o rompimento de flocos adensados, já formados (LEME, 1979).

4.9.3 - Caracterização do efluente secundário após os tratamentos

Esta foi a terceira etapa do trabalho e constou da verificação do comportamento do efluente (sobrenadante) em relação aos índices físico-químicos de pH, cor aparente, cor real, cloretos, DQO, determinação de AOX e ET, após a aplicação dos tratamentos com coagulantes/floculantes e adsorventes (item 4.9.2.)

A caracterização pós-tratamento do sobrenadante é muito útil para a avaliação da melhoria, ou não, da qualidade do efluente.

A metodologia aplicada nesta etapa seguiu os itens 4.9.1.1 a 4.9.1.7.

4.10 - Tratamento estatístico

As análises estatísticas dos valores obtidos para o pH, cor aparente, cor real, cloretos, DQO e AOX foram feitas, em uma primeira

etapa, através do teste de Kruskal-Wallis, cujos resultados permitiram constatar se ocorreu diferenças significativas entre os 59 tratamentos a que submeteram-se às amostras de efluente da RIOCELL. A seguir, sempre que constatada diferença significativa pelo teste de Kruskal-Wallis, fez-se comparações dois-a-dois, através da diferença mínima significativa, com o objetivo de isolar-se os tratamentos que apresentaram o maior pH médio, sem diferirem estatisticamente entre si, ou, os menores valores médios no caso da cor aparente, cor real, cloretos, DQO e AOX.

Após, empregaram-se medidas descritivas (média aritmética, desvio padrão, coeficiente de variação de Pearson, quartís, amplitude interquartílica, modal, menor valor, maior valor e amplitude total) para explorar o comportamento estatístico de cada um dos grupos de tratamentos selecionados, para cada uma das variáveis (pH, cor aparente, cor real, cloretos, DQO e AOX).

A seguir, em uma segunda etapa, passou-se a estudar a presença de associação estatística entre a classificação (grupo de tratamentos que apresentou o maior valor e o grupo de tratamentos que apresentou o menor valor, para a variável em questão - identificados, inicialmente, pelo teste de Kruskal-Wallis e, posteriormente, pelas comparações dois-a-dois) **versus** tipo de floculante empregado; classificação **versus** concentrações do floculante; classificação **versus** floculante/presença ou ausência de adsorvente; classificação **versus** floculante/tipo de adsorvente. Isso foi feito através do teste de qui-quadrado e, sempre que necessário, fez-se correção de Yates. Quando necessário, esse teste foi substituído pelo teste exato de Fisher's.

Para auxiliar na análise dos tratamentos em função do pH, cor real, cor aparente, cloretos, DQO e AOX, empregaram-se diagramas estrela.

A análise estatística de metais-traço foi descritiva e, para tanto, empregou-se a média aritmética e a amplitude total.

As comparações dois-a-dois, foram realizadas manualmente, por não se dispor de suporte computacional adequado. No entanto, os demais procedimentos estatísticos foram executados empregando-se o programa computacional "Statistical Graphics System" - versão 2.6, para PC.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os 59 tratamentos a que foi submetido o efluente secundário estão identificados no Anexo I.

5.1 - Resultados obtidos na análise do pH

Buscou-se, inicialmente, averiguar se as diferenças constatadas nos *pH's médios*, calculados em função dos resultados obtidos em cada um dos 59 tratamentos a que foi submetido o efluente secundário da RIOCELL, consistiam em *variações meramente casuais*, em função da variabilidade inerente às amostras ou, se eram *efetivas*, ocorrendo, portanto, na população. Isso equivale a testar-se as seguintes hipóteses:

H₀: O tamanho das amostras utilizadas não mostra evidência suficiente para afirmar-se que os tratamentos submetidos ao efluente secundário da RIOCELL tenham produzido *pH's médios* estatisticamente diferentes, ao nível de significância de 5,00% ($\alpha = 0,05$).

H₁: O tamanho das amostras utilizadas mostram evidência suficiente para afirmar-se que pelo menos um dos tratamentos submetidos ao efluente secundário da RIOCELL produziu um pH médio estatisticamente diferente dos demais, ao nível de significância de 5,00% ($\alpha = 0,05$).

ou:

$$H_0: \text{pH}_{\mu_{t_1}} = \text{pH}_{\mu_{t_2}} = \dots = \text{pH}_{\mu_{t_{59}}}$$

H_1 : pelo menos um dos tratamentos t_i produziu um pH médio estatisticamente diferente dos demais.

A verificação da hipótese de nulidade H_0 foi feita através do teste de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$), obtendo-se, para a estatística do teste, o valor de 332,459, devendo-se rejeitar a hipótese de nulidade H_0 .

Isto significa que pelo menos um dos 59 tratamentos aplicados ao efluente secundário da RIOCELL conduziu a um pH médio significativamente diferente dos demais ($\alpha = 0,05$).

A próxima etapa consistiu em se identificar e isolar os tratamentos cujos pH's médios foram estatisticamente diferentes. Para isto calculou-se a *diferença mínima significativa* (LSD) baseada no teste de Kruskal-Wallis, passando-se, então, às comparações múltiplas envolvendo todos os *pares de tratamentos*. O valor correspondente foi de 240,31 (LSD = 240,31), considerando-se também um nível de significância de 5,00%. Este valor (LSD = 240,31) também será utilizado nas comparações múltiplas das demais variáveis estudadas (cor aparente, cor real, cloretos e DQO).

Efetuando-se as comparações das diferenças entre todos os pares dos tratamentos com o valor de 240,31, obteve-se 10 grupos de tratamentos, sendo que esses, em cada um dos 10 grupos, apresentaram pH's médios estatisticamente iguais. Isto significa que as diferenças nos pH's médios desses tratamentos podem ser consideradas casuais.

Segundo a SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL (1989), o valor ideal de pH do efluente deve estar situado na faixa entre 6,0 a 8,5 antes de ser lançado ao corpo receptor (rio). De acordo com KATO (1983), valores superiores a esta faixa, impedem

fenômenos de redissolução de metais e de íons metálicos dos sedimentos. Baseando-se então, nestas afirmativas, apresentaram-se somente os tratamentos cujos resultados conduziriam a valores de pH próximos de 6,0 a 8,5.

Outra razão para o estudo dos resultados de pH próximos a faixa recomendada, relaciona-se com fatores econômicos, já que neste caso, para o ajuste do pH, haverá redução considerável de custos.

O Quadro 5.1 mostra os floculantes, adsorventes e respectivas concentrações, empregados nos tratamentos que mostraram-se estatisticamente iguais quanto aos pH's médios obtidos das amostras coletadas no efluente secundário da RIOCELL. Neste quadro os tratamentos foram codificados atribuindo-se, a cada tratamento, um conjunto de dígitos arbitrados da seguinte forma: (a) o primeiro dígito corresponde ao floculante (1 = sulfato de alumínio e 2 = cloreto férrico); (b) o segundo dígito diz respeito a concentração do floculante (1 = 200 mg/l, 2 = 250 mg/l, 3 = 350 mg/l, 4 = 400 mg/l e 5 = 475 mg/l); (c) o terceiro dígito indica o adsorvente (1 = dregs, 2 = cinza pesada, 3 = carvão 1 (Merck), 4 = carvão 2 (Tanacarbo), 5 = grits e 6 = sem adsorvente); (d) os dígitos posteriores representam a concentração empregada do adsorvente (0 = sem adsorvente, 1 = 58,2 mg/l, 2 = 70,6 mg/l, 3 = 78,3 mg/l, 4 = 78,8 mg/l, 5 = 82,4 mg/l, 6 = 100,0 mg/l, 7 = 105,0 mg/l, 8 = 150,0 mg/l e 9 = 200,0 mg/l).

Por exemplo, o código **1536**, indicado na primeira casela do corpo do Quadro 5.1, significa que o tratamento formado por 475 mg/l (código 5) de sulfato de alumínio (código 1) e 100 mg/l (código 6) de carvão 1 (Merck) (código 3) foi incluído no grupo de tratamentos que apresentou o maior pH médio, quando comparado com os demais grupos de tratamentos; ou ainda: 1536 = sulfato de alumínio (1), 475 mg/l (5), carvão 1 (Merck) (3) e 100 mg/l (6).

A fim de facilitar a leitura do Quadro 5.1, separaram-se os tratamentos em função do coagulante/floculante empregado.

Analisando-se o Quadro 5.1 constata-se, por exemplo, que o pH médio obtido das amostras tratadas com 475 mg/l de sulfato de alumínio e 150 mg/l de carvão 2 (Tanacarbo) (tratamento 1548) foi estatisticamente igual ao pH médio obtido nas amostras de efluente tratadas com 250 mg/l de cloreto férrico e 70,6 mg/l de "dreg" (tratamento 2212).

QUADRO 5.1 - Códigos dos tratamentos cujos pH's médios não apresentaram diferenças significativas, segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o maior valor para o pH médio, ou seja o grupo que apresentou valor mais próximo da faixa ideal).

FLOCULANTES			
SULFATO DE ALUMÍNIO		CLORETO FÉRRICO	
1536	1548	2346	2212
1424	1515	2124	2248
1451	1524	2227	2146
1436	1415	2136	2148
1538	1449	2239	2249
1539	1549	2127	2246
1439	1546	2238	2224
1527	1446	2138	2112
1560	1448	2338	2115
1427		2149	
1438		2339	
1460		2215	

O Quadro 5.2 apresenta uma descrição estatística do comportamento do pH do efluente secundário da RIOCELL, quando submetido aos tratamentos indicados no Quadro 5.1.

Analisando-se o Quadro 5.2, constata-se que o grupo de tratamentos que forneceu o maior valor de pH foi composto de 252 observações provenientes dos 42 tratamentos que compõe esse grupo (42 tratamentos x 6 observações = 252 observações).

QUADRO 5.2 - Resumo estatístico do comportamento do pH do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de pH obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.1.

MEDIDA ESTATÍSTICA	pH
Caracterização (efluente sem tratamento)	6,7
Número de observações	252
pH médio	5,04
Desvio padrão	0,46
CVP (%)	9,13

O Quadro 5.2 também indica que o pH médio foi de 5,04; tendo-se constatado uma variabilidade média dos pH's, em torno deste valor, igual a 0,46 (desvio padrão = 0,46). Essa variabilidade média comparada com o pH médio foi de 9,13% (CVP - coeficiente de variação de Pearson = 9,13%). Este valor, que fornece uma idéia da estabilidade da média com relação a um conjunto de dados é baixo, indicando que o conjunto dos 252 pH's encontram-se bem representados pela sua média aritmética (5,04) e, conseqüentemente, livre de acentuadas flutuações em seus valores. Em outros termos, o pH comportou-se, no conjunto dessas 252 observações, como uma variável de boa estabilidade (Quanto mais próximo de zero for o valor obtido para o CVP, maior a estabilidade do conjunto de dados. CVP = zero corresponde a um conjunto de

dados formado por uma constante).

Continuando o estudo do comportamento do pH no efluente da RIOCELL, procurou-se identificar a presença de associação estatística entre os flocculantes utilizados e a classificação dada aos tratamentos (maior pH e menor pH). Isso foi feito comparando-se a proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio e com cloreto férrico, os quais que foram enquadradas nas classes de *maior pH* e de *menor pH*.

As amostras enquadradas na classe de *maior pH*, correspondem aquelas submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.1, as demais foram incluídas na classe de *menor pH*. Esclarece-se, novamente, que os tratamentos incluídos na classe de *maior pH* (Quadro 5.1) *corresponde aqueles que não apresentaram diferenças significativas entre seus pH's médios*.

É de extrema importância esclarecer também, que os testes realizados até o momento foram feitos em função de **tratamentos** (teste de Kruskal-Wallis e das comparações dois-a-dois). No entanto, os testes seguintes foram baseados em **amostras**. Para tornar isto possível, partiu-se do pressuposto de que a variabilidade do pH não foi significativa dentro de um mesmo tratamento: constataram-se diferenças significativas entre os tratamentos, sendo esse um dos motivos que impossibilitou o uso da Análise de Variância. A variância entre os tratamentos não pode ser estabilizada nem mesmo com os diversos tipos de transformações experimentadas - p.ex.: Box-Cox).

Dado esses esclarecimentos, retoma-se a questão levantada quanto a associação estatística entre os flocculantes utilizados e a classificação dada aos tratamentos (maior pH e menor pH). Essa avaliação foi feita testando-se a seguinte hipótese:

H₀: A classificação das amostras nas categorias de *maior pH* e de *menor pH* não depende do tipo de floculante empregado (sulfato de alumínio ou cloreto férrico), ao nível de significância de 5,00% ($\alpha = 0,05$).

Ou ainda:

H₀: A proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio e que foram classificadas na categoria *maior pH* é, estatisticamente, igual a proporção de amostras enquadradas nessa categoria e tratadas com cloreto férrico ($\alpha = 0,05$).

Para testar-se essa hipótese utilizou-se o teste de qui-quadrado, aplicado aos dados do Quadro 5.3, obtendo-se o valor de 30,17 ($\chi^2_{\text{calculado}} = 30,17$). Comparando-se este valor, com o valor da distribuição de probabilidade de qui-quadrado, com 1 grau de liberdade a um nível de significância de 5,00%, constata-se que o qui-quadrado calculado é superior ao valor do qui-quadrado teórico e, conseqüentemente, rejeita-se a hipótese H₀ ($\chi^2_{\text{calculado}} = 30,17 > \chi^2_{1,0,05} = 3,84$). Esta constatação indica que há associação significativa entre o tipo de floculante (sulfato de alumínio ou cloreto férrico) e a classificação das amostras.

Observando-se o Quadro 5.3 nota-se que o sulfato de alumínio conduz, significativamente, a um maior número de resultados de pH próximos a faixa recomendada pela legislação oficial.

A Figura 5.1 ilustra a distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o floculante e o valor do pH.

QUADRO 5.3 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação da amostra em função do pH.

CLASSIFICAÇÃO	FLOCULANTE	
	SULFATO DE ALUMÍNIO	CLORETO FÉRRICO
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR pH	87,50	60,00
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR pH	12,50	40,00
TOTAL	100,00	100,00

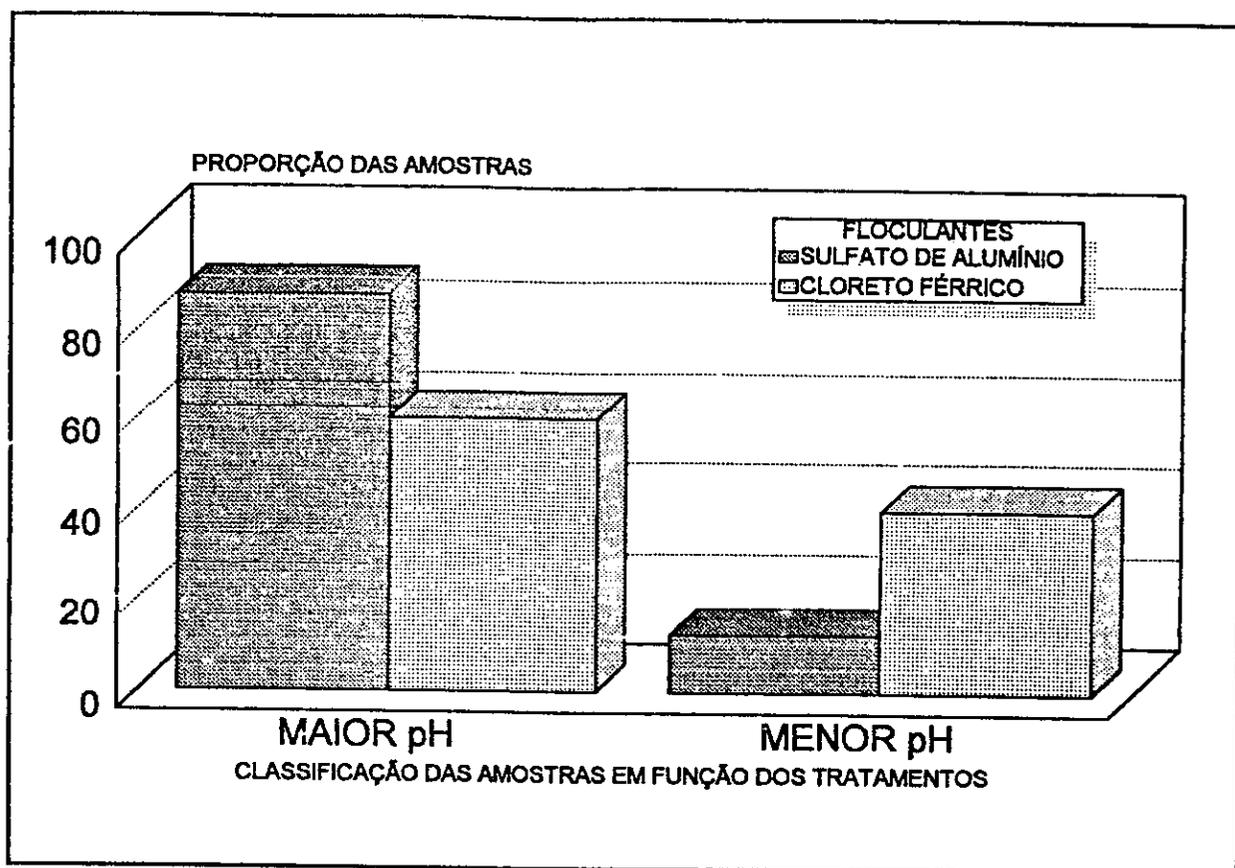


FIGURA 5.1 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos flocculantes e da classificação do pH.

Estudo semelhante, também foi realizado para verificar a seguinte hipótese:

H₀: A classificação das amostras nas categorias de maior pH e de menor pH, tratadas com sulfato de alumínio (ou com cloreto férrico), não depende da concentração do floculante empregado, ao nível de significância de 5,00%.

Obteve-se para a estatística qui-quadrado, com correção de Yates, o valor de 0,783 ($\chi^2_{\text{calculado}} = 0,783$). Este valor possibilita-nos aceitar a hipótese H₀ ao nível de significância de 5,00%, constatando-se, portanto, que o enquadramento das amostras nas classes de maior pH ou menor pH não depende da concentração de sulfato de alumínio empregado; ou que, a proporção de amostras tratadas com 400 mg/l de sulfato de alumínio e enquadradas na categoria de maior pH é, estatisticamente, igual a proporção de amostras tratadas com 475 mg/l desse floculante.

O Quadro 5.4 traz a distribuição das amostras em função das concentrações empregadas de sulfato de alumínio e da classificação do pH.

QUADRO 5.4 - Distribuição relativa do número de amostras em função da classificação do pH e das concentrações utilizadas de sulfato de alumínio.

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	400 mg/l	475 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR pH	84,62	90,91
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR pH	15,38	9,09
TOTAL	100,00	100,00

O Quadro 5.5 traz a distribuição das amostras em função do cloreto férrico, nas três concentrações empregadas.

Analisando-se o Quadro 5.5, percebe-se que 81,82% das amostras, tratadas com 200 ppm de cloreto férrico foram classificadas no grupo de maior pH e, conseqüentemente, 18,18% foram incluídas no grupo de menor pH. Constatações semelhantes, também podem ser feitas para as demais concentrações de cloreto férrico.

O valor de 45,31, com correção de Yates, encontrado para a estatística de qui-quadrado possibilita rejeitar a hipótese de nulidade H_0 . Isto significa que, concentrações diferentes de cloreto férrico conduzem a classificações diferentes no que diz respeito ao valor do pH, fenômeno contrário do observado nas amostras tratadas com sulfato de alumínio.

Após essas constatações, passou-se a estudar o efeito do adsorvente e respectivas concentrações empregadas, onde, também utilizou-se o teste de qui-quadrado a nível de significância de 5,00%. As hipóteses verificadas foram semelhantes às apresentadas

no estudo da associação *floculante x classificação das amostras* e *concentração do flocculante x classificação das amostras*.

QUADRO 5.5 - Distribuição relativa do número de amostras classificação em função do pH e das concentrações de cloreto férrico.

CLASSIFICAÇÃO	CLORETO FÉRRICO		
	200 mg/l	250 mg/l	350 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR pH	81,82	69,23	27,27
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR pH	18,18	30,77	72,73
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Os Quadros 5.6 e 5.7 trazem as distribuições das amostras em função dos adsorventes e concentrações utilizadas.

No caso do sulfato de alumínio, percebe-se que o Quadro 5.6 não traz a distribuição das amostras em função de cada um dos 5 adsorventes empregados, mas em função do uso ou não de adsorvente. Isto se deve a restrições do teste de qui-quadrado com relação ao número de amostras que, neste caso, não foi suficientemente grande para aplicar-se o referido teste. Neste caso, a alternativa foi agrupar as amostras nas categorias *sem adsorvente* e *com adsorvente*.

QUADRO 5.6 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas nas categorias de maior pH e de menor pH, em função dos tratamentos com sulfato de alumínio com e sem adsorvente.

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	SEM ADSORVENTE	COM ADSORVENTE
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR pH	100,00	86,36
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR pH	0,00	13,64
TOTAL	100,00	100,00

Obteve-se para a estatística de qui-quadrado o valor de 0,83, com correção de Yates. Comparando-se este valor com o da distribuição teórica do qui-quadrado, constata-se que, deve-se aceitar a hipótese H_0 . Como sabemos, isto significa que a proporção de amostras tratadas sem adsorvente e classificadas na categoria de maior pH é igual a proporção de amostras classificadas na mesma categoria, mas tratadas com sulfato de alumínio e adsorvente.

Já, no caso do cloreto férrico, foi possível aplicar-se o teste de qui-quadrado, considerando-se cada um dos tipos de adsorventes utilizados, como mostra o Quadro 5.7. O valor de 54,44 calculado para a estatística de qui-quadrado, permite rejeitar a hipótese H_0 .

QUADRO 5.7 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para o pH, usando-se o cloreto férrico como floculante.

CLASSIFICAÇÃO	ADSORVENTES					
	SEM ADSORVENTE	"DREG"	CINZA PESADA	CARVÃO 1	CARVÃO 2	"GRIT"
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR pH	0,00	66,67	66,67	66,67	77,78	0,00
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR pH	100,00	33,33	33,33	33,33	22,22	100,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Reexaminando-se o item 5.1, nota-se, através do Quadro 5.3, que foi significativa a diferença entre a proporção de amostras tratadas com os floculantes utilizados no grupo de maior pH. Isto é, o sulfato de alumínio conduziu, significativamente, a um maior número de amostras no grupo de maior pH do que o cloreto férrico; onde, 60,00% das amostras tratadas com cloreto férrico foram classificadas no grupo de maior pH, contra 87,50% das amostras submetidas ao tratamento com sulfato de alumínio.

Esta constatação permite-nos selecionar o sulfato de alumínio como o melhor floculante, no caso do pH.

Quanto a melhor concentração à ser usada, percebe-se, através do Quadro 5.4, que não houve diferença significativa entre o número de amostras tratadas com 400 e 475 mg/l de sulfato de alumínio, amostras essas pertencentes ao grupo de pH próximo a faixa ideal. Ora se não há diferença entre as concentrações desse floculante,

naturalmente que deve-se selecionar como melhores, aqueles tratamentos com menor concentração de $Al_2(SO_4)_3$, pois, economicamente, são mais viáveis. Sendo, então, este floculante o que mais aproximou o pH da faixa recomendada pela legislação oficial.

Analisando-se o Quadro 5.6, nota-se que não ocorreu diferença significativa entre os tratamentos com adsorvente e sem adsorvente, quando empregou-se o sulfato de alumínio como floculante. Esta constatação leva-nos novamente a selecionar os tratamentos que incluem adsorvente, devendo-se, portanto, selecionar os produzidos pela indústria, de acordo com COOKSON (1980), porque, um dos objetivos desse trabalho é usar esses resíduos.

Notando-se, uma menor redução média do pH original do efluente, (na ordem de 25%), quando o tratamento constou de 400 mg/l de sulfato de alumínio coadjuvado por 100 mg/l de carvão ativo 2. Utilizando-se o "grit" como coadjuvante, em sua maior concentração, este também mostrou ser um bom adsorvente.

5.2 - Resultados obtidos na análise da cor aparente

Segundo KATO (1983), baixos valores de unidades de cor (mg Pt - Co/l), caracterizam os melhores tratamentos. De acordo com esta afirmativa, seguiu-se os mesmos procedimentos apresentados no item 5.2, quando mostraram-se os resultados encontrados para o pH, tendo-se no Quadro 5.8, os tratamentos, cujos resultados obtidos para a cor aparente média não se mostraram significativamente diferentes, segundo o teste de Kruskal-Wallis ($\alpha = 0,05$).

QUADRO 5.8 - Códigos dos tratamentos cujas cores aparentes médias não apresentaram diferenças significativas segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis* (Grupo que apresentou o menor valor para a cor aparente média).

FLOCULANTES			
SULFATO DE ALUMÍNIO		CLORETO FÉRRICO	
1449	1538	2239	2227
1549	1436	2238	2315
1448	1424	2249	2312
1548	1560	2215	2260
1451	1412	2246	2324
1446	1527	2236	2139
1539	1536	2248	2327
1453	1512	2224	2136
1460		2346	2360
1439		2348	2251
1546		2349	2336
1427		2212	

Chamada: (*) Obteve-se o valor de 342,64 para a estatística do teste rejeitando-se a hipótese de igualdade dos tratamentos.

O resumo estatístico da cor aparente (mg Pt - Co/l) encontra-se no Quadro 5.9, cuja interpretação pode ser feita tomando-se como modelo a análise realizada para o Quadro 5.2.

Seguindo-se a estrutura de apresentação dos resultados feita para a variável pH, têm-se nos Quadros 5.10 a 5.14 a distribuição absoluta do número de amostras classificadas nas categorias de maior cor aparente (mg Pt - Co/l) e menor cor aparente (mg Pt - Co/l), em função do tipo de floculante, concentração de cada floculante e tipo de adsorvente empregado. Os valores constantes nesses Quadros, foram utilizados para testar-se a hipótese da presença de associação estatística entre a classificação da cor aparente versus concentração, tipo de floculante e adsorvente. O teste empregado foi o qui-quadrado ($\alpha = 0,05$).

Obteve-se o valor de 12,54, com correção de Yates, no teste referente a classificação (maior cor aparente e menor cor aparente) x floculante (sulfato de alumínio e cloreto férrico), rejeitando-se H_0 . Constatou-se, então, que a classificação encontra-se associada com o tipo de floculante empregado; ou que a proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio classificadas em maior cor aparente é, significativamente, diferente da proporção de amostras tratadas com cloreto férrico. O Quadro 5.10 e Figura 5.2, ilustram a distribuição relativa das amostras, deste caso.

QUADRO 5.9 - Resumo estatístico do comportamento da cor aparente do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores da cor aparente obtidas nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.8.

MEDIDA ESTATÍSTICA	COR APARENTE (mg Pt - Co/l)
Caracterização (efluente sem tratamento)	1.081,40
Número de observações	258
Cor aparente média	84,73
Desvio padrão	28,68
CVP (%)	33,85

QUADRO 5.10 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação da amostra em função da cor aparente (em mg Pt - Co/l).

CLASSIFICAÇÃO	FLOCULANTE	
	SULFATO DE ALUMÍNIO	CLORETO FÉRRICO
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR APARENTE	83,33	65,71
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR APARENTE	16,67	34,29
TOTAL	100,00	100,00

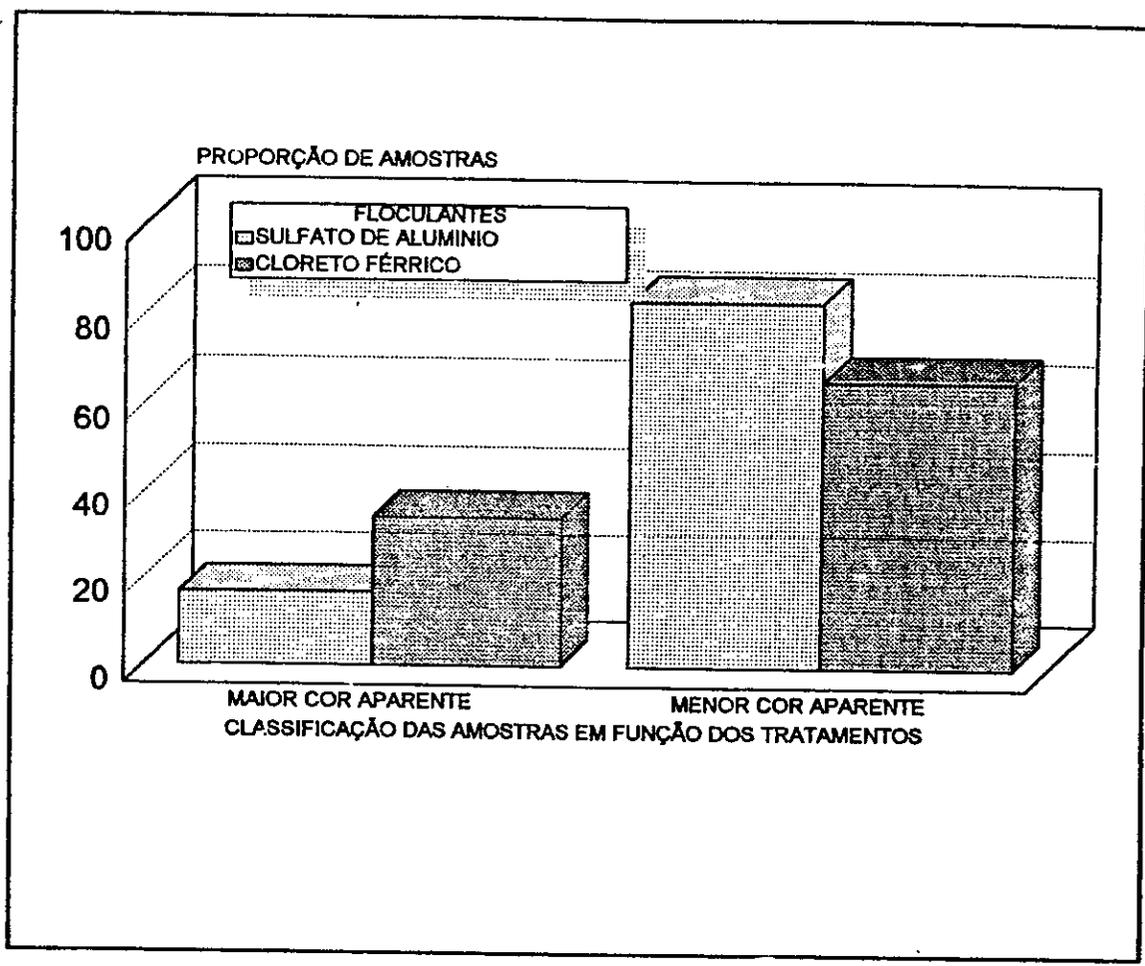


FIGURA 5.2 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos floculantes e da classificação da cor aparente (mg Pt - Co/l).

Não se obteve resultado significativo, quando estudou-se a classificação das amostras em função das diferentes concentrações de sulfato de alumínio - Quadro 5.11 ($\chi^2_{\text{calculado}} = 0,05$ com correção de Yates). Isto é, não houve diferença significativa quanto as diferentes concentrações de sulfato de alumínio. Economicamente, opta-se, então, pela menor, ou seja 400 mg/l.

QUADRO 5.11 - Distribuição relativa do número de amostras em função da classificação das amostras e das concentrações de sulfato de alumínio.

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	400 mg/l	475 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR APARENTE	15,38	18,18
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR APARENTE	84,62	81,82
TOTAL	100,00	100,00

Já, no caso do cloreto férrico (Quadro 5.12), constatou-se forte associação estatística entre a classificação das amostras e as diferentes concentrações de cloreto férrico ($\chi^2_{\text{calculado}} = 98,26$ com correção de Yates).

QUADRO 5.12 - Distribuição relativa do número de amostras classificação em função da cor aparente e das concentrações de cloreto férrico.

CLASSIFICAÇÃO	CLORETO FÉRRICO		
	200 mg/l	250 mg/l	350 mg/l
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR APARENTE	18,18	7,69	18,18
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR APARENTE	81,82	92,31	81,82
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Não houve associação estatística significativa entre a classificação empregada para a cor aparente e a presença de adsorvente nos tratamentos feitos com sulfato de alumínio ($\chi^2_{\text{calculado}} = 1,47$ com correção de Yates). A distribuição relativa dessas amostras encontram-se no Quadro 5.13. Isto significa que a proporção de amostras tratadas sem adsorvente e classificadas na categoria de menor cor aparente é igual a proporção de amostras classificadas na mesma categoria, mas tratadas com sulfato de alumínio e adsorvente. Sendo que o tratamento com 100 mg/l de carvão ativo 2, juntamente com 400 mg/l de sulfato de alumínio foi o que levou a uma redução da cor aparente acima de 92%.

QUADRO 5.13 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas nas categorias de maior cor aparente e de menor cor aparente em função dos tratamentos com sulfato de alumínio com e sem adsorvente.

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	SEM ADSORVENTE	COM ADSORVENTE
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR APARENTE	0,00	18,18
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR APARENTE	100,00	81,82
TOTAL	100,00	100,00

Também aceitou-se a hipótese de nulidade no caso do cloreto férrico (Quadro 5.14), isto é, não constatou-se associação significativa entre as classificações e os diversos adsorventes empregados ($\chi^2_{\text{calculado}} = 1,39$).

QUADRO 5.14 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para a cor aparente, usando-se o cloreto férrico como floculante.

CLASSIFICAÇÃO	ADSORVENTES					
	SEM ADSORVENTE	"DREG"	CINZA PESADA	CARVÃO 1	CARVÃO 2	"GRIT"
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR APARENTE	33,33	33,33	33,33	33,33	33,33	50,00
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR APARENTE	66,67	66,67	66,67	66,67	66,67	50,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.3 - Resultados obtidos na análise da cor real

Da mesma forma que para a cor aparente, segundo KATO (1983), os Quadros 5.15 a 5.21 trazem os resultados obtidos, que podem ser interpretados seguindo-se os modelos indicados em 5.1 e 5.2.

QUADRO 5.15 - Códigos dos tratamentos cujas cores reais média não apresentaram diferenças significativas, segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis* (grupo que apresentou o menor valor para a cor real média).

FLOCULANTES			
SULFATO DE ALUMÍNIO		CLORETO FÉRRICO	
1439	1453	2239	2338
1546	1412	2238	2315
1449	1427	2348	2248
1549	1424	2346	2349
1446	1524	2336	2236
1448	1560	2339	2224
1548	1415	2249	2312
1438	1436	2324	2251
1539	1527	2246	2227
1538	1536	2327	2253
1460		2360	2212
1451		2215	

Chamada: (*) O valor obtido para a estatística do teste foi 336,69, rejeitando-se H_0 .

QUADRO 5.16 - Resumo estatístico do comportamento da cor real do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores da cor real obtidas nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.15.

MEDIDA ESTATÍSTICA	COR REAL (mg Pt - Co/l)
Caracterização (efluente sem tratamento)	1.013,2
Número de observações	270
Cor real média	42,84
Desvio padrão	11,79
CVP (%)	27,52

Obteve-se o valor de 30,37, com correção de Yates, no teste referente a classificação (maior cor real e menor cor real) x floculante (sulfato de alumínio e cloreto férrico), rejeitando-se H_0 . Constatou-se, então, que a classificação encontra-se associada com o tipo de floculante empregado; ou, que a proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio, classificadas em maior cor real é, significativamente, diferente da proporção de amostras tratadas com cloreto férrico. O Quadro 5.17 e Figura 5.3 ilustram a distribuição relativa das amostras deste caso.

QUADRO 5.17 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da cor real (em mg Pt - Co/l).

CLASSIFICAÇÃO	FLOCULANTE	
	SULFATO DE ALUMÍNIO	CLORETO FÉRRICO
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR REAL	8,33	34,29
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR REAL	91,67	65,71
TOTAL	100,00	100,00

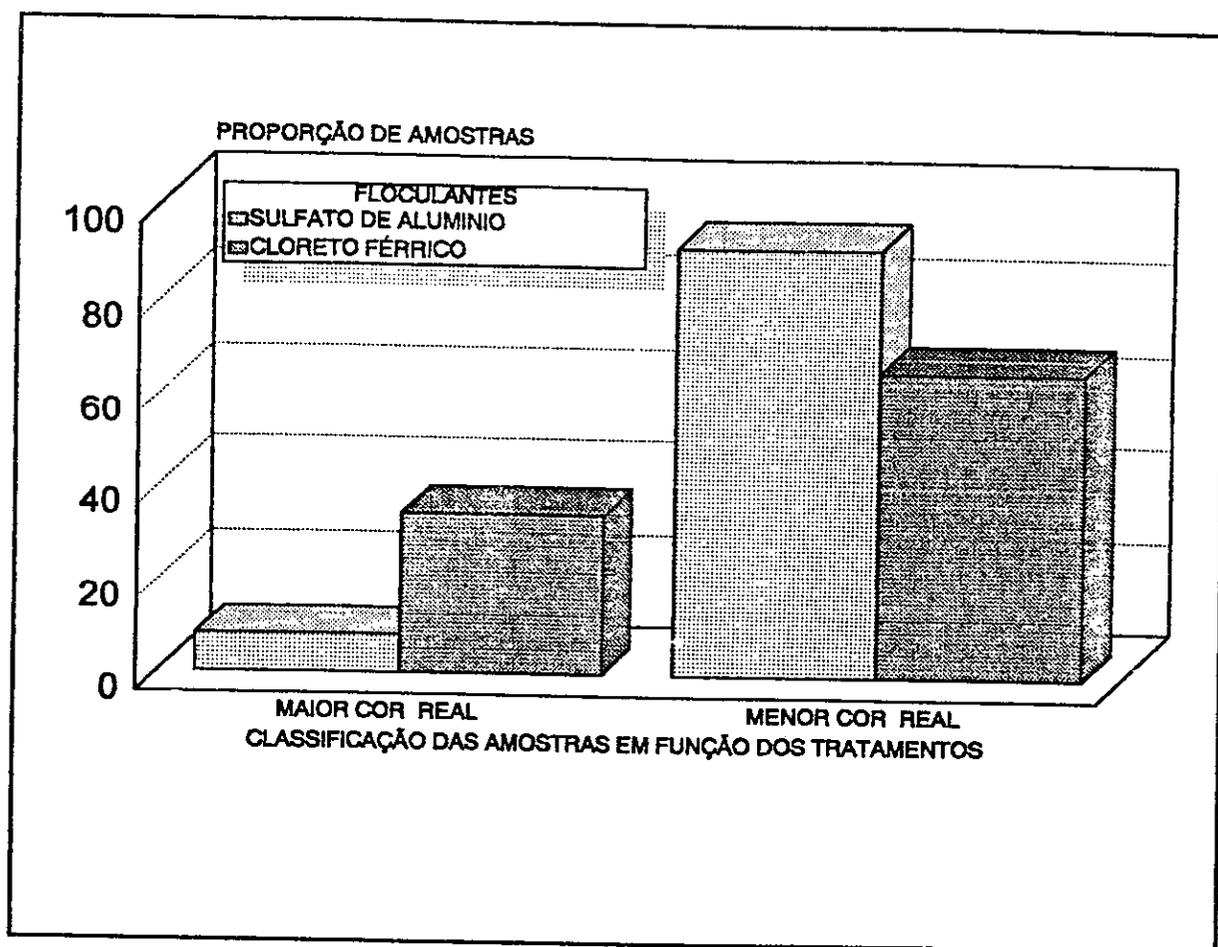


FIGURA 5.3 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos floculantes e da classificação da cor real (mg Pt - Co/l).

A hipótese H_0 foi aceita quando estudou-se a classificação das amostras, em função das diferentes concentrações de sulfato de alumínio, Quadro 5.18 ($\chi^2_{\text{calculado}} = 13,18$ com correção de Yates).

O mesmo ocorreu no caso do cloreto férrico (Quadro 5.19), quando constatou-se forte associação estatística entre a classificação das amostras e as diferentes concentrações de cloreto férrico ($\chi^2_{\text{calculado}} = 185,42$ com correção de Yates).

QUADRO 5.18 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo as concentrações empregadas de sulfato de alumínio - cor real (em mg Pt - Co/l).

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	400 mg/l	475 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR REAL	0,00	18,18
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR REAL	100,00	81,82
TOTAL	100,00	100,00

QUADRO 5.19 - Distribuição relativa do número de amostras classificação em função da cor real e das concentrações de cloreto férrico.

CLASSIFICAÇÃO	CLORETO FÉRRICO		
	200 mg/l	250 mg/l	350 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR REAL	100,00	7,70	0,00
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR REAL	0,00	92,30	100,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Não houve associação estatística significativa entre a classificação empregada para a cor real e a presença de adsorvente nos tratamentos feitos com sulfato de alumínio ($\chi^2_{\text{calculado}} = 0,30$ com correção de Yates). Havendo uma redução média acima de 95% quando o tratamento ao efluente constou de 400 mg/l de sulfato de alumínio coadjuvado por 100 mg/l de carvão ativo². A distribuição relativa dessas amostras encontram-se no Quadro 5.20.

QUADRO 5.20 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas nas categorias de maior cor real e de menor cor real em função dos tratamentos com sulfato de alumínio com e sem adsorvente.

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	SEM ADSORVENTE	COM ADSORVENTE
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR REAL	0,00	9,09
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR REAL	100,00	90,91
TOTAL	100,00	100,00

Rejeitou-se a hipótese de nulidade, no caso do cloreto férrico (Quadro 5.21), isto é, não se constatou associação significativa entre as classificações e os diversos adsorventes empregados ($\chi^2_{\text{calculado}} = 14,71$).

QUADRO 5.21 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para a cor real, usando-se o cloreto férrico como coagulante.

CLASSIFICAÇÃO	ADSORVENTES					
	SEM ADSORVENTE	"DREG"	CINZA PESADA	CARVÃO 1	CARVÃO 2	"GRIT"
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR COR REAL	66,70	33,30	33,30	33,30	33,30	0,00
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR COR REAL	33,30	66,70	66,70	66,70	66,70	100,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.4 - Resultados obtidos na análise de cloretos

Os Quadros 5.22 a 5.26 trazem os resultados obtidos, que podem ser interpretados seguindo-se os modelos indicados em 5.1 e 5.2.

QUADRO 5.22 - Códigos dos tratamentos cujas quantidades médias de cloretos não apresentaram diferenças significativas segundo as comparações dois-a-dois, com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis* (grupo que apresentou o menor valor para a média de cloretos).

FLOCULANTES				
SULFATO DE ALUMÍNIO			CLORETO FÉRRICO	
1453	1548	1515	2253	2215
1451	1524	1560	2251	2115
1415	1539	1436	2146	2239
1448	1438	1439	2148	2112
1446	1538		2149	2212
1527	1427		2236	2227
1549	1460		2249	2224
1546	1536		2239	
1449	1424		2248	
1412	1512		2246	

Chamada: (*) O valor obtido para a estatística do teste de Kruskal-Wallis foi de 339,06, rejeitando-se a hipótese de igualdade das médias.

QUADRO 5.23 - Resumo estatístico do comportamento dos cloretos do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de cloretos obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.22.

MEDIDA ESTATÍSTICA	CLORETOS (mg/l)
Caracterização (efluente sem tratamento)	600
Número de observações	246
Concentração média de cloretos	466,56
Desvio padrão	46,24
CVP (%)	9,91

Obteve-se o valor de 104,16, com correção de Yates, no teste referente a *classificação* (maior valor para cloretos e menor valor para cloretos) x *floculante* (sulfato de alumínio e cloreto férrico), rejeitando-se H_0 . Constatou-se, então, que a *classificação* encontra-se associada com o tipo de *floculante* empregado; ou que a proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio classificadas em menor valor de cloretos, é significativamente, diferente da proporção de amostras tratadas com cloreto férrico. O Quadro 5.24 e Figura 5.4 ilustram a distribuição relativa das amostras deste caso.

QUADRO 5.24 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da concentração de cloretos (em mg/l).

CLASSIFICAÇÃO	FLOCULANTE	
	SULFATO DE ALUMÍNIO	CLORETO FÉRRICO
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR VALOR PARA CLORETOS	0,00	51,43
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR VALOR PARA CLORETOS	100,00	48,57
TOTAL	100,00	100,00

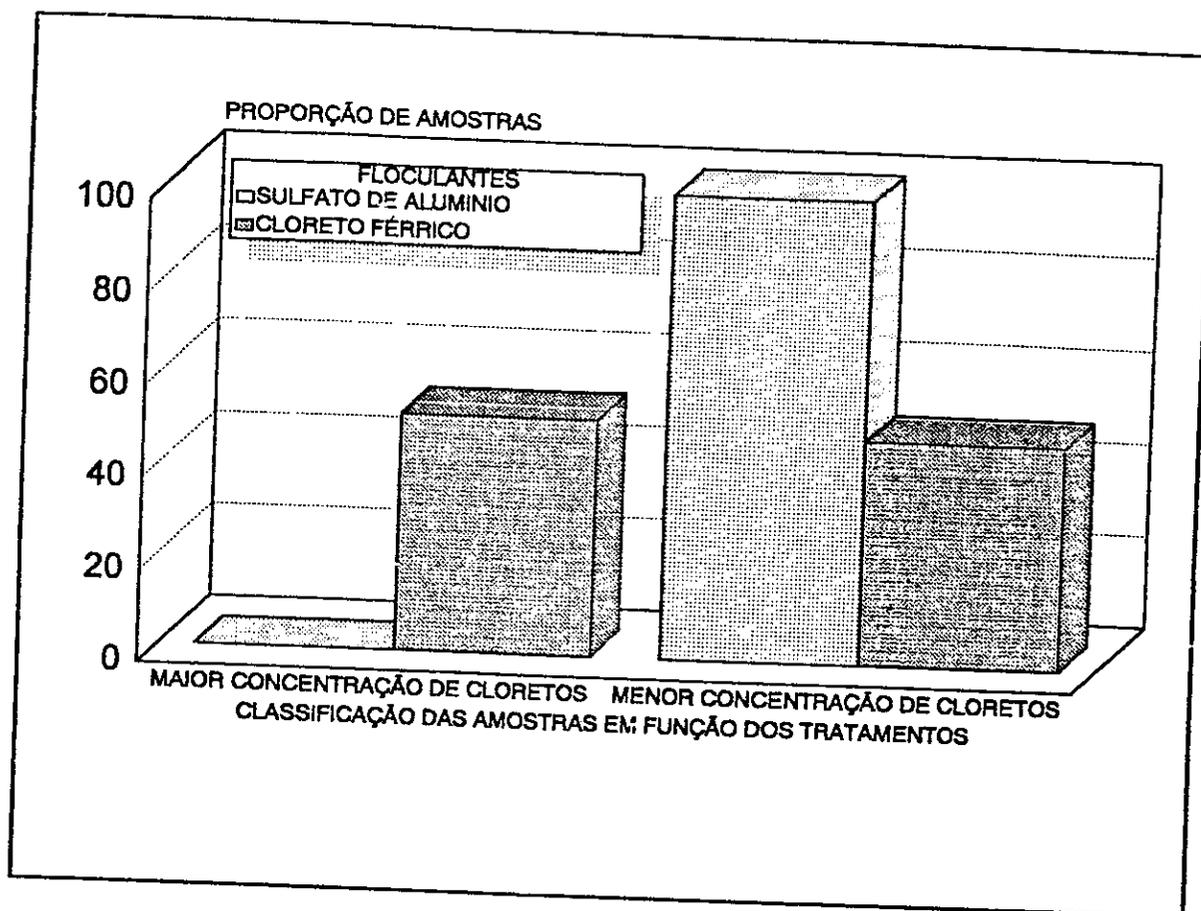


FIGURA 5.4 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos floculantes e da classificação correspondente a concentração de cloretos (mg/l).

Rejeitou-se H_0 (Quadro 5.25) quando constatou-se forte associação estatística entre a classificação das amostras e as diferentes concentrações de cloreto férrico ($\chi^2_{\text{calculado}} = 122,32$). Todas as amostras foram classificadas na classe de maior concentração quando empregou-se cloreto férrico na concentração de 350 mg/l.

QUADRO 5.25 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função de cloretos e das concentrações de cloreto férrico.

CLASSIFICAÇÃO	CLORETO FÉRRICO		
	200 mg/l	250 mg/l	350 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS	54,50	7,70	100,00
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS	45,50	92,30	0,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Rejeitou-se a hipótese de nulidade no caso do cloreto férrico (Quadro 5.26), isto é, constatou-se associação significativa entre as classificações e os diversos adsorventes empregados ($\chi^2_{\text{calculado}} = 49,87$). Esclarece-se, novamente, que todas as amostras tratadas com sulfato de alumínio foram classificadas na classe de menor concentração de cloretos. De acordo a SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL (1989), este é um bom coagulante/floculante, já que conduz a baixos valores para cloretos, inferiores a 500 mg/l.

Havendo uma redução média dos teores de cloretos acima de 22%, quando o tratamento foi com 400 mg/l de sulfato de alumínio coadjuvado por 100 mg/l de carvão ativo 2.

QUADRO 5.26 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e da classificação empregada para cloretos, tendo o cloreto férrico como floculante.

CLASSIFICAÇÃO	ADSORVENTES					
	SEM ADSORVENTE	"DREG"	CINZA PESADA	CARVÃO 1	CARVÃO 2	"GRIT"
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS	100,00	33,30	66,70	66,70	33,30	0,00
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS	0,00	66,70	33,30	33,30	66,70	100,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.5 - Resultados obtidos na análise da demanda química de oxigênio DQO

De acordo com os padrões legislados, o índice DQO de efluentes deve ser inferior a 180 mg/l (SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL, 1989).

Os Quadros 5.27 a 5.32 trazem os resultados obtidos, que podem ser interpretados seguindo-se os modelos indicados em 5.1 e 5.2, de conformidade com a justificativa do parágrafo anterior.

QUADRO 5.27 - Códigos dos tratamentos cujas quantidades médias de DQO não apresentaram diferenças significativas segundo as comparações dois-a-dois com a diferença mínima significativa obtida para o teste de Kruskal-Wallis* (Grupo que apresentou o menor valor para a média de DQO.)

FLOCULANTES			
SULFATO DE ALUMÍNIO		CLORETO FÉRRICO	
1538	1515	2136	2336
1539	1536	2248	2139
1446	1424	2249	2149
1546	1415	2251	2339
1549	1438	2349	2324
1449	1436	2312	2327
1439	1427	2246	2236
1412	1460	2260	2160
1448	1451	2239	2348
1512	1524	2138	2338
1560	1453	2253	2122
		2238	2315

QUADRO 5.28 - Resumo estatístico do comportamento da DQO do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de DQO obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.27.

MEDIDA ESTATÍSTICA	DQO (mg/l)
Caracterização (efluente sem tratamento)	275,6
Número de observações	276
DQO média	124,97
Desvio padrão	19,74
CVP (%)	15,80

Obteve-se o valor de 7,55, com correção de Yates, no teste referente a classificação (maior concentração de DQO e menor concentração de DQO) x flocculante (sulfato de alumínio e cloreto férrico), rejeitando-se H_0 . Constatou-se, então, que a classificação encontra-se associada com o tipo de flocculante empregado; ou que a proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio classificadas em menor concentração de DQO é, significativamente, diferente da proporção de amostras tratadas com cloreto férrico. O Quadro 5.29 e Figura 5.5 ilustram a distribuição relativa das amostras deste caso.

QUADRO 5.29 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da concentração de DQO (em mg/l).

CLASSIFICAÇÃO	FLOCULANTE	
	SULFATO DE ALUMÍNIO	CLORETO FÉRRICO
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	8,13	31,43
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	91,67	68,57
TOTAL	100,00	100,00

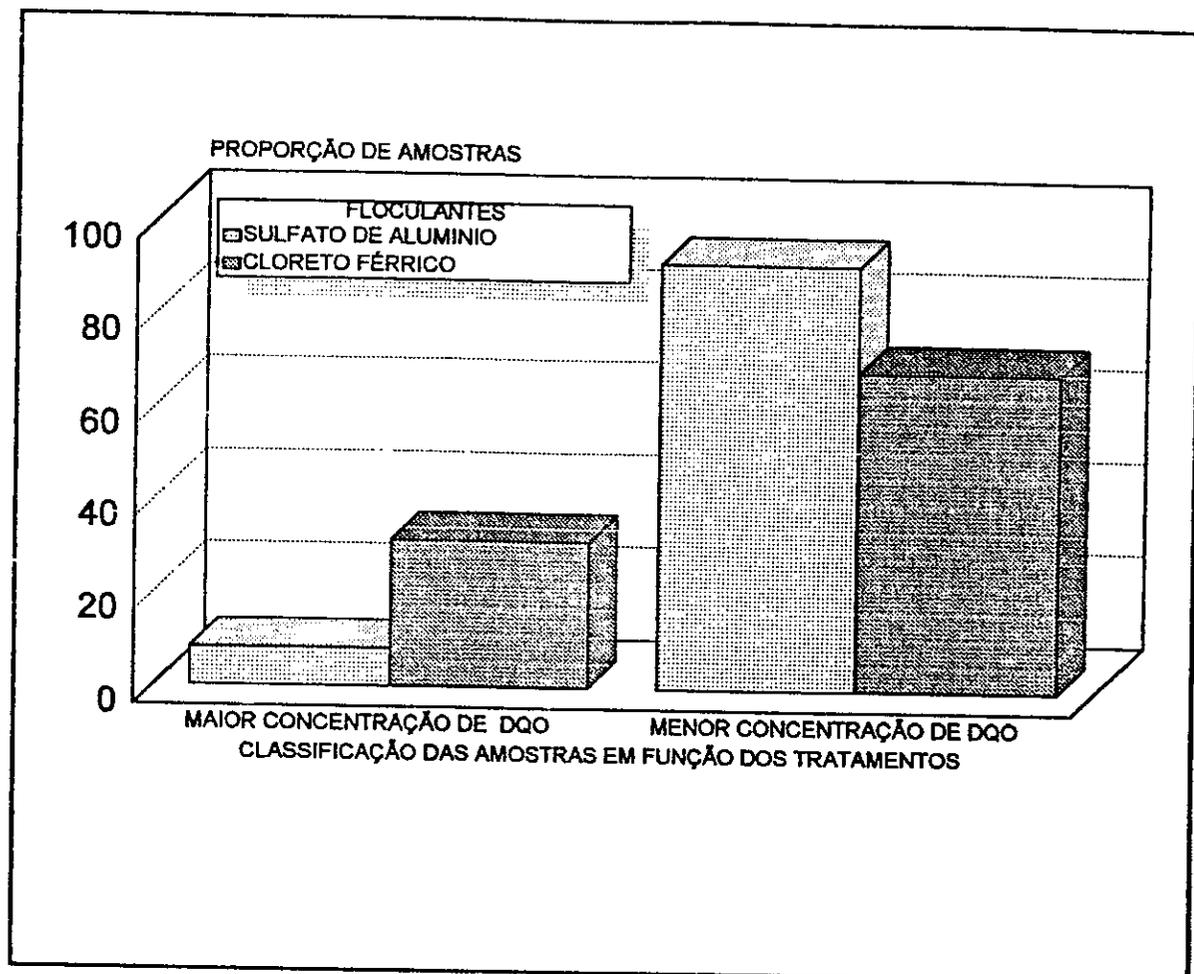


FIGURA 5.5 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos flocculantes e da classificação correspondente a concentração de DQO (mg/l)

Rejeitou-se H_0 (Quadro 5.30), quando constatou-se associação estatística entre a classificação das amostras e as diferentes concentrações de sulfato de alumínio ($\chi^2_{\text{calculado}} = 13,48$ com correção de Yates). Havendo uma redução acima de 54% para o índice de DQO, quando o tratamento constou de 400 mg/l de sulfato de alumínio e 100 mg/l de carvão ativo 2.

QUADRO 5.30 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de DQO e de sulfato de alumínio.

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	400 mg/l	475 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	0,00	18,20
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	100,00	81,80
TOTAL	100,00	100,00

Também, rejeitou-se a hipótese H_0 , quando analisou-se o comportamento das classificações do DQO quanto as concentrações utilizadas de cloreto férrico - Quadro 5.31 ($\chi^2_{\text{calculado}} = 24,26$).

QUADRO 5.31 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de DQO e de cloreto férrico.

CLASSIFICAÇÃO	CLORETO FÉRRICO		
	200 mg/l	250 mg/l	350 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	54,50	23,10	18,20
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	45,50	76,90	81,80
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Nos testes relacionados com os adsorventes, aceitou-se H_0 no caso do sulfato de alumínio ($\chi^2_{\text{calculado}} = 0,30$) e rejeitou-se essa hipótese nas amostras onde foi utilizado cloreto férrico como floculante - Quadro 5.32 ($\chi^2_{\text{calculado}} = 56,88$).

QUADRO 5.32 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e das concentrações de DQO, tendo o cloreto férrico como floculante.

CLASSIFICAÇÃO	ADSORVENTES					
	SEM ADSORVENTE	"DREG"	CINZA PESADA	CARVÃO 1	CARVÃO 2	"GRIT"
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	33,33	50,00	66,70	0,00	33,30	0,00
NÚMERO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE DQO	66,70	50,00	33,30	100,00	66,70	100,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5.6 - Resultados obtidos na análise de organo-halogenados

Os Quadros 5.33 a 5.38 trazem os resultados obtidos, que podem ser interpretados seguindo-se os modelos indicados em 5.1 e 5.2.

QUADRO 5.33 - Códigos dos tratamentos cujas quantidades médias de AOX não apresentaram diferenças significativas, segundo as comparações múltiplas dois-a-dois, com a diferença mínima significativa, obtida para o teste de Kruskal-Wallis (Grupo que apresentou o menor valor para a média de AOX).

COAGULANTES				
SULFATO DE ALUMÍNIO		CLORETO FÉRRICO		
1449	1439	2349	2236	2224
1549		2348	2136	2312
1548		2249	2139	2212
1446		2339	2146	2227
1448		2248	2149	2215
1546		2338	2138	2260
1453		2239	2327	2160
1436		2238	2324	
1536		2336	2148	
1539		2246	2346	
1438		2251	2315	
1538		2253	2360	

Chamada: (*) O valor obtido para a estatística do teste de Kruskal-Wallis foi de 312,67, rejeitando-se a hipótese de igualdade das médias.

QUADRO 5.34 - Resumo estatístico do comportamento de AOX do efluente secundário da RIOCELL, em função dos valores de AOX obtidos nas amostras submetidas aos tratamentos indicados no Quadro 5.33.

MEDIDA ESTATÍSTICA	AOX (mg/l)
Caracterização (efluente sem tratamento)	3,55
Número de observações	88
AOX média	0,99
Desvio padrão	0,36
CVP (%)	36,36

Obteve-se o valor de 16,01, com correção de Yates, no teste referente a classificação (maior concentração de AOX e menor concentração de AOX) x flocculante (sulfato de alumínio e cloreto férrico), rejeitando-se H_0 . Constatou-se, então, que a classificação encontra-se associada com o tipo de flocculante empregado; ou que a proporção de amostras tratadas com sulfato de alumínio, classificadas em maior concentração de AOX é, significativamente, diferente da proporção de amostras tratadas com cloreto férrico. O Quadro 5.35 e Figura 5.6 ilustram a distribuição relativa das amostras deste caso.

QUADRO 5.35 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas segundo o tipo de floculante e a classificação das amostras em função da concentração de AOX (em mg/l).

CLASSIFICAÇÃO	FLOCULANTE	
	SULFATO DE ALUMÍNIO	CLORETO FÉRRICO
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	45,83	11,43
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	54,17	88,57
TOTAL	100,00	100,00

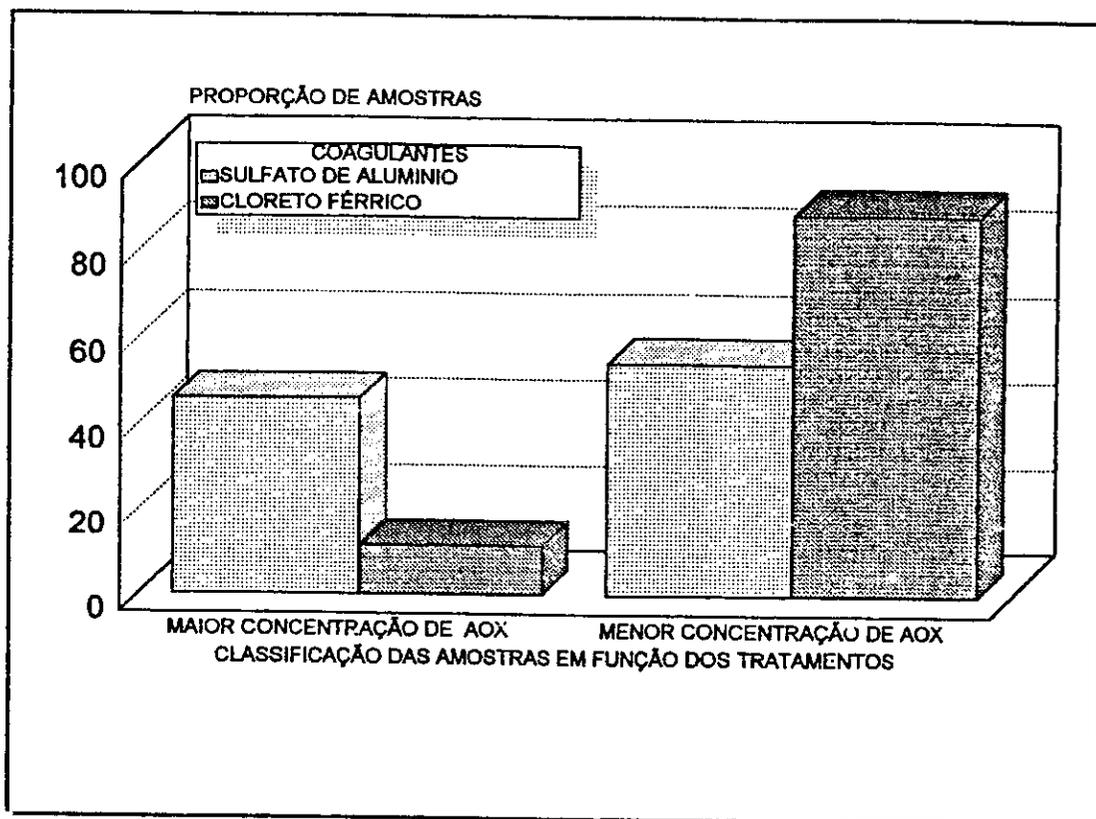


FIGURA 5.6 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função dos flocculantes e da classificação correspondente a concentração de AOX (mg/l)

Aceitou-se Ho quando constatou-se associação estatística entre a classificação das amostras e as diferentes concentrações de sulfato de alumínio - Quadro 5.36. Esta constatação foi feita com base no teste exato de Fisher's.

QUADRO 5.36 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de AOX e de sulfato de alumínio.

CLASSIFICAÇÃO	SULFATO DE ALUMÍNIO	
	400 mg/l	475 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	46,15	45,45
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	53,85	54,55
TOTAL	100,00	100,00

Aceitou-se Ho quando analisou-se o comportamento das classificações de AOX quanto as concentrações utilizadas de cloreto férrico. No caso das concentrações de organo-halogenados, utilizou-se o teste exato de Fisher's e as concentrações de cloreto férrico foram agrupadas nas seguintes classes: (a) 200 e 250 mg/l; (b) 350 mg/l (Quadro 5.37).

QUADRO 5.37 - Distribuição relativa do número de amostras classificadas em função das concentrações de AOX e de cloreto férrico.

CLASSIFICAÇÃO	CLORETO FÉRRICO	
	200 e 250 mg/l	350 mg/l
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	16,67	0,00
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	83,33	100,00
TOTAL	100,00	100,00

No teste relacionado com os adsorventes, rejeitou-se H_0 no caso do sulfato de alumínio, empregando-se o teste exato de Fisher's; tendo-se aceito a hipótese de nulidade no caso do cloreto férrico (Quadro 5.38), empregando-se o mesmo teste. Neste caso também teve-se que categorizar os dados nas classes: (a) sem adsorvente e (b) com adsorvente.

Como não houve diferença significativa entre as diferentes concentrações de cloreto férrico, o tratamento que constou de 350 mg/l foi o que reduziu em maior percentagem os teores de AOX (72%). O que é ótimo, já que esta foi a maior concentração utilizada deste floculante e este pode vir a ser produzido pela indústria, de acordo com FERREIRA (1991). Já, por questões econômicas, 100 mg/l de carvão ativo 2, mostrou ser bom coadjuvante de floculação, uma vez que não houve diferença significativa entre as três concentrações utilizadas.

QUADRO 5.38 - Distribuição relativa do número de tratamentos em função dos adsorventes e das concentrações de AOX, tendo o cloreto férrico como floculante.

CLASSIFICAÇÃO	CLORETO FÉRRICO	
	SEM ADSORVENTE	COM ADSORVENTE
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MAIOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	0,00	12,50
PROPORÇÃO DE AMOSTRAS CLASSIFICADAS NO GRUPO DE MENOR CONCENTRAÇÃO DE AOX	100,00	87,50
TOTAL	100,00	100,00

Analisando-se os Quadros contendo os resumos numéricos das variáveis estudadas, percebe-se, comparando-se os coeficientes de variação de Pearson, que a maior instabilidade, com relação a média aritmética, ocorreu em AOX - $CVP_{AOX} = 36,36\%$.

5.7 - Representação das variáveis estudadas em função dos tratamentos

Para complementar a discussão e facilitar a conclusão, a Figura 5.7 ilustra, através de *diagramas estrela*, o comportamento das variáveis estudadas em cada um dos 59 tratamentos submetidos ao efluente secundário da RIOCELL (com excessão de ET).

Cada *estrela* representada na Figura 5.7 corresponde a um tratamento i , onde $i = 1, 2, \dots, 59$. O ANEXO I identifica cada tratamento em função dessa codificação.

Os raios de cada estrela (pontas da estrela) representam, as variáveis estudadas. O raio correspondente às 3 horas, representa o pH médio, obtido no tratamento representado pela estrela. Seguindo-se o sentido anti-horário, o próximo raio, representa a cor aparente média; o próximo, corresponde a cor real média; a seguir, tem-se a concentração média de cloretos; o próximo, indica a concentração média da demanda química de oxigênio. O último, representa a concentração de organo-halogenados.

Os comprimentos correspondentes ao raio representativo de uma determinada variável, encontram-se representados de forma proporcional, nas 59 estrelas da Figura 5.7. Assim, o menor raio encontrado para a variável pH, corresponderá ao tratamento, cujo valor do pH foi inferior aos demais tratamentos e, conseqüentemente, o maior, corresponderá ao maior valor, médio, para o pH.

A análise, por contraste, das 59 estrelas permite-nos obter padrões de comportamento; isto é, aquelas estrelas que apresentarem configurações geométricas semelhantes, correspondem aos tratamentos cujo comportamento das variáveis estudadas, também é semelhante. Assim, pode-se, através da análise da Figura 5.7, isolar-se esses padrões.

Os resultados apresentados nos itens 5.2 até 5.7 permitem ainda, inferir, utilizando o mesmo raciocínio usado para a variável pH, que os tratamentos ao efluente, que forneceram menores valores para as variáveis cor aparente, cor real, cloretos e DQO foram os que constaram do uso de sulfato de alumínio e carvão ativo 2. A seguir, menores valores para estas variáveis foram encontrados com os tratamentos que constaram de sulfato de alumínio coadjuvado com os resíduos produzidos pela indústria ("grit"), conforme interpretação da Figura 5,7, já que não houve diferença significativa entre usar ou não os mesmos. Conforme COOKSON (1980), o uso de "grit" pode também

ser um bom recurso a ser utilizado pela indústria para seu tratamento de efluentes.

Para a variável AOX, menores resultados foram encontrados com cloreto férrico e carvão ativo 2; assim, concordando com FERREIRA (1991), a utilização do cloreto férrico pode vir a constituir um notável benefício para a indústria.

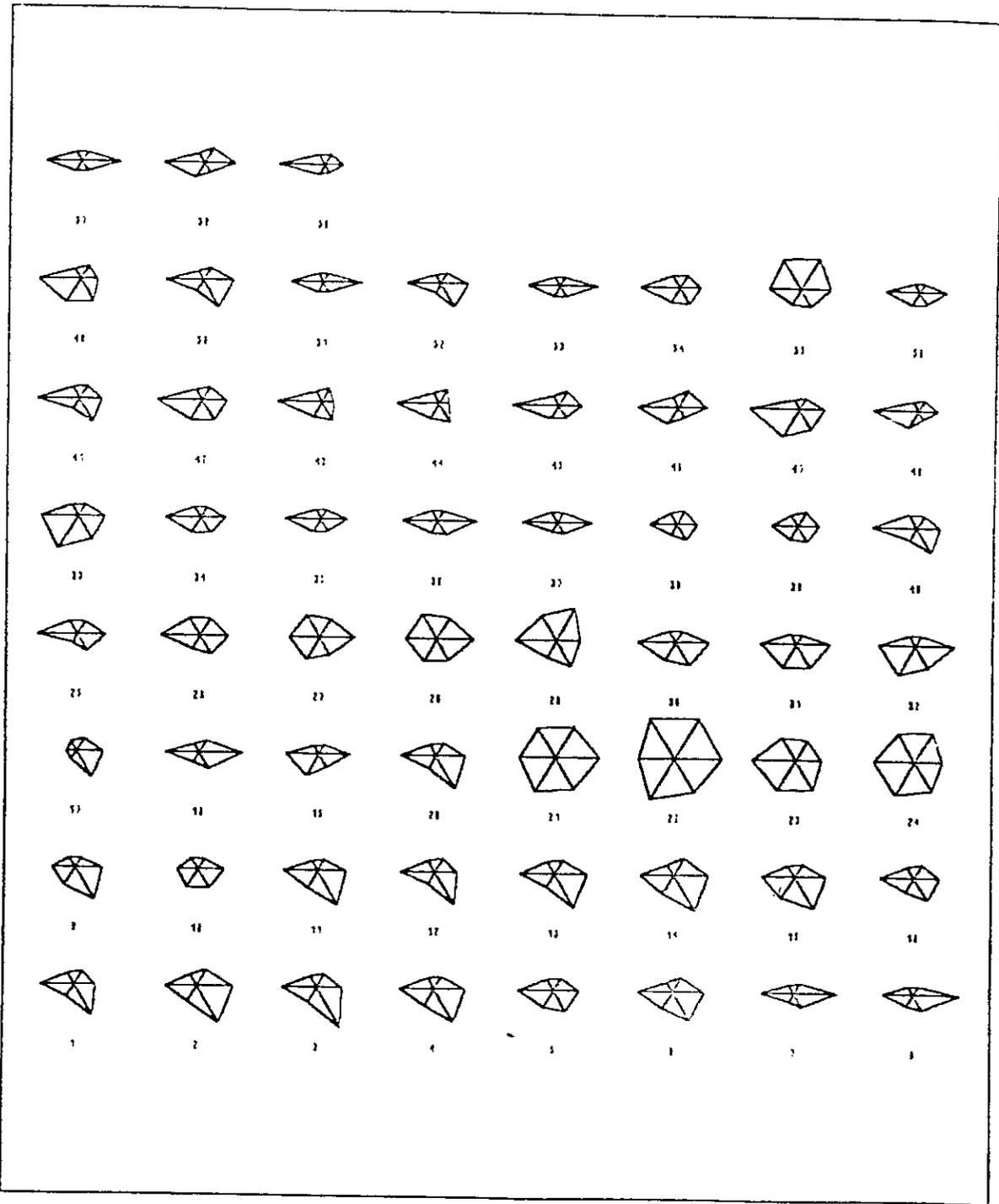


FIGURA 5.7 - Diagramas estrela mostrando o comportamento das variáveis estudadas em cada um dos 59 tratamentos experimentados.

5.8 - Resultados obtidos na análise de metais-traço

O Quadro 5.39 traz os resultados médios obtidos na determinação de zinco, cobre, chumbo e cádmio. Esses valores correspondem à coleta do efluente realizada em 24/07/92. A amplitude total, obtida mediante a diferença dos dois resultados obtidos em cada tratamento, encontra-se no Quadro 5.40.

QUADRO 5.39 - Resultados médios obtidos na análise de metais-traço na amostra do efluente coletado em 24/07/92.

TRATAMENTOS (concentrações em mg/l)	METAIS-TRAÇO (em mg/l)			
	ZINCO	COBRE	CHUMBO	CÁDMIO
Caracterização (efluente sem tratamento)	1,170	0,246	0,123	0,006
400 de sulfato de alumínio	1,050	0,073	0,018	0,002
400 de sulfato de alumínio + 70,6 de "dreg"	1,768	0,158	0,014	0,002
400 de sulfato de alumínio e 100 de carvão 1 (Merck)	0,886	0,103	0,016	0,003
400 de sulfato de alumínio + 200 de carvão 2 (Tanacarbo)	0,727	0,038	0,028	0,002
400 de sulfato de alumínio + 78,3 de "grit"	1,958	0,028	0,017	0,002
250 de cloreto férrico	0,870	0,040	0,012	0,002
250 de cloreto férrico + 70,6 de "dreg"	0,624	0,040	0,005	0,002
250 de cloreto férrico + 78,8 de cinza pesada	0,796	0,029	0,016	0,002
250 de cloreto férrico + 100 de carvão 1 (Merck)	1,174	0,057	0,012	0,001
250 de cloreto férrico + 150 de carvão 2 (Tanacarbo)	0,988	0,087	0,007	0,001
250 de cloreto férrico + 58,2 de "grit"	0,985	0,034	0,012	0,001
400 de sulfato de alumínio + 105 de cinza pesada	1,743	0,056	0,020	0,001

QUADRO 5.40 - Amplitudes totais obtidas na análise de metais-traço na amostra do efluente coletado em 24/07/92.

TRATAMENTOS (concentrações em mg/l)	METAIS-TRAÇO (em mg/l)			
	ZINCO	COBRE	CHUMBO	CÁDMIO
Caracterização	0,032	0,001	0,019	0,002
400 de sulfato de alumínio	0,043	0,002	0,002	0,001
400 de sulfato de alumínio + 70,6 de "dreg"	0,274	0,004	0,003	0,001
400 de sulfato de alumínio e 100 de carvão 1 (Merck)	0,008	0,001	0,001	0,000
400 de sulfato de alumínio + 200 de carvão 2 (Tanacarbo)	0,008	0,001	0,004	0,000
400 de sulfato de alumínio + 78,3 de "grit"	0,022	0,001	0,002	0,000
250 de cloreto férrico	0,021	0,001	0,000	0,000
250 de cloreto férrico + 70,6 de "dreg"	0,027	0,002	0,004	0,001
250 de cloreto férrico + 78,8 de cinza pesada	0,003	0,002	0,001	0,001
250 de cloreto férrico + 100 de carvão 1 (MERCK)	1,174	0,000	0,001	0,000
250 de cloreto férrico + 150 de carvão 2 (Tanacarbo)	0,037	0,000	0,002	0,000
250 de cloreto férrico + 58,2 de "grit"	0,000	0,000	0,002	0,000
400 de sulfato de alumínio + 105 de cinza pesada	0,007	0,000	0,005	0,000

Analisando-se os resultados encontrados nos Quadros 5.39 e 5.40, constata-se que no processo de caracterização obteve-se uma concentração média de 1,170 mg/l de zinco e uma variabilidade correspondente a 0,032 mg/l (amplitude total = 0,032), resultante dos resultados obtidos nas duas amostras tomadas no dia 24/07/92. A concentração média de cobre foi de 0,246 mg/l e uma variabilidade de 0,001 mg/l. Para o chumbo encontrou-se uma concentração

média de 0,123 mg/l e uma variabilidade de 0,019 mg/l. A concentração média de cádmio foi de 0,006 mg/l e uma amplitude de 0,002 mg/l.

Constatações semelhantes podem ser obtidas para os demais tratamentos, segundo os resultados encontrados nos Quadros 5.39 e 5.40.

Nota-se, também, que o tratamento que forneceu a menor concentração média de zinco foi formado por 250 mg/l de cloreto férrico e 70,6 mg/l de "dreg", sendo que, a dispersão não foi acentuada; aproximadamente 4,33% $[(0,027/0,624) \times 100]$ da concentração média. Análise semelhante pode ser feita para o restante dos resultados indicados nos Quadros 5.39 e 5.40.

6 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- o melhor coagulante/floculante, para redução dos índices físico químicos e para manutenção do pH próximo a faixa recomendada é o sulfato de alumínio na concentração de 400 mg/l, coadjuvado com 100 mg/l de carvão ativo 2;
- o coagulante/floculante mais eficiente para a redução de AOX foi o cloreto férrico, na concentração de 350 mg/l, coadjuvado por 100 mg/l de carvão ativo 2;
- o melhor coagulante/floculante para redução de ET foi cloreto férrico, na concentração de 250 mg/l, coadjuvado por resíduos sólidos industriais nas concentrações de:
 - 70,6 mg/l de "dreg, para o zinco;
 - 78,8 mg/l de cinza pesada, para o cobre;
 - 70,6 mg/l de "dreg", para o chumbo;
 - 58,2 mg/l de "grit", para o cádmio;
- o carvão ativo 2 demonstrou ser um excelente coadjuvante, tanto para o sulfato de alumínio como para o cloreto férrico;

- o "grit" mostrou, também, ser um bom coadjuvante para manter o pH próximo a faixa ideal, para reduzir a cor real, os teores de cloretos e o índice DQO;
- como conclusão final, face aos resultados obtidos, evidencia-se o fato de que o uso de cloreto férrico como coagulante/floculante pode constituir fator de grande economia, uma vez que existe a possibilidade de ser produzido a partir do excedente de processo (cloro/HCl) e de minério de ferro, a baixo custo específico. Associado a seu uso, ao dos coadjuvantes residuais ("dreg", "grit" e cinza pesada), pode-se obter excelentes resultados, com grande economia de insumos.

7 - SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A seguir, listam-se sugestões para futuros trabalhos, a fim de dar continuidade ao estudo do efluente da RIOCELL.

- Investigar o uso associado (um após o outro) de cloreto férrico/-sulfato de alumínio na coagulação/floculação, o que ocasionaria melhora considerável no efluente, como um todo, em virtude do sulfato de alumínio mostrar ser um excelente coagulante/floculante para redução dos índices físico-químicos e manter o pH próximo a faixa recomendada pela legislação, enquanto que o cloreto férrico mostra ser um ótimo redutor dos teores de AOX e ET.
- Utilizar carvão ativo, como elemento de filtração, à saída do decantador terciário, pois assim pode ser recuperado, em virtude de ter demonstrado ser um excelente coadjuvante.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAD, J.M.T. Controle químico de qualidade. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 203p.
- (1) AGUDO, E.G. Guia de coleta e preservação de amostras de água. São Paulo: CETESB, 1987. 150 p.
- AMARAL, D. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por absorção em coque poroso. Porto Alegre: UFRGS, 1984. 300p.
Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1984.
- (2) AMAZARRAY, M.T.R. A importância do estudo das formas de transporte e de transferência de elementos-traço para a avaliação ecotoxicológica. In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA, II., 1992, Rio Grande. Anais ... Rio Grande: Universidade Federal de Rio Grande, 1992. 101p.
- (11) APHA AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, 1985. 1268p.
- APRAHAMIAN, S. Tratamento das águas afluentes e efluentes. São Paulo: Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel. [1989?] 22p, mimeografado.

AYRES, G.H. Análisis químico cuantitativo. Madrid: Ediciones del Castillo, 1970. 740p.

AWWA Standard for Granular Activated. Journal American Water Works Association, Washington, v.66, n.11, p.672-681, nov.1974.

3) AZEVEDO NETO, J.R., POVINELI, J., PARLTORRE, A.C. et al. Técnica de abastecimento e tratamento de água. São Paulo: CETESB, 1976. v.2, 951p.

1) BACAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S. et al. Química analítica quantitativa elementar. Campinas: Edgard Blücher Ltda., 1979, 245p.

BAUMGARTEM, M.G.Z., NIENCHESKI, L.F. O estuário da Laguna dos Patos: variações de alguns parâmetros físico-químicos da água e metais pesados associados ao material em suspensão. Ciência e Cultura. São Paulo, v.42, n.5/6, p.390-396, maio/jun. 1990.

BERTOLETTI, E. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais. Ciência e Cultura, São Paulo, v.42, n.3/4, p.271-277, mar./abr. 1990.

2) BETTINELLI, M., PASTORELLI, V. BARONI, U. STPF Determination of trace metals in fly ash samples. Atomic spectroscopy, Piacenza, v.7, n.2. p.45-48, march/april. 1986.

BETTINELLI, M., BARONI, V., PARTORELLI, N. Determination of scandium in coal fly ash and geological materials by graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Analyst, Piacenza, v.112, p.23-26, january. 1987.

BLAKE, N.R., ZUNCICH, J.L. Reduction of chlorinated organic in pulp and paper mill effluent. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991. v.1. p.445-451.

BRANCO, S.M. Hidrologia aplicada à engenharia sanitária. São Paulo: CETESB, 1978. 620p.

④ BRYANT, C.W., DETTMER, J.W., BARKLEY, W.A. Removal of organic chlorine and color from kraft wastewater and lagoon sludge under alternate treatment conditions. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991. v.1. p.807-812.

⑤ CELESTE, M.F., CACERES, O. Resíduos de praguicidas clorados na represa do Ribeirão do Lobo (Broa) e nos seus rios tributários. Ciência e Cultura, São Paulo, v.39, n.1, p.66-70, jan. 1987.

CELESTE, M.F., CACERES, O. Resíduos de praguicidas clorados na represa do Ribeirão do Lobo (Broa) - São Carlos, S.P. Ciência e Cultura, São Paulo, v.40, n.6, p.586-590, jun. 1988.

CETESB. Secretaria dos serviços e obras públicas de São Paulo Desinfecção de águas. 1974. 223p.

CHEREMISINOFF, P.N., MORRESI, A.C. Carbon adsorption applications.

In: CHEREMISINOFF, P.N., ELLEBUSCH, F. Carbon adsorption handbook. Michigan: Ann Arbor: 1980. p.1-53.

⑦ COOKSON, J.T. Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: CHEREMISINOFF, P.N.; ELLEBUSCH, F. Carbon adsorption handbook. Michigan: Ann Arbor: 1980. p.241-279.

CROMPTON, T.R. Determination of organic substances in water. New York: Wiley e Sons, 1985. 560p.

CURTIUS, A.J. Espectrometria de absorção atômica. Revista de Química Industrial. [s.l.], n.681. p.20-25, 1991.

ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. 3. ed. New York: Wiley & Sons, 1978. v.24. p.227-256.

ERIKSSON, K.L. New development for purification of waste bleach waters. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE. 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991. v.1. p.427-431.

DIN. Determination of adsorbable organically bonded halogens (AOX): DIN 38409. Germany, 1985. part 14.

FERREIRA, N. Processos para purificar o efluente de uma fábrica de celulose ou assemelhada e para produzir solução coagulante para esse efluente. Aracruz: Aracruz Celulose S.A. 1991. 18p.

- FERREIRA, N., AGUIAR, C.M. A presença de cloretos e potássio no sistema de recuperação de fábricas kraft. In: CONGRESSO ANUAL ABTCP, XII., 1984, São Paulo. Anais ... São Paulo: Associação Técnica Brasileira de Celulose e Papel, 1984. 12p.
- FOELKEL, C.E.B. Advanced waste treatment system removes color, suspended solids. In: ENVIRONMENTAL SOLUTIONS. San Francisco: Kelly Ferguson, 1991. 196p.
- FOLKE, J., LEHTINEN, K.J., EDDE, H. The scientific foundation of adsorbable organohalogenes (AOX) as a regulatory parameter for control of organochlorine compounds. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE. 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991. v.2. p.517-527.
- FREITAS, A.M., WARTCHOW, D. Carvão ativado, um recurso valioso na recuperação da qualidade de águas poluídas. Fortaleza: [s.n.], 1981. 29p. Trabalho apresentado no 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- FROELICH, S. Melhoria de efluentes da indústria de celulose e papel por carvão biológico. Porto Alegre: UFRGS, 1987. 166p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1987.
- GALLARDO, V.R.B. Avaliação ecotoxicológica dos efluentes da RIOCELL. In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGIA, II, 1992, Rio Grande. Anais ... Rio Grande: Universidade Federal de Rio Grande, 1992, 101p.

- GRIMVALL, A., JONSSON, S., KARLSSON, S. et al. Organohalogenes in unpolluted waters and large bleach plant recipients. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991, v.1. p.147-157.
- GRULICH, G., HUTTON, D.G., ROBERTACCIO, F.L. et al. Treatment of organic chemicals plant wastewater with the Dupont pact process. Alche Symposion Series, New York, v.69, n.129, 1973. p.127-134.
- HASSLER, J.N. Purification with activated carbon. New York: Chemical Publishing Co. 1974. 390p.
- HINDS, W.M., JACKSON, W.K. Electrothermal atomisation atomic-absorption spectrometry with the direct introduction of slurries. Determination of trace metals in soil. Analyst, v.110, p.947-950, August. 1985.
- HONG, Q., SHIN, N.H., CHANG, H. Effects of oxygen extraction on organic chlorine content in bleach plant effluents. Bleaching: A Tappi Press Anthology. 1987-1990. Atlanta: Jameel, Hasan. 1991. p.348-351.
- JOHNSON, J.D. Desinfection water and wastewater. Michigan: Ann Arbor, 1977. 425p.
- JORDÃO, M.C.S. Carvão ativo da serragem de Pinus elliotii Eng. var. elliotii. São Paulo: USP, 1977. 146p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo, 1977.

- KATO, M. Controle de poluição das águas em indústrias de celulose. Curso Panamericano de Especialização em Celulose e Papel. 1983. 52p. mimeografado.
- LAMARDO, M.L.O.D. Considerações sobre a coloração de efluentes de fábrica de celulose e papel. São Paulo: USP, 1982. 155p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, 1982.
- LEME, F.P. Teoria e técnicas de tratamento de água. São Paulo: CETESB, 1979. 424p.
- LEME, F.P. Engenharia do saneamento ambiental. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1984. 358p.
- ⑩ LEMOS, C.T., VARGAS, V.M.F., HENRIQUE, J.A.P. et al. Avaliação genotóxica do rio Caí na área de influência do III Polo Petroquímico. In: ENCONTRO DE ECOTOXICOLOGICA, II, 1992, Rio Grande. Anais ... Rio Grande: Universidade Federal do Rio Grande, 1992. 101p.
- LOPEZ, A.L.T. Estudio del funcionamiento de una planta depuradora frentel a los vertidos transitórios de efluentes de fabricas de pasta sulfato. Madrid: Associação de Investigación Tecnica de la Industria Papelera Española, 1985. 261p.
- MARTINS, A.F. Über die Bestimmung von Spurenelementen in Humanplazenten. Berlin: FU - Berlin, 1978. 208p. Tese (Doutorado em Química Ambiental) - Freie Universität Berlim, 1978.

MARWAH, N., JOYCE, T.W., CHEN, C.L. et al. A simple process modification to reduce chloro-organic (AOX) formation in the bleachplant. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991. Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991. v.2. p.1.029-1.031.

MELO, G.S. Tratamento de despejos industriais. Porto Alegre: Associação Profissional dos Engenheiros Químicos do Rio Grande do Sul, n.1, 99p. set. 1985.

METCALF, E. Tratamiento y depuración de las aguas residuales. Barcelona: Labor, 1977. 837p.

METCALF, E. Ingeniería sanitaria: tratamiento evacuación y reutilización de las aguas residuales. Barcelona: Labor, 1985. 302-311p.

MORSCH, V.M. Investigação do grau de contaminação de solos e de sedimentos das regiões de Candiota e de Charqueadas (RS) com elementos-traço de relevância ambiental. Santa Maria: UFSM, 1991. 134p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Santa Maria, 1991.

⑬ PERKIN-ELMER. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Norwalk: The Perkin-Elmer Corporation, jan. 1982. Catálogo.

PERRICH, J.R. Activated carbon adsorption for wastewater treatment. Columbus, 1981. 252p.

POLILAB: Método para determinação de DQO. São Paulo: [199-]. 6p.
Catálogo.

PONTIUS, F.W. Water, quality and treatment: a handbook of
community water supplies. [s.1]: McGraw Hill, 1990. p.781-875.

RIOCELL S.A. Curso tratamento de efluentes. GUAÍBA: Departamento
de laboratórios. 1990. 129p.

RODIER, J. Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas
residuales; agua de mar. Barcelona: Omega, 1981. 1.059p.

SACON, V.M. Segurança de operador para testes de AOX. GUAÍBA:
RIOCELL, 1991. 27p. mimeografado.

SANTOS FILHO, D.F. Tecnologia de tratamento de água: para
indústria. São Paulo: Nobel, 1985. 250p.

SAUGIER, R.K., VEGEA, A.M. AOX and color removal from bleach
plant effluent meeting the challenge with peroxygens. In:
ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta:
Tappi Press, 1991. v.1. p.375-383.

SCAN. Effluents from pulp mills: organically bound chlorine by the
AOX method: SCAN-W 9:89. Denmark, 1989.

(14) SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL. Norma
Técnica SSMA nº 01/89. Diário Oficial do Estado, Porto Alegre,
29 mar. 1989.

SCHIN, N.H., SUNDARAM, M., JAMEEL, H. et al. Bleaching of softwood RDH pulps with low-no chlorine bleaching sequences. In: ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991. v.2. p.549-560.

SOUZA, H.B. Análise de águas residuárias. São Paulo: CETESB, 1976. 26p.

STEINER, C., HERRERA, J., BERGAMIN, F.N. et al. Resíduos sólidos ou bens de produção: novas tecnologias na indústria de celulose e papel. Guaíba: RIOCELL, 1990, 21p, mimeografado.

SUFFET, I.H.; McGUIRE, M.J. Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase. Michigan: Ann Arbor, 1981. 508p.

SUPERSULFATO INDÚSTRIA QUÍMICA. Sulfato de alumínio. [s.l., 198-]. 22p. (Boletim Técnico).

⑤ SÜSS, H.U., NUMMERFROH, N., EUL, L.W. et al. Environmental aspects of short - sequence bleaching. Bleaching: A Tappi Press. Anthology, 1987-1990. Atlanta: Jamell, Hasan. 1991. p.482-492.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA. Tecnologia de celulose. Tratamento de água. Viçosa 1977. 42p. mimeografado.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA. Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa. Estrutura da dissertação/tese e sua apresentação gráfica. 3.ed. Santa Maria, 1993. 53p.

WARTCHOW, D. FREITAS, A., DE LUCA, S. Utilização de carvões ativados nacionais no tratamento de águas residuárias. Camboriú: [s.n.], 1983. 21p. Trabalho apresentado no 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

WELZ, B., SCHLEMMER, G. Determination of arsenic, selenium e cadmium in marine biological tissue samples using a stabilised temperature platform furnace and comparing deuterium arc with zeeman-effect background correction atomic absorption spectrometry Uberlingen: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, APRIL. v.1. 119-124p. 1986.

WENNING, R.J., KNIGHT, J.W., WHITAKER, C.A., et al. Critical factors for establishing ambient water quality standards for 2,3,7,8 - tetrachlorodibenzeno-p-dioxin. In ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1991, Atlanta. Anais ... Atlanta: Tappi Press, 1991. v.2. p.1.029-1.100.

ANEXOS

ANEXO I - Tratamentos e respectivos códigos.

Continua ...

CÓDIGO	CÓDIGO PARA OS DIAGRAMAS ESTRELA	TRATAMENTO
1412	1	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 70,6 ppm "dreg"
1415	2	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 82,4 ppm "dreg"
1424	3	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 78,8 ppm cinza pesada
1427	4	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 105,0 ppm cinza pesada
1436	5	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 100,0 ppm carvão 1
1438	6	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 150,0 ppm carvão 1
1446	7	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 100,0 ppm carvão 2
1448	8	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 150,0 ppm carvão 2
1451	9	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 58,2 ppm "grit"
1453	10	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 78,3 ppm "grit"
1460	11	400 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e sem adsorvente
1512	12	475 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 70,6 ppm "dreg"
1515	13	475 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 82,4 ppm "dreg"
1524	14	475 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 78,8 ppm cinza pesada
1527	15	475 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 105,0 ppm cinza pesada
1536	16	475 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 100,0 carvão 1
1538	17	475 ppm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e 150,0 ppm carvão 1

Continua ...

CÓDIGO	CÓDIGO PARA OS DIAGRAMAS ESTRELA	TRATAMENTO
1546	18	475 ppm $Al_2(SO_4)_3$ e 100,0 ppm carvão 2
1548	19	475 ppm $Al_2(SO_4)_3$ e 150,0 ppm carvão 2
1560	20	475 ppm $Al_2(SO_4)_3$ e sem adsorvente
2112	21	200 ppm $FeCl_3$ e 70,6 ppm "dreg"
2115	22	200 ppm $FeCl_3$ e 82,4 ppm "dreg"
2124	23	200 ppm $FeCl_3$ e 78,8 ppm cinza pesada
2127	24	200 ppm $FeCl_3$ e 105,0 ppm cinza pesada
2136	25	200 ppm $FeCl_3$ e 100,0 ppm carvão 1
2138	26	200 ppm $FeCl_3$ e 150,0 carvão 1
2146	27	200 ppm $FeCl_3$ e 100,0 ppm carvão 2
2148	28	200 ppm $FeCl_3$ e 150,0 ppm carvão 2
2160	29	200 ppm $FeCl_3$ e sem adsorvente
2212	30	250 ppm $FeCl_3$ e 70,6 ppm "dreg"
2215	31	250 ppm $FeCl_3$ e 82,4 ppm "dreg"
2224	32	250 ppm $FeCl_3$ e 78,8 ppm cinza pesada
2227	33	250 ppm $FeCl_3$ e 105,0 ppm cinza pesada
2236	34	250 ppm $FeCl_3$ e 100,0 ppm carvão 1
2238	35	250 ppm $FeCl_3$ e 150,0 carvão 1

CÓDIGO	CÓDIGO PARA OS DIAGRAMAS ESTRELA	TRATAMENTO
2246	36	250 ppm FeCl ₃ e 100,0 ppm carvão 2
2248	37	250 ppm FeCl ₃ e 150,0 ppm carvão 2
2251	38	250 ppm FeCl ₃ e 58,2 ppm "grit"
2253	39	250 ppm FeCl ₃ e 78,3 ppm "grit"
2260	40	250 ppm FeCl ₃ e sem adsorvente
2312	41	350 ppm FeCl ₃ e 70,6 ppm "dreg"
2315	42	350 ppm FeCl ₃ e 82,4 ppm "dreg"
2324	43	350 ppm FeCl ₃ e 78,8 ppm cinza pesada
2327	44	350 ppm FeCl ₃ e 105,0 ppm cinza pesada
2336	45	350 ppm FeCl ₃ e 100,0 ppm carvão 1
2338	46	350 ppm FeCl ₃ e 150,0 ppm carvão 1
2346	47	350 ppm FeCl ₃ e 100,0 ppm carvão 2
2348	48	350 ppm FeCl ₃ e 150,0 ppm carvão 2
2360	49	350 ppm FeCl ₃ e sem adsorvente
1439	50	400 ppm Al ₂ (SO ₄) ₃ e 200,0 ppm carvão 1
1449	51	400 ppm Al ₂ (SO ₄) ₃ e 200,0 ppm carvão 2
1539	52	475 ppm Al ₂ (SO ₄) ₃ e 200,0 ppm carvão 1
1549	53	475 ppm Al ₂ (SO ₄) ₃ e 200,0 ppm carvão 2

Conclusão.

CÓDIGO	CÓDIGO PARA OS DIAGRAMAS ESTRELA	TRATAMENTO
2139	54	200 ppm FeCl ₃ e 200,0 ppm carvão 1
2149	55	250 ppm FeCl ₃ e 200,0 ppm carvão 2
2239	56	250 ppm FeCl ₃ e 200,0 ppm carvão 1
2249	57	250 ppm FeCl ₃ e 200,0 ppm carvão 2
2339	58	350 ppm FeCl ₃ e 200,0 ppm carvão 1
2349	59	350 ppm FeCl ₃ e 200,0 ppm carvão 2

ANEXO II - Modelo do Protocolo de análise.

Continua ...

CÓDIGO				
TRATAMENTO				
DATA DA COLETA				
DATA DA ANÁLISE				
RESULTADOS				
pH	1ª LEITURA	2ª LEITURA	3ª LEITURA	MÉDIA
COR APARENTE % T (mg Pt - Co/l)	1ª LEITURA	2ª LEITURA	3ª LEITURA	MÉDIA
	%T	%T	%T	
	$(\text{mg Pt} - \text{Co/l}) = 1.377,8447 - (\% T \times 13,65266) \times Fd$			
	$(\text{mg Pt} - \text{Co/l}) = \quad - (\quad \times \quad) \times$			
	$(\text{mg Pt} - \text{Co/l}) =$			
COR REAL % T (mg Pt - Co/l)	1ª LEITURA	2ª LEITURA	3ª LEITURA	MÉDIA
	%T	%T	%T	
	$(\text{mg Pt} - \text{Co/l}) = 1.377,8447 - (\% T \times 13,65266) \times Fd$			
	$(\text{mg Pt} - \text{Co/l}) = \quad - (\quad \times \quad) \times$			
	$(\text{mg Pt} - \text{Co/l}) =$			
CLORETOS (mg/l)	1ª LEITURA	2ª LEITURA	3ª LEITURA	MÉDIA
	$(35,45 \times 0,02 \times [20 - (\text{média} \times Fc \text{ KSCN})]) / 5 \times Fd \times 1000$			
	$(35,45 \times 0,02 \times [20 - (\quad \times \quad)]) / 5 \times \quad \times 1000$			
	$= (\text{mg/l})$			
DQO (mg/l)	1ª LEITURA	2ª LEITURA	3ª LEITURA	MÉDIA
	$((Va - Vb) \times N \times 8.000) / 4 \times Fd \quad N =$			
	$((\quad - \quad) \times \quad \times 8.000) / 4 \times$			
	$= (\text{mg/l})$			

Conclusão.

AOX	1ª LEITURA	2ª LEITURA	3ª LEITURA	MÉDIA
(mg/l)				
$(V_a - V_b) \times F_d \times 0,3674/100$				

APÊNDICE

APENDICE UNICO - Luta com das médias.

1 - Caracterização do efluente secundário. Data da coleta: 24/07

Parâmetros	pH	Cor aparente	Cor real	Cloreto	DBO	AOX
Unidades		mgPt. Co/l	mgPt. Co/l	mg/l	mg/l	mg/l
	6,7	1.081,4	1.013,2	600,0	275,6	3,55

2 - Só Sulfato de Alumínio. Data da Coleta: 24/07

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	AOX mg/l
400 Sulfato Al	5,2	88,9	41,9	485,0	146,7	2,13
475 Sulfato Al	4,7	111,6	57,0	493,0	119,7	1,93

3 - Só Cloreto Férrico. Data da coleta: 24/07.

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	AOX mg/l
200 Cloreto Férrico	4,5	412,5	209,9	564,0	148,1	1,52
250 Cloreto Férrico	4,4	104,8	83,2	609,5	117,5	1,40
350 Cloreto Férrico	2,9	112,7	42,2	567,0	177,1	1,25

4 - Sulfato de Al + "Dreg". Data da Coleta: 24/07/92.

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	AOX mg/l
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 70,6 "dreg"	4,2	117,3	53,5	466,0	115,8	1,83
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 82,4 "dreg"	5,2	156,0	56,9	432,5	140,8	2,20
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 70,6 "dreg"	4,3	132,1	67,2	489,0	121,7	1,97
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 82,4 "dreg"	5,8	126,4	78,6	490,0	125,3	2,03

5 - Sulfato de Al + Cinza Pesada. Data da coleta: 24/07/92

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	AOX mg/l
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 78,8 cinza	4,5	111,6	55,6	490,0	134,8	2,47
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 105,0 cinza	4,9	104,7	53,5	488,0	142,5	1,99
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 78,8 cinza	5,1	183,3	56,0	469,0	158,5	2,21
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 105,0 cinza	4,9	115,0	58,0	455,0	171,5	1,95

6 - Sulfato de Al + Carvão 1 (Merck). Data da coleta:
24/07/92.

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	D00 mg/l	ADX mg/l
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 100 carvão 1	4,6	109,3	58,1	500,0	143,2	1,23
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 150 carvão 1	5,0	128,7	34,3	477,0	143,6	2,16
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 200 carvão 1	4,8	96,8	25,1	504,0	110,9	1,54
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 100 carvão 1	4,6	120,7	65,0	489,0	131,7	1,29
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 150 carvão 1	4,6	108,1	37,7	485,0	96,9	1,52
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 200 carvão 1	4,7	65,0	33,2	470,0	99,8	1,32

7 - Sulfato de Al + Carvão 2 (Tanacarbo). Data da coleta:
24/07/92

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloroito mg/l	DBO mg/l	AOX mg/l
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 100 carvão 2	5,7	62,7	27,4	440,0	100,1	0,75
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 150 carvão 2	5,9	38,8	28,6	439,5	115,4	0,88
400 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 200 carvão 2	5,5	33,1	26,2	461,0	107,6	0,51
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 100 carvão 2	5,7	99,1	26,2	459,0	104,4	0,91
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 150 carvão 2	5,0	53,5	32,0	468,0	169,3	0,72
475 Al ₂ (SO ₄) ₃ + 200 carvão 2	5,4	33,1	26,2	456,5	107,3	0,54

B - Cloreto Férrico + "Dreg". Data da coleta: 24/07/92.

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	ADX mg/l
200 Cloreto Fe + 70,6 "dreg"	5,9	399,0	276,0	515,0	238,7	1,90
200 Cloreto Fe + 82,4 "dreg"	6,1	535,4	399,0	499,5	275,8	2,04
250 Cloreto Fe + 70,6 "dreg"	5,1	79,8	62,7	514,0	145,7	1,35
250 Cloreto Fe + 82,4 "dreg"	5,1	55,9	43,4	497,5	171,0	1,39
350 Cloreto Fe + 70,6 "dreg"	4,3	103,6	52,8	564,5	111,4	1,35
350 Cloreto Fe + 82,6 "dreg"	4,5	102,5	44,5	589,0	157,1	1,21

9 - Cloreto Férrico + Cinza Pesada. Data da coleta: 24/07/92.

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	AOX mg/l
200 Cloreto Fe + 78,8 cinza	4,5	218,6	197,2	579,0	216,0	1,66
200 Cloreto Fe + 105 cinza	4,7	377,0	262,3	577,0	235,0	1,73
250 Cloreto Fe + 78,8 cinza	5,4	66,1	47,7	521,0	229,4	1,28
250 Cloreto Fe + 105 cinza	4,6	74,8	52,5	514,0	227,3	1,35
350 Cloreto Fe + 78,8 cinza	3,6	105,9	35,4	615,0	122,2	1,09
350 Cloreto Fe + 105 cinza	3,4	109,4	41,1	584,0	136,3	1,07

10 - Cloreto Ferrico + Carvão 1 (Merck). Data da coleta:
24/07/92

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	AOX mg/l
200 Cloreto Fe + 100 carvão 1	4,7	110,5	74,0	542,5	96,6	0,92
200 Cloreto Fe + 150 carvão 1	4,7	175,4	129,8	529,0	120,7	1,06
200 Cloreto Fe + 200 carvão 1	4,2	104,7	69,5	536,0	126,0	0,93
250 Cloreto Fe + 100 carvão 1	4,5	63,5	49,1	476,5	135,9	0,88
250 Cloreto Fe + 150 carvão 1	4,7	39,9	30,9	503,5	124,9	0,66
250 Cloreto Fe + 200 carvão 1	4,6	33,1	26,2	485,0	122,0	0,62
350 Cloreto Fe + 100 carvão 1	4,4	125,2	35,4	626,5	126,9	0,66
350 Cloreto Fe + 150 carvão 1	4,0	150,3	43,4	540,5	145,7	0,54
350 Cloreto Fe + 200 carvão 1	4,0	133,2	39,0	533,9	132,7	0,49

11 - Cloreto Férrico + Carvão 2 (Tanacarbo). Data da coleta:
24/07/92

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DOO mg/l	AOX mg/l
200 Cloreto Fe + 100 carvão 2	5,2	196,0	186,8	446,0	172,9	0,96
200 Cloreto Fe + 150 carvão 2	5,3	235,6	215,2	445,0	170,9	1,18
200 Cloreto Fe + 200 carvão 2	4,8	387,9	262,3	453,5	129,9	0,98
250 Cloreto Fe + 100 carvão 2	5,4	55,9	41,1	494,5	117,5	0,77
250 Cloreto Fe + 150 carvão 2	5,2	63,9	46,7	489,0	103,4	0,56
250 Cloreto Fe + 200 carvão 2	5,4	54,7	36,5	485,0	108,4	0,48
350 Cloreto Fe + 100 carvão 2	4,5	68,4	33,1	654,0	204,1	1,19
350 Cloreto Fe + 150 carvão 2	4,2	74,1	29,8	624,0	144,6	0,40
350 Cloreto Fe + 200 carvão 2	4,1	77,2	47,9	612,5	109,6	0,38

12 - Sulfato de Al + "Grit". Data da coleta: 24/07/92.

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	ADX mg/l
400 Sulfato Al + 58,2 "grit"	4,6	59,3	44,5	335,8	158,6	1,92
400 Sulfato Al + 78,3 "grit"	4,5	78,7	50,2	306,8	154,7	1,12

13 - Cloreto Férrico + "Grit". Data da coleta: 24/07/92.

Coagulante + Adsorvente (mg/l)	pH	Cor aparente mgPt. Co/l	Cor real mgPt. Co/l	Cloreto mg/l	DBO mg/l	ADX mg/l
250 Cloreto Fe + 58,2 "grit"	4,1	116,2	52,4	388,8	185,6	8,98
250 Cloreto Fe + 78,3 "grit"	4,2	125,3	53,5	377,8	123,8	8,89