

UNIVERSIDADE TECNÓLOGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA PAZDA

**AVALIAÇÃO DA DOSAGEM DE NUTRIENTES EM SISTEMA DE LAGOA
AERADA FACULTATIVA TRATANDO EFLUENTE *KRAFT***

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2022

ANA PAULA PAZDA

**AVALIAÇÃO DA DOSAGEM DE NUTRIENTES EM SISTEMA DE LAGOA
AERADA FACULTATIVA TRATANDO EFLUENTE *KRAFT***

**Evaluation of nutrient dosage in a aerated facultative lagoon system treating *kraft*
effluent**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Claudia Regina Xavier

CURITIBA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite que outros distribuam, remixem, adaptem e criem a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito pela criação original.

FOLHA DE APROVAÇÃO

26/03/2022 15:21



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



ANA PAULA PAZDA

AVALIAÇÃO DA DOSAGEM DE NUTRIENTES EM SISTEMA DE LAGOA AERADA FACULTATIVA TRATANDO EFLUENTE KRAFT

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestra Em Ciência E Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais.

Data de aprovação: 25 de Março de 2022

Prof.a Claudia Regina Xavier, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Carla Bastos Vidal, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Marisol Andrea Belmonte Soto, Doutorado - Universidad de Playa Ancha - Upla

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 25/03/2022.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu bom Deus, por todas as oportunidades que tem me dado na vida. Sei que o Senhor sempre está comigo, me protegendo, iluminando e guiando meu caminho e não deixando que nada me falte. Agradeço-o o dom da vida, a graça da constante evolução e pelas pessoas que colocou no meu caminho. Tenho certeza que nada é em vão.

Agradeço ao meu marido que sempre me apoiou em TUDO que fiz, que não me deixa desanimar, me ajuda e cuida muito bem de mim. Com você aprendi a importância de ser uma pessoa paciente, bondosa e generosa. Minha vida com você é melhor e juntos somos mais fortes. Agradeço a Soso que é a pessoa mais importante na minha vida e que faz meu coração bater mais forte. E a Milla, pela companhia e o amor incondicional.

Agradeço aos meus pais, que sempre me apoiaram e, que desde muito cedo, me ensinaram que a educação é o melhor caminho para uma vida digna. E que também estavam ao meu lado quando precisei. Agradeço aos meus irmãos, pela companhia e união, que nada e ninguém nos separe.

À minha orientadora, profa. Dra. Claudia Regina Xavier, pelos ensinamentos e tempo dedicado à minha pesquisa. À agradeço por todos os conselhos e por ser essa pessoa forte, generosa e preocupada com todos a sua volta. Você é uma pessoa admirável e muito especial.

Meu agradecimento também para os colegas de nosso grupo de pesquisa, o GTEF, por todo apoio que tive desde o começo do Mestrado. Algumas pessoas do grupo foram muito importantes na minha pesquisa, sem elas eu não teria conseguido terminar a pesquisa. Desejo sucesso a todos!

Aos amigos do mestrado, agradeço a ajuda, as trocas informações, as conversas e risadas. Vocês fizeram essa jornada ficar mais leve e divertida. Lembrarei com carinho de vocês.

Aos laboratórios e técnicos do LAMAQ, LEAQUA e LAMEAA, pela atenção e suporte com o uso de diversos equipamentos. Todas as vezes que precisei, foram prestativos e gentis.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

E por fim agradeço a indústria de papel e celulose pelo aporte financeiro para realizar a pesquisa, o presente trabalho foi realizado com apoio da Cocelpa – Companhia de Papel e Celulose do Paraná – por meio do ACT 04/2020 (Acordo de Cooperação Técnica).

RESUMO

PAZDA, A. P. **Avaliação da dosagem de nutrientes em sistema de lagoa aerada facultativa tratando efluente kraft**. 2022. 67 f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós- Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2022.

O processo *kraft* é o mais empregado para a produção de celulose e papel em todo o mundo. Ele gera em média 60 m^3 de efluente por tonelada de celulose produzida, e contém matéria orgânica, cor e diversos compostos recalcitrantes. O tratamento biológico é o mais empregado na indústria de celulose e papel. O sistema de lagoa aerada facultativa é amplamente utilizado, onde o consórcio de microorganismos atuam na remoção dos compostos biodegradáveis.

Para um bom desempenho do tratamento biológico é necessária uma relação de C:N:P adequada, para tanto, a suplementação de nitrogênio pela adição de ureia e de fósforo pela adição de fosfato de potássio são práticas comuns nesse setor. O objetivo desse estudo foi avaliar os efeitos da dosagem de nutrientes no desempenho de sistema de lagoa aerada tratando efluente de celulose *kraft*.

O desempenho de uma lagoa aerada facultativa em escala de laboratório tratando efluente real de indústria de celulose *kraft* foi acompanhado para as seguintes relações C:N:P: 100:0,7:0,3 (Etapa I), 100:0,7:0,1 (Etapa II) e 100:0,5:0,1 (Etapa III). A carga orgânica volumétrica (COV) foi de $0,2 \text{ kg DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$ em todas as Etapas e além da eficiência na remoção da demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) e demanda química de oxigênio (DQO), foram acompanhados também o carbono orgânico total (COT), cor, compostos fenólicos totais (CFT) e compostos derivados de lignina.

As remoções de matéria orgânica em termos de DBO_5 , DQO e COT entre todas etapas, foram em média de 80%, 40% e 40%, respectivamente. Para a cor houve remoção em torno de 8% nas Etapas I e II e na Etapa III não houve remoção de cor. Os CFT tiveram remoção média de 7% nas diferentes etapas. Não foram observadas diferenças significativas na remoção dos parâmetros DQO e DBO_5 , por diminuição de fósforo (Etapa II) ou nitrogênio (Etapa III).

A diminuição no teor de P na razão C:N:P de 100:0,7:0,3 para 100:0,7:0,1 impactou negativamente os parâmetros CFT e NT. Já na Etapa III, quando ocorreu a redução de N mudando a razão C:N:P de 100:0,7:0,1 para 100:0,5:0,1, a maioria dos parâmetros apresentou menor remoção, comparativamente às duas etapas anteriores, porém sem diferença significativa entre elas.

Com base na eficiência de remoção dos parâmetros no efluente de celulose *kraft*, avaliados através do tratamento no sistema de lagoa aerada facultativa (LAF) com diferentes razões nutrientes, pode se inferir que a proporção pode ser menor que a utilizada atualmente pela indústria que cedeu as amostras para a pesquisa sem que haja impactos no atendimento a legislação ambiental. A razão de C:N:P utilizada que demonstrou melhor desempenho global para a maioria dos parâmetros avaliados foi 100:0,7:0,1 correspondente à Etapa II.

Palavras-chave: Efluente de celulose e papel; Nitrogênio Total; Fósforo Total; Tratamento biológico.

ABSTRACT

PAZDA, Ana Paula. **Evaluation of nutrient dosage in a aerated facultative lagoon system treating kraft effluent**. 2022. 67 f. Thesis (Master's in Environmental Science and Technology) – Federal University of Technology – Paraná, Curitiba, 2022.

All over the world the kraft process is the most used for the production of pulp and paper. In average it generates 60 m³ of effluent per ton of cellulose and contains organic matter, color and various recalcitrant compounds. Biological treatments are the most used in the pulp and paper industry. The aerated facultative lagoon (AFL) is widely used, where the group of microorganisms act in the removal of biodegradable compounds.

For a good performance of the biological treatment, an adequate C:N:P ratio is necessary. Therefore, nitrogen supplementation by the addition of urea and phosphorus by the addition of potassium phosphate are common practices in this sector. The aim of this study was to evaluate the effects of nutrient dosage on the performance of an AFL treating kraft pulp effluent.

The performance of a laboratory scale AFL treating real effluent from the kraft pulp industry was monitored for the following ratios C:N:P: 100:0.7:0.3 (Stage I), 100:0.7:0.1 (Stage II) and 100:0.5:0.1 (Stage III). The organic load rate (OLR) was 0.2 kg COD (chemical oxygen demand).m⁻³.d⁻¹ in all steps and in addition to the efficiency in removing the biochemical oxygen demand (BOD₅) and COD, also followed by total organic carbon (TOC), color, total phenolic compounds (TPC) and lignin-derived compounds were also monitored.

The removal of organic matter in terms of BOD₅, COD and TOC among all stages were on average 80%, 40% and 40%, respectively. For the color, there was a decrease on the average of 8% in Stages I and II and in Stage III there was no color removal. The TPC had an average decrease of 7% in the different stages. No significant differences were observed in the removal of COD and BOD₅ parameters, due to phosphorus (Stage II) or nitrogen (Stage III) decrease. The reduction in P content in the C:N:P ratio from 100:0.7:0.3 to 100:0.7:0.1, affects the TPC and total nitrogen (TN) decrease parameters. In Stage III, when the N reduction occurred, changing the C:N:P ratio from 100:0.7:0.1 to 100:0.5:0.1, most parameters showed lower removal, compared to two previous steps, but without significant difference between them.

Based on the removal efficiency of the parameters in the cellulose and kraft effluent, evaluated through the treatment in the AFL system with different C:N:P ratios, it can be inferred that the proportion of nutrients may be lower than that currently used by the industry that provided the samples for research without impacts on compliance with environmental legislation. The C:N:P ratio used that showed the best global performance for most of the parameters evaluated was 100:0.7:0.1 corresponding to Stage II.

Keywords: Pulp and Paper Effluent; Total Nitrogen; Total Phosphorus; Biological Treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais produções mundiais de celulose.....	19
Figura 2 – Evolução da produção brasileira de celulose	20
Figura 3 – Esquema simplificado das etapas do processamento de celulose <i>kraft</i> para a fabricação de papel.	22
Figura 4 – Origem e características dos efluentes	24
Figura 5 – Fluxograma das principais atividades da pesquisa.....	33
Figura 6 – Foto da LAF de bancada	34
Figura 7 – Esquema de uma lagoa aerada facultativa.	35
Figura 8 – Parâmetros de controle da LAF a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III.	41
Figura 9 – Remoção de matéria orgânica em relação a DQO a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III	43
Figura 10 – Remoção média (%) de matéria orgânica em termos de DQO, para a Etapa I, Etapa II e Etapa III.....	44
Figura 11 – Remoção de matéria orgânica em relação a DBO ₅ a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III	45
Figura 12 – Remoção média de matéria orgânica em relação a DBO ₅	46
Figura 13 – Remoção do carbono orgânico total.....	47
Figura 15 – Amostras do afluente (A) e efluente (E) a) na Etapa I, b) na Etapa II e c) na Etapa III.	49
Figura 16 – Remoção média de cor	50
Figura 17 – Remoção de compostos fenólicos totais a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III	51
Figura 18 – Remoção média de compostos fenólicos totais.....	52
Figura 19 – Características dos compostos específicos a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III	53
Figura 20 – Remoção de compostos específicos a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III	54
Figura 21 – Remoção de nitrogênio total	56
Figura 22 – Remoção de fósforo total	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos tratamentos biológicos de efluentes de celulose.....	26
Tabela 2 – Sistemas de lagoa aerada facultativa ou mistura completa no tratamento de efluente de celulose e papel.....	29
Tabela 3 – Padrões legais de lançamento dos efluentes.	32
Tabela 4 – Métodos de análise físico-química e de armazenamento da amostra	37
Tabela 5 – Caracterização da amostra da indústria de celulose.	39
Tabela 6 – Análise comparativa de desempenho das LAFs	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CA – Compostos Aromáticos
CEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente
CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CFT – Compostos Fenólicos Totais
CL – Compostos Lignínicos
CLS – Compostos Lignossulfônicos
CO₂ – Dióxido de Carbono
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – Carbono Orgânico Total
COV – Carga Orgânica Volumétrica
DBO₅ – Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO – Demanda Química de Oxigênio
ER – Eficiência de Remoção
IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores
LAF – Lagoa Aerada Facultativa
LAMAQ – Laboratório Multiusuário de Análises Químicas
LATAR – Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias
N – Nitrogênio
NT – Nitrogênio Total
OD – Oxigênio Dissolvido
P – Fósforo
PT – Fósforo total
SS – Sólidos Suspensos
SST – Sólidos Suspensos Totais
SSV – Sólidos Suspensos Voláteis
TDH – Tempo de Detenção Hidráulica
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV-vis – Ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1 INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL	19
2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE.....	21
2.2.1 Características da matéria prima.....	21
2.2.2 Processo produtivo da celulose kraft	21
2.3 EFLUENTE GERADO NA PRODUÇÃO DE CELULOSE <i>KRAFT</i>	23
2.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE CELULOSE <i>KRAFT</i>	24
2.5 LAGOA DE ESTABILIZAÇÃO	27
2.5.1 Lagoas aeradas facultativas (LAF).....	28
2.6 ADIÇÃO DE NUTRIENTES.....	30
2.7 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL RELACIONADA À EFLUENTES	31
3 MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE CELULOSE <i>KRAFT</i>	33
3.2 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL	34
3.3 VARIAÇÃO DA DOSAGEM DE NUTRIENTES	36
3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	37
3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	39
4.2 PARÂMETROS DE CONTROLE E OPERAÇÃO DA LAGOA AERADA FACULTATIVA DE BANCADA	40
4.2.1 Parâmetros de controle da LAF	40
4.3 DESEMPENHO DA LAGOA AERADA FACULTATIVA	42
4.3.1 Remoção de matéria orgânica	42
4.3.2 Remoção de cor e compostos fenólicos totais	48
4.3.3 Avaliação dos compostos específicos aromáticos lignínicos e lignossulfônicos	53
4.3.4 Remoção dos nutrientes.....	55

4.3.5 Análise dos limites de lançamento estabelecidos pela legislação	58
4.3.6 Análises estatísticas dos resultados	59
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	61
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

A indústria de celulose *kraft* tem um papel importante na economia de muitos países (HUBBE et al., 2016; KAMALI; KHODAPARAST, 2015). De grande importância econômica no Brasil, em 2019, o setor de árvores plantadas representou 1,2% do PIB nacional e receita bruta total de R\$ 97,4 bilhões, sendo que 46% desse valor vem da fabricação de celulose e papel. De toda a produção nacional de celulose, 75% foi destinada para exportação, totalizando 14,7 milhões de toneladas exportadas e o mercado doméstico foi responsável pelo consumo de 5,2 milhões de toneladas (IBÁ, 2020).

O setor de celulose *kraft* é uma importante fonte de contaminação ambiental, pois produz uma ampla variedade de poluentes nas suas emissões, além de ser um grande consumidor de recursos naturais (HOSSAIN; ISMAIL, 2015; KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

São requeridas quantidades significativas de água nas diferentes etapas do processo produtivo que oscila entre 10 a 100 m³ de água por tonelada de celulose produzida (BENDER et al., 2019; SONKAR, et al., 2021), uma vez que esta atua como meio de desintegração das matérias-primas, transporte de fibras e formação de papel (SINGH; TRIPATHI, 2020).

Mesmo com a utilização de técnicas operacionais modernas e eficientes, ainda é alto o consumo de água doce e conseqüentemente a geração de grandes volumes de águas residuais. Os volumes gerados vão depender do tipo de processo e dos produtos químicos utilizados. Pesquisas apontam que em torno de 80% do volume de água utilizado na produção é descartado como efluente (ASHRAFI et al., 2015; MOLINA-SANCHEZ et al., 2018).

O grande consumo de água doce e as características físicas, químicas e biológicas dos efluentes causam efeitos adversos ao meio ambiente (KAMALI; KHODAPARAST, 2015; SINGH; TRIPATHI, 2020), apresentando uma importante preocupação relacionada à indústria de papel e celulose.

Diferentes autores relatam que o efluente de celulose *kraft* possui como características principais altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), lignina, cor, toxicidade, ácidos resínicos e elevados teores de sólidos suspensos (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; SLADE et al., 2004; HUBBE et al., 2016), além da formação de compostos altamente tóxicos e recalcitrantes.

No tratamento dos efluentes de celulose *kraft*, podem ser utilizados processos físico-químicos, biológicos e os combinados, que envolvem diferentes alternativas. Os processos físico-químicos são usados para remover sólidos suspensos, partículas coloidais, compostos

tóxicos, fibras e cor das águas residuais (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004; ASHRAFI et al., 2015; HUBBE et al., 2016). Entretanto, estes tratamentos geralmente são onerosos devido a necessidade de aplicação de produtos químicos e/ou alto consumo de energia, impasse que acaba inviabilizando sua aplicação (KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

Os processos biológicos aeróbios e/ou anaeróbios são utilizados para remover matéria orgânica em grande parte das indústrias de celulose *kraft* (ASHRAFI et al., 2015; HUBBE et al., 2016; KAMALI; KHODAPARAST, 2015). Os processos aeróbios são preferencialmente escolhidos devido à sua facilidade de operação, robustez e boa eficiência na remoção do material biodegradável (MULLIGAN, 2002).

As lagoas aeradas facultativas têm sido utilizadas amplamente para o tratamento de efluente *kraft* (ASHRAFI et al., 2015; ORDAZ-DÍAZ, et al., 2016; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004), pois comportam grandes volumes e utilizam extensas áreas, o que no Brasil não é uma limitação, e a lagoa faz um efeito de equalização, diminuindo assim, os choques de carga. Nesse sistema, mais de 90% da DBO₅ pode ser removida, entretanto alguns contaminantes persistem (compostos lignínicos e seus derivados), devido à sua recalcitrância, atribuindo cor e toxicidade ao efluente mesmo após o tratamento (RABELO, 2005).

Para que o processo de biodegradação da matéria orgânica no efluente *kraft* seja eficiente, alguns nutrientes devem estar presentes, pois os microrganismos necessitam da complementação para garantir o bom desempenho do sistema de tratamento (ORDAZ-DÍAZ et al., 2016; SLADE et al., 2004). Normalmente, não é encontrado nesse efluente nitrogênio e fósforo em quantidade suficiente, sendo comum a suplementação de nutrientes pelas indústrias desse setor antes ou durante o tratamento biológico, de forma a aumentar sua eficiência.

Assim como a deficiência de nutrientes pode ser problemática para as operações, o seu excedente também pode ser prejudicial, devido a possibilidade de eutrofização dos corpos d'água receptores destas descargas (HUBBE et al., 2016).

Neste contexto, dosagens inadequadas podem estar relacionadas ao aumento nos custos do sistema e ao baixo desempenho na remoção de matéria orgânica global e compostos específicos. Assim, este trabalho teve como objetivo a avaliação dos efeitos da dosagem de nutrientes no desempenho de sistema de lagoa aerada facultativa tratando efluente de celulose *kraft*.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar os efeitos da dosagem de nutrientes no desempenho de sistema de lagoa aerada tratando efluente de celulose *kraft*.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estruturar e operar um sistema de lagoa aerada em escala de bancada sob diferentes relações de C:N:P (100:0,7:0,3; 100:0,7:0,1 e 100:0,5:0,1), em carga orgânica volumétrica de 0,2 kg.DQO.m⁻³.d⁻¹.
- Avaliar o desempenho dos tratamentos com base na remoção de DBO₅, DQO, carbono orgânico total, cor, compostos fenólicos totais, compostos específicos aromáticos, lignínicos e lignossulfônicos, fósforo e nitrogênio total sob as diferentes dosagens de nitrogênio e fósforo.
- Propor condições adequadas a tratabilidade do efluente *kraft* em lagoa aerada facultativa determinando a melhor condição de tratamento sob as diferentes dosagens de nutrientes.

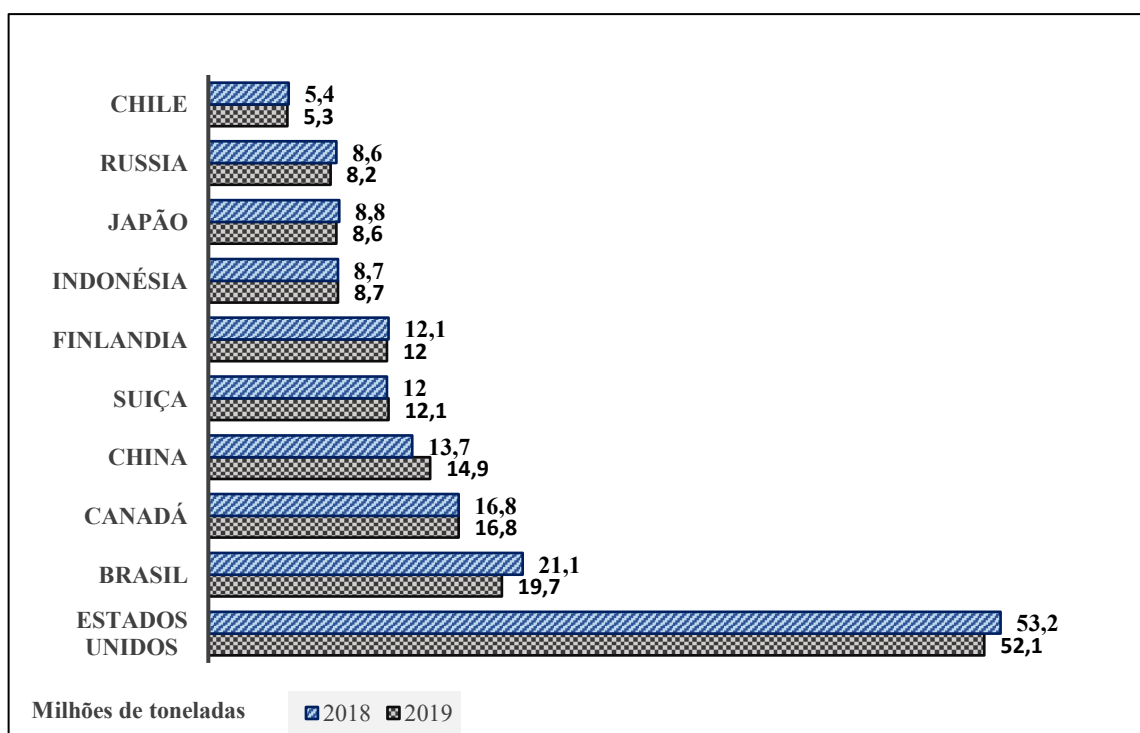
2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 INDÚSTRIA DE CELULOSE E PAPEL NO BRASIL

Segundo dados da ABTCP (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel), no Brasil existem cerca de 220 empresas no setor de papel e celulose, sendo que 13 empresas produzem somente celulose e as demais 207 atuam na fabricação ou conversão do papel.

O relatório de 2020 do IBÁ (Indústria Brasileira de Árvores), apontou o país como o segundo maior produtor mundial de celulose em 2019, perdendo apenas para os Estados Unidos. Conforme a Figura 1, em 2019 foram produzidas 19,7 milhões de toneladas, 6,6 % a menos que em 2018.

Figura 1 – Principais produções mundiais de celulose



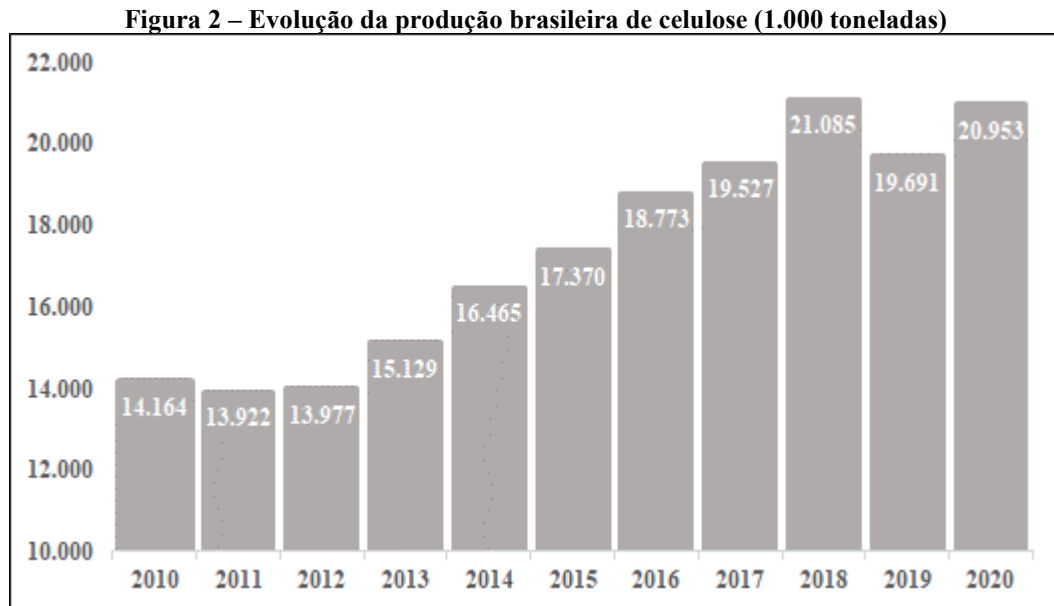
Fonte: IBÁ (2020)

O Brasil está entre os dez maiores produtores de papel no mundo. Em 2019, produziu 10,5 milhões de toneladas, um aumento de 1% em relação a 2018, sendo a razão o crescimento na produção de papéis para fins sanitários e para embalagem (IBÁ, 2020).

Em 2019, a produção nacional de celulose que é destinada 75% às exportações, teve um leve recuo de -1,4 toneladas, o que representa uma queda de -6,6% (IBÁ, 2020). Conforme

relatório do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES, 2017), o Brasil é um país altamente eficiente na produção de celulose, o qual apresenta um elevado grau de relevância no âmbito econômico e social (GIROLETTI, 2017).

Na Figura 2, é possível observar que em um período de dez anos, a produção de celulose no Brasil aumentou em torno de 67,6%.



De acordo com o Sindicato das Indústrias de Papel, Celulose e Pasta de Madeira para Papel, Papelão e de Artefatos de Papel e Papelão do Estado do Paraná (SINPACEL, 2021) em 2019, o estado produziu cerca de 2.267 toneladas de papel e 2.481 toneladas de celulose, o que representam, respectivamente, 21,5% e 12,6% de participação na produção nacional. Há tendência que o consumo aumente com o passar dos anos, pois ele possui relação direta com o crescimento da população responsável pelo acréscimo da demanda por bens e serviços (GIROLETTI, 2017).

O Brasil possui uma grande disponibilidade de recursos florestais, sendo que a área total de árvores plantadas alcançou 9,0 milhões de hectares em 2019 (IBA, 2020). As plantações de árvores brasileiras são as mais produtivas do mundo. Desse total, a maioria (77%) é representada pelo cultivo de eucalipto, com 6,97 milhões de hectares, e 18% de pinus, com 1,64 milhão de hectares (IBA, 2020).

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CELULOSE

2.2.1 Características da matéria prima

A indústria de celulose é muito diversificada, ela pode utilizar uma grande variedade de matéria-prima, sendo as fibras vegetais a principal. Celulose e papel são fabricados com matérias-primas contendo fibras de celulose, geralmente de madeira, papel reciclado ou resíduos agrícolas (BAJPAI, 2010). Além desses, a celulose também pode ser obtida através de fontes vegetais alternativas, como bambu, babaçu, sisal e resíduos agrícolas (IBA, 2015).

No Brasil, as duas principais fontes de madeira utilizadas para a produção de celulose são das espécies *Pinus radiata* e de *Eucalyptus globulus*. (IBA, 2015), sendo o primeiro responsável pela produção de massa celulósica de fibra curta, e o segundo gênero, de fibra longa (MELCHORS, 2019).

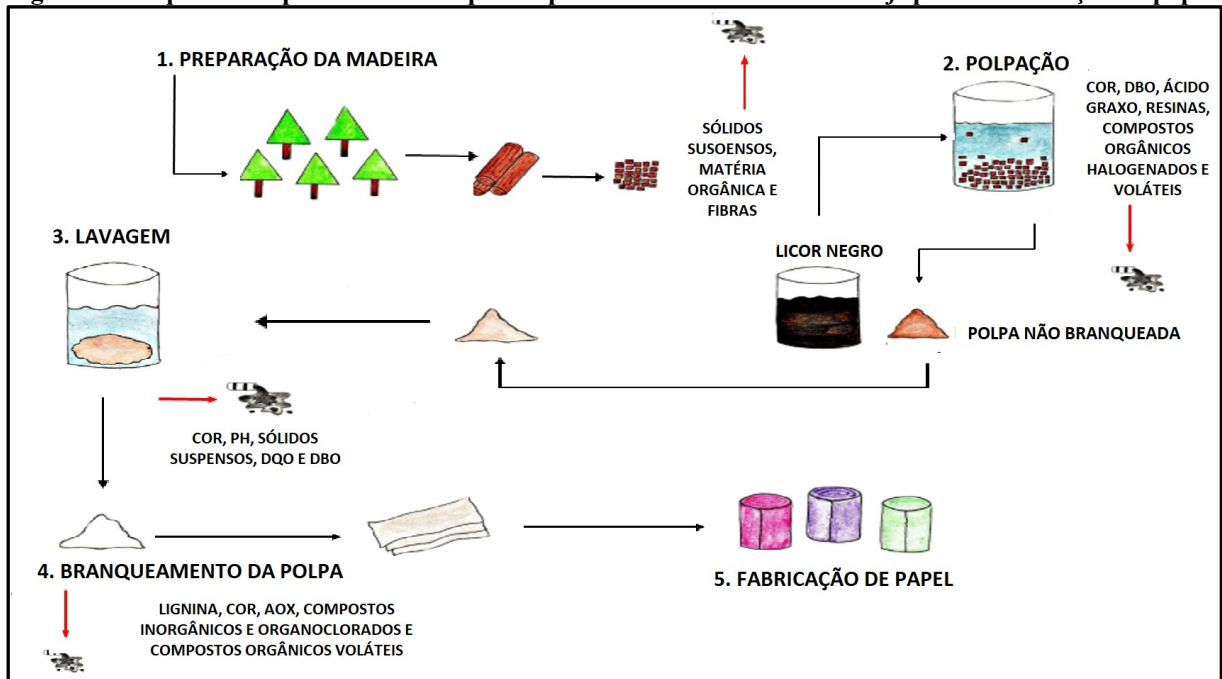
A composição exata da madeira varia de acordo com o tipo e espécie, mas os constituintes mais importantes são celulose, hemicelulose, carboidratos (amido e açúcares) e lignina (THOMPSON et al., 2001). A madeira contém cerca de 50% de água, e a fração sólida é tipicamente cerca de 45% de celulose, 25% de hemiceluloses, 25% de lignina e 5% de outros materiais orgânicos e inorgânicos (IPPC, 2015).

2.2.2 Processo produtivo da celulose kraft

Conforme Ashrafi et al. (2015), a fabricação de celulose *kraft* pode ocorrer através de diversos processos, incluindo os mecânicos, químicos, quimiotermodinâmicos e termomecânicos.

O processo de sulfato ou *kraft* é o dominante em todo o mundo, sendo utilizado por cerca de 80% das indústrias mundiais e correspondendo a mais de 90% da celulose obtida no Brasil, devido às propriedades superiores de resistência da polpa e sua aplicação à todas as espécies de madeira. (IPPC, 2015). Na Figura 3, é apresentado um diagrama geral do processo de celulose *kraft* e as características do efluente em cada uma das etapas.

Figura 3 – Esquema simplificado das etapas do processamento de celulose *kraft* para a fabricação de papel



Fonte: Adaptado de Patel, et al. (2021)

O processo de fabricação possui várias etapas: preparação da matéria-prima, cozimento (polpação), lavagem da polpa, recuperação química, branqueamento, secagem e fabricação de papel (BAJPAI, 2015).

O processo se inicia com o preparo da madeira. As árvores de reflorestamento são cortadas na forma de toras e transportadas para a indústria., posteriormente, essas toras são enviadas para descascadores mecânicos que removem toda a casca. Após, a madeira é lavada e transformada em cavacos (GAUTO; ROSA, 2013).

Em seguida, os cavacos vão para cozimento (polpação), onde ocorre adição de água e incrementos na pressão e temperatura, a madeira é separada em fibras individuais, por meios mecânicos ou químicos (IPPC, 2015). É nesse processo que os principais contaminantes contidos no efluente *kraft* são gerados (KAMALI; KHODAPARAST, 2015; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). Neste processo, as lascas de madeira são cozidas em altas temperaturas (150 a 170°C), em uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, as quais reagem com a lignina e os carboidratos presentes (SAINLEZ; HEYEN, 2013).

Após o processo de cozimento, as fibras celulósicas formam uma pasta marrom, contendo resíduos de lignina e licor negro (GIROLETTI, 2017). Depois da lavagem, a polpa é prensada, e concluído esse processo, a polpa é direcionada para etapa do branqueamento.

Indústrias que trabalham com a polpa não branqueada, encaminham a pasta diretamente para as máquinas de produção do papel (GIROLETTI, 2017). Caso exista o

processo de branqueamento, a polpa recebe uma série de tratamentos físicos e químicos para a remoção da lignina residual e outros grupos cromóforos, como aqueles que geram a cor típica desse efluente e que permanecem aderidos as fibras (SÉKULA, 2011).

A celulose diluída em água passa pela secagem, que consiste de etapas em prensas e trocadores de calor para retirar a água remanescente, e assim, obter a celulose branqueada em bobinas, finalizando a sua produção. Este produto pode ser posteriormente derivado para a fabricação do papel (GAUTO; ROSA, 2013).

2.3 EFLUENTE GERADO NA PRODUÇÃO DE CELULOSE *KRAFT*

O efluente gerado na produção de celulose *kraft* pode apresentar variação das suas características. Conforme obtido por Peitz (2018), Hinojosa (2014), Villamar et al., (2009), as concentrações de matéria orgânica do efluente variam entre 400 a 2000 mg/L de DQO e a DBO₅ com variações entre 70 a 570 mg/L.

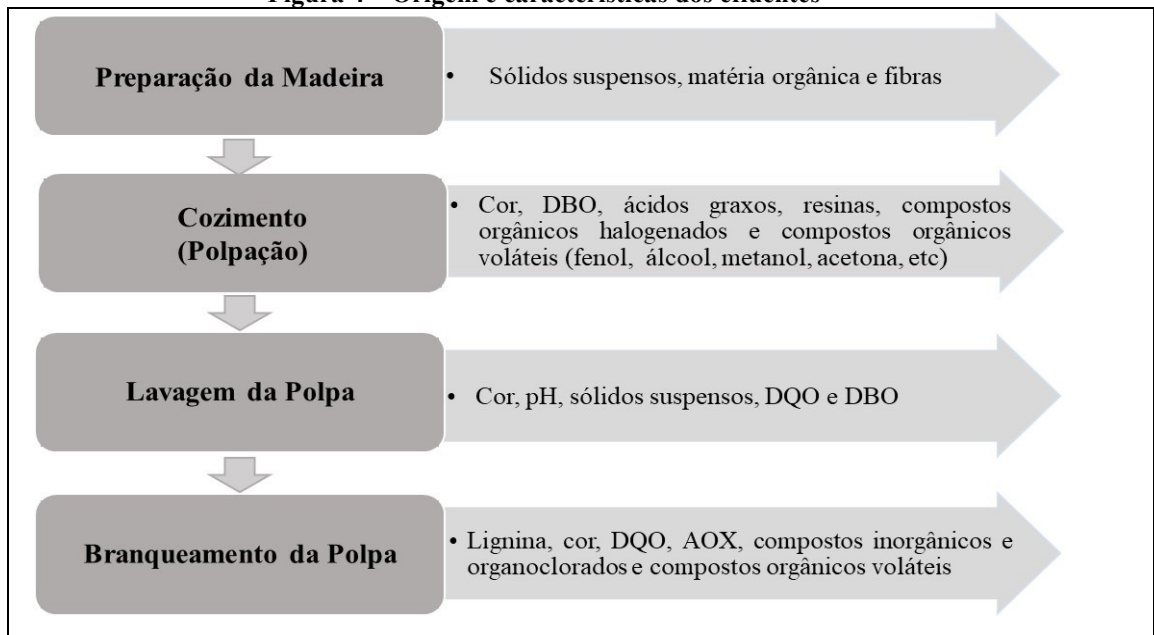
A fabricação de celulose e papel consiste em cinco etapas básicas, e uma vez que a etapa de polpação pode ser realizada por diversos métodos: os mecânicos, químicos, termomecânicos ou quimiotermodomecânicos (GRÖTZNER et al., 2018), o efluente final é uma combinação do efluente da lavagem das fibras com aqueles oriundos dos demais processos de produção.

Além de altas concentrações de matéria orgânica, os efluentes podem apresentar compostos recalcitrantes como os orgânicos halogenados (AOXs), ácidos lignossulfônicos e resínicos, hidrocarbonetos e fenóis clorados e dioxinas oriundos do processo de branqueamento; terpenos, fenóis polares, ácidos graxos e esteróis provenientes do processo de digestão (VIDAL et al., 2021). Ainda possuem compostos lignínicos, cor e extrativos (KAMALI et al., 2019) e cerca de 700 outros compostos orgânicos e inorgânicos (BUYUKKAMACI; KOKEN, 2010; KARRASCH et al., 2006).

Efluentes de celulose quando não tratados de maneira adequada, podem causar impactos negativos nos ecossistemas aquáticos dos corpos receptores (CHAMORRO et al., 2009; XAVIER et al., 2011; KAMALI; KHODAPARAST, 2015; PEITZ; XAVIER, 2020).

Na Figura 4, são apontados os principais pontos de geração de efluentes líquidos na produção de celulose e suas características.

Figura 4 – Origem e características dos efluentes



Fonte: Adaptado Pokhrel e Viraraghavan (2004)

Os processos que geram os efluentes com maior potencial de poluição é a polpação e o branqueamento da polpa.

2.4 TRATAMENTO DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE CELULOSE *KRAFT*

As características dos efluentes de celulose são variáveis, essas alterações podem ser atribuídas aos diferentes tipos de processos de polpação, branqueamento ou fabricação da celulose, a matéria prima utilizada na fabricação, a recirculação interna dos efluentes para recuperação, o volume de água doce inserido no sistema, entre muitos outros fatores (HOSSAIN; ISMAIL 2015; KAMALI; KHODAPARAST 2015, HUBBE et al., 2016).

A quantidade de água utilizada está diretamente relacionada a geração/emissão de efluentes, no entanto, o potencial poluidor está associado a operação da indústria e ao grau de recirculação da água (SPRINGER et al., 2000).

Os processos de tratamento de efluentes devem ser selecionados de forma a permitir que seja alcançada a qualidade necessária para o seu descarte, isto é, de forma a minimizar danos ao ambiente receptor e que atenda aos requisitos legais dos órgãos reguladores (LEWIS et al., 2018).

O tratamento de águas residuais pode ser dividido em coleta, pré-tratamento ou tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário, tratamento terciário e

descarte, sendo que o tratamento típico pode incluir algumas ou todas essas etapas (KLOPPING; FOSTER, 2003).

Diferentes métodos físicos, químicos e biológicos (AZADIAGHDAM et al., 2016; GROTZNER et al., 2018; MACHADO et al., 2018; CAI et al., 2019) têm sido usados para tratar efluentes de celulose, e cada um deles tem suas vantagens e desvantagens. O tratamento baseado em uma única abordagem, não é suficientemente eficaz para atender aos requisitos de descarte de efluentes de celulose *kraft* (THOMPSON et al., 2001). Geralmente, a combinação de várias opções de tratamento é uma tentativa de obter o máximo desempenho de tratabilidade e incrementar a qualidade do efluente antes de seu descarte final (ALI et al., 2013; ASHRAFI et al. 2015).

Na Tabela 1, são apresentados alguns exemplos de sistemas de tratamento biológico e as principais características de diferentes amostras de efluente de indústrias de celulose.

Tabela 1 – Características dos tratamentos biológicos de efluentes de celulose

Sistemas de Tratamento	TDH (Dias)	C:N:P	COV (kgDQO m ⁻³ d ⁻¹)	Parâmetros	Eficiência (%)	Referência
RSB	1	100:5:1	-	DQO	95	Muhamad et al. (2015)
				Cor	82	
				ST	92	
				NO ₃ ⁻	86	
				PO ₄ ⁻	60	
Wetland	5	-	-	DQO	86	Rani et al. (2011)
				DBO ₅	80	
				ST	88	
Microalgas	28	100:16,7:2,2	-	Cor	89	Usha et al. (2016)
				DQO	89	
				DBO ₅	75	
				COT	80	
				NO ₃ ⁺	65	
MBBR	0,55	100:5:1	8,9	PO ₄ ⁺	71	Peitz; Xavier (2020)
				DQO	40 – 42	
				DBO ₅	80 – 90	
				Cor	22 – 41	
Lodo ativado	0,5	100:5:1	1,2	CFT	21 – 36	Castro et al. (2020)
				DQO	52	
				DBO ₅	92	
				CA	22	
				CL	21	
				CLS	18	
				Cor	9	
CFT	- 37*					
MBBR-APG	1,28	100:5:1	0,6	DQO	45	Melchiors (2019)
				DBO ₅	51	
				COT	45	
				CFT	23	
				CL	10	
FBMBR	1,5	-	0,91 – 1,1	Cor	-4*	Izadi et al. (2019)
				DQO	92 – 94	
				NH ₄ ⁺	59 – 97	
				NO ₂ ⁺	78 – 97	
				NO ₃ ⁺	59 – 98	
				Nitrogênio total	68 – 92	

Nota: TDH - Tempo de Detenção Hidráulica. RSB – Reator Sequencial em Batelada. Wetland – Jardim Filtrante. MBBR – Reator Biológico de Leito Móvel. MBBR-APG – Reator Biológico de Leito Móvel com Suporte Esponjoso. FBMBR – Reator Biológico de Leito Fixo. CA – Compostos Aromáticos. CL – Compostos Lignínicos. CLS – Compostos Lignínicos Sulfônicos. NH₄⁺ – Amônio. NO₂⁻ – Nitrito. NO₃⁻ – Nitrato. PO₄⁻ – Fosfato. Valores negativos indicam incremento do parâmetro

Fonte: Autoria própria (2022)

Entre as tecnologias aeróbias, o lodo ativado e as lagoas aeradas são comumente usadas na indústria de celulose *kraft* (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004). Estes, se apresentam eficazes na remoção de matéria orgânica global (DQO e DBO₅), entretanto, são pouco eficientes na eliminação da cor e compostos recalcitrantes presentes no efluente (CHAMORRO et al., 2009; KAMALI et al., 2019; PEITZ, 2018; XAVIER et al., 2011).

2.5 LAGOA DE ESTABILIZAÇÃO

As lagoas aeradas são sistemas de tratamento biológico, as quais são caracterizadas por sua grande extensão, a fim de suportar TDH na ordem de 2 a 4 dias e por não haver a remoção contínua de lodo (VIRKUTYTE, 2017). A operação e manutenção da lagoa é simples, e são estáveis se recebem choques de carga, porém, apresentam problemas na separação do excesso de lodo gerado (SUBASHINI, 2015; VIDAL et al., 2021).

As lagoas aeradas abrigam comunidades microbianas responsáveis pela degradação dos contaminantes, sendo que a matéria orgânica (DBO) serve como fonte de energia e carbono para o crescimento celular. A DBO é removida à medida que os compostos de carbono são oxidados para gerar os produtos finais da respiração (principalmente energia, H₂O e CO₂). Os microrganismos são sensíveis às mudanças nas condições ambientais, como variações de pH, temperatura, carga orgânica volumétrica e teor de compostos tóxicos, bem como, mudanças climáticas sazonais, essas mudanças afetam a composição da comunidade microbiana e o seu desempenho geral (VIRKUTYTE, 2017).

No Quadro 1, são apresentadas as classificações dos sistemas de lagoas de estabilização: lagoa facultativa, lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa, lagoa aerada facultativa, lagoa aerada de mistura completa seguida de lagoa de decantação e lagoa de maturação (VON SPERLING, 2017).

Quadro 1 – Descrição dos principais sistemas de lagoas de estabilização

Sistema	Descrição
Lagoa facultativa	As condições aeróbias são mantidas nas camadas superiores da água, enquanto as condições anaeróbias predominam em camadas próximas ao fundo da lagoa. A maior parte do oxigênio consumido vem da fotossíntese das algas, que crescem naturalmente em águas com grandes quantidades de nutrientes e energia da luz solar.
Lagoa anaeróbia seguida de lagoa facultativa	A lagoa é mais profunda e com menor volume. A remoção da DBO ₅ é em torno de 50 a 70% na lagoa anaeróbia, o restante da DBO é consumida na lagoa facultativa.
Lagoa aerada facultativa	São utilizados aeradores mecânicos para o fornecimento de oxigênio, os mecanismos de remoção da DBO ₅ são similares aos de uma lagoa facultativa. Grande parte da biomassa do efluente sedimenta e é decomposta anaerobiamente no fundo.
Lagoa aerada de mistura completa seguida de lagoa de decantação	A biomassa permanece dispersa no meio líquido ou em mistura completa. As bactérias ficam dispersas no meio líquido, aumentando a eficiência de remoção da DBO ₅ e permitindo, conseqüentemente, que tenha um menor volume que uma lagoa aerada facultativa. O efluente possui alto teor de sólidos, que necessitam ser removidos antes do lançamento em corpo hídrico. A lagoa de decantação a jusante proporciona essa remoção.
Lagoa de maturação	São utilizadas como pós tratamento de processos que buscam a remoção da DBO ₅ , sendo projetadas em uma série de lagoas, ou uma lagoa única com divisões por chicanas. O objetivo principal é a remoção de nutrientes e patógenos.

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2017)

2.5.1 Lagoas aeradas facultativas (LAF)

Uma LAF deve desempenhar três funções distintas: oxidação biológica de compostos orgânicos, sedimentação de sólidos suspensos e digestão anaeróbia de sólidos sedimentados (KLOPPING; FOSTER, 2003).

Nas LAFs o oxigênio é fornecido por aeradores de superfície. Com isto, consegue-se uma maior aeração do que nos sistemas exclusivamente facultativos, permitindo que a decomposição da matéria orgânica se dê mais rapidamente. Em decorrência, o tempo de detenção do efluente na lagoa pode ser menor, ou seja, o requisito de área é inferior as lagoas estritamente facultativas (VON SPERLING, 2017).

Uma lagoa é denominada facultativa pelo fato do nível de energia introduzido pelos aeradores ser suficiente apenas para a oxigenação, mas não para manter os sólidos (bactérias e sólidos) em suspensão na massa líquida. Desta forma, os sólidos tendem a sedimentar e constituir a camada de lodo de fundo, a ser decomposta anaerobiamente. Apenas a DBO_5 solúvel é representada pelos sólidos de menores dimensões, que permanecem na massa líquida, vindo a sofrer decomposição aeróbia (VON SPERLING, 2017).

Na Tabela 2, são apresentados os desempenhos de alguns sistemas biológicos, com ênfase em lagoas encontrados na literatura para diferentes COVs de efluente de celulose *kraft*.

Tabela 2 – Sistemas de lagoa aerada facultativa ou mistura completa no tratamento de efluente de celulose e papel

Sistema de Tratamento	Parâmetros	Eficiência (%)	Dosagem Nutrientes	COV (kgDQO.m ⁻³ d ⁻¹)	TDH (Dias)	Referência
Lagoa aerada	DBO ₅	86	DBO:N:P 100:0,8:0,5	-	6,0	Slade et al. (1999)
	DQO	53				
	PT	23				
	NKT	-156*				
	SST	74				
Lagoa aerada	DBO ₅	96	DBO:N:P	0,8	1,0	Chamorro et al. (2009)
	DQO	65	100:5:1			
	CFT	20				
Lagoa aerada	DBO ₅	76 – 94	DBO:N:P 100:1,3:0,06	-	28	Dewi et al. (2011)
	DQO	48 – 67				
	PT	30 – 50				
	NT	50 – 61				
	SST	-11* – 28				
Lagoa aerada e lodo ativado	DBO ₅	99	DBO:N:P 100:5:1	0,4	2,2	Xavier et al. (2011)
	DQO	57				
	CFT	40				
	Cor	- 19*				
Lagoa aerada	DBO ₅	90 – 95	-	-	28	Lewis et al. (2012)
	DQO	35 – 63				
	COT	37				
	Cor	- 96*				
Lagoa aerada facultativa	DBO ₅	86	DBO:N:P 100:5:1	0,2	3,8	Machado et al. (2018)
	DQO	52				
	Cor	20				
	CL	30				
Lagoa aerada facultativa	DBO ₅	94	DQO:N:P 100:0,5:0,1	0,2	2,1	Nunes et al. (2021)
	DQO	51				
	Cor	7				
	COT	49				
	CL	13				

Nota: NKT - Nitrogênio Kjeldahl; NT – Nitrogênio Total; PT – Fósforo Total; SST – Sólidos Suspensos Totais. *Valores negativos indicam incremento do parâmetro

Fonte: Autoria própria (2022)

Como pode ser observado na Tabela 2, verifica-se que a maioria dos sistemas apresentam bom desempenho na remoção de matéria orgânica, atingindo mais de 90% de remoção na DBO₅ e aproximadamente 60% na DQO. Contudo, eles têm baixa eficiência na remoção de cor e compostos recalcitrantes, como aqueles derivados de lignina (CABRERA, 2017; XAVIER et al., 2011), pois esses compostos específicos com alto peso molecular e recalcitrantes são parcialmente transformados por bactérias aeróbias (biotransformação), sem alcançar a mineralização completa da matéria orgânica, de maneira que não são convertidos em CO₂ e H₂O (CHAMORRO, et al., 2005).

2.6 ADIÇÃO DE NUTRIENTES

Em 1934, o biólogo Alfred Redfield descobriu em pesquisas no oceano a proporção de carbono, nitrogênio e fósforo na água do mar, baseado na composição média do fitoplânctons. Essa razão biogeoquímica se tornou uma importante referência, pois demonstra a razão entre o consumo de oxigênio e a produção de nutrientes através da oxidação da matéria orgânica celular.

Os microrganismos consomem matéria orgânica para obter a energia necessária para a manutenção e reprodução celular. Para que haja o crescimento, além de substrato, deve ter disponibilidade de nutrientes, para que aconteça a síntese celular. A quantidade teórica de nitrogênio e fósforo necessária para a síntese de novas células depende das condições de crescimento do sistema.

A regra prática é fornecer uma proporção de matéria orgânica e nutrientes de 100:5:1 (C:N:P), ou seja, teoricamente para cada 100 mg/L de DBO_5 as bactérias requerem 5 mg/L de nitrogênio e 1 mg/L de fósforo (KENNY, 2010). É importante observar esse balanço no processo, de maneira que os nutrientes exerçam seu papel no metabolismo, na estruturação do tecido celular e na reprodução dos microrganismos.

A necessidade real de nutrientes dependerá da síntese líquida de biomassa, esse equilíbrio está relacionado as taxas de nitrogênio e fósforo no lodo residual, as características do efluente e o tempo médio de retenção. Em sistemas de lagoas aeradas facultativas a proporção necessária de nutrientes é geralmente menos da metade daquela de um sistema de lodo ativado, devido à reciclagem de nutrientes da atividade bentônica (anaeróbia) que ocorre em seções não aeradas da lagoa (KLOPPING; FOSTER, 2003).

Os microrganismos são formados principalmente por carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo e outros micronutrientes. Enquanto o carbono e o oxigênio são provenientes do efluente e da aeração, as principais fontes de N e P são a adição de nutrientes e “feedback” bentônico (FTCA, 2008).

Embora seja possível que as bactérias consumam DBO_5 sem nutrientes, a síntese completa de novas células requer nitrogênio e fósforo em quantidades adequadas. Sem número suficiente de bactérias, não é possível a remoção ideal de DBO_5 .

As bactérias heterotróficas necessitam de nitrogênio amoniacal ou nitrato, e fósforo para maximizar a eficiência da remoção de DBO_5 (KENNY, 2010; WIEGAND, 2007). O nitrogênio está disponível na biomassa como amônio (NH_4^+) ou nitrato (NO_3^-), sendo que o

amônio é a fonte preferida dos microrganismos. Já o fósforo deve estar na forma de ortofosfato solúvel para ser assimilado pela biomassa (KLOPPING; FOSTER, 2003).

A limitação de nutrientes pode ser resolvida pela adição ou redução de nitrogênio e fósforo ao sistema, no entanto, podem surgir problemas se a suplementação não for corretamente gerenciada (HUBBE et al., 2016; KENNY, 2010). A adição insuficiente de nutrientes pode promover declínio no desempenho do tratamento (HUBBE et al., 2016). A deficiência de nutrientes (nitrogênio e/ou fósforo) tem potencial para aumentar as perdas de sólidos suspensos totais, afetar o desempenho da remoção de DBO₅ e/ou DQO, aumento de volume de lodo e baixa separação de sólidos (SLADE et al., 2004; KENNY, 2010). Contudo, tanto a falta de nutrientes como seu excesso, podem ter efeito negativo no desempenho dos sistemas de tratamento biológico. Por exemplo, nutrientes em abundância podem criar problemas como espuma excessiva, aumento da carga de DBO e SST no efluente de saída e o incremento do potencial de eutrofização (EKHOLM et al., 2007; KENNY, 2010).

De acordo com Lindblom (2003), um sistema de controle gerenciado de maneira adequada gera vários benefícios na redução da descarga de nutrientes no corpo receptor; menos distúrbios do processo e diminuição do consumo de nutrientes; e, conseqüentemente, redução de custos. A otimização da adição de nutrientes não serve apenas como controle de qualidade (HUBBE et al., 2016), visa também minimizar a dosagem (redução de custos) sem comprometer a estabilidade operacional do processo biológico (MÖBIUS, 1991; KENNY, 2010).

2.7 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL RELACIONADA À EFLUENTES

No Brasil, a Resolução 430/11 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), define o enquadramento e os padrões para lançamento de efluentes de diversas atividades em corpos hídricos. De acordo com esta resolução, o lançamento de efluentes em corpos de água deve atender as características da classe à qual o corpo hídrico está enquadrado, não excedendo as suas condições e padrões de qualidade (CONAMA, 2011).

Em relação a legislação estadual para efluentes, tem-se no Paraná a resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA) nº 070/09, a qual dispõe sobre critérios e padrões de lançamentos de efluentes industriais em águas superficiais do Estado (PARANÁ, 2010).

Os limites dos parâmetros típicos de lançamento dos efluentes, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Padrões legais de lançamento dos efluentes

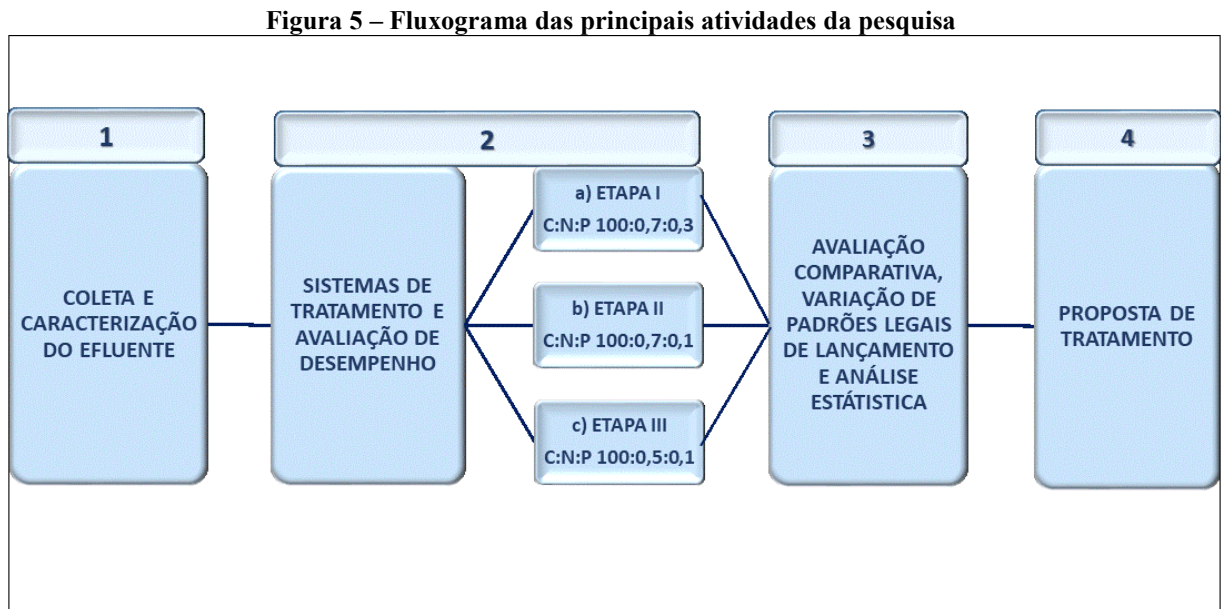
Legislação Vigente	Parâmetros	Padrão de lançamento
CEMA 70/2009	DBO ₅	Remoção mínima de 60%, com valor inferior a 50 mg/L
CEMA 70/2009	DQO	Valor inferior a 300 mg/L
CONAMA 430/2011	pH	Entre 5 a 9

**Nota: CEMA – Conselho Estadual de Meio Ambiente; CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente
Fonte: Autoria própria (2022)**

Com base nos dados apresentados na Tabela 3, pode ser estimado se o efluente tratado atende aos critérios de lançamento para o setor no estado do Paraná.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi dividida em quatro etapas, as principais atividades estão relacionadas na Figura 5:



Fonte: Autoria própria (2021)

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE CELULOSE *KRAFT*

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR) do Departamento de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

O efluente industrial utilizado neste estudo foi gentilmente cedido por uma indústria de celulose *kraft* localizada na região metropolitana de Curitiba - PR, Brasil.

A indústria produz celulose *kraft* não branqueada e possui sistema de tratamento biológico composto de gradeamento, decantação primária, sistema de lagoa aerada facultativa e lagoa de maturação (polimento). O efluente foi coletado na calha *Parshall*, na entrada do sistema de tratamento da indústria, transportado para o LATAR – UTFPR em galões plásticos de 20 L, e armazenado em temperatura de 4°C, na ausência de luz até o momento do seu uso (ABNT, 1987).

Durante as três etapas do tratamento com a LAF, foram realizadas cinco coletas de amostras (Etapa I – duas coletas; Etapa II – duas coletas e Etapa III – uma coleta), que eram feitas sempre que o volume da amostra armazenada no LATAR estava acabando.

As características do efluente foram determinadas por meio de análises dos parâmetros, todas realizadas em triplicata: DBO₅, DQO, COT, cor, pH, CFT, compostos específicos aromáticos, lignínicos e lignossulfônicos em amostras filtradas em membranas de nitrocelulose com porosidade de 0,45 µm.

As análises dos parâmetros de fósforo total e nitrogênio total foram realizadas em laboratório externo, acreditado pela ABNT NBR ISO/IEC 17.025/2017.

O termo “afluente” refere-se à água residual que entra no sistema de tratamento e “efluente” faz referência ao resíduo tratado pela LAF.

3.2 DESCRIÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL

Foi adotado o tratamento biológico contínuo para o efluente, usou-se um reator em escala de bancada que simulou uma LAF. Na Figura 6 é apresentada a foto do esquema da LAF.

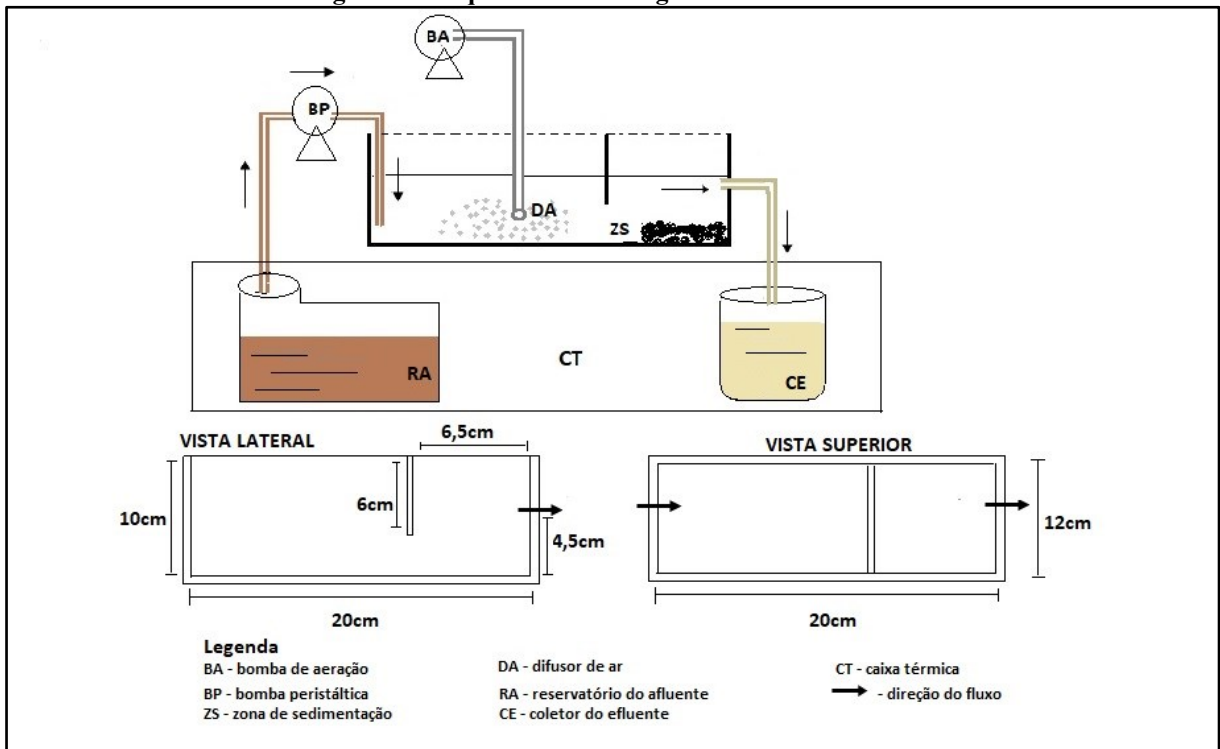


Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 6, é apresentado uma foto da LAF empregada nesse trabalho, que foi construída em material acrílico transparente, com 1 L de volume útil e com zona de sedimentação. O afluente e o efluente foram conservados em recipientes armazenados em uma caixa térmica com gelo em gel, de forma que suas características fossem preservadas e considerando as amostras pré e pós tratamento por LAF, nas 24 horas de operação e nos fins de semana. A cada acionamento da bomba peristáltica era acrescido cerca de 80 mL ao sistema de LAF.

Na Figura 7 é apresentado o esquema da LAF.

Figura 7 – Esquema de uma lagoa aerada facultativa



Fonte: Machado (2017)

Na Figura 7 é apresentada o desenho de uma LAF, o qual é composto por zona de aerção e de sedimentação, ambientes importantes onde ocorrem as transformações químicas durante o tratamento.

Em todas as condições, foi empregada a mesma carga orgânica volumétrica (COV) de $0,2 \text{ kg.DQO.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Essa COV adotada representa a carga média utilizada na indústria que cedeu o afluente.

A carga prevista de $0,2 \text{ kgDQO.m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, foi mantida variando o TDH (d), levando em conta a COV prevista e a concentração de matéria orgânica do afluente, em termos de DQO (mg/L), de acordo com a Equação 1.

$$\text{COV} = \frac{Q \cdot S}{V} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

COV = Carga Orgânica Volumétrica preestabelecida ($\text{kg DQO. m}^{-3} \text{ d}^{-1}$)

Q = Vazão ($\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$)

S = Concentração de substrato no afluente (kg DQO m^{-3})

V = Volume total do reator (m^3)

A Etapa I de operação do sistema LAF ocorreu entre os meses de outubro a dezembro/2020, a Etapa II aconteceu entre o período de maio a julho/2021 e a Etapa III também

foi realizada entre os meses de outubro a dezembro/2021, sendo que em cada uma das três etapas, a LAF foi operada por aproximadamente 60 dias.

A aeração do sistema foi realizada através de compressor de ar com vazão média de 35 L/h, controlando o oxigênio dissolvido. A alimentação da LAF foi realizada por meio de bomba peristáltica (modelo Milan – BP 600).

A adição dos nutrientes ao afluente da LAF para as variações de C:N:P foi realizada com soluções de cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato dipotássico (K_2HPO_4), como fontes de nitrogênio e fósforo. Para o ajuste do efluente conforme as três variações de nutrientes determinadas para essa pesquisa, na Etapa I (100:0,7:0,3) foi adicionado $2,674 \text{ g.L}^{-1}$ de NH_4Cl e $1,687 \text{ g.L}^{-1}$ de K_2HPO_4 , para a Etapa II quando foi diminuído o P (100:0,7:0,1), acrescentou-se $2,674 \text{ g.L}^{-1}$ de NH_4Cl e $0,562 \text{ g.L}^{-1}$ de K_2HPO_4 e na Etapa III (100:0,5:0,1) foi restringido o N e acrescentado $1,910 \text{ g.L}^{-1}$ de NH_4Cl e $0,562 \text{ g.L}^{-1}$ de K_2HPO_4 (PEITZ; XAVIER, 2017).

Os nutrientes foram dosados com o uso de pipeta, sendo que para cada 100 mg/L de DQO medido foi adicionado 1 mL de solução concentrada de nutriente. Desta forma, para preparar 1000 mL de afluente se adicionava em torno de 4-5 mL da solução concentrada de nutriente. A mudança de relação de C:N:P foi realizada após o sistema atingir o estado estacionário, e para cada uma delas foi preparada uma solução concentrada de nutrientes.

Também foi realizada a correção do pH do afluente para 7,00 antes da entrada na LAF, utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ambos em concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A temperatura e oxigênio dissolvido (OD) nos reatores foram monitorados por meio de medição direta (Oxímetro Lutron DO-5519).

Foi realizada a inoculação do sistema LAF, através da formação de biomassa com lodo proveniente do fundo da lagoa aerada da indústria de celulose não branqueada que cedeu o efluente para a pesquisa. Primeiramente, foi considerado um tempo de aclimatação e estabilização do lodo de aproximadamente 10 a 15 dias, após isso, iniciou-se o tratamento do afluente. A concentração final da biomassa utilizada foi de 70 mg.SSV L^{-1} , valor intermediário entre os usados em sistemas biológicos (VON SPERLING, 2014) e a concentração em lagoa aerada no tratamento de efluente *kraft* de Nunes (2021).

3.3 VARIAÇÃO DA DOSAGEM DE NUTRIENTES

Foi necessária a adição de nutrientes nas amostras do efluente oriundo da indústria de celulose *kraft*. O nitrogênio e fósforo foram adicionados ao efluente três vezes na semana

durante o período de estudo, para atingir proporções de C:N:P de 100:0,7:0,3, 100:0,7:0,1 e 100:0,5:0,1, Etapa I, II e III, respectivamente.

Todas as vezes que foi adicionado mais efluente para a entrada no reator LAF, o nutriente também foi adicionado. Levou-se em consideração o valor da DQO quantificado no efluente para definir o volume de nutriente adicionado.

3.4 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Na Tabela 4 são descritas as metodologias, equipamentos e periodicidade que foram utilizadas durante a realização das análises da LAF, eles foram baseados em Xavier et al., (2011). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 4 – Métodos de análise físico-química e de armazenamento da amostra

Parâmetros	Metodologia / Equipamento	Periodicidade
Armazenamento e preservação da amostra	1060 C (APHA, 2005) e NBR 9898 (ABNT, 1987)	-
pH	pHmetro CienlaB mPA-210	3 vezes por semana
Vazão (L d ⁻¹)	Proveta de 100 mL	3 vezes por semana
Temperatura	Termômetro digital	3 vezes por semana
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	Oxímetro Lutron DO-5519	1 vez por semana
Série de sólidos (Totais e voláteis) (mg L ⁻¹)	2540 D, E, F (APHA, 2017)	1 vez por COV
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	5310 B (APHA, 2017)	1 vez por COV
Demanda química oxigênio (mg L ⁻¹)	5220 D (APHA, 2017)	3 vezes por semana
Demanda bioquímica de oxigênio (mg L ⁻¹)	5210 B (APHA, 2017)	2 vezes por semana
Cor (Vis440nm)	(CHAMORRO et al., 2009)	3 vezes por semana
Compostos fenólicos totais (mg L ⁻¹) (UV215nm)	(CHAMORRO et al., 2009)	3 vezes por semana
Compostos lignínicos (UV280nm)	(ÇEÇEN, 2003)	3 vezes por semana
Compostos lignossulfônicos (UV346nm)	(ÇEÇEN, 2003)	3 vezes por semana
Compostos aromáticos (UV254nm)	(ÇEÇEN, 2003)	3 vezes por semana
Nitrogênio Total *	4500 C (APHA, 2017)	1 vez por COV
Fósforo Total *	4500 E (APHA, 2017)	1 vez por COV

Nota: * Parâmetro realizado em laboratório externo, acreditado pela ABNT ISO/IEC 17025

Fonte: Autoria própria (2021)

O monitoramento e desempenho da LAF foi realizado considerando a remoção da carga de DQO, DBO₅, cor, compostos aromáticos, compostos derivados de lignina e compostos fenólicos totais. Para controle da operação do sistema, foram monitorados o pH, a temperatura e oxigênio dissolvido.

Para a realização das análises de monitoramento (DQO, DBO₅, COT, CFT, cor, compostos aromáticos, compostos de lignina e lignossulfônicos) as amostras de afluente e efluente foram previamente filtradas em membrana de nitrocelulose com porosidade de 0,45 µm. As análises realizadas em espectrofotômetro (cor, CFT, compostos aromáticos e compostos derivados de lignina), foram diluídas para a realização das leituras, sendo os resultados calculados considerando o fator de diluição utilizado.

No início de cada etapa dos experimentos, foram realizadas as análises de sólidos suspensos totais (SST), e sólidos suspensos voláteis (SSV), para a quantificação da biomassa para inoculação da LAF. Em cada COV, foi feita uma análise de COT, nitrogênio total e fósforo total logo após ser atingido o estado estacionário atingido, isto é, quando a remoção de DBO₅ é constante por um determinado período de análises, para aquela condição de tratamento.

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os resultados de eficiência de remoção obtidos durante as etapas do tratamento através do sistema LAF foram avaliados a partir de análises de variância no software Statistica 14.0.0.15.

Os dados obtidos durante as etapas de tratamento com a LAF foram submetidos a análises de variância ANOVA, de um critério e pós-Tukey, após verificação de normalidade dos mesmos, com nível de significância $p < 0,05$. A partir disso, buscou-se avaliar a diferença de desempenho entre as LAFs com as diferentes dosagens de nutrientes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO

As amostras industriais que foram utilizadas como afluente no tratamento na LAF têm a sua caracterização apresentada na Tabela 5, realizada logo da coleta.

Pode-se observar uma variação do valor dos parâmetros avaliados. Esta variação pode ter ocorrido devido a ajustes ou alterações no processo produtivo da celulose e papel *kraft*, as condições climáticas durante o período ou mesmo a operação do reator LAF.

Tabela 5 – Caracterização da amostra da indústria de celulose

Parâmetros	Etapa I 100: 0,7: 0,3	Etapa II 100: 0,7: 0,1	Etapa III 100: 0,5: 0,1
pH	7,40 (0,20)	7,60 (0,30)	7,90 (0,30)
DQO (mg L ⁻¹)	523,48 (6,30)	642,22 (18,20)	506,89 (3,40)
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	135,90 (17,10)	212,05 (53,80)	206,25 (21)
DBO ₅ /DQO	0,26	0,33	0,40
COT	41 (1,02)	60 (4,80)	26 (1,26)
CFT (mg L ⁻¹)	319,23 (61,70)	331,88 (50,50)	241,62 (6,05)
Cor (VIS440nm)	0,41 (0,06)	0,58 (0,45)	0,43 (0,35)
CA (UV254nm)	6,66 (1,20)	9,49 (1,20)	5,32 (3,42)
CL (UV280nm)	4,73 (0,25)	7,73 (0,78)	4,47 (2,73)
CLS (UV346nm)	1,41 (0,42)	2,73 (0,18)	1,34 (1,05)

Nota: Os valores apresentados na tabela são as médias dos resultados obtidos das análises de caracterização do efluente, em triplicata. Entre parênteses segue o desvio padrão das réplicas, sendo Etapa I n=2; Etapa II n=2 e Etapa III n=1

Fonte: Autoria própria (2022)

A razão de DBO₅/DQO é frequentemente utilizada para indicar a biodegradabilidade do efluente e possibilita uma descrição aproximada da decomposição da matéria orgânica após o tratamento biológico (GIROLETTI, 2017). Segundo Hubbe et al. (2016), em efluentes de celulose e papel *kraft* podemos observar taxas de biodegradabilidade entre 0,05 - 0,5, e quanto mais próximo de 1,0, mais biodegradável é o efluente bruto.

A amostra utilizada na Etapa I apresentou uma razão de DBO₅/DQO de 0,26, na Etapa II de 0,33 e na Etapa III 0,40, indicando que o efluente pode ser tratado por processos biológicos. Segundo Metcalf & Eddy (2003) um efluente é de natureza recalcitrante quando a relação entre estes dois parâmetros é menor que 0,30.

Peitz (2019) tratou efluente de indústria de celulose apresentando uma razão de 0,14 em lagoa aerada e alcançou remoções de DBO₅ entre 50 a 68% para essas amostras. Villamar

(2009) tratou em sistema MBBR efluente com razão DBO_5/DQO abaixo do recomendado para tratamentos biológicos (0,23) e alcançou remoções de 52,2% de DQO e 98,5% de DBO_5 .

Geralmente, efluentes de indústria de celulose apresentam valores de DBO_5/DQO abaixo do indicado para tratamentos biológicos, o que pode ser explicado pela presença de compostos recalcitrantes como os derivados da lignina e compostos fenólicos, mas ainda assim, sistemas biológicos são os mais aplicados para tratamento de efluente desse setor industrial (CHAMORRO et al., 2010; KAMALI et al., 2019).

Os baixos índices de biodegradabilidade representam um desafio adicional para o tratamento do efluente, pois podem indicar a existência de componentes tóxicos e pouco biodegradáveis como os derivados de lignina, compostos aromáticos e fenólicos (LEWIS, et al., 2011).

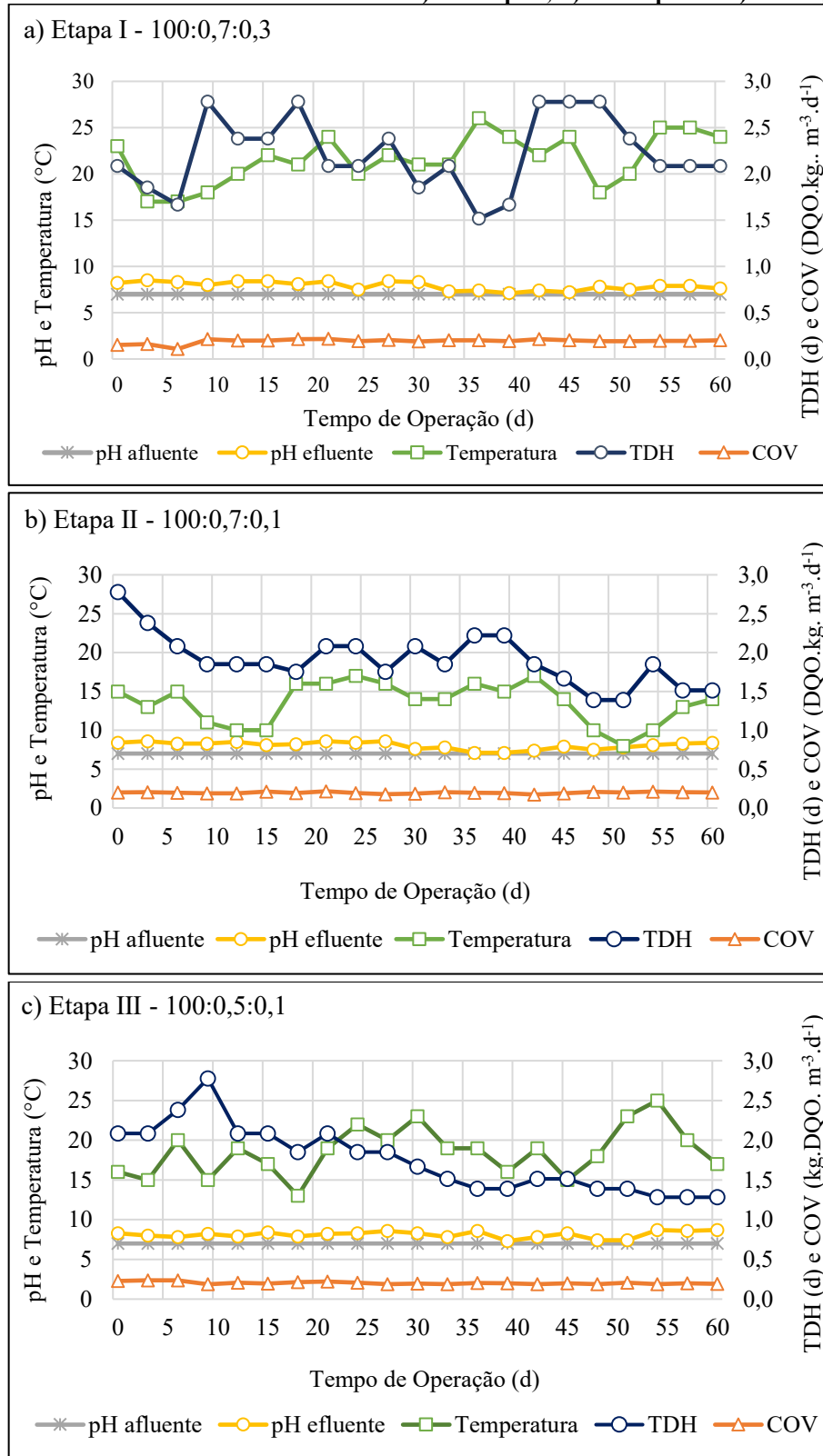
Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 5 estão de acordo com aqueles observados na literatura e de fato corroboram com a presença destes compostos específicos (SLADE, et al., 2004; ASSUNÇÃO et al., 2015; HUBBE et al., 2016; CABRERA, 2017; MACHADO, et al., 2018; PEITZ; XAVIER, 2019).

4.2 PARÂMETROS DE CONTROLE E OPERAÇÃO DA LAGOA AERADA FACULTATIVA DE BANCADA

4.2.1 Parâmetros de controle da LAF

Na Figura 8 (a), (b) e (c), são apresentados os parâmetros de controle e operação da LAF. Os quais foram: COV, pH, Temperatura e TDH.

Figura 8 – Parâmetros de controle da LAF a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III



Fonte: Autoria própria (2022)

A COV média da Etapa I foi de 0,19 (0,02) kg.DQO.m⁻³d⁻¹, próximo ao valor previsto, da Etapa II foi de 0,20 (0,01) kg.DQO.m⁻³d⁻¹ e da Etapa III foi de 0,20 (0,02) kg.DQO.m⁻³d⁻¹. O TDH variou em função da COV, sendo que na Etapa I o TDH médio foi de 2,22 (0,40) d, na Etapa II foi de 1,91 (0,34) d e na Etapa III foi de 1,75 (0,41) d.

O pH dos afluentes foi ajustado em 7,0 para alimentação no sistema de tratamento por LAF em todas as etapas, de modo a favorecer a biodegradação dos contaminantes. Após o tratamento, o pH elevou-se, sendo a média no efluente na Etapa I foi de 7,9 (0,46), para a Etapa II foi de 8,0 (0,48) e para a Etapa III foi de 8,1 (0,43), o que ressalta a característica facultativa da LAF empregada. Conforme Diez et al., (2001), a atividade ideal para bactérias ocorre em intervalos de pH entre 6,0 – 8,0.

A média do oxigênio dissolvido na zona de aeração foi de 7,9 (0,39) g L⁻¹ e na zona de sedimentação foi de 5,4 (0,56) mg L⁻¹ totalizando uma média de 6,6 mg L⁻¹ para a Etapa I. Na Etapa II, a média do oxigênio dissolvido na zona de aeração foi de 6,4 (0,46) mg L⁻¹ e na zona de sedimentação foi de 4,9 (0,16) mg L⁻¹ totalizando uma média entre os dois valores de 5,6 mg L⁻¹. Na Etapa III a média do oxigênio dissolvido na zona de aeração foi de 8,1 (0,49) mg L⁻¹ e na zona de sedimentação foi de 6,8 (0,45) mg L⁻¹ totalizando uma média de 7,4 mg L⁻¹.

A temperatura do ar média da Etapa I (ocorrida entre outubro a dezembro) foi de 21,6°C, sendo a mínima de 17,0 °C e a máxima de 26,0 °C, para a Etapa II (ocorrida entre maio e julho) a temperatura média foi de 13,5 °C, sendo a mínima de 8,0 °C e a máxima de 17,0°C e para a Etapa III (ocorrida entre outubro a dezembro) a temperatura média foi de 18,6 °C, sendo a mínima de 13,0 °C e a máxima de 25,0°C.

De acordo com Klopping e Foster (2003), a temperatura é um fator muito importante no crescimento dos microrganismos. Esse crescimento é o resultado direto de reações metabólicas, a maioria das quais são catalisadas por enzimas e à medida que a temperatura aumenta, também aumenta a taxa de reação e a conseqüente taxa de crescimento e reprodução celular.

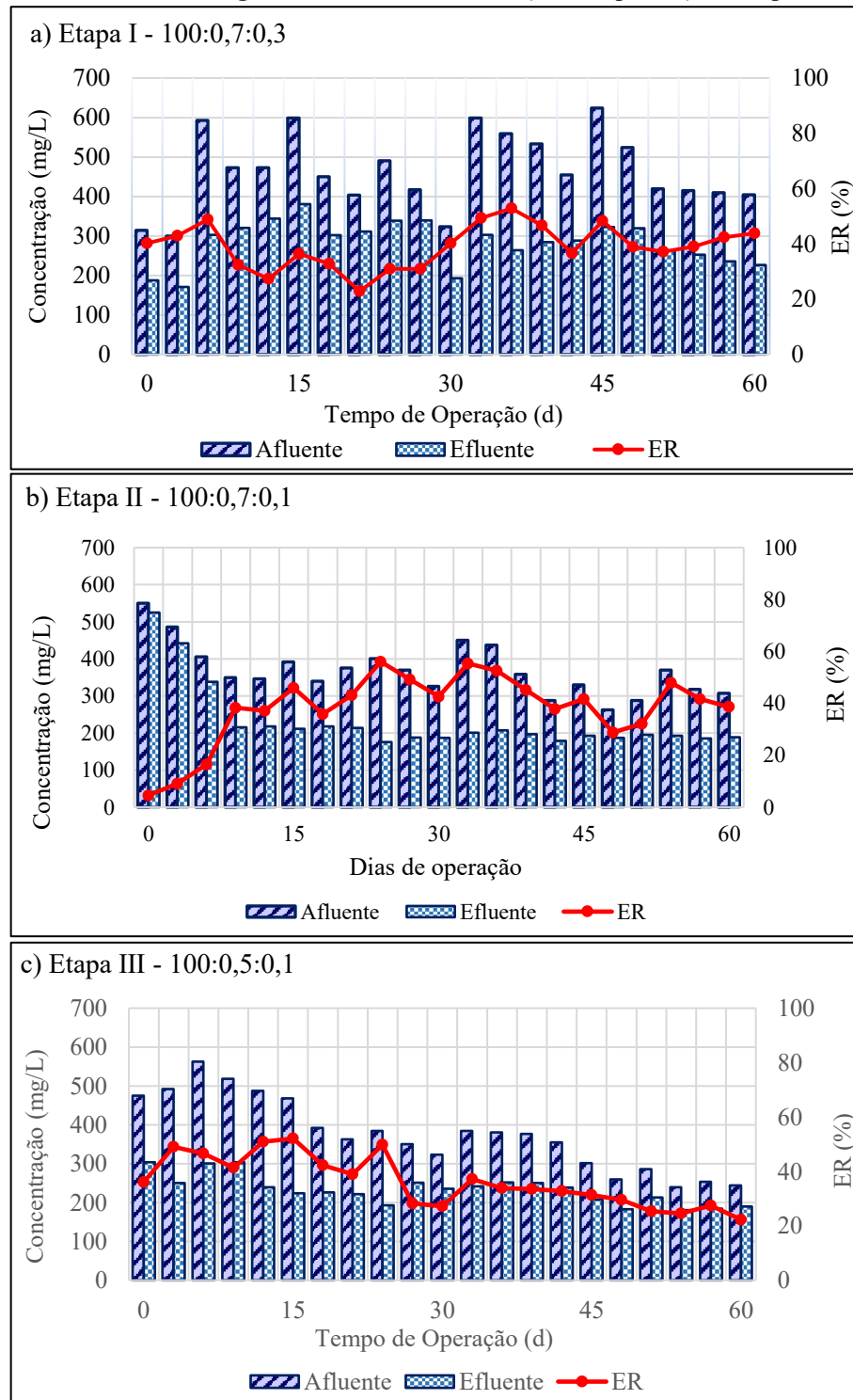
4.3 DESEMPENHO DA LAGOA AERADA FACULTATIVA

4.3.1 Remoção de matéria orgânica

A remoção de matéria orgânica foi monitorada através dos parâmetros DQO, DBO₅ e COT. Na Figura 9 (a), (b) e (c), são apresentados os dados referentes a remoção de DQO no período de operação da LAF, conforme as diferentes dosagens de nutrientes.

Na Figura 9, são demonstradas as médias das concentrações de DQO e as suas remoções durante as etapas do tratamento.

Figura 9 – Remoção de matéria orgânica em relação a DQO a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III

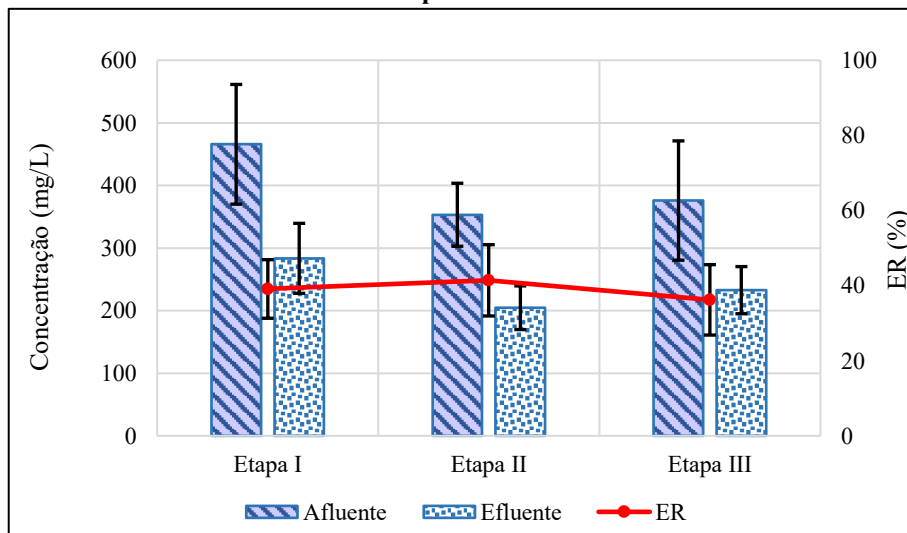


Fonte: Autoria própria (2022)

Comparando os resultados das Figuras 9 (a), (b) e (c) pode-se observar que o afluente apresentou maior concentração de matéria orgânica em termos de DQO na Etapa I do que nas Etapas II e III, com valores que ultrapassaram 600 mg/L. Já a concentração do afluente na Etapa III foi mais constante e homogênea, sem grandes variações, e no geral, com valores de DQO mais baixos no afluente e efluente comparando as demais etapas.

Diferentes valores de DQO de efluentes *kraft* são encontrados na literatura, variando de 300 a 2300 mg L⁻¹ (ASSUNÇÃO; VANZETTO; XAVIER 2015; DUARTE; PEITZ; XAVIER, 2019; MACHADO; SONKAR et al., 2019; VILLAMAR et al., 2009). Essa variação pode ocorrer principalmente devido a diversidade de processos e tecnologias aplicadas na produção da celulose, gerando efluentes com características distintas (KAMALI et al., 2019). Além disso, na mesma indústria e mesmo processo, variações operacionais podem ocasionar a geração de efluentes diferentes. Na Figura 10 é apresentado o perfil de remoção de matéria orgânica nas etapas.

Figura 10 – Remoção média (%) de matéria orgânica em termos de DQO, para a Etapa I, Etapa II e Etapa III



Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente

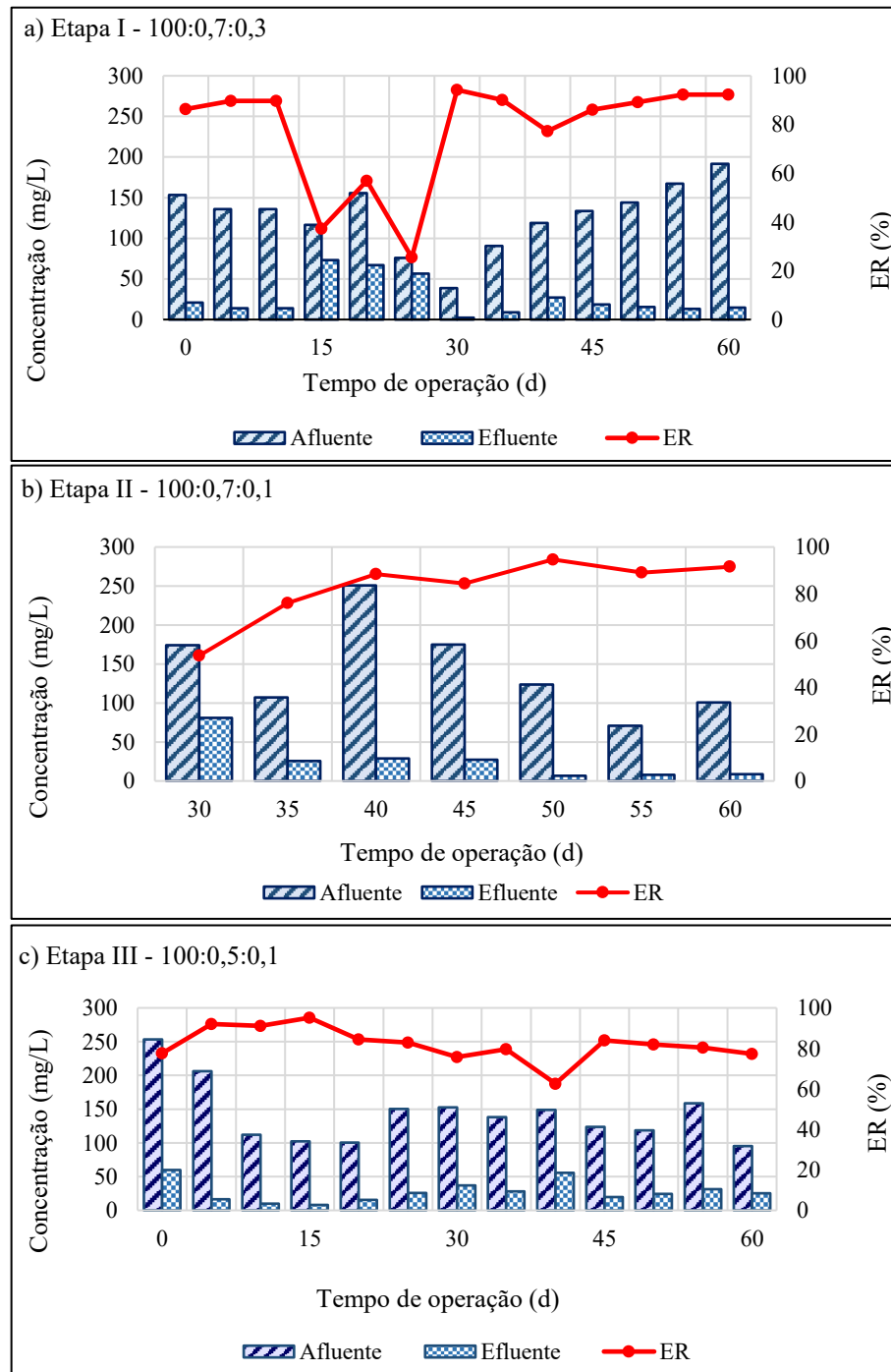
Fonte: Autoria própria (2022)

A remoção média de matéria orgânica como DQO mostrada na Figura 10 foi de 39% para a Etapa I, na Etapa II a remoção foi de 41% e de 36% na Etapa III. É provável que o efeito da temperatura não influenciou a remoção de DQO, assim também como a menor taxa de remoção de P.

As remoções nas duas etapas foram próximas da média alcançada por Peitz (2018) (20-40%) em sistemas de LA – APG nas modalidades livre e confinado para os valores de COV de

0,2 kg.DQO.m⁻³ d⁻¹. Nunes (2021), teve remoção de DQO de 40 – 60% em sistema LAF com COV de 0,2 kg.DQO.m⁻³ d⁻¹. Segundo Hubbe et al. (2016), esses valores são típicos, devido à presença de compostos recalcitrantes nessas matrizes e além de que a matéria orgânica residual é composta predominantemente por componentes de alto peso molecular, que não são metabolizados devido ao seu tamanho.

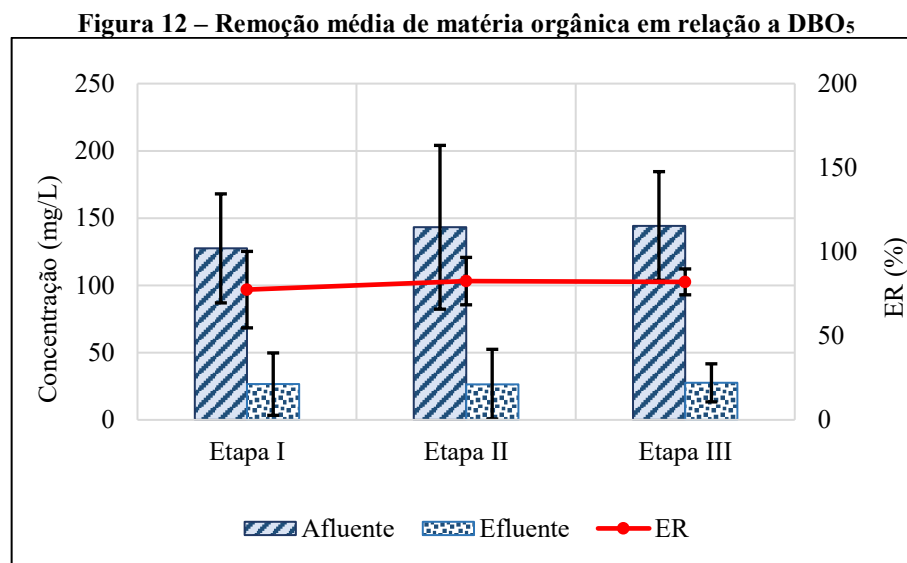
Figura 11 – Remoção de matéria orgânica em relação a DBO₅ a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III



Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 11 (a), (b) e (c) foi apresentado os resultados das análises de DBO_5 . Na Etapa I, foi observado que ocorreu variação nos resultados. Entre os dias 15 e 30 de operação, ocorreu um choque de carga por problemas operacionais, que fez com que a remoção da matéria orgânica diminuísse, isso provavelmente está relacionado a um entupimento na mangueira da bomba peristáltica que leva o afluente ao sistema de tratamento.

Na Etapa II, são apresentados os resultados de DBO_5 somente a partir do 30º dia de operação da LAF, pois por problemas técnicos, não foi possível realizar essas análises. Na Etapa III a concentração de DBO_5 não sofreu muitas variações. É possível observar que a remoção da matéria orgânica foi constante, com taxas de remoção acima de 80%. No estado estacionário, mais à direita no gráfico, se observa que as remoções nas três etapas são bastante similares. Na Figura 12 é apresentado o perfil de remoção nas etapas.



Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente
Fonte: Autoria própria (2022)

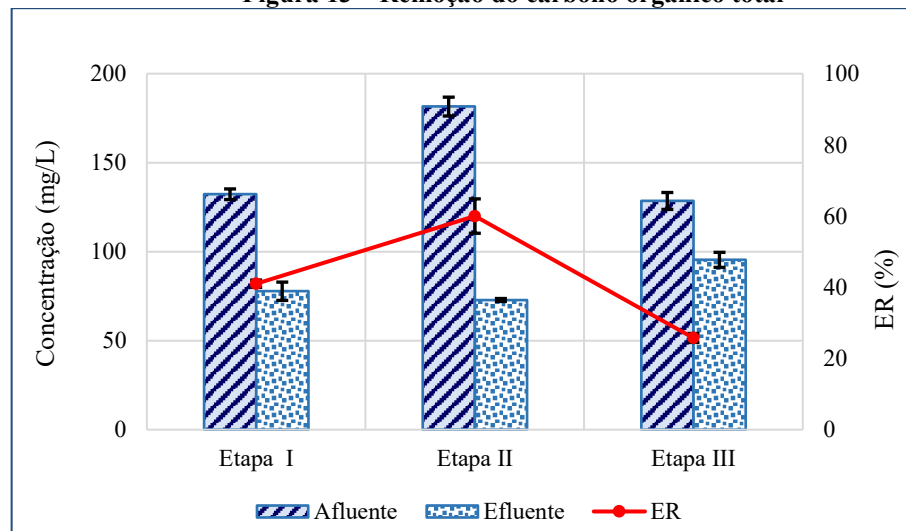
Conforme a Figura 12, a média de remoção de DBO_5 foi de 77%, 82% e 82%, na Etapa I, II e III, respectivamente, sendo que ocorreu uma diferença de aproximadamente 6% entre a Etapa I e a II e III. Na Etapa III houve diminuição do N, o que não alterou a DBO_5 , os resultados da Etapa II e III foram muito semelhantes. Esses valores estão dentro do esperado para sistemas de LAFs tratando efluentes de celulose, onde a remoção da DBO_5 pode variar de 50 a 98% (DEWI, et al., 2011; SLADE, et al., 2004). Dewi, et al., (2011) relatou valores semelhantes de

remoção de DQO e DBO₅ aqueles deste trabalho utilizando valores de C:N:P que variaram de 100: 1,3: 0,06 e 100: 1,3: 0,3.

Na Etapa II, onde foi utilizada uma razão de fósforo menor que a Etapa I (C:N:P de 100:0,7:0,1 e 100:0,7:0,3 respectivamente), verificou-se um incremento 6% na remoção da DBO₅. Slade et al., (2007), também observou o aumento na remoção de DBO₅ em aproximadamente 8%, em efluente com limitação de fósforo e tratado em lagoa aerada.

Quando a dosagem de nutrientes é deficiente pode ocorrer uma perda significativa na eficiência de remoção de DBO₅ (THACKER, 2007). Se os nutrientes são insuficientes, uma parte das células bacterianas entram no que é denominado “estado pseudo senescente” (ROSZAK e COLWELL,1987), isto é, elas perdem a capacidade de se multiplicar. Assim, as bactérias já existentes no efluente consomem matéria orgânica, mas novas bactérias não são formadas.

Figura 13 – Remoção do carbono orgânico total



Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente

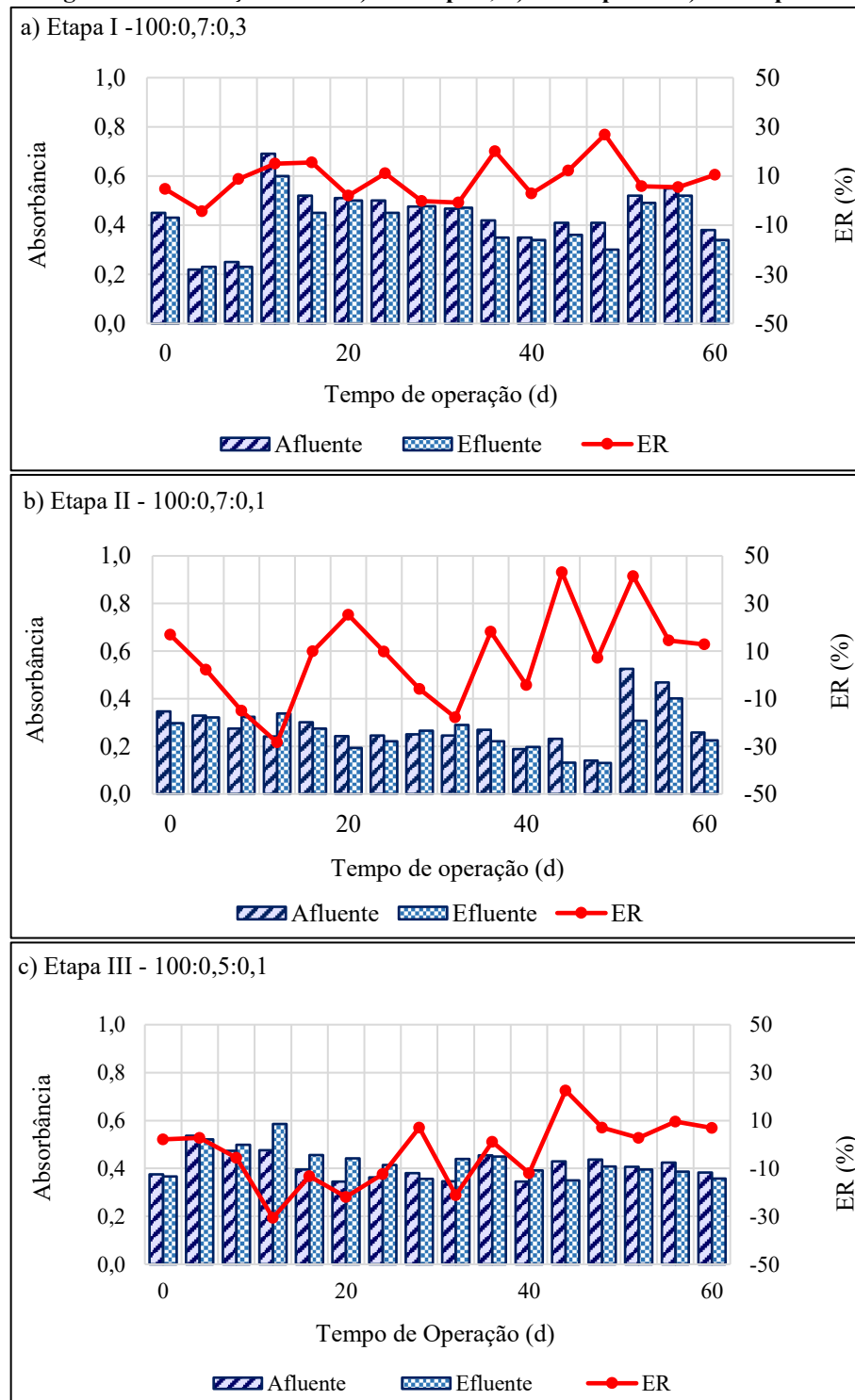
Fonte: Aatoria própria (2022)

Na Figura 13 são apresentados os resultados da análise da remoção de COT para COV 0,2 kg DQO m⁻³ d⁻¹ nas distintas etapas. Na Etapa I foi removida a média de 41% da COT para a LAF, 60% de remoção para a Etapa II e na Etapa III a remoção foi de 26%. Estes resultados foram similares aos resultados obtidos por Lewis et al. (2018) e Nunes (2021) em lagoa aerada facultativa. Nunes (2021) obteve a média de 45% de remoção de COT, com C:N:P de 100:0,5:0,1 e Lewis et al. (2012) removeu em torno de 37% de COT, utilizando a razão C:N:P 100:1,3:0,3.

4.3.2 Remoção de cor e compostos fenólicos totais

A Figura 14 (a), (b) e (c) apresentam os resultados das análises do parâmetro de cor, também analisados durante o tratamento do efluente de celulose *kraft* em LAF em escala de bancada.

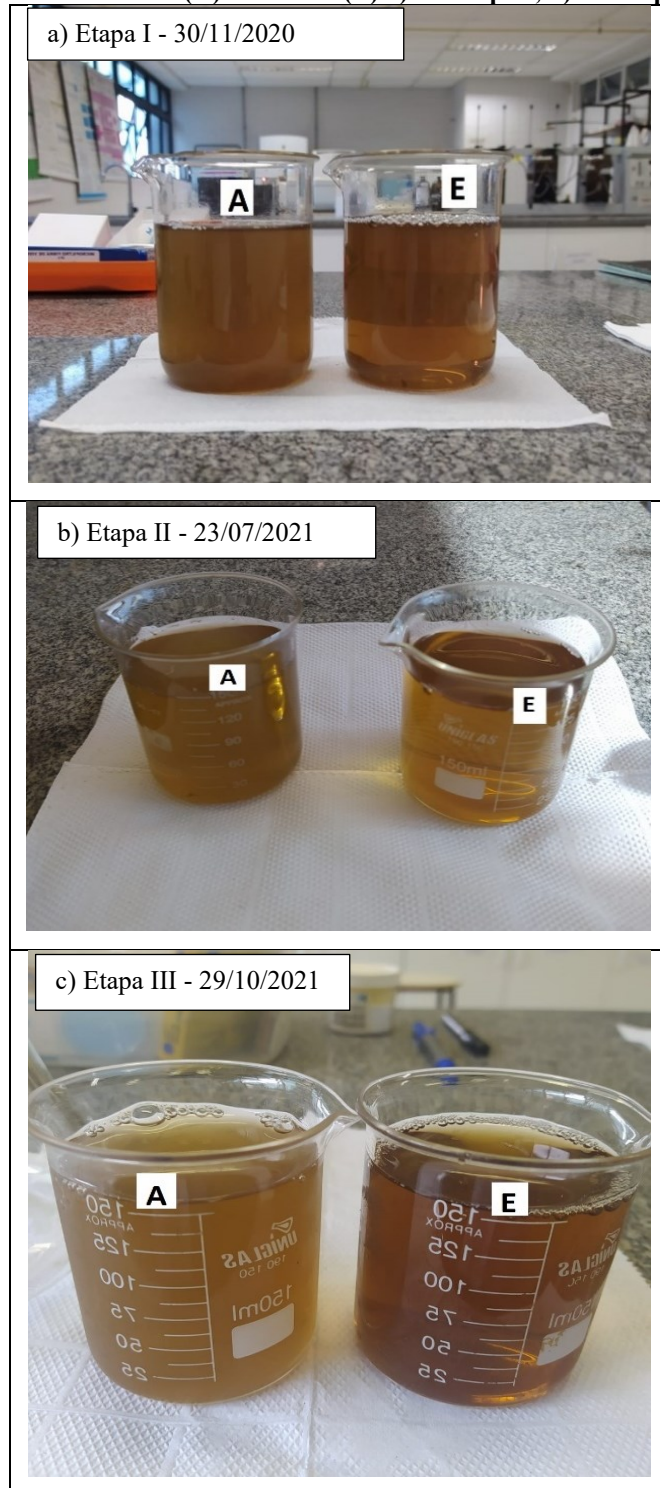
Figura 14 – Remoção de cor a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III



Fonte: Autoria própria (2022)

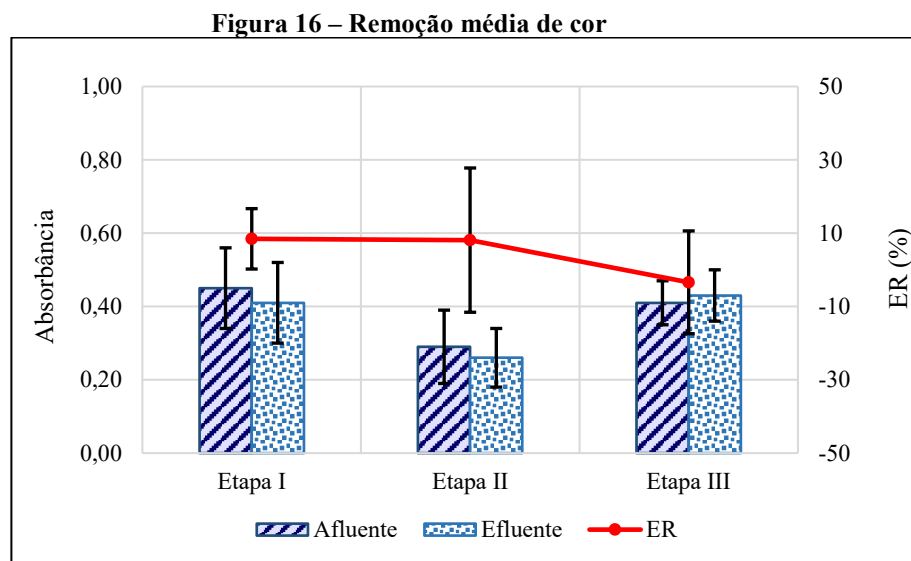
Nas Figuras 14 (a), (b) e (c), é possível observar que na Etapa I o efluente da LAF apresentou mais cor que o da Etapa II e que teve mais remoção também que na Etapa II. Visivelmente o afluente da Etapa III apresentava menos cor que o utilizado nas etapas anteriores, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Amostras do afluente (A) e efluente (E) a) na Etapa I, b) na Etapa II e c) na Etapa III



Fonte: Autoria própria (2021)

Vários autores relataram em suas pesquisas a formação de cor em efluentes tratados por sistemas de lagoa aerada facultativa (MILESTONE, et al., 2004; LEWIS, et al., 2011, 2012 e 2018; PEITZ, 2018), observaram que o desenvolvimento de cor no efluente de celulose e papel está relacionado a compostos aromáticos de alto peso molecular e derivados da lignina, compostos estes, que são recalcitrantes à biodegradação. Segundo Lewis, et al. (2011), durante o tratamento, a matéria orgânica recalcitrante pode ser modificada para unidades cromóforas que não são mineralizadas e, conseqüentemente, leva a um aumento no nível de cor, o que corrobora com a baixa remoção de COT e dos compostos específicos.



Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente

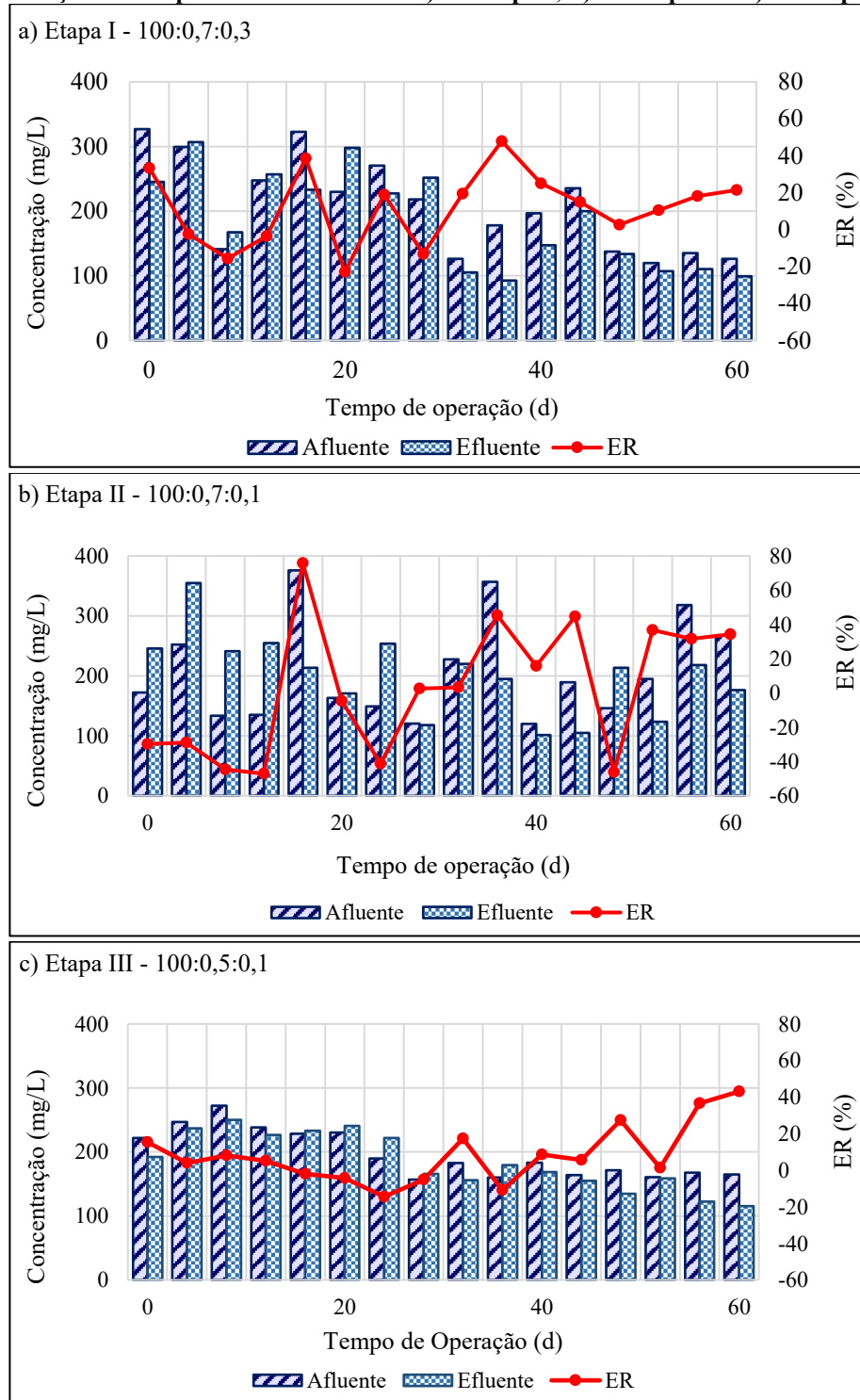
Considerando os parâmetros referentes a compostos recalcitrantes, a cor apresentou redução pouco significativa de 8,5% na Etapa I e 8,1% na Etapa II, já na Etapa III, houve incremento de 3,4% da cor do efluente (Figura 16). Observando os valores obtidos nas duas etapas iniciais do tratamento no sistema LAF, houve remoção da cor, porém em alguns dias ocorreu o incremento da coloração do efluente. De acordo com Kamali e Khodaparast, (2015), tratamentos biológicos geralmente não apresentam altas eficiências para remoção de cor de efluentes de indústria de celulose e papel.

É possível afirmar que a dosagem diferente dos nutrientes na Etapa I e II não influenciou na remoção da cor, já que os resultados estão muito próximos.

Alguns autores (MILESTONE et al., 2004; PEITZ, 2018) atribuem a formação de cor devido à presença de macromoléculas que estão em biotransformação nas zonas anóxicas formadas na região de sedimentação das lagoas.

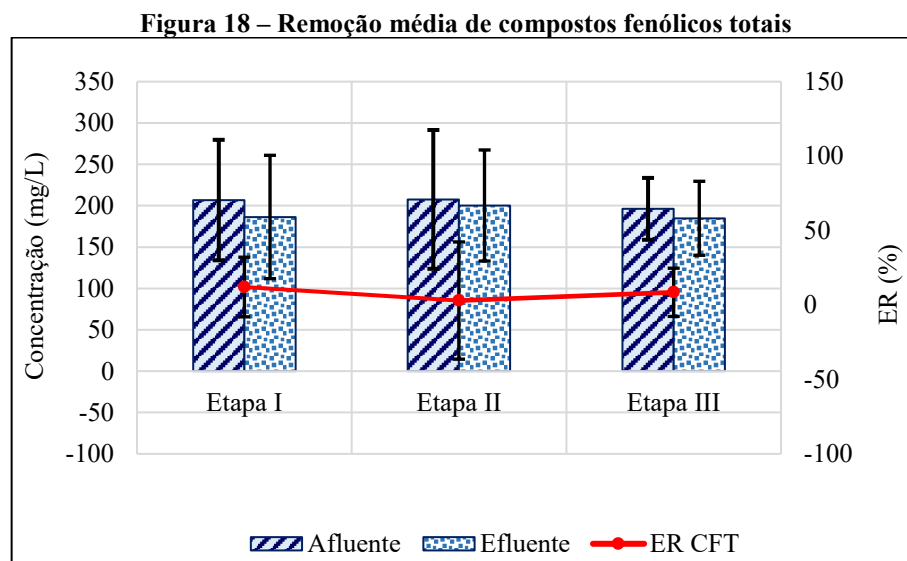
Com relação a eficiência da remoção dos compostos fenólicos totais (CFT), na Figura 17 (a), (b) e (c) são apresentados os dados obtidos durante o tratamento biológico.

Figura 17 – Remoção de compostos fenólicos totais a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III



Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 17 (a), (b) e (c) se observa que houve variação nos valores de remoção de CFT nas etapas realizadas, inclusive com vários resultados onde aconteceu incremento do parâmetro. Outros autores que trataram efluentes *kraft* em sistemas biológicos aerados relataram resultados onde tiveram incrementos nos CFTs, principalmente em sistemas biológicos aerados com OD acima de 5 mg L^{-1} (DUARTE, et al., 2018; MACHADO, et al., 2018; MELCHORS, 2019; PEITZ; XAVIER, 2019; NUNES, 2021). Esse incremento pode ser em decorrência da elevada aeração no sistema, ocasionando a biotransformação de derivados de lignina em compostos com grupo fenol (LARREA, et al., 1989).



Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente

Fonte: Autoria própria (2022)

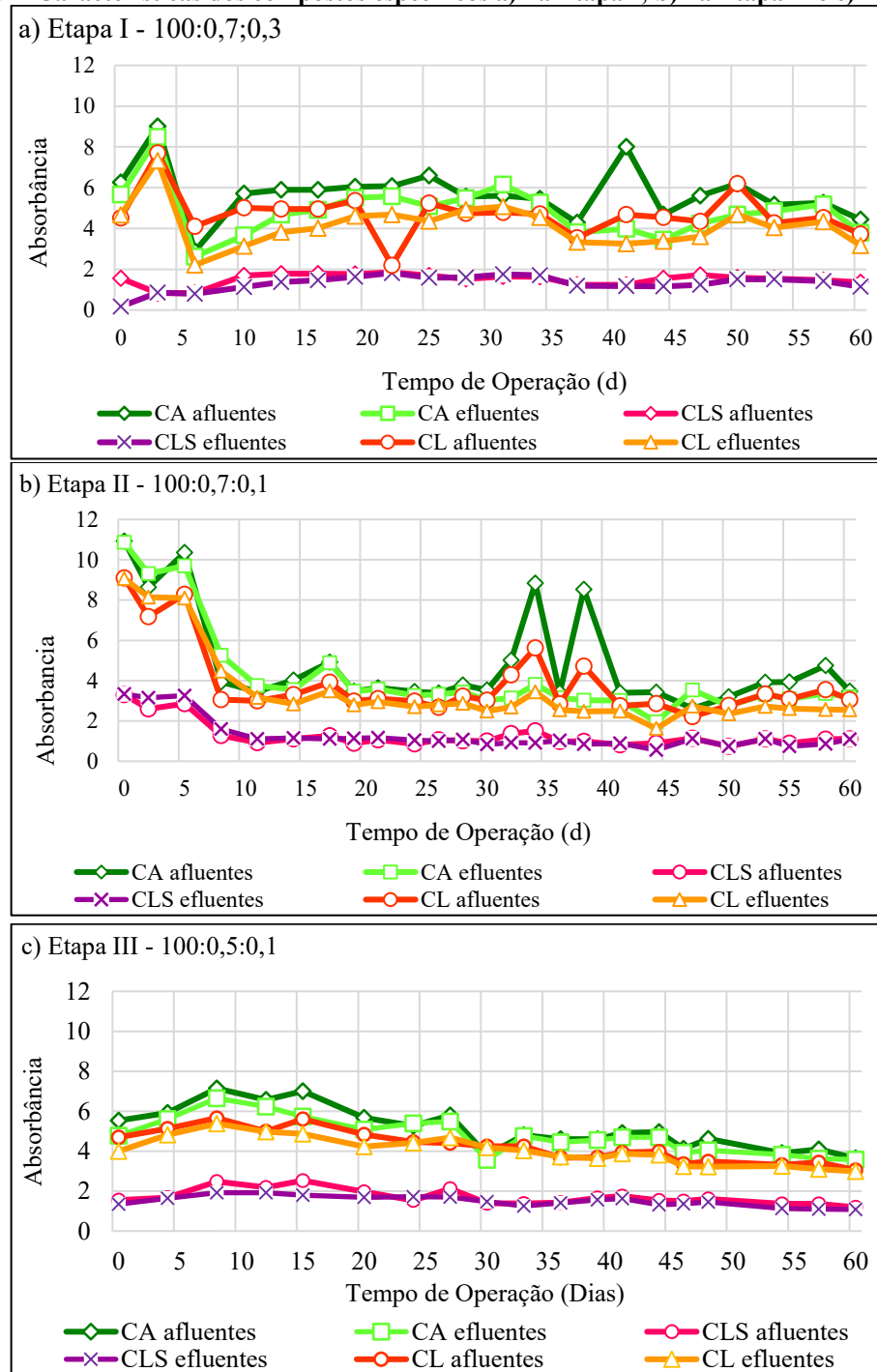
Na Figura 18, observa-se que os CFTs apresentaram remoção em torno de 12% na Etapa I, de 3% na Etapa II e na Etapa III 8%. Apesar de ter ocorrido incremento dos compostos fenólicos totais em vários dias do tratamento do efluente de celulose *kraft* no sistema LAF, ainda assim, houve uma pequena remoção em média em todas as etapas.

Conforme um estudo realizado por Machado (2017), demonstrou que o fato de haver aeração do efluente de celulose no sistema de tratamento pode produzir CFT. Assim, os tratamentos biológicos aeróbios não são a opção mais efetiva para a remoção desses compostos.

4.3.3 Avaliação dos compostos específicos aromáticos lignínicos e lignossulfônicos

Na Figura 19 (a), (b) e (c) são apresentados os perfis de compostos específicos aromáticos, lignínicos, lignossulfônicos.

Figura 19 – Características dos compostos específicos a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III

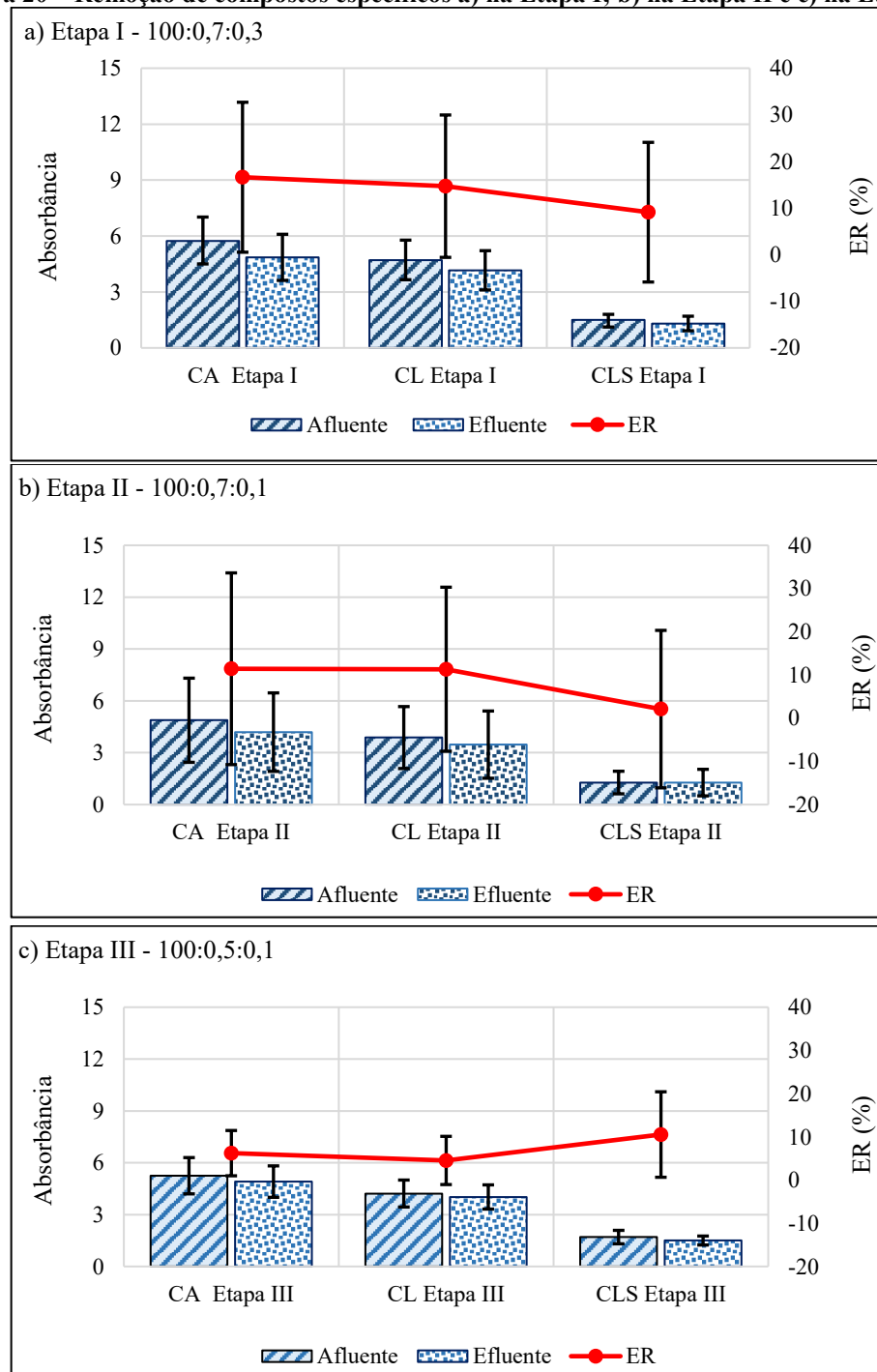


Fonte: Autoria própria (2022)

Nas Figuras 19 (a), (b) e (c) é verificado que em alguns dias analisados ocorreu incrementos nesses parâmetros. Autores relataram incrementos de compostos específicos

derivados de lignina e isso pode estar relacionado aos compostos recalcitrantes e à processos de biotransformação das moléculas de alto peso molecular, como ocorre com a cor e a também com os CFTs (DEWI, et al., 2011; MACHADO et al., 2018; MELCHIORS, 2019; PEITZ e XAVIER, 2019).

Figura 20 – Remoção de compostos específicos a) na Etapa I; b) na Etapa II e c) na Etapa III



Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente. CA – Compostos Aromáticos; CL – Compostos Lignínicos; CLS – Compostos Lignossulfônicos

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 20 (a), (b) e (c) observou-se que ocorreu remoção dos compostos específicos (compostos aromáticos, lignínicos e lignossulfônicos) do efluente de celulose *kraft*. A remoção média de compostos lignínicos ficou em torno de 14% na Etapa I, na Etapa II a média foi de 11% e na Etapa III foi de 4%. Para os compostos aromáticos a média de remoção foi de 16% na Etapa I, na Etapa II foi de 11% e na Etapa III foi de 6%. Os compostos lignossulfônicos tiveram remoção média de 9% na Etapa I, na Etapa II foi de 2% e de 10% na Etapa III. Segundo esses dados, considerando a média dos resultados, em todos os parâmetros dos compostos derivados de lignina houve remoção.

Apesar dos tratamentos biológicos, como lagoas aeradas e lodo ativado, serem amplamente utilizados para o tratamento de efluentes de celulose e papel, a maioria desses métodos convencionais não promovem a completa degradação de compostos lignínicos, principalmente por causa do tamanho e complexidade da sua estrutura (BALCIOGLU et al., 2007; KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

A pesquisa desenvolvida por Pessala et al. (2004), demonstrou a relação direta entre a concentração de lignina e a toxicidade do efluente. Servos et al. (1996), sugeriu que os fenóis geralmente podem ser derivados da lignina. Dessa forma pode-se esperar que o efluente da Etapa I contenha uma concentração maior de fenol, devido ao maior teor de lignina e conseqüentemente, o aumento no fenol pode ocasionar uma diminuição na taxa da biodegradabilidade devido sua toxicidade (LARREA, et al., 1989).

Segundo Vidal et al. (2021) a lignina e seus derivados são compostos recalcitrantes, podem ser tóxicos, sendo responsáveis pelos altos valores de DQO, bem como a cor escura dos efluentes.

4.3.4 Remoção dos nutrientes

Nas Figuras 21 e 22 são demonstradas as remoções dos nutrientes, medidos como nitrogênio e fósforo total.

Figura 21 – Remoção de nitrogênio total

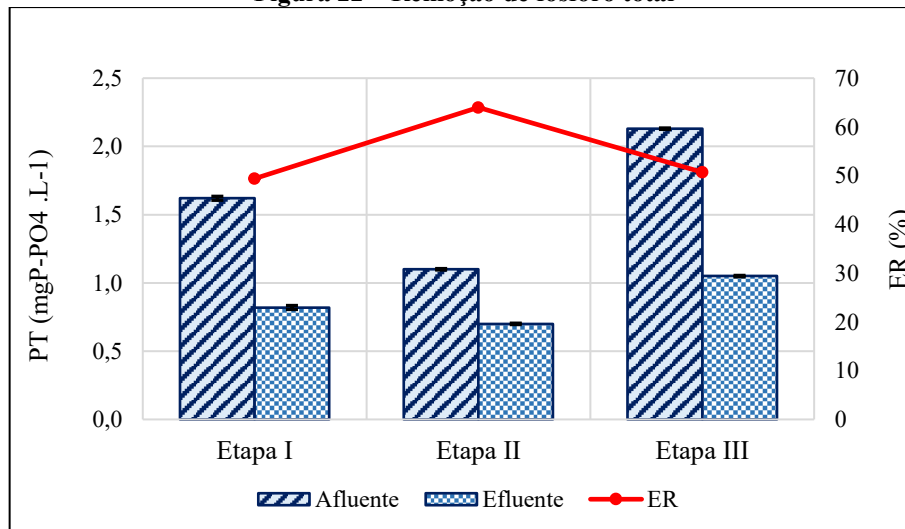


Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente. Incerteza calculada: 0,03 mg/L
Fonte: Autorial própria (2022)

Na Figura 21, observou-se que na Etapa I ocorreu a remoção em torno de 28% de N, na Etapa II teve incremento de 206% e na Etapa III houve remoção de 12%.

Na Figura 22, é demonstrado os resultados obtidos na remoção de fósforo total com o de tratamento através do sistema LAF.

Figura 22 – Remoção de fósforo total



Nota: Os valores apresentados são as médias dos resultados obtidos no período das análises do efluente
 *Incerteza calculada: 0,01 mg/L
Fonte: Autorial própria (2022)

Na Etapa I ocorreu a remoção de aproximadamente 49% de fósforo total, na Etapa II de 64% e na Etapa III houve remoção de 51%. Mesmo que na Etapa II a suplementação de PT

tenha sido menor do que na Etapa I, constatou-se que houve remoção desse parâmetro e que ela foi 30% maior. Dewi et al. (2011) apresentou taxas de remoção de fósforo que variaram entre 30 – 93%, enquanto que o nitrogênio total teve acréscimo de 8% em uma das simulações.

Slade et al. (1999) utilizando uma razão DBO₅:N:P de 100:0,8:0,5 removeu 86% de DBO₅, 23% de P, mas aumentou o N em 156% em uma nova razão de 100: 2,1: 0,7, o que resultou no aumento de N em 23% no efluente do tratamento, contudo eles obtiveram 91% de remoção de DBO₅. Os valores de DBO₅ de Slade et al. (1999) e os apresentados na Etapa I e II são semelhantes, inclusive também ocorreu o incremento de nitrogênio total da Etapa II. A diferença é que no sistema desse trabalho isso ocorreu por diminuição de 30% de fósforo na razão C:N:P, já no de Slade et al. (1999) foi devido ao aumento de N e P no sistema 162% e 40%, respectivamente.

Dentre os fatores que podem ter contribuído com o incremento do NT no meio durante o tratamento na LAF na etapa II está a temperatura. Segundo o autor Curtin et al. (2011), a nitrificação e desnitrificação cessam em temperatura próxima a 7°C. A Etapa II desse experimento foi realizada no período de inverno onde tivemos temperaturas entre 13 e 8 °C, o que também pode ter contribuído para o incremento no NT no efluente tratado.

Wiegand (2007), cita as variáveis que influenciam os requisitos de nutrientes no tratamento biológico, podem incluir: carga e variabilidade de DBO₅, características dos efluentes, temperatura, a massa de sólidos biológicos sob tratamento aeróbio, acúmulo dos sedimentos, e o tempo de detenção hidráulica.

Na Tabela 6 são apresentados os desempenhos comparativos deste estudo com outros realizados no mesmo sistema de lagoa aerada facultativa tratando efluente de celulose e a relação de C:N:P empregada

Tabela 6 – Análise comparativa de desempenho das LAFs

Parâmetros	Remoção (%)						
	100:0,7:0,3 ¹	100:0,7:0,1 ²	100:0,5:0,1 ³	100:1,3:0,3 ⁴	100:1,3:0,06 ⁵	100:5:1 ⁶	100:0,8:0,5 ⁷
DQO	39	41	36	48	48	50	53
DBO ₅	76	82	82	76	NI	75	86
Cor	8	8	-3*	NI	-233*	12	NI
CFT	12	3	8	NI	NI	- 20*	NI
CA	16	11	6	NI	- 1*	NI	NI
CL	15	11	4	NI	- 15*	16	NI
CLS	9	2	10	NI	NI	NI	NI
NT	28	-206*	12	- 8*	NI	NI	-123*
PT	49	64	51	93	NI	NI	74

Nota: Autores: 1 – Nesse trabalho Etapa I; 2 – Nesse trabalho Etapa II; 3 – Nesse trabalho Etapa III; 4 – Dewi, et al. (2011); 5 – Lewis, et al. (2011); 6 – Peitz e Xavier (2019); 7 – Slade, et al. (1999). NI – não informado. * Valores negativos indicam incremento do parâmetro

Fonte: Autoria própria (2022)

Analisando os resultados da Tabela 6, é possível verificar que o tratamento de efluentes com diferentes relações de C:N:P removeu a matéria orgânica em níveis semelhantes aos demais autores apresentados. A cor e os derivados dos compostos lignínicos, apesar de terem apresentado incremento no resultado em alguns dias do tratamento, na média, também tiveram remoção. Quanto a remoção de NT e PT, se observou que a diminuição do P na razão C:N:P na ordem de 30%, passando de 100:0,7:0,3 para 100:0,7:0,1 causou aumento no NT no efluente tratado em aproximadamente 200%. Contudo a remoção de P foi observada e melhorou consideravelmente. Na Etapa III onde ocorreu a diminuição do N na razão de 100:0,7:0,1 para 100:0,5:0,1, houve diminuição na remoção da maioria dos parâmetros, porém os valores ficaram próximos aos encontrados nas duas etapas anteriores.

4.3.5 Análise dos limites de lançamento estabelecidos pela legislação

Na Tabela 7 pode-se observar os valores limites para o lançamento de efluentes em corpos receptores, conforme as legislações Resolução CONAMA 430/11, em âmbito federal e pela Resolução CEMA 070/09, em âmbito estadual e os valores e concentrações dos parâmetros obtidos pós tratamento do sistema LAF. Dessa forma é possível comparar se o efluente atende critérios de lançamento no meio ambiente.

Tabela 7 - Critérios de lançamento do efluente

Parâmetros	Condições de lançamento	Etapa I	Etapa II	Etapa III
DBO₅ (mg L⁻¹)	≤ 50	29,3	26,1	25,8
DQO (mg L⁻¹)	≤ 300	283,6	196,4	232,77
pH	Entre 5 e 9	7,9	8,0	8,1

Nota: DBO₅ – demanda bioquímica de oxigênio. DQO – demanda química de oxigênio

Fonte: Autoria própria (2022)

Conforme os dados da Tabela 7, o efluente tratado atende as condições de lançamento para os parâmetros DBO₅, DQO e pH para todas as etapas (BRASIL, 2011; PARANÁ, 2009).

4.3.6 Análises estatísticas dos resultados

Com os dados apresentados nas figuras anteriores (Figuras 9 a 22), foram avaliadas as médias de remoção obtidas no tratamento do efluente *kraft* através do sistema LAF com variação das dosagens de nutrientes. Essa avaliação tem o intuito de avaliar entre as três diferentes dosagens aplicadas o desempenho do sistema LAF na remoção dos parâmetros físico-químicos. Para isso foi aplicado teste ANOVA – Tukey, após verificação da normalidade dos dados e seus resultados estão presentes na Tabela 8.

Tabela 8 – Comparação ANOVA – Tukey do sistema LAF

	Remoção (%)							
	DQO	DBO	COT	CFT	COR	CA	CL	CLS
Etapa I 100:0,7:0,3	39 ^a	77 ^a	41 ^a	12 ^a	8 ^a	16 ^a	15 ^a	9 ^a
Etapa II 100:0,7:0,1	41 ^a	82 ^a	60 ^b	3 ^a	8 ^a	11 ^a	11 ^a	2 ^a
Etapa III 100:0,5:0,1	36 ^a	82 ^a	26 ^c	8 ^a	*-3 ^a	6 ^a	4 ^a	10 ^a

Fonte: Autoria própria (2022)

De acordo com o resultado do Teste de Tukey, os ensaios que apresentam letras iguais sobescritas, são referentes as amostras do mesmo grupo sem diferença entre as médias ($p > 0,05$), as letras diferentes, representam grupos com médias diferentes ($p < 0,05$).

Conforme os dados apresentados na Tabela 8, conclui-se que, entre as Etapas I, II e III somente nas médias de remoção do COT foram verificadas diferenças significativas. Não existem diferenças significativas entre os demais parâmetros nas três dosagens diferentes de nutrientes estudadas durante o tempo de operação do sistema LAF. Assim, a remoção de COT se destacou entre as maiores remoções nas diferentes etapas.

Considerando a necessidade de melhoria nos níveis de remoção de compostos recalcitrantes, por questões de prevenção de danos ambientais, poderia ser considerada manter os níveis de N e P suplementada no sistema de tratamento da indústria como na Etapa II, mas segundo a análise estatística e os critérios de lançamento nacional e estadual, a redução na adição de P pode ser interessante, contribuindo não só para um tratamento eficiente, mas também para um menor lançamento desse parâmetro no meio, o qual é limitante para a formação de eutrofização nos corpos hídricos. Maiores estudos devem ser realizados para

avaliar a geração de NT nessas condições, pois apesar de ter sido observado por outros autores, o mecanismo dessa produção e as formas de evitá-la não estão totalmente elucidados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo foi avaliado o desempenho de um sistema de lagoa aerada facultativa tratando efluente de celulose *kraft* sob baixa taxa de aplicação de nutrientes, utilizando-se de dosagens de nutrientes de 100:0,7:0,3, 100:0,7:0,1 e 100:0,5:0,1 com carga orgânica volumétrica de $0,2 \text{ kgDQO.m}^{-3}\text{d}^{-1}$, para remoção de matéria orgânica global e compostos específicos.

As remoções de matéria orgânica em termos de DBO_5 , DQO e COT para as Etapas I, II e III foram em média de 80%, 40% e 40%, respectivamente. Para a cor houve remoção nas Etapas I e II e na Etapa III, não houve remoção. Para o CFT e os compostos específicos houve remoção em todas as etapas.

Em termos gerais, mesmo reduzindo a proporção de nutrientes nas diferentes etapas, foi possível manter a remoção em relação a matéria orgânica. A diminuição no teor de P na razão C:N:P de 100:0,7:0,3 para 100:0,7:0,1 impactou negativamente os parâmetros CFT e NT. Na Etapa III, a diminuição na dosagem do N (C:N:P 100:0,5:0,1) afetou negativamente o desempenho na remoção dos parâmetros, contudo o efluente tratado cumpre com os critérios de lançamento em corpos hídricos, atendendo à legislação federal e estadual vigente.

A eficiência de remoção dos parâmetros no efluente de celulose *kraft*, avaliados através do tratamento no sistema LAF, permite inferir que a proporção de nutrientes pode ser menor que a utilizada atualmente pela indústria que cedeu as amostras para a pesquisa, com um efeito econômico positivo nos seus custos, devido a diminuição do custo dos nutrientes, isso sem que haja impactos no atendimento a legislação ambiental.

A razão de C:N:P utilizada que demonstrou melhor desempenho global para a maioria dos parâmetros avaliados foi 100:0,7:0,1 correspondente à Etapa II. Apesar do nitrogênio ter aumentado, incentivamos o uso da dosagem de nutrientes da Etapa II, pois o COT que reflete essa matéria orgânica como carbono orgânico, teve elevada remoção. Se espera que o nitrogênio seja removido na lagoa de polimento da indústria

A Etapa II é importante porque diminui a carga de fósforo que poderia ser lançada no sistema, levando a uma diminuição de suplementação deste nutriente, uma vez que ele é o agente limitante do processo de eutrofização.

Como proposta para trabalhos futuros se sugere avaliar a produção de NT durante o tratamento biológico de efluente *kraft* e ainda a relação de potencial redox na LAF e a produção de cor.

REFERÊNCIAS

- ALI, A.R.; HASHMI, H.N.; & BAIG, N. Treatment of the paper mill effluent – a review. **International Journal of Engineering**. v. 3. p. 337 – 340, 2013.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 23 ed. Washington: American Public Health Association, 2017.
- ASHRAFI, O.; YERUSHALMI L.; HAGHIGHAT. F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. **Journal of Environmental Management**, v.158, p. 146 – 157, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT – **NBR 9898**. Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.
- AZADIAGHDAM, M.; KARIMINIA, H. R.; SAFARI, S. Removal of lignin, COD, and color from pulp and paper wastewater using electrocoagulation. **Desalination and Water Treatment**. v. 57, p. 9698 – 9704, 2016.
- BALCIOGLU, I.A.; TARLAN, E.; KIVILCIMDAN, C.; SACAN, M.T., Merits of ozonation and catalytic ozonation pretreatment in the algal treatment of pulp and paper mil effluents. **Journal Environmental Management**. v. 85, p. 918–926, 2007.
- BAJPAI, P. **Environmentally friendly production of pulp and paper**. 1st ed., New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- BAJPAI, P. **Pulp and Paper Industry**. 1st ed., Elsevier, 2015.
- BENDER, A. F.; SOUZA, J. B.; VIDAL, SOUSA, C. M. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. **Ciências Florestais**, Santa Maria, v. 29, n. 2, p. 571-582, 2019.
- BRASIL. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Panoramas setoriais 2030: desafios e oportunidades para o Brasil**. Rio de Janeiro: 2017, 225 p, p. 79 – 91.
- BRASIL. CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. CONAMA, 2011.
- BUYUKKAMACI, N.; KOKEN, E. Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 6070 - 6078, 2010.
- CABRERA, M. N. Pulp mill wastewater: characteristics and treatment. Biological wastewater treatment and resource recovery, **IntechOpen**, v. 2, p. 119-139, 2017.
- CAI, F.; LEI, L.; LI, Y. Different bioreactors for treating secondary effluent from recycled paper mil. **Science of the Total Environment**, v. 667, p. 49-56, 2019.

CHAMORRO, S.; XAVIER, C. R.; VIDAL, G. Behavior of aromatic compounds contained in kraft Mill effluents treated by an aerated lagoon. **Biotechnology Process.** v. 21, n. 5, p. 1567-1571, 2005.

CHAMORRO S.; XAVIER C. R.; HERNÁNDEZ V.; BECERRA J.; VIDAL, G. Aerobic removal of stigmaterol contained in kraft mill effluents. **Electronic Journal of Biotechnology.** v. 12, n. 2, p. 1 – 7, 2009.

ÇEÇEN, F. The use of UV-VIS measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents. In Conference Proceedings – **7th International Water Association Symposium on Forest Industry Wastewaters**, Seattle - Washington, USA, 2003.

DEWI, R.; VAN LEEUWEN, J. A.; EVERSON; A.; NOTHROP, S. C.; CHOW, C. W. K. The effects of nutrient limitation (nitrogen and phosphorus) on BOD removal from post-coagulated *Pinus radiata* sulfite pulp and paper mill wastewater in a baffled aerated stabilization basin–laboratory pilot scale study. **Water Science & Technology**, v. 63, ed. 3, p. 491-501, 2011.

EKHOLM, P.; JOUTTIJARVI, T.; PRIHA, M.; RITA, H.; NURMESNIEMI, H. Determining algal-available phosphorus in pulp and paper mill effluents: Algal assays vs. routine phosphorus analysis. **Environmental Pollution.** v.145, n. 3, p. 715 – 722, 2007.

FLORES, C. H. C.; PERRUOLO, T.; FERNANDEZ, D. Tratamiento de aguas residuales domesticas utilizando lagunas aireadas. In: **27º Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.** Anais...Porto. Alegre, RS, p. 1 – 8, 2000.

FOSTER, M.H.; KLOPPING, P.H.; DAILEY, R.C.; KIRKPATRICK, S.B., Using Respirometry to evaluate the impact of macronutrients application in pulp and paper aerated stabilization basins, **Proceedings 2003 Tappi Environmental Conference**, 2003.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial.** 1º ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2013.

GIROLETTI, C. L. **Processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de celulose kraft.** 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2017.

GROTZNER, M.; MELCHORS, E.; SCHROEDER, L. H.; SANTOS, A.R.; MOSCON, K. G.; ANDRADE, M. A.; MARTINELLI, S. H. S.; XAVIER, C. Pulp and paper mill effluent treated by combining coagulation-flocculation-sedimentation and fenton processes. **Water, Air, & Soil Pollution.** v. 229, n. 364, 2018.

HOSSAIN, K.; ISMAIL, N. Bioremediation and detoxification of pulp and paper mill effluent: a review. **Research Journal of Environmental Toxicology.** v. 9, n. 3, p. 113-134, 2015.

HUBBE, M. A.; METTS, J. R.; HERMOSILLA, D.; BLANCO, M. A.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F.; LINDHOLM-LEHTO, P.; KHODAPARAST, Z.; KAMALI, M.; ELLIOTT, A. Wastewater treatment and reclamation: a review of pulp and paper industry practices and opportunities. **Bio Resources.** v. 11, n. 3, p. 7953 – 8091. 2016.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Ibá 2015.** Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/pdf/iba-2015.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2020.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Ibá 2020**. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2020.pdf>. Acesso em: 22 set. 2021.

IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control. Best available techniques (BAT) reference document for the production of pulp, paper and board. Industrial emissions directive 2010/75/EU. **JRC: Institute for Prospective Technological Studies, Sustainable Production and Consumption. Unit European Commission Bureau.Bruxelas**. 2015. Disponível em: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP_revised_BREF_2015.pdf. Acesso: 10 set. 2021.

KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicology Environmental Safety**. v. 114, p. 326-342, 2015.

KARRASCH, B.; PARRAB, O.; CIDB, H.; MEHRENSA, M.; PACHECOB, P.; URRUTIAB, R.; VALDOVINOSB, C.; ZARORB, C. Effects of pulp and paper mill effluents on the microplankton and microbial self-purification capabilities of the Biobío River, Chile. **Science of the Total Environment**. v. 359, p. 194– 208, 2006.

KENNY, R. Nutrient optimization for pulp and paper wastewater treatment plants - an opportunity for major cost savings. **Journal Pulp & Paper – Canada**. v. 111, p. 461 – 466, 2010.

LARREA, L.; FORSTER, C. F.; MELÉ, D. Changes in lignin during diffused air activated sludge treatment of kraft effluents. **Water Research**. v. 9, p. 1073-1080, 1989.

LEWIS, R.; VAN LEEUWEN, J. A.; SMERNIK, R. J.; CHOW, C. W. K.; EVERSON, A.; NOTHROP, S.C.; BEECHAM, S. Changes in the organic character of post-coagulated *Pinus radiata* sulfite pulp mill wastewater under aerated stabilization basin treatment—A laboratory scale study, **Chemical Engineering Journal**, v.175, p. 160-168, 2011.

LEWIS, R.; COHEN, J.; AWAD, J.; BURGER, H.; MARZOUK, J.; BURCH, G.; LEWIS, D.M.; VAN LEEUWEN, J.A., Study of the impacts of process changes of a pulp and paper mill on aerated stabilization basin (ASB) performance, **Chemosphere**, v. 211, p. 767-774, 2018.

LINDBLOM, E. **Dynamic modelling of nutrient deficient wastewater treatment processes**. Master thesis, Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University, Sweden. 2003.

MELCHIORS, E. **Avaliação do desenvolvimento de biofilme em meio suporte esponjoso em reator biológico de leito móvel (MBBR) no tratamento de efluente de indústria de celulose**. Dissertação de mestrado. 77 f. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, UTFPR – Curitiba, 2019.

MOLINA-SANCHEZ, E.; LEYVA-DÍAZ, J.C.; CORTES-GARCIA, F.J.; MOLINA-MORENO, V., Proposal of sustainability indicators for the waste management from the paper industry within the Circular Economy Model. **Water**. v. 10: 1014, p. 1 – 17, 2018.

MULLIGAN, C. N., 2002. **Environmental biotreatment: technologies for air, water, soil, and waste**. Rockville: Md.: ABS Consulting/Government Institutes, 2002.

NUNES, J. V., 2021, **Assessment of kraft effluent treatment by bioaugmentation process with isolated bacteria from aerated facultative lagoon to remove specific compounds**. 110 f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2021.

ORDAZ-DÍAZ, L. A.; VALLE-CERVANTES, S.; ROJAS-CONTRERAS, J.A.; RODRIGUEZ-FLORES, F.J.; BAILÓN-SALAS, A.M. Optimization of a microbial formulation acclimated for pilot-scale biodegradation of effluent paper mill effluent. **BioResources**. v. 11, n. 1, p. 1071 – 1079, 2016.

PARANÁ. Conselho Estadual do Meio Ambiente – CEMA. **Resolução nº 070/2009**. Dispõe sobre licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. Diário Oficial. Curitiba, 2009.

PEITZ, C. **Desempenho de sistema modificado de lagoa aerada com meio de suporte em leito móvel no tratamento de efluente de celulose kraft**. 82 f. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2018.

PEITZ, C.; XAVIER. C. R. Evaluation of aerated lagoon modified with spongy support medium treating kraft pulp mill effluent. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**. v. 92, p. 70 - 79, 2019.

PEITZ, C.; XAVIER. C. R. Moving bed biofilm reactor for treatment of Kraft pulp effluent with high organic load rate. **Revista Ambiente & Água**. v. 15, n. 4, p. 1-10, 2020.

PESSALA, P.; SCHULTZ, E.; LUUKKAINEN, S.; HERVE, S.; KNUUTINEN, J.; PAASIVIRTA, C. Lignin as the cause of acute toxicity in the pulp and paper mill effluents. **Pulp Paper Mill Effluent Environmental**, v. 31, p. 319 – 330, 2004.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. **The Science of the Total Environment**. v. 333, p. 37-58, 2004.

RABELO, M. D. **Avaliação da aplicação combinada dos processos foto-fenton e biológico no tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/MG, 2005.

REDFIELD, A. C. The biological control of chemical factors in the environment. **American Scientist**, v. 46 (3), p. 230 – 221. 1958.

SAINLEZ, M.; HEYEN, G. Comparison of supervised learning techniques for atmospheric pollutant monitoring in a kraft pulp mill. **Journal of Computational and Applied Mathematics**. v. 246, p. 329–334, 2013.

SÉKULA, P.R. **Uso de modelo de referência para melhoria do processo de fabricação de papel kraft**. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2011.

SERVOS, M. R. Origins of effluent chemical and toxicity: recent research and future directions. **Environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents**. 1^a ed. CRC Press, Boca Raton – USA, p. 159 – 166, 1996.

SINGH, U.; TRIPATHI, Y. Characteristics and Treatment of Pulp and Paper Mill Effluents - A Review. **International Journal of Engineering and Technical Research**. v. 10, p. 19-26, 2020.

SLADE, A.H.; NICOL, C.M.; GRIGSBY, J. Nutrients within integrated bleached kraft mills: sources and behaviour in aerated stabilization basins, **Water Science and Technology**, v. 40, Issues 11–12, p. 77-84, 1999.

SLADE, A.H.; ELLIS, R.J.; VANDEN HEUVEL, M.; STUTHRIDGE, T.R. Nutrient minimization in the pulp and paper industry: an overview. **Water Science and Technology**. v. 50, n. 3, p. 111–122, 2004.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C.F. The treatment of pulp and effluent paper mill: a review. **Bioresources Technology**. v. 77, n. 3, p. 275 – 286, 2001.

USHA, M.T.; SARAT CHANDRA, T., SARADA, R.; CHAUHAN, Removal of nutrients and organic pollution load from pulp and paper mill effluent by microalgae in outdoor open pond, **Bioresource Technology**, v. 214, p. 856-860, 2016.

VIDAL, G.; GONZÁLEZ, Y.; PIÑA, B.; JARPA, M.; GÓMEZ, G. Minimization of environmental impact of kraft pulp mill effluents: current practices and future perspectives towards sustainability. **Sustainability**, v. 13, p. 1 - 15, 2021.

VON SPERLING, M. **Lagoas de estabilização**. 3^a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4^a ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental-DESA, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

VON SPERLING, M.; CHERNICHARO, C. A. L. **Biological wastewater treatment in warm climate regions**. Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Minas Gerais, London: IWA Publishing, 2005.

WIEGAND, P. Synthesis of NCASI information on the management of nutrients for biological treatment of pulp and paper mill wastewaters. **NCASI Technical Bulletin**. p. 1-51, 2007.

WIEGAND, P; THACKER, W.; PALUMBO, J.; FOSTER, M. An introduction to optimizing supplemental nutrients at pulp and paper wastewater treatments plants. **Tappi Journal**, v. 13, n. 11, p. 9 – 15, 2014.

XAVIER, C. R.; OÑATE, E.; MONDACA, M. A.; CAMPOS, J. L; VIDAL, G. Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems. **Interciencia**. v. 36, p. 412-416, 2011.