



AVANÇOS NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ESPECÍFICOS ENCONTRADOS NO EFLUENTE DE CELULOSE *KRAFT* PÓS-TRATAMENTO EM SISTEMAS AERADOS

Eliane P. Machado^a, Claudia R. Xavier^b e Julio C.R. Azevedo^a.

^aUniversidade Federal do Paraná, ^bUniversidade Tecnológica Federal do Paraná, elianepmachadov@gmail.com

Resumo

As águas residuárias do processo de polpação de celulose *Kraft* são tipicamente caracterizadas por altas concentrações de matéria orgânica e compostos coloridos, que provocam alto consumo de oxigênio e promovem toxicidade aquática. Diversos estudos apontam que compostos específicos oriundos desse efluente vêm causando impacto no ambiente aquático, especialmente no nível reprodutivo, por conta de suas características recalcitrantes que permanecem mesmo depois do tratamento em sistemas biológicos aeróbicos convencionais, como é o caso dos ácidos resínicos e fitoesteróis. Além disso, há também o impacto causado pelos subprodutos oriundos da degradação do efluente, demonstrado pelo aumento de compostos fenólicos no efluente pós-tratamento. Neste contexto, este trabalho propôs reunir estudos recentes que ajudem pesquisadores e indústrias locais a entenderem melhor seu efluente por meio da caracterização qualiquantitativa de alguns dos compostos específicos presentes num efluente real oriundo de indústria de papel e celulose *Kraft*. Como resultado, destacou-se a importância do desenvolvimento e aprimoramento de métodos analíticos que facilitem o monitoramento e controle dos compostos específicos e seus subprodutos na saída do tratamento, subsidiando melhorias no processo de tratamento para evitar que esses contaminantes cheguem aos mananciais.

Palavras-chave: Efluente de celulose *Kraft*, recalcitrantes, toxicidade aquática, compostos fenólicos, tratamento aeróbico.

1. Introdução

As indústrias de celulose e papel representam importante base para a economia brasileira, projetos que visam aumento dos plantios, ampliação de fábricas e novas unidades são da ordem de R\$ 32,9 bilhões até 2023 (IBÁ, 2020). Em contrapartida a esse desenvolvimento econômico, a indústria de papel e celulose ainda enfrenta desafios para melhorar sua gestão de poluentes, considerando os feedbacks ambientais e requisitos legais dos órgãos ambientais competentes (KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

De acordo com Domenico et al. (2015), esse setor é caracterizado pelo alto consumo de água em seus processos, gerando grandes volumes de efluentes líquidos com elevado potencial de contaminação ambiental. Vários estudos indicam presença de altas concentrações de matéria orgânica, cor, compostos recalcitrantes (ácidos resínicos e fenóis) e de desregulação endócrina

IV SUSTENTARE & VII WIPIS
WORKSHOP INTERNACIONAL
Sustentabilidade, Indicadores e Gestão de Recursos Hídricos
de 16 a 18 de novembro de 2022

EVENTO GRATUITO TOTALMENTE ONLINE

Realização: SUSTENTARE PUDGAMPRAS WIPES IBC-OP

Apoio: Agência das Regiões PCJ COMITÉS PCJ

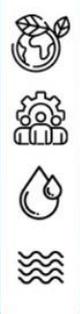
(fitoesteróis) nesse efluente, que quando lançado no ambiente aquático sem o devido tratamento, causam impacto significativo (DYKSTRA et al., 2015; ZHONG, WANG e WANG, 2018; ORREGO et al., 2019; DIXITTI et al., 2019; INAM et al., 2019).

Em muitos países, o tratamento padrão utilizado para este efluente ainda é o sistema de lagoas aeróbicas facultativas e lodos ativados. Estes sistemas são bastante eficientes em remover a matéria biodegradável, mas alguns compostos recalcitrantes e interferentes endócrinos (IEs) derivados da lignina persistem na saída do tratamento (KAMALI e KHODAPARAST, 2015; MACHADO, XAVIER e COUTO, 2018; ZAINITH et al., 2019; DIXITTI et al., 2019; ORREGO et al., 2019; BAHAMONDE et al., 2019). Isso acontece devido a deficiências no tratamento utilizado, que conduzem à incompleta degradação, bem como limitações econômicas no uso de métodos potencialmente eficazes e no aprimoramento de plantas antigas. Por conta disso, há grande preocupação por parte da comunidade científica em dimensionar o impacto desses compostos no ambiente aquático.

Nesse sentido esse artigo pretende trazer a caracterização quali-quantitativa de compostos específicos presentes num efluente real oriundo de indústria de papel e celulose *Kraft*, além de reunir os últimos avanços na caracterização de compostos específicos encontrados no efluente de celulose *Kraft*, com o intuito de ajudar no entendimento da dinâmica de formação destes contaminantes em sistemas biológicos aerados.

2. Fundamentação teórica

O processo *Kraft* é o mais empregado para a produção de polpa em todo o mundo. Cerca de 80% da polpa é produzida utilizando este processo, que também é conhecido como processo “sulfato”, por conta de a reposição das perdas ser feita com sulfato de sódio (MIGUEL, 2018). A Figura 1 apresenta um diagrama geral do processo de produção *Kraft*.



IV SUSTENTARE & VII WIPIS

WORKSHOP INTERNACIONAL

Sustentabilidade, Indicadores e Gestão de Recursos Hídricos

de 16 a 18 de novembro de 2022

EVENTO GRATUITO TOTALMENTE ONLINE

Realização:





Apoio:





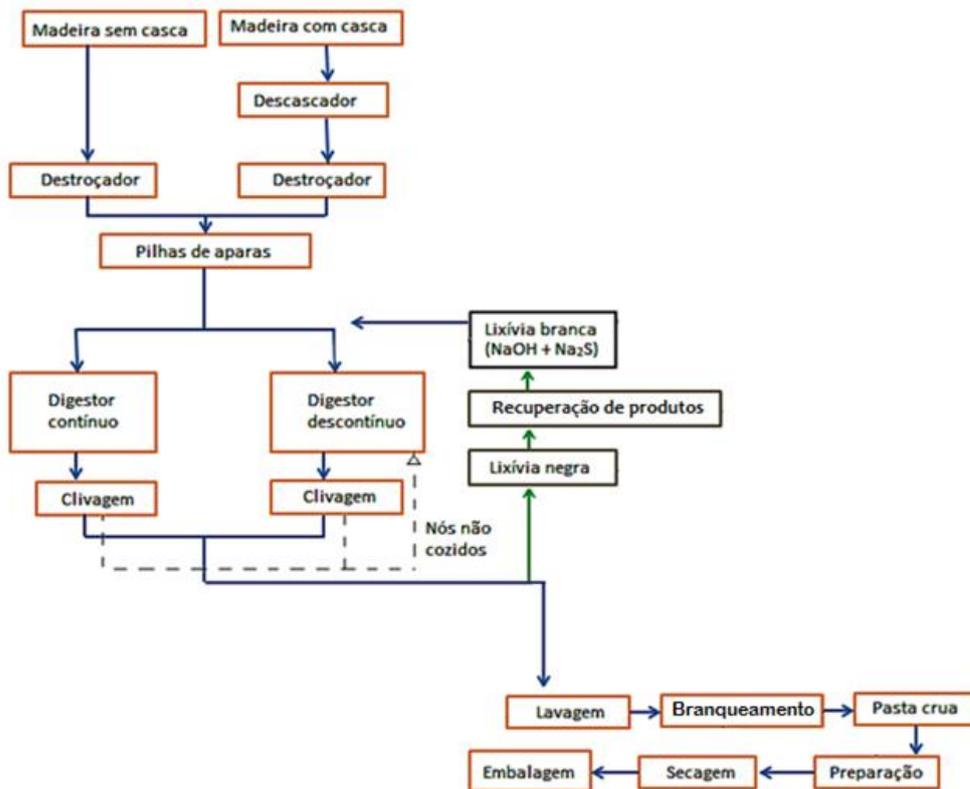


Figura 1: Diagrama do processamento Kraft de pasta de papel.
 Fonte: Adaptado de Agapito (2007).

De acordo com o relatório Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC, 2015), os passos do processo *Kraft* são: estocagem de madeira, descascamento, produção de cavacos (destroçador), peneiramento, cozimento, pré-lavagem, deslignificação, pós-lavagem, prensagem e secagem. A pré-lavagem tem como objetivo separar as fibras e o licor negro, para que esse último possa ser encaminhado para o processo de recuperação de insumos químicos e energia, enquanto as fibras são enviadas para a etapa seguinte (IPPC, 2015).

Sistemas eficientes de pré-lavagem reduzem a quantidade de licor nas etapas seguintes, o que reduz o consumo de produtos químicos e a carga orgânica das águas residuárias (MIGUEL, 2018). Como as etapas anteriores não removem toda a lignina, algumas indústrias incluem a etapa de branqueamento, na qual o objetivo é chegar a uma polpa com alvura maior e mais estável, fazendo uso de agentes químicos oxidantes para tal função. Os agentes químicos mais usados são dióxido de cloro, ozônio, oxigênio, peróxido e ácido peracético (MIGUEL, 2018).

As águas residuárias do processo de polpação *Kraft* possuem altas concentrações de matéria orgânica, cor, compostos de desregulação endócrina (fitoesteróis) e compostos fenólicos de alto peso molecular, que se lançados sem o devido tratamento, causam impacto significativo

no ambiente aquático (DYKSTRA et al., 2015; ZHONG, WANG e WANG, 2018; ORREGO et al., 2019; DIXITTI et al., 2019; INAM et al., 2019).

Visando se adequar a essas legislações ambientais vigentes, as indústrias de papel e celulose fazem uso de tecnologias de tratamento para redução dos valores de parâmetros relacionados a impactos ambientais, como DBO, DQO, turbidez, cor e toxicidade. Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, pois permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos. Os processos mais usados para o tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel são as lagoas aeradas facultativas e lodos ativados (ZAINITH; CHOWDHARY; BHARAGAVA, 2019).

Nas lagoas aeradas facultativas, o efluente é submetido à ação de consórcios de organismos, que vão se acumulando de forma natural no sistema ao longo de vários dias. Em geral essas lagoas são aeradas superficialmente, o que propicia a formação de zonas anóxicas onde a concentração de oxigênio dissolvido é baixa e favorece a proliferação de microorganismos facultativos (METCALF e EDY, 2016). Os sistemas de lodo ativado se diferenciam das lagoas aeradas facultativas por operarem sob condições controladas, com alta carga orgânica aplicada em tempo de detenção hidráulica reduzido, gerando assim altas taxas de conversão (KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

Em ambos os sistemas de tratamento, a matéria biodegradável e a toxicidade aguda é removida com relativa facilidade. No entanto, alguns compostos lignínicos e seus derivados, muitas vezes persistem no efluente, pois devido à natureza recalcitrante dos compostos, a toxicidade crônica gerada limita a eficiência do tratamento para esses compostos (MACHADO, XAVIER e COUTO, 2018).

2.1. Recalcitrantes no efluente Kraft

Compostos refratários também denominados recalcitrantes ou persistentes, podem ser definidos de forma simplista como moléculas não degradadas pelo tratamento biológico de efluentes e podem se originar de 3 fontes: Compostos inicialmente presentes na matéria prima do efluente bruto (ROWELL, 2005), compostos formados durante outros processos de digestão térmica e alcalina (TOUTIAN et al., 2020) e compostos formados durante o tratamento do efluente por processos biológicos (DIGNAC et al., 2000; CHAMORRO et al., 2009).

Apesar da definição de refratários ser altamente subjetiva e dependente do método de degradação utilizado no tratamento, a refratriedade tem sido amplamente pesquisada e documentada na literatura (DAS, DAGNEW e RAY, 2021). Entretanto ainda há o desafio analítico ligado às restrições regulatórias sobre a concentração, partição e destino desses compostos refratários em águas residuais após o tratamento, bem como o constante desenvolvimento de tecnologias de tratamento que minimizem esse problema (GUO et al., 2010; CARSTEAN et al., 2016; HAO et al., 2020; TOUTIAN et al., 2020; FAIXO et al., 2021). No caso dos efluentes de



papel e celulose *Kraft* os compostos que apresentam maior recalcitrância são os ácidos resínicos e os compostos fenólicos (CHAMORRO et al., 2009; DAS, DAGNEW e RAY, 2021;).

3. Metodologia

O efluente industrial utilizado neste estudo, foi coletado na entrada do Sistema de tratamento de uma indústria de papel e celulose localizada na região metropolitana de Curitiba. Esta indústria utiliza *Pinus taeda* e *Pinus elliotti* como matéria-prima e produz celulose *Kraft* não branqueada e trata seu efluente em sistemas de lagoa de estabilização. O efluente foi transportado até o Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias do Campus Ecoville da UTFPR, armazenado em galões e preservado a 4°C (ABNT, 1987).

As características do efluente foram determinadas pelas análises da Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_{5,20}), Turbidez, Cor, Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Compostos Fenólicos Totais (CFT), Compostos Lignínicos e Área Espectral. As metodologias utilizada na realização desses parâmetros são apresentadas na Tabela 1. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Tabela 1: Métodos de análise físico-química e de preservação e caracterização da amostra.

Procedimentos	Método	Descrição
Armazenamento e preservação da amostra	1060 C (APHA, 2005) e NBR 9898 (ABNT, 1987)	Temperatura de 4 °C, na ausência de luz.
DQO	5220 D (APHA, 2005)	Refluxo fechado, método colorimétrico
DBO _{5,20}	5210 B (APHA, 2005)	Teste incubado 5 dias a 20 °C
Cor	VIS ₄₄₀ (CEÇEN, 2003)	Absorbância espectrofotométrica VIS em 440 nm
CFTs	5530 D (APHA, 2005)	Absorbância espectrofotométrica UV em 215 nm
Compostos Lignínicos	UV ₂₈₀ (CEÇEN, 2003)	Absorbância espectrofotométrica UV em 280 nm
Área Espectral	UV ₂₀₀ -VIS ₈₀₀ (SALVADOR, MARCOLINO, PERALTA-ZAMORRA, 2012)	Absorbância espectrofotométrica por varredura entre 200 e 800 nm
SST e SSV	2540 D, E e F (APHA, 2005)	Sólidos Suspensos Totais (seco a 105 °C), voláteis (aquecido a 550 °C)

4. Resultados

Na Tabela 2 são apresentados os valores obtidos da caracterização do efluente da indústria de celulose e papel *Kraft*, usado no experimento.

Tabela 2: Caracterização do efluente *Kraft*.

Parâmetros	Efluente usado no estudo*	Efluente <i>Kraft</i> na Literatura**
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	834,57 ± 1,80	770,9 – 2367,9
DBO _{5,20} (mg O ₂ L ⁻¹)	321 ± 23	155,9 – 564,5
DBO _{5,20} /DQO	0,38	0,20 – 0,34
CFT (UV ₂₁₅) (mg L ⁻¹)	198,14 ± 53,67	234,5 – 831,3
Cor (VIS ₄₄₀) (1×1cm)	0,73 ± 0,09	0,40 – 0,89
CL (UV ₂₈₀) (1×1cm)	4,38 ± 0,72	0,67 – 5,45
pH	8,06 ± 0,09	3,2 – 11,3
Turbidez (UNT)	72,7 ± 5,5	–

Nota: *Média de triplicatas. **Faixa que engloba valores de caracterização encontrados nos trabalhos de Villamar et al. (2009), Lagos et al. (2009), Chamorro et al. (2010) e Xavier et al. (2011).

Como pode ser visto na Tabela 2, o efluente analisado no estudo é predominantemente alcalino, um vestígio da polpação com sulfeto e hidróxido, sendo um valor característico de efluente *Kraft*, sem branqueamento. Efluentes com cloro residual do branqueamento, em geral, possuem pH mais ácido. O efluente também apresenta uma relação DBO_{5,20}/DQO superior a 0,25, o que viabiliza o tratamento biológico, entretanto possui também altos níveis de compostos lignínicos e fenólicos, além da cor. A Tabela 3 mostra as eficiências obtidas de diferentes estudos no tratamento de efluente de celulose e papel em sistemas biológicos aerados.



Tabela 3: Eficiências obtidas de diferentes estudos no tratamento de efluente de celulose e papel em sistemas biológicos aerados.

Autores	Condições	Parâmetro	Eficiência de remoção (%)**
Chamorro et al. (2010)	COV de 0,8 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 2,2 d	DBO e DQO	96 e 65
		Fenóis	20
		Estigmasterol	-30
		Toxicidade	32
Xavier et al. (2011)	COV de 0,4 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 2,2 d	DBO e DQO	99 e 57
		Cor	40
		Comp. Fenólicos	-19
Lewis et al. (2012)*	COV de 0,02 kg DQO* m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 28 d	COT	37
		Cor	-96
		CL	-79
Dykstra et al. (2015)	COV de 0,15 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 5,6 d	Fitoesteróis	83
		DQO	64
Machado, Xavier e Couto (2018)	COV de 0,6 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 1,96 d	DBO e DQO	98 e 67
		Cor	-17
		Comp. Fenólicos	-18
Peitz e Xavier (2020)	COV de 0,7 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 13,3 d	DBO e DQO	80 e 42
		Cor	7
		Comp. Fenólicos	28
Nunes (2021)	COV de 0,6 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 13,3 d	DBO e DQO	94 e 60
		Cor	10
		Fenóis	11

Nota: COV-Carga Orgânica Volumétrica; TDH-Tempo de Detenção Hidráulica; COT-Carbono Orgânico Total; AR-Ácido Resínico. *DQO calculada como 3 vezes o valor de COT, conforme relação típica de DQO/COT em efluente *Kraft* (RABELO et al., 2006; HINOJOSA, 2014). **Valores negativos indicam incremento do parâmetro.

Como pode ser visto na Tabela 3, este tipo de tratamento é eficiente na remoção da matéria orgânica biodegradável, removendo mais de 90 % da DBO_{5,20}, entretanto alguns contaminantes do efluente, como os compostos lignínicos e seus derivados, persistem devido à sua recalcitrância, atribuindo cor e toxicidade ao efluente mesmo após o tratamento (RABELO, 2005). Também é possível perceber o incremento de Compostos Fenólicos e Estigmasterois. De acordo com Hosseine e Borghei (2005), processos biológicos convencionais apresentam baixa eficiência quando aplicados para a remediação de compostos fenólicos em concentrações acima de 200 mg L⁻¹, devido à elevada toxicidade conferida por esses compostos, por esse motivo há necessidade de testar tratamentos alternativos.

Diversos pesquisadores da atualidade também chamam atenção para a presença dos extrativos da madeira no efluente de celulose, por sua característica recalcitrante e incremento da toxicidade (KHAN et al., 2015; DYKSTRA et al., 2015; BALABANIČ et al., 2017; DIXITTI et al., 2019; ORREGO et al., 2019; BAHAMONDE et al., 2019). Na Tabela 4 estão listados alguns dos compostos específicos que já foram analisados por métodos cromatográficos para melhor entendimento da sua colaboração na ecotoxicidade do efluente *Kraft*.

Tabela4: Características dos micropoluentes e os respectivos autores dos estudos.

Autor	Composto/grupo funcional	Método
Drykstra et al., 2015	B-sitosterol Estigmasterol Campesterol	Cromatografia
Balabanič et al., 2017	Ftalato de dimetila (DMP) Ftalato de dietila (DEP) Ftalato de dibutil (DBP) Ftalato de benzilbutil (BBP) Bis (2-etil-hexil) ftalato (BEHP) bisfenol A (BPA) Nonilfenol (NP)	Cromatografia gasosa
Zhou, Zhang e Sun, 2017	Fenol Pentaclorofenol 2,4,6 (PCP) 2,4,6-triclorofenol (TCP) 2-nitrofenol (NP) 2,4-diclorofenol (DCP)	Cromatografia
Brunswick et al., 2021	ácidos abiético ácido levopimárico ácido palústrico ácido neoabiético ácido desidroabiético ácido pimárico ácido isopimárico ácido sandaracopimárico	Cromatografia líquida

Os fitoesteróis são compostos de ocorrência natural produzidos por plantas para uma variedade de propósitos biológicos. Alguns fitoesteróis estão associados às membranas das células vegetais e desempenham um papel na manutenção da estrutura celular e no transporte da membrana. Os fitoesteróis livres não se ligam aos materiais celulares e podem servir como precursores de hormônios vegetais ou atuar como armazenamento de fitoesteróis para as células (DYKSTRA et al., 2015).

Estes compostos são constituídos por uma estrutura de anel esteróide, um grupo hidroxilo em C3 e uma cadeia lateral com vários graus de ramificação e/ou saturação. Os fitoesteróis mais abundantes são β -sitosterol, estigmasterol e campesterol (MAHMOOD-KHAN e HALL, 2013), que diferem apenas na estrutura da cadeia lateral. São compostos altamente hidrofóbicos, com uma solubilidade aquosa de $\leq 2,0 \mu\text{g/L}$, por conta disso, em sistemas aquosos, estes compostos estão amplamente associados a sólidos e colóides (MAHMOOD-KHAN e HALL, 2013; DYKSTRA et al., 2015).

Em geral, o efluente de papel e celulose carrega grande quantidade de matéria sólida e coloidal que pode transportar fitoesteróis sorvidos, além das fibras e todo material vegetal que transporta fitoesteróis como parte das estruturas das células vegetais. Dessa forma, os fitoesteróis podem estar presentes no efluente de papel e celulose em concentrações bem acima de sua solubilidade aquosa, podendo variar de 0,3 a 3,4 mg/L (MAHMOOD-KHAN e HALL, 2003; XAVIER et al., 2009; MAHMOOD-KHAN e HALL, 2012).

Durante o processo de polpação da celulose os fitoesteróis se apresentam mais em fase aquosa do que em partículas, mas após o tratamento em sistemas biológicos aerados (lagoas ou lodo ativado), esses compostos são adsorvidos no lodo, pois apesar de ser possível sua completa degradação, grande parte deles acabam por ser apenas biotransformados, e pouco se sabe sobre a toxicidade desses subprodutos (LINDHOLM-LEHTO et al. 2015).

Existem evidências de que fitoesteróis se comportam como interferentes endócrinos, por possuir diferentes atividades endócrinas associadas ao desenvolvimento hormonal e estágios de maturidade do peixe, (CHRISTIANSON-HEISKA et al. 2008). Estudos mostraram que estes compostos estimularam o crescimento de peixes expostos a efluentes de fábricas de papel e celulose (MATTSON et al. 2001; BAHAMONDE, 2019).

Infelizmente, altas quantidades de β -sitosterol ainda são lançadas nos corpos receptores, e nestas condições os fitoesteróis podem ser dessorvidos dos sedimentos para a água (RATIA et al. 2013). E mesmo quando são acumulados no sedimento esses compostos ainda pode estar biodisponível para peixes de fundo. A extensão da dessorção pode depender de sua concentração no sedimento. Em caso de erosão extensa, altas quantidades de fitoesteróis podem ser dissolvidos e causar efeitos tóxicos em organismos aquáticos (LINDHOLM-LEHTO et al. 2015).

Com relação aos compostos fenólicos presentes no efluente de papel e celulose *Kraft*, estes podem ter origem nos extrativos da madeira mas a grande maioria são formados durante o cozimento da lignina dentro do processo de polpação e também no processo de tratamento biológico aeróbico, sendo esse um comportamento típico de sistemas biológicos bem aerados, que resulta tanto da remoção biológica de grupos metoxi quanto da auto-oxidação de Compostos Fenólicos de alta MM gerando compostos de menor MM, que ainda continham o grupo OH em ligações aromáticas (CHAMORRO et al., 2009).

Um parâmetro importante que influencia a toxidez de compostos fenólicos é o pKa. Um aumento da hidrofobicidade e do valor de log P, além de uma diminuição do valor do pKa, resulta em melhor penetração na célula e, logo, maior toxidez. A hidrofobicidade afeta a maneira como estas substâncias interagem com células e estruturas de tecidos devido a sua maior ou menor solubilidade. Quando os valores de pKa são similares, a hidrofobicidade se torna o fator decisivo para determinação de qual composto é mais tóxico (MORIDANI et al., 2004; ERTÜRK et al., 2012; CUNHA e AGUIAR, 2014).

A penetração dos fenóis e seus derivados nos organismos depende de sua difusão pela membrana celular. Uma vez dentro da célula, os fenóis sofrem transformações devido, principalmente, à ação do citocromo P450. O caminho pelo qual os derivados fenólicos sofrem a ação do citocromo P450 origina radicais livres que leva a oxidação para formar quinonas. Tanto os radicais quanto as quinonas podem interagir com estruturas celulares acarretando danos às mesmas (BOYD, KILLHAM e MEHARG, 2001; BARRON, 2002).

No tratamento biológico os compostos fenólicos podem danificar as células microbianas, uma vez que alteram a permeabilidade da membrana celular afetando a sua seletividade, causando danos nos componentes intracelulares e inativação dos sistemas enzimáticos, ameaçando assim a homeostasia da célula (MONLAU et al., 2014).

Os compostos fenólicos de baixo peso molecular são considerados mais tóxicos para os microorganismos relativamente aos de elevado peso molecular, uma vez que apresentam níveis de hidrofobicidade superiores afetando os transportadores membranares e comprometendo a integridade celular. Além disso, os compostos fenólicos originam também espécies reativas (H_2O_2 , O^{2-} e OH) que têm impacto negativo nas células microbianas, induzindo à sua apoptose (MONLAU et al., 2014).

Os fenóis mais reativos sofrem reações radiculares rapidamente e provocam a destruição da membrana celular devido à peroxidação dos lipídeos. Existem evidências de que fenóis podem participar da inibição da síntese, replicação e reparação do DNA e que podem induzir danos aos cromossomos. Alguns processos levam à formação de metabólitos que podem se ligar ao DNA ou enzimas. É reportado que radicais livres derivados dos fenóis, como os radicais da semiquinona, podem danificar o DNA (HAYASHI et al., 1999; BARRON, 2002).

Com relação aos ácidos resínicos presentes no efluente de papel e celulose *Kraft*, esses compostos tem origem nos resíduos dos extrativos da madeira que vão parar no efluente após a lavagem da polpa. A faixa de concentração de ácidos resínicos nesse efluente varia na faixa de 10 a 10.000 mg/L para polpação mecânica e <0,05–1000 mg/L para polpação química (MEYER e EDWARDS, 2014), enquanto o LC_{50} de 96 h para resina ácidos varia de 0,4 a 1,7 mg/L para truta arco-íris (MCLEAY, 1987). Os tratamentos de efluentes de usinas de papel e celulose produzem uma grande quantidade de lodo dos decantadores primários e secundários. Devido à hidrofobicidade muito maior ($\log K_{ow}$ 1,74–5,80), os ácidos resínicos provavelmente serão particionados na fração sólida do tratamento, o que pode comprometer a destinação final adequada para esse lodo.

No tratamento biológico, os ácidos resínicos criam uma resistência física entre substratos e microorganismos, tornando os demais substratos inacessíveis à hidrólise enzimática (o que reduz a taxa de hidrólise), além de efeitos tóxicos sobre os microorganismos anaeróbios (PEREIRA et al., 2005). O efeito negativo dos ácidos resínicos foi medido como a taxa inicial mais lenta de produção de metano e menor volume de produção de metano por dia. Um estudo anterior mencionou que a biodegradabilidade do ácido desidroabiético durante o tratamento



anaeróbico de efluentes de usinas de papel e celulose foi inferior a 10% em um reator de leito de lodo granular (MEYER et al., 2016).

5. Conclusões

A pesquisa do referencial teórico ajudou no entendimento da dinâmica de formação dos compostos específicos causadores de recalcitrância e toxicidade, presentes no efluente de papel e celulose. Já a caracterização de um efluente de papel e celulose *Kraft* real, gerado na região metropolitana de Curitiba, mostrou que os valores encontrados para os parâmetros analisados, foram compatíveis com a faixa de valores obtidos de fabricas com processos similares, encontrados na literatura. O estudo também ressaltou a necessidade de realizar o tratamento desse tipo de efluente em sistemas aerados, tomando o cuidado em fazer o controle desses compostos na saída do tratamento, e se necessário, fazer mudanças no processo de tratamento para evitar que contaminantes, com grande potencial de desregulação endócrina e causadores de ecotoxicidade aquática, chegue aos mananciais.

É importante salientar que, apesar de o artigo fazer referência a estudos que já analisaram a presença de compostos fenólicos, ácidos resínicos e fitoesteróis em efluente de papel e celulose por meio de métodos cromatográficos, ainda se tem dificuldade de reproduzir esses estudos com matrizes industriais de diferentes regiões, uma vez que as características da matéria prima utilizada, do processo fabril e o tipo de tratamento utilizado, influenciam nas características do efluente de papel e celulose pós-tratamento. Sendo necessário mais estudos que também enfoquem e detalhem os processos de validação dos seus métodos cromatográficos para análises desses compostos. Também se mostrou ser de grande importância, estudar o particionamento e destino de compostos com características hidrofóbicas, como é o caso de alguns fitoesteróis e ácidos resínicos, que podem se acumular nos sedimentos.

6. Agradecimentos

À UTFPR pela colaboração com a pesquisa, oferecendo sua infraestrutura e ao CNPQ pela bolsa de pesquisa ofertada à primeira autora.

7. Referências bibliográficas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987.

AGAPITO, M. S. (2007). **Tratamento de efluente da indústria de papel e celulose por *Trametes versicolor***. Tese de Mestrado de Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos. Universidade de Aveiro. 2007.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. Washington, USA, 2005.

BAHAMONDE, P.; BERROCAL, C.; BARRA, R.; MCMASTER, M. E.; MUNKITTRICK, K. R.; CHIANG, G. Mucus phosphoproteins as an indirect measure of endocrine disruption in native small-bodied freshwater fish, exposed to wastewater treatment plant and pulp and paper mill effluents. **Gayana**. Vol. 83, pag. 10-20, 2019.

BALABANIČ, D.; FILIPIČ, M.; KLEMENČIČ, A. K.; ŽEGURA, B. Raw and biologically treated paper mill wastewater effluents and the recipient surface waters: Cytotoxic and genotoxic activity and the presence of endocrine disrupting compounds. **Science of the Total Environment**. Vol. 574, pag. 78–89, 2017.

BARRON, M. A. Toxicological Review of Phenol, **US Environmental Protection Agency Washington**. DC EPA/635/R-02/006, 2002.

BRUNSWICK, P.; BLAJKEVITCH, O.; CHOW, L.; MACINNIS, C.; VAN AGGELEN, G.; KIM, M.; SHANG, D. Trace analysis of resin acids in surface waters by direct injection liquid chromatography time of flight mass spectrometry and triple quadrupole mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1656, p. 462558, 2021.

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.

CHAMORRO, S.; POZO, Z.; JARPA, M.; HERNANDES, V.; BECERRA, J.; VIDAL, G. Monitoring endocrine activity in *kraft* mill effluents treated by an Aerobic moving bed bioreactor system. **Water Science e Technology**. Vol. 62, p. 157-161, 2010.

CHAMORRO, S.; XAVIER, C.; HERNÁNDEZ, V.; BECERRA, J.; VIDAL, G. Aerobic removal of stigmasterol contained in *kraft* mill effluents. **Electronic Journal of Biotechnology** Vol.12 nº 2, p. 1–7, 2009.

CHRISTIANSON-HEISKA, I.; HAAVISTO, T.; PARANKO, J.; BERGELIN, E.; Isomaa, B. Effects of the wood extractives dehydroabietic acid and betulinol on reproductive physiology of zebrafish (*Danio rerio*) - a two generation study. **Aquat Toxicol**. Vol. 86, pag. 388–396, 2008.

CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. Métodos para remoção de derivados fenólicos de efluentes aquosos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 844-865, 2014.

DAS, S.; DAGNEW, M.; RAY, M. B. Anaerobic digestibility of resin acids in primary sludge: Effect of ozone pretreatment. **Chemosphere**, v. 262, p. 128316, 2021.

DIGNAC, M. F.; GINESTET, P.; RYBACKI, D.; BRUCHET, A.; URBAIN, V.; SCRIBE, P. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: nature of residual organic matter. **Water research**, v. 34, n. 17, p. 4185-4194, 2000.

DIXIT, M.; GUPTA, G. K.; LIU, H.; SHUKLA, P. Pulp and paper industry based pollutants, their health hazards and environmental risks. **Current Opinion in Environmental Science & Health**. 28 de setembro de 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.coesh.2019.09.010>>

DOMENICO, D. DI.; BARICHELLO, R.; MAZZIONI, S.; MONTEIRO, L. C. Análise do consumo de recursos hídricos das empresas do setor de papel e celulose listadas na BM&FBOVESPA. XVIII SEMEAD Seminários em Administração. **Anais do evento ISSN 2177-3866**. Novembro de 2015.

DYKSTRA, C. M.; GILESA, H. D.; BANERJEEB, S.; PAVLOSTATHIS, S. G. Fate and biotransformation of phytosterols during treatment of pulp and paper wastewater in a simulated aerated stabilization basin. **Water Research** Vol. 68-1, p. 589–600, 2015.

ERTÜRK, M.D.; SAÇAN, M.T.; NOVIC, M.; MINOVSKI, N. Quantitative structure–activity relationships (QSARs) using the novel marine algal toxicity data of phenols. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 38, p. 90-100, 2012.

FAIXO, S.; GEHIN, N.; BALAYSSAC, S.; GILARD, V.; MAZEGHRANE, S.; HADDAD, M.; GAVAL, G.; PAUL, E.; GARRIGUES, J. C. Current trends and advances in analytical techniques for the characterization and quantification of biologically recalcitrant organic species in sludge and wastewater: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1152, p. 338284, 2021.

HAO, S.; REN, S.; ZHOU, N.; CHEN, H.; USMAN, M.; HE, C.; SHI, Q.; LUO G.; ZHANG, S. Molecular composition of hydrothermal liquefaction wastewater from sewage sludge and its transformation during anaerobic digestion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, p. 121163, 2020.

HOSSEINI, S. H.; BORGHEI, S. M. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed bio-reactor. **Process biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1027-1031, 2005.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Cenários, Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores**, 61^o edição. 2020. Acessado em: 06/06/20. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/61-cenarios.pdf>>

INAM, E.J.; NWOKE, B. I.; UDOSEN, E. D.; OFFIONG, N. O. Ecological risks of phenolic endocrine disrupting compounds in an urban tropical river. **Environmental Science and Pollution Research**. Vol. 26, p.21589–21597, 2019.

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 **Joint Research Centre: Institute for Prospective Technological Studies**. Unit European Commission Bureau. Seville, Spain. 2015.

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

KHAN, Z. M.; HALL, E. R.; ASCE, M.; KHAN, M. Role of Secondary Sludge in the Removal of Phytosterols during Secondary Wastewater Treatment. **J. Environ. Eng.** Vol. 5, pag. 141, 2015.

LAGOS, C.; URRUTIA, R.; DECAP, J.; MARTÍNEZ, M.; VIDAL, G. *Eichhornia crassipes* used as tertiary color removal treatment for Kraft mill effluent. **Desalination**. Vol. 246, p. 45–54, 2009.

LEWIS R.; VAN LEEUWEN, J. A.; CHOW, C. W.K.; EVERSON, A.; LEWIS, D. M. Assessment of coagulated and non-coagulated ASB performance used to treat *Pinus 14adiate* sulfite pulp and paper mill effluent by resin fractionation and HPSEC techniques. **Chemical Engineering Journal**. Vol. 213, nº. 2013, p. 109-117, 2012.

LINDHOLM-LEHTO, P. C.; KNUUTINEN, J. S.; AHKOLA, H. S. J.; HERVE, S. H. Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewater. **Environ Sci Pollut Res**. Vol. 22, pag. 6473–6499, 2015.

MACHADO, E. P.; XAVIER, C. R.; COUTO, G. H. Tratamento de efluente *kraft* em lagoa aerada facultativa empregando enzimas lignocelulolíticas. **Interciência**. Vol. 43, n. 8, pag. 590-596, 2018.

MAHMOOD-KHAN, Z.; HALL, E. R. Biological removal of phyto-sterols in pulp mill effluents. **Journal of environmental management**, v. 131, p. 407-414, 2013.

MAHMOOD-KHAN, Z.; HALL, E. R. Ocorrência e remoção de esteróis vegetais em efluentes de fábricas de papel e celulose. **Revista de Engenharia e Ciência Ambiental**, v. 2, n. 1, pag. 17-26, 2003.

MAHMOOD-KHAN, Z.; HALL, E. R. Remoção de esteróis individuais durante o tratamento secundário de efluentes de fábricas de celulose. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 47, n. 1, pag. 56-65, 2012.

MATTSON, K.; LEHTINEN, K. J.; TANA, J.; HARDING, J.; KUKKONEN, J.; NAKARI, T.; ENGSTRÖM, C. Effects of pulp mill effluents and restricted diet on growth and physiology of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Ecotoxicol Environ Saf.** Vol. 49, pag. 144–154, 2001.

MCLEAY, D. **Aquatic toxicity of pulp and paper mill effluent: A review**. Environment Canada, Ottawa, 1987.

METCALF & Eddy. Inc: TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. Mc Graw Hil Education. 7º Ed.; p. 1815, 2016.

MEYER, T.; EDWARDS, E. A. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. **Water research**, v. 65, p. 321-349, 2014.

MEYER, T.; YANG, M. I.; TRAN, H. N.; ALLEN, D. G.; EDWARDS, E. A. Impact of resin and fatty acids on full-scale anaerobic treatment of pulp and paper mill effluents. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 6, p. 394-403, 2016.

MIGUEL, B. C. M. **Análise e modelagem do processo industrial de prébranqueamento com oxigênio da polpa celulósica produzida Pelo processo kraft**. 2018. 135 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte- MG, Julho de 2018.

MISHRA, V. S.; MAHAJANI, V. V.; JOSHI, J. B. Wet Air Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 34, p.2-48, 1995

MONLAU F.; SAMBUSITI C.; BARAKAT A.; QUÉMÉNEUR M.; TRABLY E.; STEYER J-P, CARRÉRE H.; Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review. **Biotechnology advances**, v. 32, n. 5, p. 934-951, 2014.

NUNES, J. V. (2021) **Avaliação do tratamento de efluente de indústria de celulose kraft por processo de bioaumentação com bactérias isoladas de lagoa aerada facultativa para remoção de compostos específicos**. Dissertação de Mestrado. 117 f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Ciencia e Tecnologia Ambiental, Curitiba-PR 2021.

ORREGO, R.; HEWITT, L. M.; MCMASTER, M.; CHIANG, G.; QUIROZ, M.; MUNKITTRICK, K.; GAVILÁN, J. F.; Barra, R. Assessing wild fish exposure to ligands for sex steroid receptors from pulp and paper mill effluents in the Biobio River Basin, Central Chile. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. Vol. 171, p. 256–263, 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, 2020.

PEREIRA, M. A.; PIRES, O. C.; MOTA, M.; ALVES, M. M. Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge. **Biotechnology and bioengineering**, v. 92, n. 1, p. 15-23, 2005.

PLANT, E. L.; SMERNIK, R. J.; LEEUWEN, J. V.; GREENWOOD, P.; MACDONALD, L. M. Changes in the nature of dissolved organics during pulp and paper mill wastewater treatment: a multivariate statistical study combining data from three analytical techniques. **Environ Sci Pollut Res**. Vol. 21, pag. 4265-4275, 2014.

RABELO, M. D.; BELLATO, C. R.; SILVA, C. M.; SILVA, M. G. **Aplicação do processo foto-Fenton no tratamento de efluentes de indústria de celulose Kraft branqueada**. 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia – SP, 2006.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. New York: Taylor & Francis Group, 2005.

SALVADOR, T.; MARCOLINON, L. H.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. **Química Nova**, Vol. 35-05, 2012.

TOUTIAN, V.; BARJENBRUCH, M.; UNGER, T.; LODERER, C.; REMY, C. Effect of temperature on biogas yield increase and formation of refractory COD during thermal hydrolysis of waste activated sludge. **Water research**, v. 171, p. 115383, 2020.

VILLAMAR, C. A.; JARPA, M.; DECAP, J.; VIDAL, G. Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of kraft mill effluents from *Pinus 16adiate* and *Eucalyptus globulus* as raw material. **Water Science Technology**. Vol. 59, p. 507-514, 2009.

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, n. 6, p. 412-416, 2011.

ZAINITH, S.; CHOWDHARY, P.; BHARAGAVA, R. N. Chapter 13 - Recent Advances in Physico-chemical and Biological Techniques for the Management of Pulp and Paper Mill Waste. In: BHARAGAVA, R. N.; CHOWDHARY, P. (eds.), **Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management**. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2019.

ZHONG, W.; WANG, D.; WANG, Z. Distribution and potential ecological risk of 50 phenolic compounds in three rivers in Tianjin, China. **Environmental Pollution**. Vol. 235, p.121 e 128, 2018.

ZHOU, M.; ZHANG, J.; SUN, C. Occurrence, Ecological and Human Health Risks, and Seasonal Variations of Phenolic Compounds in Surface Water and Sediment of a Potential Polluted River Basin in China. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Vol.14, pag.1140, 2017.