

TRATAMENTOS ALTERNATIVOS DO EFLUENTE DE UMA INDÚSTRIA DE CELULOSE BRANQUEADA E PAPEL

ALTERNATIVES OF AN EFFLUENT FROM AN BLECHEAD PULP AND TREATMENTS PAPER INDUSTRY

Dorotéia Maria Martins Flores¹ Sonia Maria Bitencourt Frizzo²
Celso Edmundo Bochetti Foelkel³

RESUMO

Este trabalho procurou avaliar a eficiência de tratamento floculante com sulfato de alumínio ou cloreto férrico para o efluente bruto neutralizado de uma indústria de celulose e papel. A filtração do efluente, removendo fibras, finos, macromoléculas e flocos naturais, permitiu expressivas reduções da cor aparente, cor real e DQO do mesmo. Enquanto o sulfato de alumínio mostrou excelentes resultados, o cloreto férrico não teve bom desempenho. Deve-se otimizar as concentrações, as formas de agitação e a decantação dos flocos. Para as amostras testadas, na primeira seqüência de testes, concentrações com cerca de 2500 ppm de sulfato de alumínio (com 14 moléculas de água de hidratação) mostraram ótimos resultados para redução de cor aparente, cor real, DQO e cloretos. Conforme o previsto, na segunda seqüência de testes as concentrações de $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O]$ diminuíram para todos os índices físico-químicos testados. A melhor concentração para pH, cor aparente e cor real foi de 1000 ppm filtrado, enquanto que para cloretos foi de 2000 ppm não filtrado, com o tempo de agitação de 1 minuto com alta velocidade e 15 minutos à baixa velocidade, com exceção da cor real que foi de 10 minutos à baixa velocidade. Como recomendação, sugere-se avaliar uma etapa seqüencial de filtração após clarifloculação/decantação. Com isso, o desempenho de um tratamento físico-químico de efluentes desse tipo será eficiente, apesar do custo envolvido na aquisição do insumo sulfato de alumínio.

Palavras-chave: Efluente, indústria de celulose e papel, clarifloculação.

-
1. Eng^a. Florestal, M.Sc. pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal/CCR/UFSM. CEP: 97105-900. Santa Maria. RS.
 2. Eng^a. Florestal, M.Sc., Prof^a. Adjunta do Departamento de Química/CCNE/UFS. CEP: 97105-900. Santa Maria. RS.
 3. Eng. Agrônomo, Dr. hc., RIOCELL S.A., Prof. do Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal/CCR/UFSM. CEP: 92500-000. Guaíba. RS.

ABSTRACT

This paper tried to evaluate the efficiency of the flakelet treatment with aluminum sulphate or ferric chloride for the neutralized brute effluent of a pulp and paper industry. The effluent filtration, removing fibers, fines macromolecules and natural flakes, permitted expressive reductions of the apparent color, real color and COD of the same. While the aluminum sulphate showed excellent results, the ferric chloride didn't have good performance. It should optimize the concentrations the stirring forms and the flakes decantation. To the samples tested in the first sequence of tests, concentrations around 2,500 ppm of aluminum sulphate (with 14 water molecules of hydration) they showed excellent results to the reduction of the apparent and real color, COD and chlorides. As it was foreseen, in the second sequence of tests, the concentrations of $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O]$ decreased to all the physicochemical index tested. The best concentration to pH, apparent color and real color was of 1,000 ppm filtrated, while the chlorides it was 2000 ppm not filtrated, with one minute [1] in high-speed and fifteen [15] minutes in low speed, stirring time except the real color that was ten [10] minutes in low speed. A recommendation, is suggested to evaluate a sequential phase of filtration after (clariflocculation/decantation). With this, the performance of a physicochemical treatment of the effluents of this type will be efficient, in spite of the cost involved in the acquisition of aluminum sulphate supply.

Key words: Effluent, pulp and paper industry, clariflocculation.

INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes industriais na área de papel e celulose é de grande importância, devido a necessidade de diminuir-se a quantidade de contaminantes e pela possível poluição dos corpos receptores d'água (SUPERSULFATO INDÚSTRIA QUÍMICA, 1988).

As indústrias de celulose e papel geram grande quantidade de resíduos sólidos, efluentes hídricos e emissões gasosas, que podem ser lançadas ao meio ambiente. Essas indústrias consomem grande volume de água que após o uso são devolvidos aos corpos receptores, sob a forma de efluentes (CINQUE *et al.*, 1996).

O controle de efluentes industriais, baseia-se em análises químicas dos despejos, e tem como finalidade reduzir a contaminação nos recursos hídricos (BERTOLLETI, 1990). Esses despejos podem modificar a qualidade da água, a flora e a fauna causando poluição ambiental (FROEHLICH, 1987).

Na indústria de celulose e papel a redução de descargas de contaminantes pode ser feita ou pela mudança no processo de branqueamento da polpa ou pela alteração no tratamento do efluente (ERIKSSON, 1991), ou pelo sistema de monitoramento contínuo de efluentes, o que forneceria dados para o controle dos efluentes e operações dos sistemas de tratamentos, com possibilidade de prevenção de impactos ambientais (LANDIM & OLIVEIRA, 1995).

As indústrias estão adotando tecnologias de processos e de controle ambiental que permitem

garantir a menor geração de efluentes hídricos, aéreos e resíduos sólidos, permitindo assim o controle e buscando a minimização dos impactos ambientais (HOUK, 1992).

A presença de compostos tóxicos nos efluentes tem sido motivo de grande preocupação e de estudos, não só em países desenvolvidos como também no Brasil (BORGES *et al.*, 1994).

O presente trabalho, buscou avaliar o efluente bruto neutralizado de uma indústria de celulose e papel com relação aos índices físico-químicos, aplicando tratamentos e procurando alternativas para melhoria de sua qualidade. A indústria RIOCELL S.A. possui um eficiente sistema de tratamento de efluentes, consistindo de um tratamento primário (gradeamento, decantação e redução de temperatura), uma etapa secundária biológica por lodo ativado/aeróbico e um tratamento terciário (floculação por sulfato de alumínio). Quando o efluente alcança o tratamento terciário já ocorreu uma expressiva redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) do efluente, mas a cor ainda persiste, daí a razão para a floculação.

Finalmente objetivou-se estudar apenas uma das etapas de tratamento ao efluente bruto neutralizado (amostra colhida sem nenhum tratamento), para que, no caso de perda ou estrago, por parte da indústria, do tratamento biológico, esta pudesse apenas com a clarifloculação/decantação, obter bons resultados só com o uso de sulfato de alumínio ou de cloreto férrico.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

As amostras foram coletadas do efluente bruto neutralizado, da indústria Riocell S.A., sem que sofressem nenhum tipo de tratamento. Estas amostras foram armazenadas em recipientes descontaminados e conservadas em câmara fria a mais ou menos 2°C (APHA AWWA, 1985 e DIN, 1985).

Desenvolvimento do trabalho

Foram colhidas duas amostras do efluente para a realização de duas seqüências de testes.

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

A seguir, tanto a amostra do efluente não filtrado como a amostra do efluente filtrado foi submetida à clarifloculação. Foram usados dois agentes floculantes sulfato de alumínio $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ e cloreto férrico $[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$ (FRIZZO *et al.*, 1996). O pH inicial era ajustado para permitir melhor efeito da floculação: para o sulfato de alumínio era fixado em 4,7 e para cloreto férrico 4,0. As concentrações aplicadas de $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ foram de 2.500, 2.800 e 3.000 ppm na primeira seqüência de testes. Para comparação, foram aplicados 3.000, 3.500 e 4.000 ppm de $[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$

E na segunda seqüência de testes, já com outra amostra de efluente, as concentrações de sulfato de alumínio foram 1.000, 1.500 e 2.000 ppm. Não foi utilizado cloreto férrico nesta seqüência de testes. A razão, para esta segunda seqüência foi otimizar a forma de aplicação do sulfato de alumínio. Ao mesmo tempo procurou-se avaliar o efeito da redução do tempo de agitação na fase lenta de 15 para 10 minutos.

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

Na primeira seqüência de testes a agitação após a adição do floculante foi feita em duas etapas:

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

Na segunda seqüência de testes, procurou-se otimizar a fase lenta de agitação, trabalhando com dez e quinze minutos na fase lenta (50 rpm), mantida a fase rápida (300 rpm) similar para os dois casos. Com o auxílio do teste de jarro, o programa de agitação foi realizado através de um agitador mecânico, com capacidade de um litro, possuindo hélice de vidro. Após a aplicação dos tratamentos deixaram-se as amostras em repouso por 30 minutos para decantar. Posteriormente, foram realizadas no efluente tratado, filtrado e não filtrado, as determinações de (pH, cores aparente e real, DQO e cloretos) para a verificação ou não de sua eficiência.

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

- pH, foi determinado através da técnica Potenciométrica (ADAD, 1982).
- cor aparente e cor real, foram medidas de acordo com o método Espectrofotométrico, utilizando-se um Espectrofotômetro Micronal B295 em comprimento de onda de 530 nm. Os resultados foram expressos em mg Pt-Co/L. A cor real foi medida após centrifugação por 30 minutos a 300 rpm (APHA AWWA, 1985)
- demanda química de oxigênio (DQO), foi realizada segundo método Reduzido, utilizando-se o aparelho Polilab série 043, digital (POLILAB, 199-).
- cloretos, foi determinado seguindo o método Argentimétrico indireto de Volhard (BACAN *et al.*, 1985).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeira seqüência de testes

Os valores de pH, verificadas no efluente não filtrado e filtrado, submetidos aos tratamentos com sulfato de alumínio e cloreto férrico são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: Médias dos valores de pH, nas amostras submetidas aos tratamentos com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, com o tempo de agitação de 1 minuto com alta velocidade e 15 minutos à baixa velocidade.

Concentrações (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$
0	6,13 ^a			5,88 ^b		
2500		4,50 ^e		4,53 ^e		
2800		4,83 ^c		4,86 ^c		
3000		4,94 ^c	4,42 ^{ef}	4,98 ^c		4,56 ^{de}
3500			4,12 ^g			4,26 ^{fg}
4000			3,50 ^h			3,67 ^h

Onde: a, b, c, d, e, f, g, h, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

Pela Tabela 1 e Figura 1, é possível observar que a filtração do efluente diminuiu ligeiramente o pH, indicando remoção de fragmentos de fibras e macro-moléculas de lignina mais alcalinas. O aumento na concentração de sulfato de alumínio provoca um aumento linear nos valores de pH, sendo este comportamento semelhante para efluente não filtrado e filtrado. A diminuição da concentração de cloreto férrico resulta no aumento dos valores de pH tanto, no efluente não filtrado como no filtrado. Valores de pH próximos a 6,0 até 8,5 caracterizam as melhores tratamentos (SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE

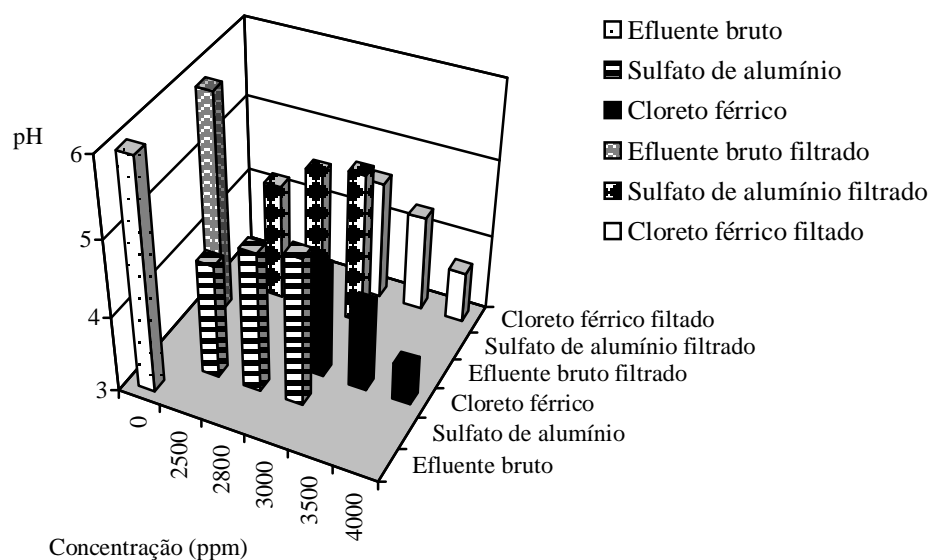


FIGURA 1: Caracterização dos valores de pH do efluente bruto não filtrado e filtrado submetidos aos tratamentos com sulfato de alumínio e cloreto férrico, não filtrado e filtrado.

DO SUL, 1989), demonstrando que para pH os tratamentos ficaram abaixo da faixa recomendada.

De acordo com a Tabela 2 a cor aparente foi substancialmente reduzida pela filtração do efluente neutralizado. Concentrações acima de 2.500 ppm de sulfato de alumínio mostraram-se deficientes, pois a cor aumentou à medida em que as concentrações variavam, tanto para o efluente filtrado e não filtrado. Já para cloreto férrico quando o efluente não foi filtrado, os valores de cor aparente aumentaram com o aumento da concentração e para o efluente filtrado os valores diminuíram com o aumento da concentração. Baixos valores de unidades de cor (mg Pt-Co/L), caracterizam os melhores tratamentos (KATO,1983).

TABELA 2: Médias dos valores de cor aparente (mg Pt-Co/L), nas amostras submetidas aos tratamentos com $[Al(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O]$ e $[FeCl_3 \cdot 6 H_2O]$, com o tempo de agitação de 1 minuto com alta velocidade e 15 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[Al(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O]$	$[Fe (Cl)_3 \cdot 6 H_2O]$	Efluente bruto	$[Al(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O]$	$[Fe (Cl)_3 \cdot 6 H_2O]$
0	1992,02 ^h			714,74 ^g		
2500		50,92 ^a			39,72 ^a	
2800		490,90 ^d			342,23 ^c	
3000		211,77 ^b	859,89 ^f		246,63 ^b	324,01 ^{bc}
3500			1489,36 ^g			52,46 ^a
4000			1529,80 ^g			52,46 ^a

Onde: a, b, c, d, e, f, g, h, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

O comportamento dos valores para cor aparente são apresentados na Figura 2.

Na Tabela 3 e Figura 3, todos os tratamentos foram igualmente efetivos, reduzindo a cor real para níveis muito baixos. Segundo KATO (1983) baixos valores indicam os melhores tratamentos. Os resultados das médias obtidas para cor real, não apresentaram diferenças significativas com relação aos tratamentos com $[Al(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O]$ e $[FeCl_3 \cdot 6 H_2O]$ filtrado e não filtrado, em todas as concentrações. Na verdade, o que precisa-se melhorar na floculação é a velocidade e qualidade da decantação dos flocos para uma máxima redução de cor. Outra alternativa seria a instalação de filtros de areia ou selite para o efluente sobrenadante da etapa de clarifloculação.

Os dados da Tabela 4 e Figura 4 mostram o efeito da filtração na redução de DQO (praticamente 50%), entretanto, esta redução pela floculação, nestas concentrações não foi tão expressiva, ficando os melhores resultados por volta de 55% de redução. As menores médias foram obtidas com a concentração de 2500 ppm de $[Al(SO_4)_3 \cdot 14 H_2O]$ filtrado, com um valor de 378,73 mg/L, mas não apresentou diferença significativa, com relação a 3.000 ppm $[FeCl_3 \cdot 6 H_2O]$ filtrado. As médias não atingiram os valores recomendados, que são inferiores a 180 mg/L caracterizando os melhores tratamentos (SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL, 1989). Esses dados indicam que só um tratamento físico-químico, sem tratamento biológico (aeróbico e/ou anaeróbico), não é tão efetivo na redução de DQO, necessitando grande esforço de otimização e controle, o que foi buscado na segunda

seqüência de testes. Os resultados indicam ainda que as concentrações utilizadas podem ter sido em excesso.

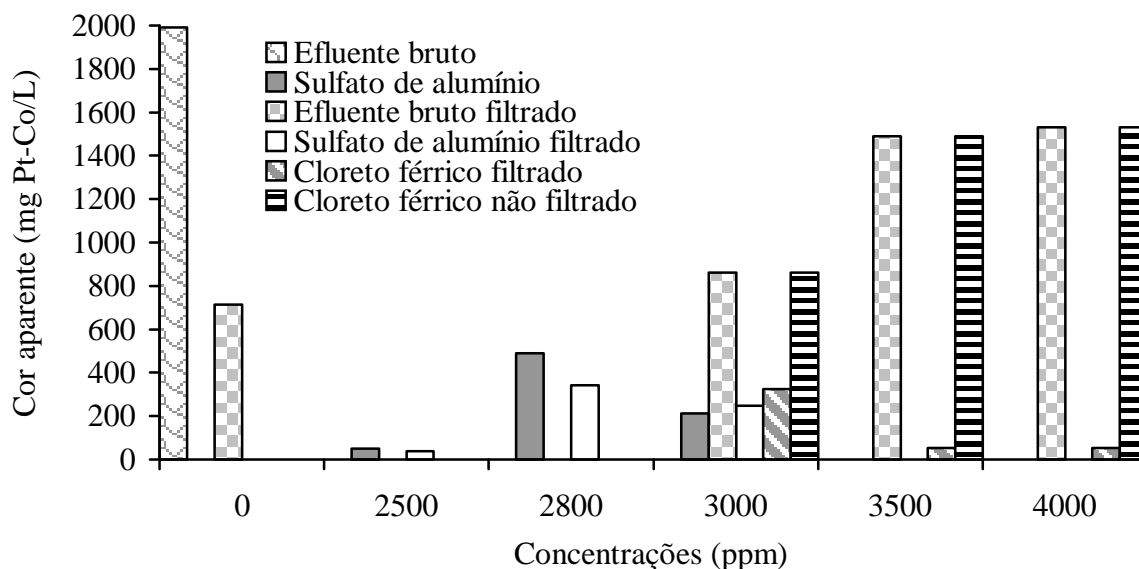


FIGURA 2: Caracterização dos valores de cor aparente em mg Pt-Co/L do efluente bruto não filtrado e filtrado, submetidos aos tratamentos com sulfato de alumínio e cloreto férrico, ambos não filtrado e filtrado.

TABELA 3: Médias dos valores de cor real (mg Pt-Co/L), nas amostras submetidas aos tratamentos com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, com o tempo de agitação de 1 minuto com alta velocidade e 15 minutos à baixa velocidade.

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

Onde: a, b, c, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

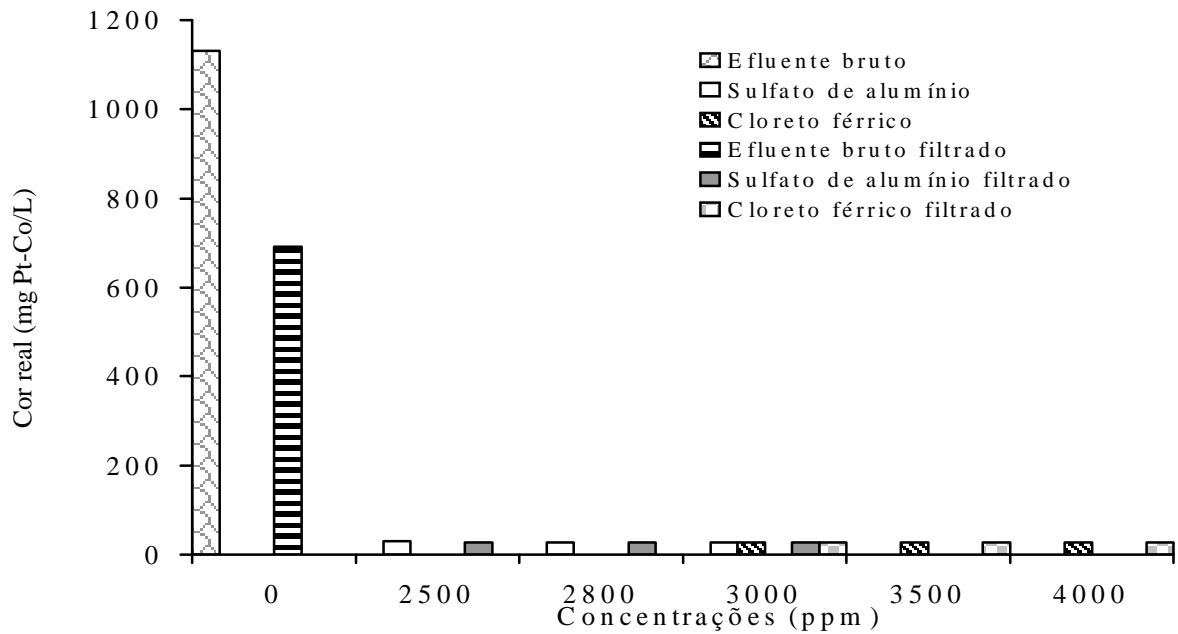


FIGURA 3: Caracterização dos valores de cor real em mg Pt-Co/L do efluente bruto não filtrado e filtrado, submetidos aos tratamento com sulfato de alumínio e cloreto férrico ambos não filtrado e filtrado.

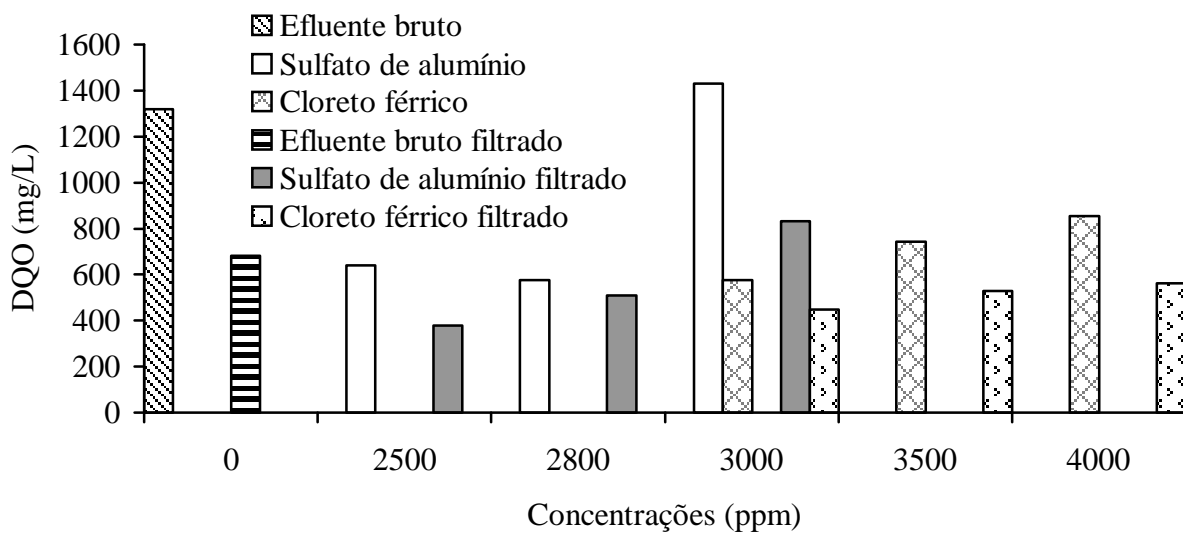


FIGURA 4: Caracterização dos valores de DQO (mg/L) do efluente bruto não filtrado e filtrado, submetidos aos tratamento com sulfato de alumínio e cloreto férrico ambos não filtrado e filtrado.

TABELA 4: Médias dos valores de DQO (mg/L), nas amostras submetidas aos tratamentos com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, com o tempo de agitação de 1 minuto com alta velocidade e 15 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$	Efluente Bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
0	1317,78 ^f			682,22 ^{de}		
2500		640,93 ^c			378,73 ^a	
2800		576,62 ^{bc}			508,56 ^b	
3000		1429,91 ^g	576,47 ^{bc}		831,91 ^{de}	449,31 ^{ab}
3500			742,47 ^d			529,19 ^b
4000			853,31 ^d			563,42 ^{bc}

Onde: a, b, c, d, e, f, g, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

A Figura 5 e a Tabela 5 ilustram o comportamento dos cloretos em relação as diferentes concentrações de $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$.

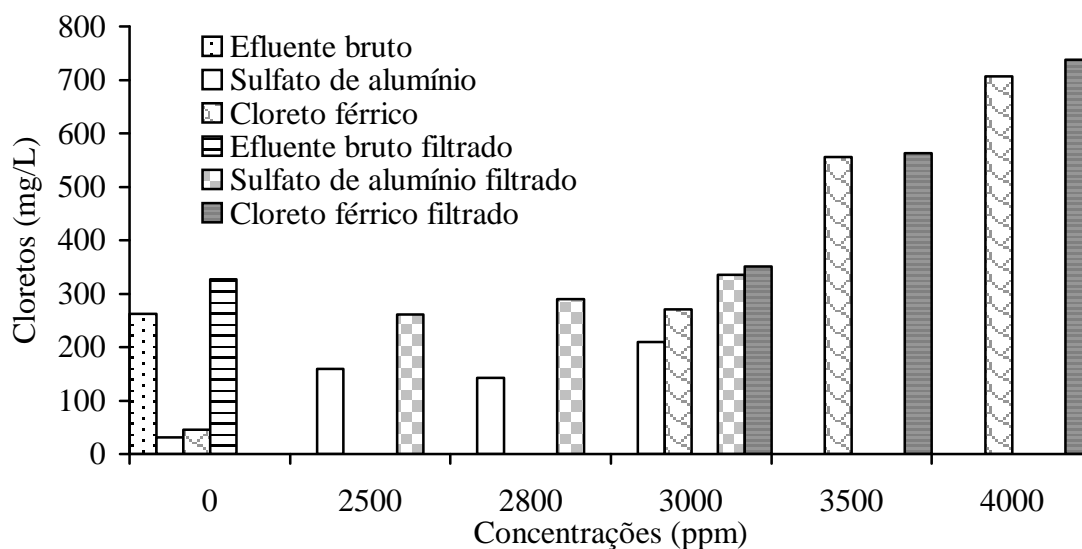


FIGURA 5: Caracterização dos valores de cloretos (mg/L) do efluente bruto não filtrado e filtrado, submetidos aos tratamentos com sulfato de alumínio e cloreto férrico, ambos não filtrado e filtrado.

TABELA 5: Médias dos valores de cloretos (mg/L), nas amostras submetidas aos tratamentos com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, com o tempo de agitação de 1 minuto com alta velocidade e 15 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	$[\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$
0	262,10 ^c			327,12 ^d		
2500		159,29 ^a			261,40 ^c	
2800		142,25 ^a			290,22 ^c	
3000		209,49 ^b	271,12 ^c		335,58 ^d	351,45 ^d
3500			555,89 ^e			562,76 ^e
4000			706,58 ^f			737,46 ^g

Onde: a, b, c, d, e, f, g, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

Como era de se esperar, de acordo com FRIZZO (1993) a Tabela 5 e Figura 5 e mostra que as concentrações crescentes de cloreto férrico aumentam o teor de cloretos. Como esse índice é controlado pela legislação (500 mg/L), o uso de cloreto férrico fica prejudicado até certo ponto, exigindo maiores cuidados.

Por outro lado, a floculação com sulfato de alumínio colabora para a redução do teor de cloretos do efluente (até 40-45%). Isso deve estar relacionado ao arraste de moléculas orgânicas com íons cloretos trocáveis, quando da floculação. A Figura 5 ilustra o comportamento do efluente.

Devido ao fato de que o $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ (na concentração de 2500 ppm) na primeira seqüência de testes ter sido o melhor tratamento para a redução de cloretos, e para aumentar o pH (2800 ppm), a fim de deixá-lo dentro ou próximo aos valores legislados, buscou-se utilizar concentrações menores para minimizar os custos e o tempo.

Segunda seqüência de testes

Como se pode verificar com a Tabela 6, esta nova amostra de efluente possuía um pH ligeiramente superior. Após os tratamentos os valores foram diminuídos, sendo o pH (5,44), com o efluente filtrado, com a concentração de 1.000 ppm de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ o tratamento que mais se aproximou da faixa legislada (6,0 – 8,5).

Os resultados da Tabela 7 indicam como melhores, as concentrações próximas a 1.000 ppm para máxima redução da cor aparente. Para o efluente filtrado, todas as concentrações mostram bons resultados. O tempo de 15 minutos de agitação lenta mostrou-se mais indicado, (46,39 mg Pt-Co/L), em virtude de não apresentar diferenças significativas em relação aos outros tratamentos.

TABELA 6: Médias dos valores de pH nas amostras submetidas ao tratamento com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$, com tempos de agitações de 1 minuto com alta velocidade e 15 e 10 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$		Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	
		Tempo de agitação			Tempo de agitação	
	0	10 min.	15 min.	0	10 min.	15 min.
0	7,6 ^b			7,83 ^a		
1000		5,27 ^{cd}	5,24 ^d		5,44 ^c	5,30 ^{cd}
1500		5,33 ^c	5,10 ^d		5,10 ^d	5,19 ^d
2000		5,17 ^d	5,21 ^d		5,29 ^{cd}	5,16 ^d

Onde: a, b, c, d, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

TABELA 7: Médias dos valores obtidos de cor aparente (mg Pt-Co/L) nas amostras submetidas ao tratamento com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$, com tempos de agitações de 1 minuto com alta velocidade e 15 e 10 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$		Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	
		Tempo de agitação			Tempo de agitação	
	0	10 min.	15 min.	0	10 min.	15 min.
0	2926,47 ^e			1949,55 ^d		
1000		117,73 ^d	349,79 ^c		55,50 ^{ab}	46,39 ^{ab}
1500		99,49 ^{ab}	64,60 ^a		42,15 ^a	32,74 ^a
2000		57,01 ^a	57,01 ^a		41,84 ^a	33,96 ^a

Onde: a, b, c, d, e, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

De acordo com a Tabela 8, da mesma forma que na primeira seqüência de testes inicial, a cor real foi significativamente reduzida em todos os casos, não havendo diferenças significativas, a melhor concentração foi de 1.000 ppm de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ à baixa velocidade com dez minutos. Isto reforça a necessidade de se melhorar a decantação para remoção dos microflocos que se mantém suspensos no efluente.

Conforme a Tabela 9, a redução da concentração de sulfato de alumínio permitiu alcançar reduções de 80% da DQO, o que pode ser considerado excelente para o tratamento em etapa única. Também para DQO a agitação lenta por mais tempo (15 minutos) foi benéfica (306,22 mg/L), com a concentração de 1.500 ppm de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$, filtrado, em virtude deste tratamento não apresentar diferenças significativas em relação aos demais.

TABELA 8: Médias dos valores de cor real (mg Pt-Co/L) nas amostras submetidas ao tratamento com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$, com tempos de agitações de 1 minuto com alta velocidade e 15 e 10 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$		Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	
		Tempo de agitação			Tempo de agitação	
	0	10 min.	15 min.	0	10 min.	15 min.
0	1834,26 ^c			680,48 ^b		
1000		35,07 ^a	27,89 ^a		27,89 ^a	27,89 ^a
1500		27,89 ^a	27,89 ^a		27,89 ^a	27,89 ^a
2000		27,89 ^a	27,89 ^a		27,89 ^a	27,89 ^a

Onde: a, b, c, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

TABELA 9: Médias dos valores de DQO (mg/L) nas amostras submetidas ao tratamento com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$, com tempos de agitações de 1 minuto com alta velocidade e 15 e 10 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$		Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	
		Tempo de agitação			Tempo de agitação	
	0	10 min.	15 min.	0	10 min.	15 min.
0	1313,33 ^f			767,22 ^d		
1000		1075,20 ^e	750,22 ^d		367,18 ^{bc}	308,29 ^b
1500		409,07 ^c	286,98 ^{ab}		351,29 ^{de}	306,22 ^{ab}
2000		259,44 ^{ab}	241,27 ^{ab}		222,22 ^a	203,27 ^a

Onde: a, b, c, d, e, f, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIFF) ao nível de $P < 0,01$.

Com base nos resultados obtidos na Tabela 10 o efluente dessa seqüência de testes era bem mais rico em cloretos (cerca do dobro). As reduções chegaram a 20% com a concentração de 2.000 ppm de sulfato de alumínio, 15 minutos de agitação lenta, para o efluente bruto não filtrado. Apesar de não ser expressiva, é uma redução que pode ajudar a enquadrar um efluente no valor legislado (500 mg/L), o melhor valor foi de (420,74 mg/L).

TABELA 10: Médias dos valores obtidos de cloretos (mg/L) nas amostras submetidas ao tratamento com $[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$, com tempos de agitações de 1 minuto com alta velocidade e 15 e 10 minutos à baixa velocidade.

Concentração (ppm)	Não filtrado			Filtrado		
	Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$		Efluente bruto	$[\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$	
		Tempo de agitação			Tempo de agitação	
	0	10 min.	15 min.	0	10 min.	15 min.
0	540,98 ^e			514,45 ^d		
1000		467,76 ^b	480,38 ^{bc}		461,67 ^b	463,74 ^b
1500		479,63 ^{bc}	507,42 ^d		484,64 ^c	513,60 ^d
2000		511,08 ^d	420,74 ^a		498,73 ^{cd}	468,93 ^{bc}

Onde: a, b, c, d, e, na linha e coluna as médias seguidas por letras diferem significativamente pelo teste t (PDIF) ao nível de $P < 0,01$.

CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas no trabalho foram as seguintes:

- a filtração do efluente bruto neutralizado, removendo fibras, finos, macromoléculas e flocos naturais, permite expressivas reduções da cor aparente, cor real e DQO do mesmo;
- sulfato de alumínio mostrou-se mais efetivo como coagulante /floculante que o cloreto férrico;
- para a redução da cor aparente (46,39 mg Pt-Co/L) o melhor tratamento com $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ foi de 1.000 ppm, filtrado; para DQO 2.000 ppm (306,22 mg/L) filtrado e para cloretos 2.000 ppm não filtrado, ao tempo de agitação de 15 minutos à baixa velocidade (50 rpm);
- para a redução da variável cor real e para manter o pH próximo a legislação a melhor concentração de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$ foi de 1.000 ppm, filtrado ao tempo de agitação de 10 minutos à baixa velocidade (50 rpm);
- os excelentes resultados para cor real indicam que deve-se procurar melhorar as etapas de decantação e separação dos micro-flocos do efluente tratado, filtrações com filtro de areia ou selite (diatomita) podem ser uma efetiva maneira de se alcançar um efluente final com excelente qualidade, em duas etapas de tratamento: clarificação/decantação e filtração;
- as indústrias que operam com o mesmo sistema, no caso de pane em seu tratamento de efluentes, poderão vir a aplicar as técnicas propostas neste estudo, como alternativa, uma vez que os melhores tratamentos foram obtidos com as menores concentrações de $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}]$, o que dará economia de insumos e de tempo.

AGRADECIMENTOS

À RIOCELL S.A. pelo auxílio financeiro para a realização deste estudo.

Ao Professor José Henrique Souza e Silva do Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Santa Maria, pela colaboração nas análises estatísticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAD, J.M.T. **Controle químico de qualidade**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 204p.

APHA AWWA. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, 1985. 1268p.

BACAN, N., ANDRADE, J.C., GODINHO, O.E.S. *et al.* **Química analítica quantitativa elementar**. Campinas: Edgard Blücher Ltda., 1985, 259p.

BERTOLLETI, E.. Toxicidade e concentração de agentes tóxicos em efluentes industriais. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v.14, n.3/4, p.271-277, 1990.

BORGES, A. M., COUTO, C., FABRES, A. S. Evolução do efluente, produção utilização do lodo biológico na Cenibra. **O Papel**, São Paulo, n.07, p.36-41,1994.

CINQUE, U. C., QUADROS, R. A., ANDRADE, M. A. D. Avaliação dos efeitos ambientais de acordo com a BS 7750-Uma experiência real. **O Papel**, São Paulo, n.01, p.29-34, 1996.

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

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

FRIZZO, S. M. B. **Investigação sobre a floculação/clarifloculação de efluente secundário biológico, utilizando carvão ativo, resíduos sólidos e excedente do processo da indústria de celulose kraft branqueada**. Santa Maria: UFSM, 1993. 137p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, 1993.

FRIZZO, S. M. B., MARTINS, A. F., FOELKEL, C. E. B. *et al.* Proposição para redução do teor de cloretos e de elementos-traço de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada. **O Papel**, São Paulo, n. 12, p.147-149, 1996.

FROEHLICH, C. **Melhoramento de efluentes da indústria de celulose e papel por carvão biológico**. Porto Alegre: UFRGS, 1987. 166p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) universidade Federal de Santa Maria, 1987.

HOUK, V. S.. The genotoxicity of industrial wastes and effluents- A Review. **Mutation Research**, v.277, p.91-138, 1992.

- KATO, M. **Controle de poluição das águas em indústrias de celulose.** Curso Panamericano de Especialização em Celulose e Papel. 1983. 52p. mimeografado.
- LANDIM, A. B., OLIVEIRA, M. B. Sistema de monitoramento contínuo de efluentes em uma planta de celulose. In: 28º Congresso Anual de celulose e papel, São Paulo. São Paulo - SP **Anais...** São Paulo: 1995. 1002p. p.629-644.
- POLILAB: **Método para determinação de DQO.** São Paulo: [199-]. 6 p. Catálogo.
- SECRETARIA DA SAÚDE E DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL. Norma Técnica SSMA nº 01/89. Diário Oficial do Estado, Porto Alegre, 19 mar. 1989.
- SUPERSULFATO INDÚSTRIA QUÍMICA **Sulfato de alumínio.** [s. l., 1988]. 22p. (Boletim Técnico).