

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CARLA FRANCISCA CAMPOS FERREIRA

**PREDIÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) ATRAVÉS
DA CORRELAÇÃO COM A COR DO EFLUENTE HÍDRICO DE
INDÚSTRIA DE CELULOSE**

PORTO ALEGRE, 2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA**

CARLA FRANCISCA CAMPOS FERREIRA

**PREDIÇÃO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) ATRAVÉS
DA CORRELAÇÃO COM A COR DO EFLUENTE HÍDRICO DE
INDÚSTRIA DE CELULOSE**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini.
(Orientadora)

PORTO ALEGRE, 2011

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio, torcida e compreensão pela minha ausência em muitos momentos;

Aos colegas dos laboratórios industriais pelo companheirismo, em especial aos colegas Celívio Heidrich, Jeferson L. R. Dias, Patrícia de Oliveira, Rafael Garcia e Evandro Silva dos Santos por todo apoio, confiança e disponibilidade;

À empresa Celulose Riograndense por possibilitar a oportunidade de conciliar a atividade acadêmica com minhas tarefas funcionais;

E um agradecimento muito especial à professora Emilse Maria Agostini Martini pela orientação neste trabalho e por toda a ajuda e atenção a mim dedicadas durante a graduação.

RESUMO

A análise de demanda química de oxigênio (DQO) é largamente empregada nas estações de tratamento de efluentes para medir o grau de poluição dos efluentes hídricos gerados, assim como também é um parâmetro legislado, cujos limites máximos de despejos no corpo receptor devem ser alcançados. O objetivo principal deste estudo é propor a mudança de metodologia analítica usada para a medição do grau de poluição de efluentes em uma indústria de fabricação de celulose, por meio da substituição da análise de DQO pela determinação de cor, levando à redução do custo, do tempo de análise e da geração de resíduos líquidos de laboratório. Foram testadas amostras de três pontos críticos da planta de tratamento e seus dados avaliados em termos da correlação existente entre elas. Os resultados obtidos demonstraram-se satisfatórios para a troca de metodologia e são apresentados no desenvolvimento deste trabalho.

Palavras-chave: Celulose; Efluente; DQO; Cor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da molécula de celulose.....	11
Figura 2 – Precursores básicos na formação da molécula de lignina.	12
Figura 3 – Produção de celulose branqueada	13
Figura 4 – Estágios do processo de branqueamento.....	16
Figura 5 – Estação de tratamento de efluentes típica de uma indústria de celulose	19
Figura 6 – Fluxograma dos tratamentos atualmente utilizados na ETE da empresa em estudo.....	33
Figura 7 - Aspecto visual das amostras analisadas.....	39
Figura 8 – Gráfico de DQO x cor real da amostra de efluente unox.....	46
Figura 9 – Gráfico de DQO x cor aparente da amostra de efluente unox.	46
Figura 10 – Gráfico de DQO x cor real da amostra de efluente secundário.....	47
Figura 11 – Gráfico de DQO x cor aparente da amostra de efluente secundário.....	48
Figura 12 – Gráfico de DQO x cor real da amostra de efluente terciário.....	49
Figura 13 – Gráfico de DQO x cor aparente da amostra de efluente terciário.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros, metodologias e métodos padrão de análises ambientais conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 th Edição, Washington, 2005.....	21
Tabela 2 – Metodologia das análises realizadas no laboratório	40
Tabela 3 – Reagentes utilizados para a preparação das soluções.	40
Tabela 4 – Equipamentos utilizados na realização das análises.....	41
Tabela 5 – Volumes de reagentes.	42
Tabela 6 – Resultados da amostra de efluente unox	45
Tabela 7 – Resultados da amostra de efluente secundário.....	47
Tabela 8 – Resultados da amostra de efluente terciário	48
Tabela 9 – Resumo das equações lineares das retas, R^2 e R para os dados obtidos.....	50
Tabela 10 - Custo total dos reagentes por litro de solução para análise de DQO	53
Tabela 11 - Custo total dos reagentes por litro de solução para curva analítica de cor.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

- DQO** Demanda química de oxigênio
- ETE** Estação de tratamento de efluentes
- OD** Oxigênio dissolvido
- DBO** Demanda bioquímica de oxigênio
- pH** Potencial hidrogeniônico
- UC** Unidade de cor
- AOX** Compostos orgânicos halogenados adsorvíveis
- FEPAM** Fundação estadual de proteção ambiental
- LO** Licença de operação
- ECF** Livre de cloro elementar
- AD** Estágio de branqueamento ácido
- EOP** Estágio de branqueamento com extração alcalina
- D1** Estágio de branqueamento com dióxido de cloro
- DEPREV** Departamento de recuperação, energia e vapor
- DEPLAE** Departamento de plantas químicas
- ETA** Estação de tratamento de água
- MO** Matéria orgânica
- PA** Para análise
- R²** Coeficiente de determinação
- R** Coeficiente de correlação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. ESTADO DA ARTE.....	11
2.1 PRODUÇÃO DE CELULOSE	11
2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES EM INDÚSTRIA DE CELULOSE.....	16
2.3 ANÁLISES LABORATORIAIS DE ROTINA PARA O CONTROLE DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE	20
2.3.1 Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	25
3. SITUAÇÃO ATUAL.....	28
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO	28
3.1.1 Estação de tratamento de efluentes da empresa em estudo.....	29
3.1.2 Geração de efluentes líquidos.....	31
3.2 ANÁLISE LABORATORIAL DE ROTINA PARA DETERMINAÇÃO DA DQO	33
4. OBJETIVOS	35
4.1 OBJETIVOS GERAIS	35
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	35
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	36
6. METODOLOGIA.....	38
6.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
6.1.1 Caracterização do efluente.....	39
6.1.2 Reagentes e equipamentos	40
6.1.3 Execução das análises	41
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
8. ANÁLISE DE CUSTOS	53
9. CONCLUSÃO CRÍTICA	55
10. BIBLIOGRAFIA.....	56

1. INTRODUÇÃO

Em virtude do acelerado crescimento populacional e do aumento da atividade industrial, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais graves e frequentes. Alterações da qualidade do solo, ar e água podem ser observadas devido à ação antrópica, que têm atingido dimensões catastróficas¹.

A atividade industrial é responsável pela produção de inúmeros produtos de primeira necessidade, razão pela qual tem-se transformado em verdadeiro símbolo das sociedades desenvolvidas. Além de proporcionar alimentos, materiais e serviços, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, tema que deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e visionários e transformou-se em clamor geral de uma sociedade que testemunha a deterioração progressiva do planeta².

A sociedade moderna trouxe como consequência a contaminação das águas naturais. Através de princípios como o de consumidor pagador incorporados na legislação, a água passou a ter valor agregado e sua economia em processos produtivos vêm, cada vez mais, ganhando atenção especial³.

Atualmente, as indústrias têm buscado a minimização de seus impactos ambientais, não só para adequar-se às normas e legislações ambientais cada vez mais rígidas, mas também para atender a clientes cada vez mais exigentes quanto à qualidade e ao impacto ambiental dos produtos que consome.

Dessa maneira, as questões ambientais vêm sendo incorporadas aos negócios e, em consequência, as empresas que se preocupam em reduzir o impacto de seus rejeitos têm conseguido agregar valor aos seus produtos⁴.

As indústrias de celulose e papel representam um setor de relevante importância econômica para o Brasil, mas também causam grande preocupação ambiental, pois utilizam grandes volumes de água em seu processo produtivo, trazendo como consequência geração de efluentes que são caracterizados por alta demanda química de oxigênio (DQO) e cor. A vazão de efluentes gerada é bastante variável entre as fábricas, pois depende do processo de fabricação empregado e da capacidade produtiva da unidade.

Os processos usualmente empregados para remediação dos efluentes gerados por este setor produtivo são compostos por tratamento primário seguido do secundário e, em alguns casos, tratamento terciário. O tratamento primário consiste na remoção dos sólidos em suspensão. No tratamento secundário ou biológico ocorre a oxidação da matéria orgânica pela ação de microorganismos, com o intuito de reduzir a matéria orgânica dissolvida e coloidal. O tratamento terciário, também chamado de polimento, é empregado quando não se obteve a remoção desejada para o descarte dessas águas residuárias no corpo receptor.

A poluição pode ter origem química, física ou biológica e, normalmente, a adição de um desses tipos de poluentes também altera as propriedades da água relacionadas aos outros tipos de poluentes. Desta forma, o conhecimento das interações entre os diferentes tipos de poluentes é de extrema importância para que se possa lidar da melhor maneira possível com as fontes de poluição⁵.

As análises em laboratório para o controle e caracterização da poluição são de grande relevância. A demanda química de oxigênio é uma das análises mais largamente empregadas para a medição do grau de poluição de despejos industriais, porém o tempo necessário para o desenvolvimento e obtenção do resultado é cerca de três horas.

Devido a estas implicações, surgiu a proposta de um estudo para substituição da análise de DQO pela análise de cor, que é bem mais rápida, de menor custo e que praticamente não gera resíduos líquidos como na análise de DQO.

Para a verificação da possibilidade de troca de metodologia, foram realizadas análises de DQO, cor real e cor aparente de amostras de três pontos críticos da estação de tratamento de efluentes de uma indústria de celulose que utiliza o processo Kraft de cozimento. Os dados obtidos foram analisados em termos de correlação entre as análises.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 PRODUÇÃO DE CELULOSE

O objetivo principal da indústria de fabricação de celulose é a separação da celulose e hemicelulose dos demais componentes da madeira.

A madeira é constituída basicamente por celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e constituintes menores⁶. A celulose, o principal componente da parede celular das fibras vegetais, é um polissacarídeo linear formado por unidades do monossacarídeo β -D-glicose, que ligam-se entre si através dos carbonos 1 e 4, como mostrado na Figura 1.

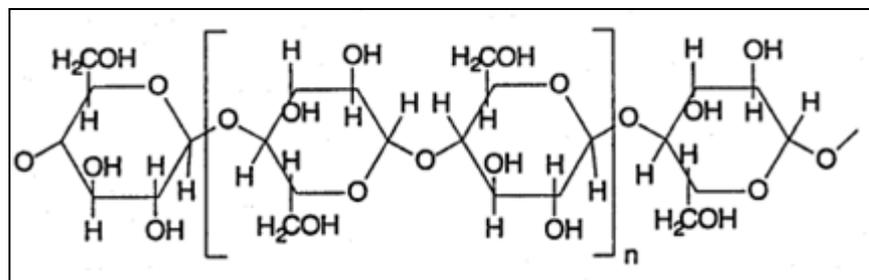


Figura 1 – Estrutura da molécula de celulose⁶.

A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal, depois da celulose. Sua função é a de proteção contra o ataque de microorganismos, transporte de água, nutrientes e metabólitos e também conferir resistência e durabilidade às fibras⁷. A lignina é um polímero natural, tridimensional, amorfo, constituído de um sistema aromático, heterogêneo e ramificado que possui composição química complexa. É formada a partir da polimerização desidrogenativa de três precursores básicos, os alcoóis p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, suas estruturas são demonstradas na Figura 2.

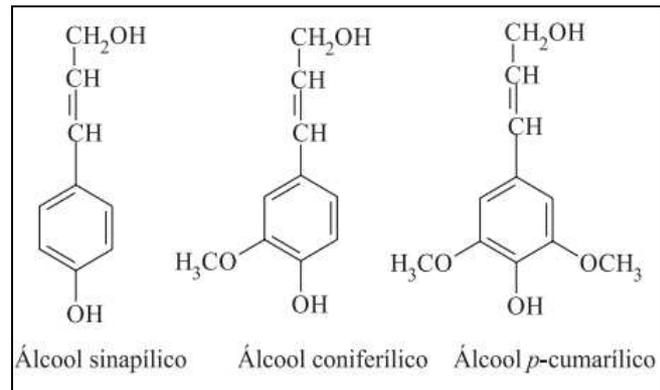


Figura 2 – Precursores básicos na formação da molécula de lignina⁸.

O processo de produção de celulose consiste basicamente na transformação da madeira em uma suspensão de fibras, chamada de pasta ou polpa celulósica, conseguida através da dissolução da lignina. Sua produção é realizada por meio das etapas de seleção de cavacos, cozimento ou digestão, lavagem e depuração, deslignificação com oxigênio, branqueamento, secagem e enfardamento.

A Figura 3 apresenta resumidamente o fluxo de produção de celulose através da identificação dos macro-processos envolvidos.

O processo começa com o recebimento da madeira em forma de toras que são transportadas para os picadores, através de correias com estação de lavagem e detectores de metais. Os picadores são equipamentos responsáveis pelo corte das toras em cavacos, ou seja, pequenos pedaços de madeira que são selecionados em peneiras e estocados para alimentação do digestor no processo de cozimento.

O cozimento consiste em submeter os cavacos a ação química do licor de cozimento, que é uma solução aquosa de sulfeto de sódio (Na₂S) e hidróxido de sódio (NaOH) conhecida como licor branco (processo Kraft), e vapor d'água, a fim de dissociar a lignina existente entre a fibra e a madeira. Esta operação é realizada dentro de um reator denominado digestor, que é um vaso de pressão com altura aproximada de 50 metros e que opera em fluxo contínuo. O tempo de retenção no reator é de aproximadamente 130 minutos. Cavacos e licor de cozimento são alimentados pelo topo do reator e a digestão ocorre até o centro do equipamento. Do centro até a parte inferior realiza-se uma operação de lavagem em

contracorrente, com o objetivo de retirar o licor negro, que é a solução residual de licor branco, lignina e outros compostos da madeira.

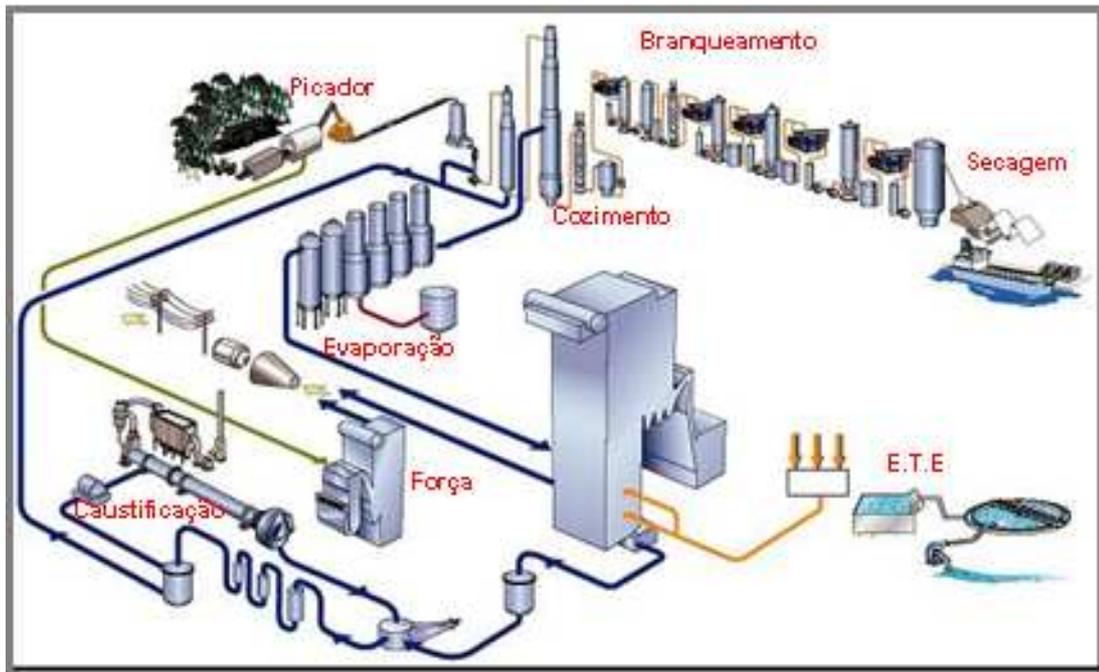


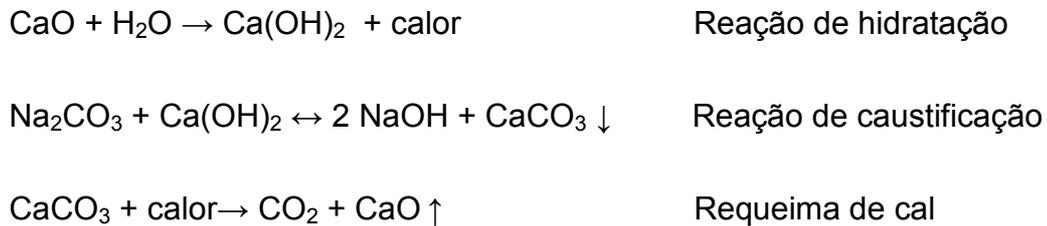
Figura 3 – Produção de celulose branqueada

Fonte: Banco de imagens da empresa em estudo.

O licor negro é concentrado no estágio de evaporação e é utilizado como uma importante fonte de energia pela queima na caldeira de recuperação, gerando além de vapor, compostos inorgânicos (em maior concentração estão Na_2S , NaOH e Na_2CO_3) que, dissolvidos em água ou licor branco fraco, forma uma solução chamada licor verde que será reutilizada no processo de caustificação.

O processo de caustificação consiste na conversão do licor verde em licor branco. A conversão é alcançada pela adição de óxido de cálcio (CaO) ao licor verde, através das reações de hidratação da cal e de caustificação, que gera como produtos hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de cálcio (CaCO_3), também chamado de lama de cal, que precipita e é separado do líquido. A solução clarificada obtida é o licor branco. O carbonato de cálcio precipitado é lavado, filtrado e queimado num forno rotativo, onde é convertido novamente em cal para ser

empregada no processo de caustificação. As reações em questão estão representadas no esquema a seguir:



Este ciclo de recuperação representa uma grande economia para o processo e a diminuição de uma fonte potencial de poluição hídrica.

A celulose retirada do digestor é submetida à nova operação de lavagem em difusores, para a remoção de impurezas solúveis. Após, passa por um sistema de depuração para a remoção de impurezas sólidas e, então, é conduzida à etapa de deslignificação por oxigênio, que é muito mais seletiva em relação à lignina do que a de cozimento.

As principais fontes de poluição hídrica nesta etapa do processo são os condensados contaminados, ricos em material orgânico, especialmente metanol e compostos reduzidos de enxofre, provenientes dos digestores, dos evaporadores e das unidades de recuperação⁹.

O sistema de deslignificação com oxigênio consiste de um reator de fluxo ascendente onde ocorre a reação do oxigênio com a lignina residual presente na polpa. No reator é adicionado vapor para o aquecimento da polpa, oxigênio (O_2) e hidróxido de sódio (NaOH), porque em meio básico a lignina reage de forma mais eficiente com o oxigênio.

Para obter-se a maior remoção possível dos compostos indesejáveis, a polpa passa por um processo de lavagem de alta eficiência. Na sequência, é enviada para torres de estocagem onde ocorre um tratamento com ácido sulfúrico concentrado, chamado estágio ácido.

O objetivo desse estágio é modificar os ácidos hexenurônicos em outros ácidos como o fórmico, os quais não consomem alvejantes no branqueamento e não causam reversão de alvura.

As condições do processo de deslignificação por oxigênio preservam as propriedades físico-químicas da polpa, necessárias para a obtenção de uma polpa com boa qualidade no final da próxima etapa, que é a de branqueamento.

O branqueamento da polpa tem como finalidades principais a continuação do processo de dissolução da lignina iniciado no digestor e deslignificação, e a remoção da coloração escura que diversos compostos cromóforos conferem à polpa. A dissolução da lignina durante o branqueamento constitui um tratamento mais completo e, ao mesmo tempo, mais suave do que seria possível conseguir através de um cozimento prolongado.

O branqueamento é um processo contínuo que acontece em vários estágios. A sequência de aplicação dos reagentes depende de cada processo, mas geralmente são estágios ácidos (ozônio e dióxido de cloro) e alcalinos (hidróxido de sódio, oxigênio e peróxido de hidrogênio). O Quadro 1 (Figura 4) mostra estágios típicos de aplicação de reagentes e sua notação, que combinados formam as sequências de branqueamento.

Durante a etapa de branqueamento da polpa são produzidos os efluentes com os maiores potenciais poluidores. Nesta etapa também são formados os compostos organoclorados devido ao uso de agentes de branqueamento à base de cloro. Tanto os compostos organoclorados quanto os fragmentos de lignina extraída da polpa são responsáveis pela alta carga orgânica e recalcitrante desse tipo de efluente⁹.

Depois de branqueada, a polpa é enviada para uma máquina de secagem. Nesta operação, água é retirada até que a celulose atinja um ponto de equilíbrio com a umidade relativa do ambiente (90% de fibras e 10% de água). Posteriormente, é embalada ou enviada para as máquinas produtoras de papel.

Quadro 1 - Estágios do Branqueamento

ESTÁGIO	NOTAÇÃO	REAGENTE
Cloração	C	Cloro (Cl ₂)
Cloração-Dioxidação (Adição sequencial)	D/C C/D	Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro (ClO ₂)
Cloração-Dioxidação (Adição simultânea)	(D+C)	Cloro (Cl ₂) e dióxido de cloro (ClO ₂)
Extração alcalina	E	Hidróxido de sódio (NaOH)
Extração alcalina com oxigênio	Eo	Hidróxido de sódio (NaOH) e oxigênio (O ₂)
Extração alcalina com hipoclorito	EH	Hidróxido de sódio (NaOH) e hipoclorito de sódio (NaClO)
Extração alcalina com peróxido	EP	Hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)
Hipoclorito	H	Hipoclorito de sódio (NaClO) ou de cálcio (Ca(ClO) ₂)
Dióxido	D	Dióxido de cloro (ClO ₂)
Peróxido	P	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)
Oxigênio (pré-branqueamento)	O	Oxigênio (O ₂) e hidróxido de sódio (NaOH)
Ozônio	Z	Ozônio (O ₃)
Tratamento ácido	A	Dióxido de enxofre (SO ₂)
Ditionito ou hidrossulfito	Di	Ditionito de zinco (ZnS ₂ O ₄) ou Ditionito de sódio (Na ₂ S ₂ O ₄)

Fonte: DANILAS, 1988

Figura 4 – Estágios do processo de branqueamento.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES EM INDÚSTRIA DE CELULOSE

Os efluentes gerados no processo de produção de celulose podem se tornar importantes fontes de poluição hídrica e causarem graves problemas ambientais, se não forem adequadamente tratados antes de seu despejo no corpo receptor.

A água tratada requerida para atividade na indústria de celulose é utilizada em várias etapas: lavagem, diluição e transporte da polpa celulósica, resfriamento de equipamentos e outros. Após a sua utilização, a água residuária torna-se uma fonte de poluição, possuindo, sobretudo, uma quantidade significativa de matéria orgânica oriunda da própria madeira, usada como matéria-prima para a produção da celulose⁹.

Os processos empregados para o tratamento das águas residuárias, dependem das propriedades físico-químicas do efluente não tratado, da qualidade requerida para o efluente tratado, dos custos operacionais e das exigências feitas pelos órgãos ambientais¹⁰.

Nas fábricas de celulose a estação de tratamento de efluentes (ETE) é basicamente composta por pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário, em alguns casos, tratamento terciário e sistema de manuseio dos lodos gerados.

O pré-tratamento visa a remoção de sólidos grosseiros como areia, pedregulhos, detritos, entre outros, por gradeamento. Após o efluente é neutralizado e recalado ao tratamento primário. Esta etapa é importante para a proteção dos equipamentos de transporte de efluentes, das unidades de tratamento subsequentes e também do corpo receptor.

Os sólidos suspensos remanescentes do pré-tratamento são quase que totalmente removidos no tratamento primário, que emprega processos físico-químicos de separação, principalmente a decantação. Após a decantação, o efluente é resfriado, homogeneizado e enviado ao tratamento secundário. O lodo gerado na decantação primária é extraído e recalado ao manuseio de lodos.

O tratamento secundário tem como objetivo a redução da demanda bioquímica de oxigênio, conseguido através de tratamento biológico por lodos ativados e injeção de oxigênio gasoso. Depois de homogeneizado, o efluente é levado a um reator fechado de aeração, onde se processa a atividade biológica sobre a matéria orgânica existente. Para o tratamento biológico, é necessária a

adição de nutrientes na forma de nitrogênio e fósforo para que haja balanceamento dos organismos biológicos necessários na oxidação e estabilização do material orgânico de despejo⁹.

O lodo gerado nesse subsistema passa por sedimentação em decantadores secundários, onde o material decantado é continuamente recirculado à montante do reator, sendo o excesso de lodo extraído e recalado ao manuseio de lodos.

Nem sempre o tratamento secundário é suficiente para enquadrar os efluentes nos parâmetros de despejo aceitáveis. Com isso, torna-se necessário o emprego de um tratamento adicional, o tratamento terciário, que objetiva a redução da cor do efluente do tratamento secundário. Com a remoção das substâncias responsáveis pela cor, uma redução da demanda de oxigênio também é conseguida. Após o tratamento secundário, o efluente passa por tanques de mistura onde são adicionados floculantes e é conduzido aos clarificadores, onde ocorre a floculação e sedimentação. O lodo gerado é recalado ao sistema de manuseio de lodos. O efluente tratado sofre correção de pH e é descarregado no corpo receptor.

Os lodos gerados no tratamento são acondicionados, passam por um processo de desaguamento e são estocados em silos de armazenamento para posterior reutilização.

A Figura 5 apresenta um fluxograma de uma estação de tratamento de efluentes típica de uma indústria de celulose.

Fluxograma do Tratamento de Efluentes

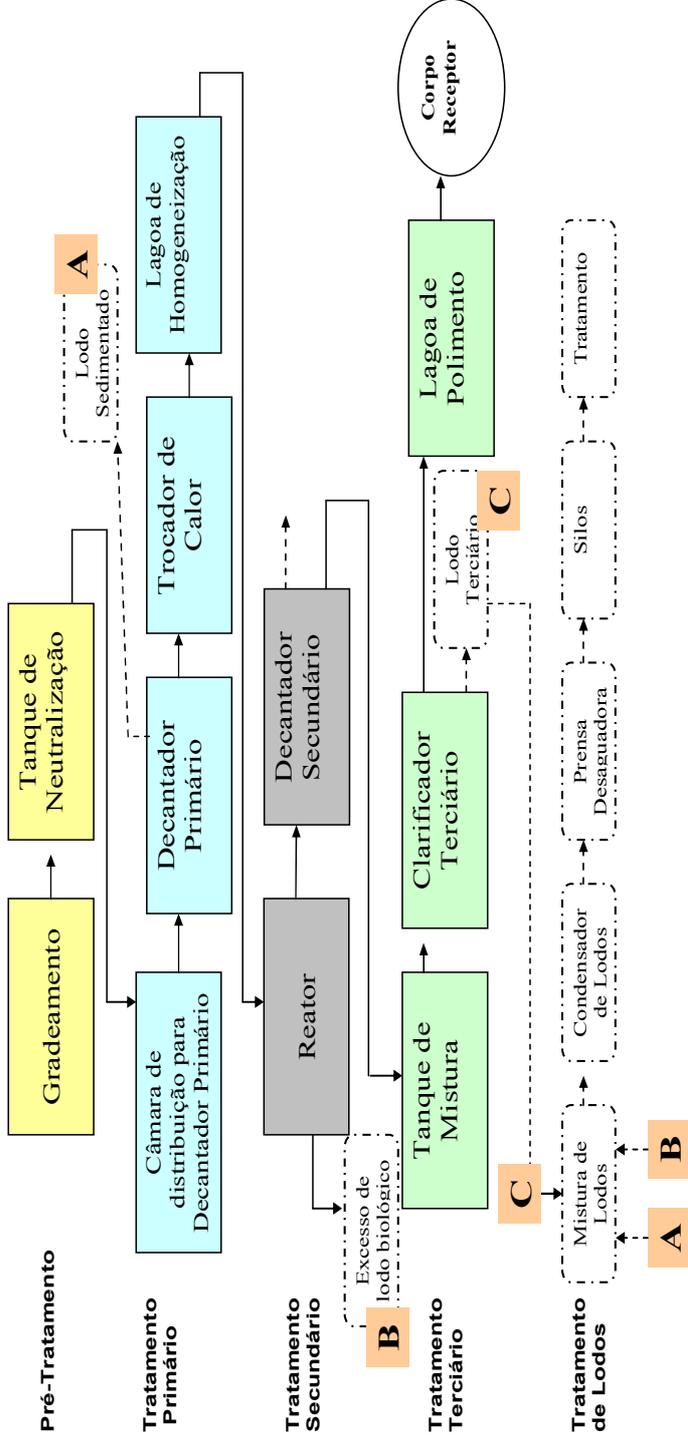


Figura 5 – Estação de tratamento de efluentes típica de uma indústria de celulose.

Fonte: Banco de imagens da empresa em estudo.

2.3 ANÁLISES LABORATORIAIS DE ROTINA PARA O CONTROLE DA POLUIÇÃO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA DE CELULOSE

As águas naturais possuem propriedades significativas para os organismos que nela vivem. Exemplos dessas propriedades são densidade, viscosidade, calor específico, calor latente de fusão e de evaporação, propriedades de solvente, tensão superficial, constante dielétrica e dissociação eletrolítica.

Tudo que venha alterar estas propriedades ou influenciar substâncias e organismos aquáticos, de maneira a modificar significativamente o equilíbrio existente, causa poluição⁶.

Conhecer as características físicas, químicas e biológicas dos efluentes gerados nos processos industriais é fundamental para o monitoramento da poluição ambiental e para o enquadramento dos mesmos às condições de despejo vigentes.

Para sua caracterização, técnicas e métodos analíticos são empregados. Muitos parâmetros podem ser medidos para informar a carga poluente de um efluente. A Tabela 1 mostra os parâmetros mais comumente controlados para efluentes provenientes da indústria de celulose, assim como a metodologia empregada e os métodos padrão utilizados para as análises de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater¹¹.

As águas dos rios, lagos e mares possuem uma determinada quantidade de oxigênio dissolvido (OD), que depende das condições climáticas da região e varia sempre dentro de uma determinada faixa. Uma concentração apropriada de OD é essencial não só para manter organismos vivos, mas também para garantir a reprodução de espécies com o vigor e o desenvolvimento da população aquática⁶.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) representa a quantidade de oxigênio necessária para a biodecomposição, em condições aeróbicas, da matéria orgânica presente na amostra. Este método permite avaliar o potencial poluidor, quanto ao consumo de oxigênio dissolvido em águas naturais. A metodologia de análise utilizada simula em laboratório o consumo do oxigênio dissolvido necessário

para estabilizar a matéria orgânica existente em uma amostra. Para tanto, mede-se o OD imediato e após cinco dias de incubação da amostra à 20°C em local escuro. A DBO é determinada pela diferença entre o teor de oxigênio dissolvido inicial e final.

Tabela 1 – Parâmetros, metodologias e métodos padrão de análises ambientais conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21º ed, Washington, 2005*.

Parâmetro	Metodologia	Método Padrão*
DBO ₅ (20°C)	Titrimetria	Method 5210-B
Oxigênio Dissolvido	Winkler	Method 4500-C
DQO	Refluxo fechado por titrimetria	Method 5220-C
pH	Potenciometria	Method 4500-H ⁺ A e B
Temperatura	Termômetro	Method 2550-B
Cor	Colorimetria	Methods 2120
Turbidez	Nefelometria	Method 2130-B
Sólidos	Gravimetria e Cone Imhoff	Methods 2540
Mercúrio	Espectroscopia de Emissão Atômica	Method 320-B ICP
Cloretos	Potenciometria e Titulometria	Method 4500-Cl ⁻ D
AOX	Coulometria	Method ISO 9562
Sulfetos	Colorimetria	Method 4500-S ²⁻ D
Fenóis	Colorimetria	Method 5530-C

A determinação do oxigênio dissolvido antes e após a incubação é feita pelo método de Winkler. Este método está baseado na adição de uma solução de manganês divalente, seguida da adição de um álcali forte à amostra. O OD oxida rapidamente uma quantidade equivalente do precipitado de hidróxido manganoso que passa a hidróxido de estado de valência maior. Na presença de íons iodeto e em meio ácido, o manganês oxidado reverte ao estado divalente com a liberação de iodo equivalente ao conteúdo original de oxigênio dissolvido. O iodo é então titulado

com solução padrão de tiosulfato. O ponto final da reação pode ser observado com indicador de amido.

A demanda química de oxigênio (DQO) é uma medida do consumo de oxidante forte, expresso em oxigênio necessário para oxidar material redutor orgânico ou inorgânico presentes nas águas residuárias. A metodologia de análise consiste na oxidação a quente, com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em meio fortemente ácido. Este método permite uma medida rápida do teor de material redutor, principalmente do orgânico.

As águas naturais são, na maioria das vezes, ligeiramente alcalinas devido à presença de carbonatos e bicarbonatos e devem apresentar seu valor de pH entre 6 e 9. Valores extremos ou mudanças drásticas no pH podem causar condições adversas ou matar a vida aquática. Mesmo mudanças moderadas podem acarretar danos a algumas espécies⁶.

A medida do pH é uma das práticas mais frequentemente utilizadas nos laboratórios, não somente pelo impacto que causa ao meio-ambiente, mas também porque praticamente todas as etapas de tratamento de efluentes são dependentes desta variável. O método de análise baseia-se na medida potenciométrica da atividade dos íons hidrogênio, utilizando um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência.

A temperatura é outro parâmetro que deve ser controlado, pois afeta a velocidade das reações químicas realizadas pelas espécies que existem no corpo receptor, assim como modifica a solubilidade de várias substâncias químicas, que podem ser essenciais à vida, como o oxigênio dissolvido, cuja solubilidade diminui com o aumento da temperatura. Sua medida é realizada diretamente com o uso de um termômetro.

A cor das águas pode ser real (ou verdadeira), após a remoção das substâncias em suspensão causadoras de turbidez, ou aparente, que é a cor produzida pela presença de substâncias dissolvidas e em suspensão, a qual é determinada na amostra original, sem filtração ou centrifugação.

A cor é determinada espectrofotometricamente por comparação entre a amostra e soluções padrão de concentrações conhecidas de cloroplatinato de potássio (K_2PtCl_6), num comprimento de onda entre 450 e 465nm. A cor de uma solução de 1mg/L de cloroplatinato de potássio corresponde a uma unidade de cor (UC). Este método obedece à Lei de Beer.

Efluentes coloridos podem causar nas águas receptoras, entre outros efeitos, o impedimento da penetração da luz solar através da água, o que interfere na fotossíntese de plantas aquáticas, influencia negativamente na mobilidade e produtividade dos peixes e, em longo prazo, ocasiona demanda química de oxigênio.

A turbidez é definida como a interferência à passagem de luz provocada por materiais em suspensão ou coloidal presentes na amostra, ocasionando a reflexão e a absorção de luz. Sua determinação é feita pelo método nefelométrico, que consiste na comparação de intensidade da luz dispersa pela amostra, medida em ângulo de 90° em relação ao feixe de luz incidente, e a intensidade da luz dispersa por uma suspensão padrão medida nas mesmas condições. Para a medição utiliza-se um equipamento denominado turbidímetro.

Outra fonte de poluição das águas são os sólidos, que podem ser de natureza orgânica ou inorgânica, podem estar suspensos (sedimentáveis ou não) ou dissolvidos. A fração orgânica dos sólidos sedimentáveis afeta a flora e a fauna do fundo do recurso hídrico e podem também levar a um excesso de nutrientes, causando um crescimento exagerado de plantas aquáticas. A fração inorgânica tem o impacto principal na concentração de materiais tóxicos.

Os sólidos podem ser expressos como sólidos totais, que é o resíduo obtido na evaporação da amostra à 105°C. Os sólidos suspensos são o resíduo retido em uma membrana filtrante de porosidade especificada, depois de seco à 105°C. Os sólidos dissolvidos são obtidos pela diferença da quantidade de sólidos totais e sólidos em suspensão. Os sólidos sedimentáveis são determinados como o material

que sedimenta, em condições pré-fixadas, no fundo de um cone transparente denominado cone de Imhoff.

Os poluentes persistentes são produtos químicos que se mantêm por longo tempo no meio ambiente e nos organismos vivos. Estes poluentes podem causar graves problemas como a contaminação de alimentos, peixes e crustáceos. O mercúrio é um exemplo de elemento persistente e é determinado em laboratório por técnicas de Espectroscopia de Emissão Atômica. A intoxicação por mercúrio pode causar a destruição de células nervosas, gerando paralisia, irritabilidade, insanidade e depressão⁵.

Todas as águas naturais contêm íons resultantes da dissolução de minerais, os cloretos (Cl^-) são advindos da dissolução de sais. Altas concentrações desse íon impedem o uso da água para agricultura e exigem tratamento adequado para usos industriais. Não são nocivos ao homem, entretanto, em determinadas concentrações podem imprimir sabor salgado às águas⁵. Os cloretos são determinados por medida potenciométrica utilizando eletrodo de prata e titulante nitrato de prata (AgNO_3).

O branqueamento da pasta celulósica com produtos químicos contendo cloro resulta em compostos orgânicos halogenados solúveis em água. Estes compostos halogenados são conhecidos como carga AOX nos efluentes. Seu estudo faz-se necessário porque as dioxinas (compostos organoclorados resultantes da associação de matéria orgânica com cloro) são um potente cancerígeno. Para a medição do residual halogenado, a amostra é lavada com solução de nitrato de potássio (KNO_3) para remover os íons cloreto e é queimada na presença de oxigênio. Mede-se a quantidade de cloro como ácido clorídrico (HCl) nos gases da combustão por análise coulométrica.

O sulfeto é um composto tóxico e corrosivo, podendo provocar sérios danos à água e à saúde do homem. O sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico (H_2S) proveniente de despejos causa maus odores ao meio ambiente e é tóxico aos organismos aquáticos. Um acúmulo desse gás pode provocar grande mortandade de peixes⁵. Para a determinação de sulfeto, o método óptico mais empregado é o do azul de metileno. Em meio ácido o sulfeto é convertido em ácido sulfídrico, que

reage com uma amina produzindo uma espécie estável denominada azul de metileno, que pode ser medida espectrofotometricamente na região do visível.

Os fenóis são compostos xenobióticos (compostos químicos encontrados em sistemas biológicos, mas de origem sintética) formados durante as etapas de polpação da celulose. Fenóis e especialmente clorofenóis são poluentes altamente perigosos, devido a sua alta toxicidade e persistência no meio ambiente. É separado por extração líquido-líquido usando o clorofórmio como solvente orgânico e, após, faz-se a leitura em fotocolorímetro em comprimento de onda especificado.

Existem ainda outras análises de controle da poluição de efluentes de celulose como as análises biológicas, de óleos e graxas, de nutrientes e etc, que poderiam ser citadas, porém, este não é o objetivo do presente trabalho.

As empresas que, por algum motivo, necessitam de laboratórios que prestem serviço quanto às análises ambientais, devem procurar laboratórios que sejam credenciados junto aos órgãos ambientais. No caso do Rio Grande do Sul, os laboratórios prestadores desse tipo de serviço devem estar credenciados e certificados junto à Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM).

2.3.1 Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio é a medida de oxigênio equivalente ao conteúdo de matéria orgânica de uma amostra que é suscetível de oxidação por um oxidante forte. Esta técnica se fundamenta no fato de que todos os compostos orgânicos, com poucas exceções, podem ser oxidados por ação de agentes oxidantes fortes sob condições ácidas.

O valor obtido na demanda química de oxigênio indica o consumo potencial de oxigênio no corpo receptor quando o efluente é lançado no mesmo. Quanto maior a quantidade de matéria orgânica presente no efluente, maior será o consumo de oxigênio do corpo receptor.

Esta técnica tem sido utilizada para a caracterização de efluentes industriais e o monitoramento de estações de tratamento de efluentes.

A DQO de uma amostra pode ser determinada através do íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), na forma de um de seus sais, onde ele é dissolvido em ácido sulfúrico (H_2SO_4) com sulfato de prata (Ag_2SO_4), sendo o resultado de ambos um poderoso agente oxidante. Ao final dessa etapa, é feita a titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

O número de mols de oxigênio que a amostra teria consumido na oxidação do mesmo material é igual a $6/4 = 1,5$ vezes o número de mols de íons dicromato, pois o dicromato aceita seis elétrons por íon enquanto o oxigênio aceita apenas quatro. Assim, o número de mols de O_2 requeridos para oxidação é 1,5 vezes o número de mols do dicromato realmente utilizado. Abaixo a semi-reação do oxigênio:



A semi-reação de redução do íon dicromato durante a oxidação da matéria orgânica é:



No ponto de viragem dessa titulação a solução passa de amarelo para verde claro, devido à redução dos íons Cr^{6+} para Cr^{3+} .

De acordo com o Standard Methods¹¹, alguns compostos podem ser oxidados de forma mais efetiva quando o catalisador sulfato de prata é adicionado ao meio reacional. O efluente proveniente da produção de celulose contém uma quantidade considerável de cloretos (Cl^-). O íon cloreto pode ser oxidado a cloro (Cl_2) durante a análise, exercendo DQO. Pode também reagir com o catalisador e precipitar como cloreto de prata (AgCl), causando uma redução da quantidade de catalisador em solução.

A interferência causada pelos íons cloreto pode ser minimizada com a adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4), que forma precipitado de cloreto de mercúrio (II) (HgCl_2), solúvel em meio ácido. O sulfato de mercúrio é adicionado à solução de digestão de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

A legislação ambiental prevê que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos receptores após o devido tratamento, sendo seus parâmetros adequados ao que estabelece a sua Licença de Operação (LO).

De acordo com a LO (concedida pela FEPAM) da empresa em estudo, a quantidade de efluente tratado a ser descartado não pode ultrapassar a vazão máxima de $46.400 \text{ m}^3\text{dia}^{-1}$, assim como o resultado de DQO não deve ser maior do que $145 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

3. SITUAÇÃO ATUAL

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LOCAL DE ESTUDO

Os procedimentos experimentais do presente trabalho foram desenvolvidos em uma empresa produtora de celulose e papel. Esta empresa utiliza como fonte de matéria-prima a madeira de eucalipto e emprega o processo Kraft de cozimento para a separação das fibras de celulose dos demais componentes da madeira. O processo Kraft é aquele em que o licor de cozimento é chamado de licor branco e é composto por solução aquosa de sulfeto de sódio (Na_2S) e hidróxido de sódio (NaOH).

A fábrica produz celulose branqueada de eucalipto por processo livre de cloro elementar, denominado processo ECF (elementary chlorine free). A combinação dos estágios empregados é AD – EOP – D1. Com esta sequência obtém-se uma polpa com alvura igual ou superior a 89°ISO.

O estágio AD, chamado de estágio de branqueamento ácido, utiliza como reagentes químicos o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o dióxido de cloro (ClO_2). O estágio de extração alcalina EOP utiliza hidróxido de sódio (NaOH), oxigênio (O_2) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O estágio D1, utiliza novamente, o dióxido de cloro (ClO_2).

Este processo fabril possui sistemas interligados de grande importância para a obtenção de um produto final de qualidade com o menor impacto ambiental possível. Dentre esses sistemas está o departamento de recuperação, energia e vapor (DEPREV) e o departamento de plantas químicas e efluentes (DEPLAE).

O DEPREV é composto pelas áreas de evaporação, caldeira de recuperação, caustificação e caldeira de força. Essas áreas representam o circuito de recuperação

de químicos e de geração de energia, fator de suma importância à unidade, pela economia e autonomia propiciadas ao processo.

O DEPLAE é chamado de área de utilidades, pois fornece produtos químicos utilizados na produção, além da água necessária aos processos, e também trata os resíduos gerados na fábrica.

A área de utilidades é composta por uma estação de tratamento de água (ETA) e efluentes (ETE) e uma unidade denominada de Planta Química.

A ETA produz água mecânica e quimicamente tratadas e água para uso em controle de incêndios, a partir da captação do manancial hídrico que abastece a unidade. A ETE trata os efluentes líquidos gerados. A planta química tem como objetivo obter cloro e soda cáustica a partir do processo que ocorre em células eletroquímicas, por meio de reações de oxidação e redução. O principal insumo para este processo é o sal marinho.

3.1.1 Estação de tratamento de efluentes da empresa em estudo

O tratamento dos efluentes utilizado atualmente na empresa é constituído pelas etapas de pré-tratamento, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário, que são complementadas com um sistema de manuseio e acondicionamento de lodo.

O pré-tratamento é constituído por operações unitárias que visam a retirada de sólidos grosseiros com tamanho superior a 10 mm. Neste sistema, os efluentes passam por gradeamento, sendo conduzidos ao tanque de neutralização, que recebe todos os efluentes gerados na unidade, onde o pH é ajustado para um valor em torno de 7, com adição de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄).

No tratamento primário há remoção dos sólidos decantáveis e correção de temperatura. Existem dois decantadores primários operando em paralelo e a maior parte do material decantado é composta por fibras e areia. O objetivo da correção

da temperatura é resfriar o efluente para a temperatura ótima de eficiência das bactérias mesofílicas, entre 25 – 40°C. Essas bactérias são utilizadas no tratamento biológico para degradar a matéria orgânica. Para a correção da temperatura são utilizados trocadores de calor e uma lagoa de homogeneização. Os lodos gerados na decantação primária são extraídos e recalçados ao manuseio de lodos.

O tratamento secundário tem por objetivo a redução da demanda de oxigênio dos efluentes, conseguido através do tratamento biológico por lodos ativados e injeção de oxigênio gasoso de alta pureza. Os efluentes advindos do tratamento primário são levados a um reator fechado de aeração, chamado reator unox, onde se processa a atividade biológica sobre a matéria orgânica existente. Ao reator unox adiciona-se uréia e ácido fosfórico como fontes de nitrogênio e fósforo.

O lodo gerado pela atividade biológica passa por sedimentação em dois decantadores secundários, também operando em paralelo. O material decantado é continuamente recirculado à montante do reator unox, sendo o excesso de lodo extraído e enviado ao manuseio de lodos.

Para a retenção temporária de efluentes cujas características sejam prejudiciais ao tratamento biológico, está prevista uma lagoa de emergência. Os efluentes retidos nesta lagoa retornam ao tanque de neutralização de forma controlada, minimizando o risco de danos às fases subsequentes do tratamento.

O tratamento terciário é um tratamento físico-químico para ajuste da DQO do efluente para uma faixa limite de 145 mgO₂L⁻¹. Para tanto, dosa-se certa quantidade de sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃) como agente coagulante.

O coagulante é misturado ao efluente do transbordo dos decantadores secundários que segue para o tanque de mistura, onde é adicionado um polieletrólito para ajudar na floculação. Após a adição dos insumos, ocorre a decantação das partículas coloidais por gravidade. Essa decantação ocorre em dois decantadores terciários.

O lodo gerado no tratamento terciário é recalcado para o manuseio de lodos. O efluente tratado vai para uma lagoa de polimento para correção final de pH, para o mais próximo possível de 7, e é bombeado para o corpo receptor.

No sistema de manuseio de lodos, os lodos gerados no tratamento passam por um processo de adensamento e prensagem e são em seguida estocados em silos para serem enviados a uma central de tratamento de resíduos sólidos. Após tratamento e compostagem os lodos são utilizados como adubo.

A Figura 6 apresenta o fluxograma da estação de tratamento de efluentes da empresa comentada no texto.

3.1.2 Geração de efluentes líquidos

Os efluentes oriundos do processamento da pasta celulósica são fontes potenciais de poluição hídrica, apresentando alta quantidade de carga orgânica. São misturas complexas, constituídas basicamente por lignina, extrativos da madeira, carboidratos e também resíduos de reagentes químicos empregados na produção.

A ETE recebe e trata efluentes de nove áreas distintas da fábrica, que chegam através de tubulações pela ação da gravidade. As áreas geradoras dos efluentes, assim como a sua principal carga poluidora, são descritas abaixo:

- **Digestor:** fibras, sulfeto de sódio (Na_2S), carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de sódio (NaOH), óxido de cálcio (CaO) e constituintes da madeira;
- **Caldeira de recuperação velha:** ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (NaCO_3) e cinzas;
- **Caldeira de recuperação nova:** o mesmo descrito para caldeira de recuperação velha;

- **Branqueamento:** fibras, cloretos (Cl^-), residual de peróxidos, hipoclorito de sódio (NaClO), dióxido de cloro (ClO_2), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- **Caustificação:** carbonato de cálcio (CaCO_3), óxido de cálcio (CaO), hidróxido de sódio (NaOH) e cinzas;
- **Fabricação de papel:** fibras, carbonato de sódio (Na_2CO_3), carbonato de magnésio (MgCO_3), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de sódio (NaOH);
- **Máquina de secagem da celulose:** fibras, carbonato de cálcio (CaCO_3) e hidróxido de sódio (NaOH);
- **Esgoto sanitário:** matéria orgânica (MO);
- **Retorno dos drenos:** sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), residual de polieletrólito, lodos e resíduos da ETE;
- **Planta Química:** em casos de parada ou manutenção enviam efluente com residual de cloro (Cl_2); sulfato de sódio (Na_2SO_4) e clorato de sódio (NaClO_3).

É a FEPAM quem autoriza o descarte desses efluentes tratados no corpo receptor, de acordo com a Licença de Operação (LO) concedida para o funcionamento da empresa. De acordo com a licença de operação da empresa, para uma produção diária de celulose de 1300 t dia^{-1} , o descarte máximo de efluente tratado é igual a uma vazão de $32.222 \text{ L min}^{-1}$.

A metodologia utilizada para a análise de DQO segue o método 5220-C do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th. Esta metodologia se fundamenta no conceito de que a maior parte das matérias orgânicas é oxidada por uma mistura de ácidos sulfúrico e crômico em ebulição. A amostra é colocada sob digestão com uma solução de ácido forte com excesso conhecido de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Após a digestão, o dicromato de potássio que não foi reduzido é titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal e a quantidade de ($K_2Cr_2O_7$) consumida é determinada. O teor de matéria orgânica oxidável é calculado em termos de oxigênio equivalente.

Entre a coleta das amostras, realização da análise e obtenção dos resultados, o tempo decorrido é de pouco mais de três horas. Os resultados são repassados para os operadores da planta da ETE por telefone.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo principal deste estudo é propor a mudança de metodologia analítica usada para a medição do grau de poluição de efluentes hídricos gerados em uma indústria de fabricação de celulose, levando à redução do custo, do tempo de análise e da geração de resíduos líquidos de laboratório.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar os efluentes quanto à DQO, cor real e cor aparente;
- Avaliar a correlação existente entre os resultados de cor e demanda química de oxigênio dos efluentes analisados;
- Propor a substituição da análise de DQO pela análise de cor;
- Criar uma sistemática para que a operação da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) possa prever a tendência que a DQO está tomando em alguns pontos críticos da planta de tratamento.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A oportunidade de utilização de um método analítico mais simples, rápido e com menos custo para o monitoramento do processo de tratamento de efluentes foi o estímulo para o desenvolvimento do presente estudo.

A proposta deste trabalho é avaliar a possibilidade de substituição da análise de DQO, estabelecida para o controle de poluição, pela determinação de cor dos efluentes líquidos gerados em uma fábrica de produção de celulose. A quantificação do grau de poluição através da cor apresenta as seguintes vantagens em relação à análise de DQO:

- Redução do tempo de análise para aproximadamente 30 minutos: entre a coleta das amostras, execução das análises e obtenção dos resultados de DQO o tempo decorrido é de aproximadamente 3 horas. Devido à demora da análise a ao alto volume de efluentes hídricos gerados, a operação recebe os resultados com certa defasagem de tempo da situação real do efluente, podendo acarretar num monitoramento tardio e ações que podem não refletir a realidade da planta de tratamento no momento;

- Diminuição do risco de acidentes: eliminação da manipulação de reagentes químicos corrosivos e perigosos, tanto na preparação das soluções como na realização das análises;

- Diminuição do risco ambiental: na análise de cor não são gerados rejeitos líquidos como na análise de DQO;

- Interferentes da análise: o íon cloreto não interfere na análise de cor, dispensando a adição de sulfato de mercúrio (HgSO_4) necessária na análise de DQO;

- Redução do custo: o custo aproximado por análise de DQO, levando em consideração o número de análises diárias durante as 24 horas e o que isso representa em horários de turno de revezamento, é comparado com o custo para a realização das análises através da cor do efluente. Esta é basicamente centrada no custo da platina metálica, usada para a realização da curva de calibração do equipamento, que tem validade de seis meses.

Para a realização deste estudo, foram selecionadas três amostras distintas de efluentes líquidos gerados durante a fabricação de celulose branqueada de eucalipto. Estas foram coletadas em pontos diferentes da estação de tratamento de efluentes. Análises de demanda química de oxigênio, pH e determinação das cores real e aparente das amostras foram realizadas de acordo com metodologia padronizada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

A partir dos dados das análises, são confeccionados gráficos de DQO versus Cor, para a obtenção da equação linear das retas e do coeficiente de correlação (R). Este expressa a relação entre as variáveis do gráfico e quanto mais próximo da unidade estiver o R, maior será a relação, ou seja, maior é a probabilidade de existir uma relação linear definida. Os dados são avaliados em termos dos coeficientes de correlação encontrados para os gráficos de DQO versus cor real e DQO versus cor aparente.

6. METODOLOGIA

Esta etapa compreende a descrição dos métodos analíticos utilizados para a caracterização das amostras de efluentes, bem como os materiais e equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

6.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no laboratório destinado às análises de controle ambiental da fábrica. As amostras foram analisadas no mesmo dia de sua coleta, dispensando assim a preservação recomendada, de acordo com a metodologia de análise. Todas as amostras foram coletadas durante o mês de setembro.

Foram analisadas três amostras coletadas em diferentes pontos da estação de tratamento de efluentes, sendo suas características bem distintas. A escolha dessas amostras se justifica pelo fato de que elas já são analisadas na rotina do laboratório, sendo seus dados típicos conhecidos e também para verificar o comportamento da análise de cor frente às amostras com características tão distintas.

As amostras foram identificadas como unox, secundário e terciário, de acordo com a origem da coleta no sistema de tratamento. Seus aspectos visuais estão mostrados na Figura 7 e seus pontos de coleta estão descritos abaixo:

1) Unox: a coleta foi realizada na etapa imediatamente anterior à entrada do reator unox. A amostra sofreu ajuste de pH e homogeneização no tanque de neutralização, passou pelo tratamento primário e pela lagoa de estabilização, com a finalidade de incorporar oxigênio e baixar a temperatura, para posterior entrada no reator unox. Neste ponto a amostra ainda não sofreu tratamento biológico.

2) Secundário: a coleta foi realizada no transbordo dos decantadores secundários. Nesta etapa a amostra já passou por pré-tratamento, tratamento primário e tratamento biológico.

3) Terciário: a coleta foi realizada no transbordo do decantador terciário. Nesta etapa a amostra já passou por todo o sistema de tratamento, inclusive já foi adicionado o agente coagulante sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Este é, praticamente, o efluente tratado que será lançado no corpo receptor.

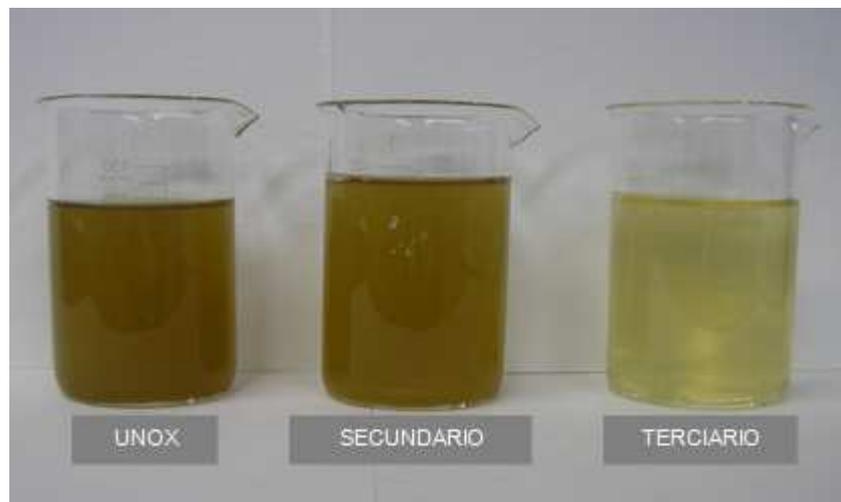


Figura 7 - Aspecto visual das amostras analisadas.

6.1.1 Caracterização do efluente

As análises realizadas neste estudo foram a medida de pH, demanda química de oxigênio, cor aparente e cor real dos efluentes líquidos.

Os ensaios foram baseados nas metodologias de análise do Standard Methods 21th edição, publicada em 2005, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Metodologia das análises realizadas no laboratório.

Parâmetro	Unidade	Metodologia	Referência
DQO	mgO ₂ L ⁻¹	Digestão refluxo fechado	SM 21 th 5220-C
pH	-	Potenciometria	SM 21 th 4500-H ⁺ A e B
Cor	mgPtCo L ⁻¹	Colorimetria	SM 21 th 2120

6.1.2 Reagentes e equipamentos

Os reagentes e equipamentos utilizados nos experimentos estão descritos nas Tabelas 3 e 4. Os reagentes utilizados para a preparação das soluções foram de grau analítico para análise (PA). Os equipamentos foram calibrados e verificados de acordo com os critérios estabelecidos pelos procedimentos internos da empresa em estudo.

Tabela 3 – Reagentes utilizados para a preparação das soluções.

Análise	Reagente	Marca
DQO	Dicromato de potássio	Merck
	Sulfato de mercúrio	J.T. Baker
	Ácido sulfúrico	J.T. Baker
	Sulfato de prata	F. Maia
	Sulfato ferroso amoniacal	Merck
Cor*	Platina	Merck
	Ácido nítrico	Merck
	Ácido clorídrico	J.T. Baker
	Cloreto cobaltoso	Merck

* Reagentes para o preparo da curva analítica de cor.

Tabela 4 – Equipamentos utilizados na realização das análises.

Análise	Equipamento	Marca	Modelo
DQO	Bloco de digestão	Oxylab	N1100
DQO	Titulador automático	Metrohm	765
pH	pH-metro	Mettler Toledo	Seven Easy
Cor	Fotocolorímetro	Metrohm	662

6.1.3 Execução das análises

Determinação do pH

O pH-metro foi ligado no mínimo 15 minutos antes da realização das medidas, para estabilização eletrônica. O equipamento foi verificado com soluções tampão para pH 4, 7 e 9. A influência da temperatura é compensada pelo próprio equipamento.

Foi colocado um volume de amostra num copo de béquer, suficiente para a imersão do eletrodo de leitura. O eletrodo foi inserido e a amostra agitada suavemente com movimentos circulares. Após a estabilização, foi feita a leitura do resultado diretamente no visor do equipamento.

Entre as leituras, o eletrodo foi lavado com água desmineralizada e seco com papel absorvente macio. Após o término das medições, o eletrodo foi limpo, seco e imerso em solução de cloreto de potássio (KCl) 3M, conforme recomendação do fabricante.

O pH das amostras foi medido porque, de acordo com a metodologia para determinação de cor, a amostra deve apresentar $4 < \text{pH} < 10$, devendo ser ajustado para 7 com solução ácida ou alcalina se estiver fora dessa faixa.

Análise de DQO

Aos tubos de digestão foram adicionados os volumes de amostra e reagentes conforme indicado na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 – Volumes de reagentes.

Tubo digestão (mm)	Amostra (mL)	Solução digestão (K₂Cr₂O₇) (mL)	Ácido sulfúrico (H₂SO₄+Ag₂SO₄) (mL)	Volume total (mL)
25x150	10,0*	6,0	14,0	30,0

* Volume de amostra independente da diluição, quando necessária.

O ácido sulfúrico foi adicionado lentamente pelas paredes dos tubos, que foram tampados e homogeneizados cuidadosamente por meio de movimentos circulares. Em seguida, os tubos foram colocados no bloco de digestão, onde permaneceram durante duas horas à temperatura de 150 ± 2 °C. Após a digestão, as amostras foram deixadas resfriar até temperatura ambiente, então foram transferidas para um béquer com lavagens do tubo de digestão com água desmineralizada até um volume aproximado de 100 mL. As amostras foram tituladas com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 M. Para todos os testes foram realizadas uma prova em branco (PB) obedecendo a adição da mesma quantidade de reagentes.

O resultado de DQO foi calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$DQO = \frac{(A - B) \times M \times 8000 \times F}{Vol}$$

Onde:

DQO = demanda química de oxigênio, expresso em $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

A = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da PB, em mL.

B = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL.

M = molaridade do sulfato ferroso amoniacal.

8000 = Relação molar entre o oxigênio e o ferro, em mg.

Vol = volume da amostra, em mL.

F = Fator de diluição da amostra, quando houver diluição.

Este procedimento é aplicado para valores de DQO acima de $40 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$.

Análise de cor

O fotocolorímetro foi ligado no mínimo 15 minutos antes da realização das análises, para estabilização dos componentes eletrônicos e ópticos. O comprimento de onda foi selecionado em 410 nm. O zero foi ajustado introduzindo a cubeta de leitura com água desmineralizada e ajustando para 100% de transmitância.

A amostra foi transferida para a cubeta, e foi efetuada a leitura em transmitância diretamente no visor do equipamento. Caso a leitura fornecida extrapole o limite de detecção do equipamento utilizado, deve-se diluir a amostra. Esta diluição deve ser considerada no momento do cálculo do resultado de cor.

O resultado foi calculado através da seguinte expressão:

$$C = \%T \times F$$

Onde:

C = cor real ou aparente da amostra, em mgPtCo/L.

$\%T$ = transmitância lida no fotocolorímetro.

F = fator da curva de calibração.

A curva analítica de cor foi elaborada com seis diluições de solução matriz de platino-cobalto, conforme determina a metodologia utilizada. A equação da curva de calibração está demonstrada a seguir.

$$\text{Cor} = 0,0679 x^2 - 17,241 x + 1049,5 \quad (R^2 = 0,9991)$$

A cor aparente foi medida diretamente sem nenhum tratamento nas amostras. Para a determinação da cor real, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo e, a partir do filtrado, foram feitas as leituras de pH e cor.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de efluente unox apresentou os seguintes resultados para os parâmetros analisados, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados da amostra de efluente unox.

DQO (mgO ₂ /L)	PB DQO	Cor Real			Cor Aparente		
		pH	Transmitância (%)	Cor (UC)	pH	Transmitância (%)	Cor (UC)
694	6,0311	7,3	90,3	926	7,5	85,7	1413
825	5,9699	7,3	76,2	2600	7,4	75,2	2739
835	6,0080	7,5	81,0	1969	7,6	78,0	2356
722	6,0646	7,1	85,0	1492	7,4	80,0	2096
662	6,0915	7,2	83,5	1666	7,2	79,4	2173
668	6,1284	7,8	77,5	1211	7,5	71,0	1677
786	6,1598	7,0	74,5	1419	7,1	67,0	1992
914	6,1130	7,8	63,5	2285	7,6	53,0	3265
932	6,1619	7,6	59,8	2613	7,5	52,7	3295
706	6,1873	7,5	69,6	1784	7,2	64,2	2225

A partir dos dados da Tabela 6 foram construídos os gráficos de DQO versus cor real (Figura 8) e DQO versus cor aparente (Figura 9) para a amostra de efluente unox. O pH das amostras apresentou valor médio igual a 7,4, tanto para amostra filtrada como para a não filtrada.

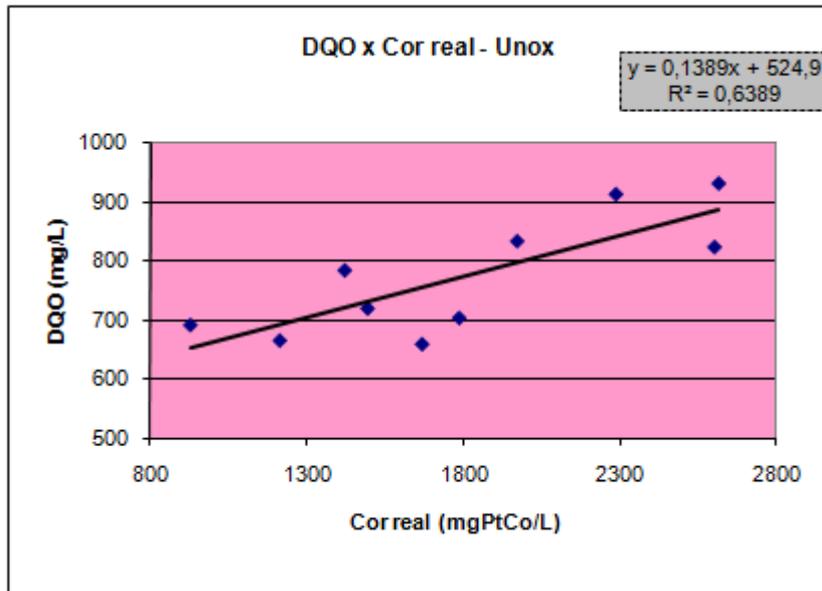


Figura 8 – Gráfico de DQO x cor real da amostra de efluente unox (pH médio = 7,4).

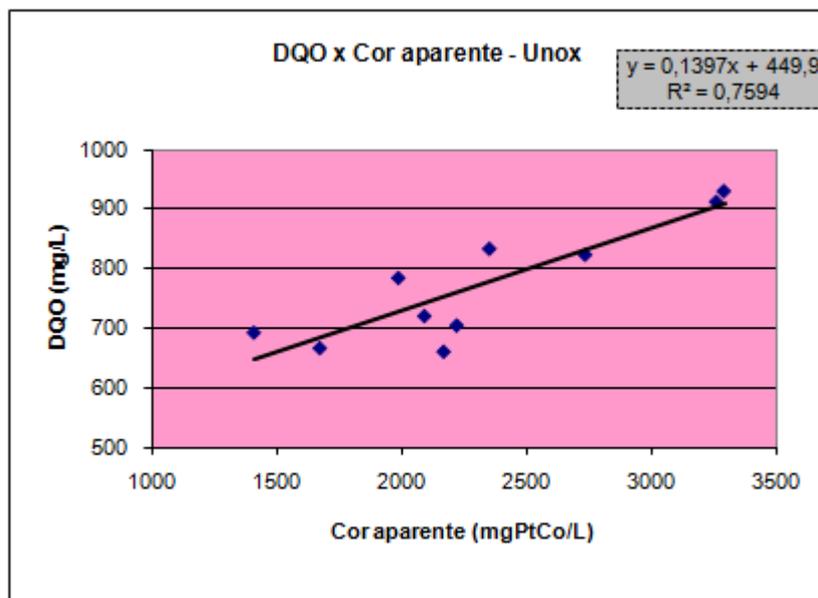


Figura 9 – Gráfico de DQO x cor aparente da amostra de efluente unox (pH médio = 7,4).

A amostra de efluente secundário apresentou os seguintes resultados para os parâmetros analisados, conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados da amostra de efluente secundário.

DQO (mgO ₂ /L)	PB DQO	Cor Real			Cor Aparente		
		pH	Transmitância (%)	Cor (UC)	pH	Transmitância (%)	Cor (UC)
199	6,0311	6,2	88,6	550	6,3	84,1	798
330	6,0902	7,1	76,3	1293	6,8	74,3	1433
487	6,0080	7,0	87,2	1248	7,4	80,0	2096
328	6,0646	7,2	77,0	1245	7,1	85,0	1492
289	6,0915	7,0	82,2	911	6,7	78,2	1165
225	6,1284	7,1	86,0	690	7,2	83,5	833
280	6,1598	7,1	79,5	1080	7,2	78,0	1178
681	6,1130	7,1	67,5	1951	6,9	58,2	2761
439	6,1619	7,1	73,7	1477	7,2	70,0	1753
397	6,1873	7,1	84,4	780	6,8	72,3	1579

A partir dos dados da Tabela 7 foram construídos os gráficos de DQO versus cor real (figura 10) e DQO versus cor aparente (Figura 11) para a amostra de efluente secundário. O pH das amostras apresentou valor médio igual a 7,0 para amostra filtrada e 6,9 para amostra não filtrada.

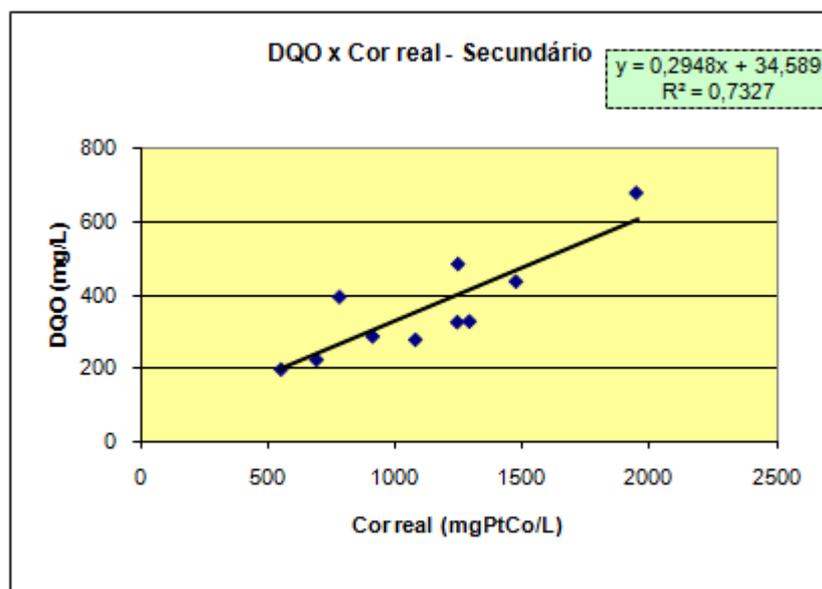


Figura 10 – Gráfico de DQO x cor real da amostra de efluente secundário (pH médio = 7,0).

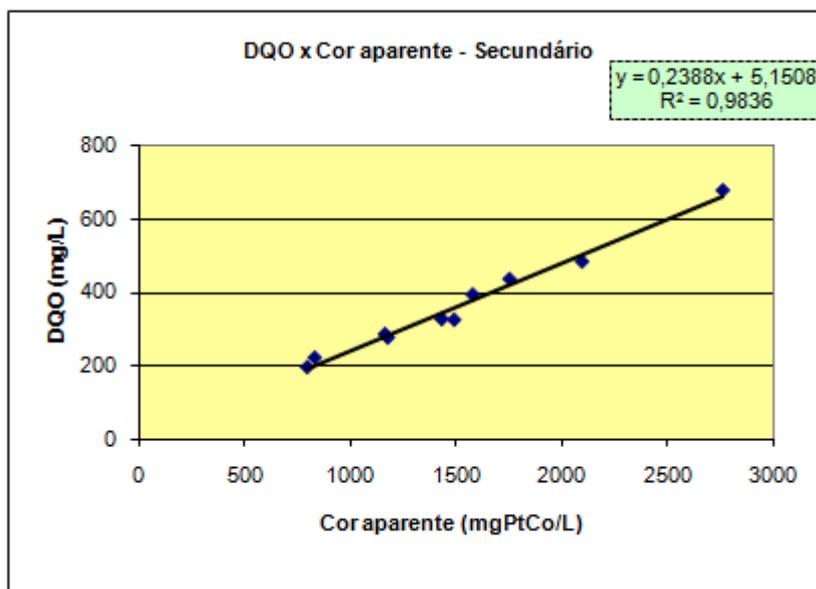


Figura 11 – Gráfico de DQO x cor aparente da amostra de efluente secundário (pH médio = 7,0).

A amostra de efluente terciário apresentou os seguintes resultados para os parâmetros analisados, conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Resultados da amostra de efluente terciário.

DQO (mgO ₂ /L)	PB DQO	Cor Real			Cor Aparente		
		pH	Transmitância (%)	Cor (UC)	pH	Transmitância (%)	Cor (UC)
88	6,0311	6,5	95,6	218	6,3	94,0	288
133	5,9699	6,3	43,2	431	6,2	88,8	539
126	6,0080	6,7	55,4	303	6,5	46,0	400
118	6,0646	6,4	55,0	307	6,4	49,3	365
106	6,0915	6,6	57,3	285	6,5	52,5	331
100	6,1284	6,8	63,0	233	6,7	61,0	250
137	6,1598	6,6	45,0	411	6,5	41,0	457
134	6,1130	6,1	47,8	381	6,6	46,0	400
133	6,1619	6,7	53,9	317	6,5	46,0	400
115	6,1873	6,5	45,8	402	6,4	39,9	470

A partir dos dados da Tabela 8 foram construídos os gráficos de DQO versus cor real (figura 12) e DQO versus cor aparente (Figura 13) para a amostra de efluente terciário. O pH das amostras apresentou valor médio igual a 6,5, tanto para amostra filtrada como para a não filtrada.

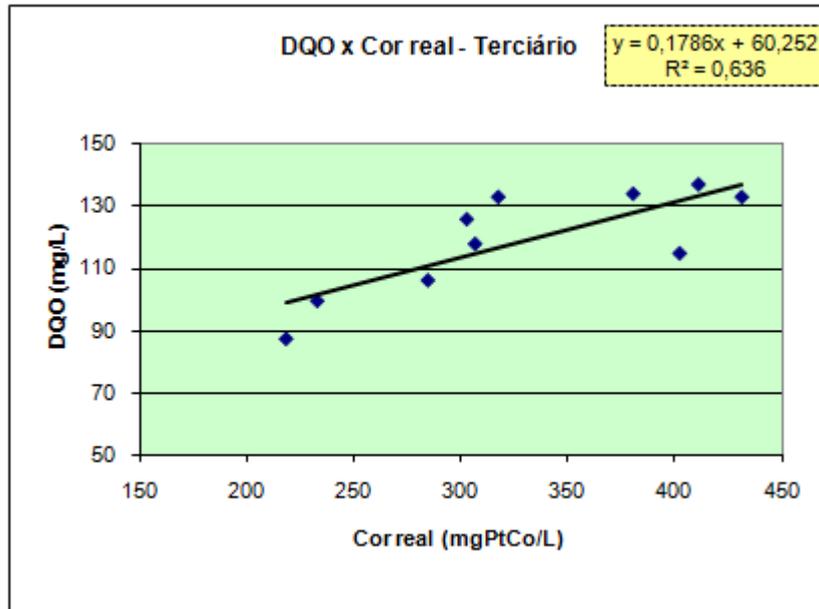


Figura 12 – Gráfico de DQO x cor real da amostra de efluente terciário (pH médio = 6,5).

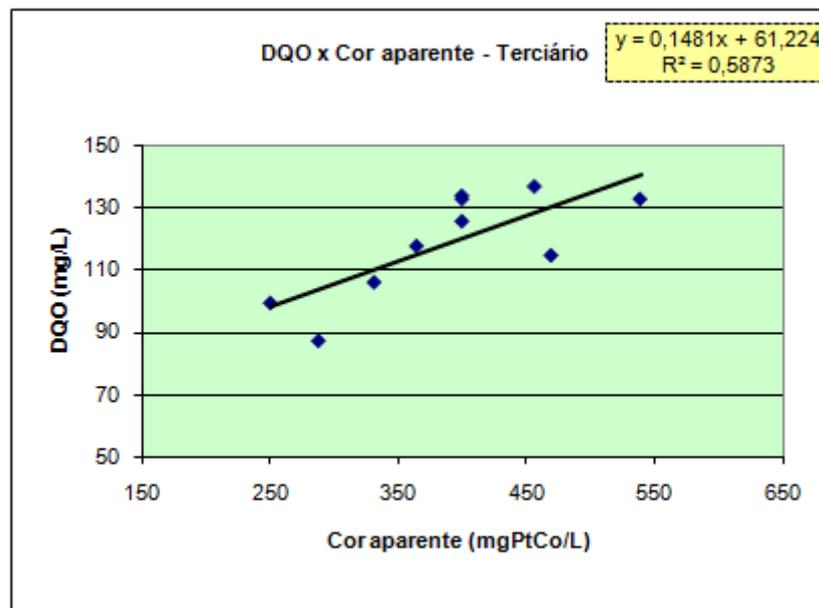


Figura 13 – Gráfico de DQO x cor aparente da amostra de efluente terciário (pH médio = 6,5).

A Tabela 9 a seguir traz um resumo das equações lineares das retas e do coeficiente de determinação (R^2) obtidos dos gráficos e o valor calculado do coeficiente de correlação (R).

Tabela 9 – Resumo das equações lineares das retas, R^2 e R para os dados obtidos.

Amostra	DQO x Cor real			DQO x Cor aparente		
	Equação da reta	R^2	R	Equação da reta	R^2	R
Unox	$y = 0,1389 X + 524,9$	0,6389	0,799	$y = 0,1397 X + 449,9$	0,7594	0,871
Secundário	$y = 0,2948 X + 34,589$	0,7327	0,856	$y = 0,2388 X + 5,1508$	0,9836	0,992
Terciário	$y = 0,1786 X + 60,252$	0,636	0,797	$y = 0,1481 X + 61,224$	0,5873	0,766

Para propor a substituição da análise de DQO pela análise de cor é necessário verificar se há correlação entre esses parâmetros, ou seja, é preciso verificar se as alterações sofridas por uma das variáveis é acompanhada por alterações na outra. Para isso, os dados foram avaliados em termos do coeficiente de correlação (R), que mostra a intensidade da relação linear entre as duas variáveis estudadas e o coeficiente de determinação (R^2), que mostra o percentual da variância de uma das variáveis que pode ser explicado a partir do valor da outra.

De acordo com a Tabela 9 para a amostra de efluente unox, a melhor correlação se observa para o gráfico de dispersão que relaciona a DQO com a cor aparente do efluente. Este resultado já era esperado, visto que para a determinação da cor real, a amostra é filtrada e, com isso, grande quantidade de matéria orgânica é retida no papel filtro. Sabe-se que a lignina é a maior responsável pela cor dos efluentes de indústria de celulose, então quando ela é removida observa-se uma diminuição na intensidade da cor, o que não foi acompanhada pelo valor de DQO, pois esta foi realizada em amostra sem filtração.

De acordo com a literatura¹³, um coeficiente de correlação entre $0,5 \leq R < 0,8$ apresenta uma correlação moderada e entre $0,8 \leq R < 1$ uma correlação forte. O R encontrado para a amostra de efluente unox foi igual a 0,871, e o valor de R^2 igual a

0,7594, o que significa dizer que cerca de 76% dos resultados de DQO podem ser preditos pela análise de cor aparente desse efluente.

Para a amostra de efluente secundário, a melhor correlação encontrada também foi em relação à cor aparente, e a justificativa é a mesma descrita para o efluente unox. Foi obtido um coeficiente de correlação excelente, igual a 0,992, indicando uma forte correlação entre as variáveis, e a partir do coeficiente de determinação pode-se afirmar que cerca de 98% dos resultados de DQO podem ser preditos através da análise de cor aparente do efluente secundário.

Altos valores de DQO obtidos para as amostras de efluente unox correspondem a altos valores na unidade de cor. Isto pode ser explicado pela presença das moléculas cromóforas de lignina, que devido ao seu grande tamanho, podem causar desvios da lei de Beer. No tratamento secundário a lignina é removida resultando em um melhor ajuste entre os valores de DQO e da unidade de cor.

No caso do efluente terciário, obteve-se uma correlação um pouco melhor quando a DQO é comparada com a cor real. Provavelmente, a ação do sulfato de alumínio, coagulando e separando o material particulado, torna os dois tipos de amostra, real e aparente, semelhantes, e a cor pode ser resultado de outros compostos dissolvidos e não só matéria orgânica. O R encontrado foi 0,797 e o R^2 0,636, indicando que apenas 64% dos resultados de DQO podem ser preditos pela análise da cor. De qualquer maneira, uma forte correlação para a amostra de efluente terciário nem seria necessária, visto que, nesta etapa do tratamento há muito pouco o que se fazer em relação à remediação, pois este é praticamente o fim do processo de tratamento.

Por outro lado, para os outros dois pontos de coleta, uma boa correlação é um ótimo resultado, principalmente para a amostra do efluente do transbordo do decantador secundário, que é um dos pontos da estação de tratamento de efluentes onde se tem as maiores probabilidades de tempo de reação.

Considerando-se que o resultado da análise de DQO das amostras estudadas é usado para o monitoramento do processo, e não para gerar os dados para a

FEPAM, pode-se afirmar que todas as amostras avaliadas apresentam correlação satisfatória, sendo possível prever o resultado da demanda química de oxigênio pela cor dos efluentes hídricos avaliados nesse estudo.

8. ANÁLISE DE CUSTOS

Para a análise dos custos envolvidos na determinação da DQO, foi calculado o custo total dos reagentes para o preparo de um litro de cada uma das soluções utilizadas nesta análise, como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 - Custo total dos reagentes por litro de solução para análise de DQO.

	Reagentes	Preço (R\$) de 1kg ou 1L do reagente	Quantidade reagente (g ou mL)/L solução	Custo (R\$)/L solução
Solução digestão	Dicromato de potássio	1506,19	4,903	7,38
	Sulfato de mercúrio	2860,95	33,3	95,27
	Ácido sulfúrico	34,64	167	5,78
Custo total (R\$)/L solução digestão				108,44
Ácido + Catalisador	Sulfato de prata	3240,52	11,0	35,65
	Ácido sulfúrico	34,64	1090,0	37,76
Custo total (R\$)/L solução ácida				73,40
Solução Titulante	Sulfato ferroso amoniacal	255,38	39,2	10,01
	Ácido sulfúrico	34,64	20,0	0,69
Custo total (R\$)/L solução Titulante				10,70

Atualmente são realizadas 3 análises de DQO por turno, um dia de trabalho é composto por 3 turnos, então se realizam 9 análises de amostras de efluentes mais 2 provas em branco por dia, com isso, 11 análises são realizadas diariamente. A fábrica opera 24 horas por dia, todos os dias do ano, portanto, totalizando 4015 análises de DQO anualmente.

O volume gasto de solução de digestão de dicromato de potássio por análise é igual a 6 mL, totalizando um volume de 24,09 L por ano. O custo anual para a solução de digestão é de R\$2.612,32. Para a solução de ácido sulfúrico mais sulfato de prata, onde o volume gasto por análise é de 14 mL, totaliza um consumo anual de 56,21 L, com custo anual de R\$4.125,81. Da mesma maneira, foi calculado o custo para a solução titulante de sulfato ferroso amoniacal: o volume gasto por análise foi aproximado para 4 mL, visto que o consumo de reagente na titulação das amostras deve ser em torno de 50% do volume gasto na titulação das provas em

branco, cujos valores variam em torno de 6 mL. O consumo anual é de 16,06 L e o custo R\$171,84 por ano.

Com isso, estima-se que o gasto total com os reagentes para a análise de demanda química de oxigênio é de R\$6.910 por ano. Considerando-se que, a cada troca de solução, em torno de 100 mL são descartados, devido à limpeza e ambientação dos frascos, será acrescido 10% nesse valor, que passa para R\$7.601.

Nos cálculos acima não foram consideradas análises extras, nem repetições.

De forma semelhante, calculou-se o custo total de reagentes por litro de solução de platino-cobalto para a elaboração da curva de calibração do fotocolorímetro para as leituras de cor (Tabela 11).

Tabela 11 - Custo total dos reagentes por litro de solução para curva analítica de cor.

Reagentes	Preço (R\$) de 1kg ou 1L do reagente	Quantidade reagente (g ou mL)/L solução	Custo (R\$)/L solução
Platina metálica	701000	0,5	350,50
Cloreto cobaltoso	788	1,0	0,79
Ácido nítrico	52,25	50	2,61
Ácido clorídrico	38,59	200	7,72
Custo total (R\$)/L solução Pt-Co			361,62

A curva de calibração tem validade de seis meses, para a sua elaboração é necessária a preparação de um litro de solução e, para o consumo de solução de 2 L por ano, o custo total para análise de cor é de R\$723,24. Este custo é independente do número de análises realizadas. O gasto para aquisição do fotocolorímetro não foi considerado por ser um investimento permanente e também por ser um equipamento que pode ser utilizado para várias outras análises.

Esta análise permite avaliar a vantagem, em termos de custos, que a substituição da análise de DQO pela cor pode trazer. Predizer os resultados de DQO pela cor é em torno de 10 vezes mais barato do que usar o resultado da própria análise de DQO.

9. CONCLUSÃO CRÍTICA

Com base nos parâmetros estudados, verifica-se que os coeficientes de correlação das retas obtidas permitem observar que a medida de cor, para as amostras analisadas, mostrou-se adequada para quantificar o resultado da demanda química de oxigênio.

Verifica-se também, que através da análise de custos, a predição do resultado da DQO através da cor, é em torno de 10 vezes mais barato o que propicia uma economia anual de R\$6.877,76.

Também deve ser considerado todas as vantagens inerentes à substituição dessa metodologia, como a eliminação do uso de mercúrio, do uso e manipulação de reagentes tóxicos e perigosos e a redução do tempo de análise de três horas para 30 minutos.

De acordo com as considerações mencionadas acima, conclui-se que é válida a substituição da análise de DQO pela análise de cor no laboratório e que é possível implantar um controle diretamente na planta de operação da ETE, por meio de uma planilha eletrônica que calcula o resultado de DQO, automaticamente quando o resultado de cor é lançado.

Cabe ressaltar que essa é uma proposta para o monitoramento do processo da planta de tratamento de efluentes e que não se aplica para gerar os dados oficiais dos parâmetros ambientais legislados.

Outro ponto a considerar é que a predição da DQO pela cor é válida para valores que estiverem dentro da amplitude dos dados amostrados. Caso contrário, outra equação linear da reta deve ser obtida.

10. BIBLIOGRAFIA

1 FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova*, vol. 23, n. 4, p. 504-411, jan/fev 2000.

2 ZAMORA, P. P. et al. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. *Quim. Nova*, vol. 20, n. 2, p. 186-190, mar/abr 1997.

3 BERTAZZOLI, Rodnei.; PELEGRINI, Ronaldo. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Quim. Nova*, vol. 25, n. 3, p. 477-482, jan/fev 2001.

4 FREIRE, R. S.; PEREIRA, W. S. Ferro zero: Uma abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Quím. Nova*, vol. 28, n. 1, p. 130-136, maio/jun 2005.

5 PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. *Revista Eletrônica de Recursos Hídricos. IPH – UFRGS*. v.1; n.1; p. 20–36. 2004. <http://www.abrh.org.br/informacoes/rerh.pdf>.

6 LIMA, A. F. *Processamento da Pasta Celulósica – Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica – IPT, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, SP. 2ª edição. 1988.*

7 VELOSO, D. P. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Quím. Nova*, vol. 16, n. 5, p. 435-448, set/out 1993.

8 MANGRICH, A. S. et al. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. *Quím. Nova*, vol. 27, n. 3, p. 399-403, nov/dez 2003.

9 SILVA, T. C . F. Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada, 2007. Tese (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2007.

10 SOUZA, L. C. Tratabilidade de efluentes provenientes de duas sequências ECF de branqueamento de celulose Kraft de eucalipto, 2001. Tese (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2001.

11 APHA/AWWA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Ed. Washington, 2005.

12 SANTOS, C. Estatística Descritiva – Manual de Auto-aprendizagem. Lisboa: Edições Sílabo, 2007.

