

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

EMELINE MELCHORS

**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

CURITIBA
2019

EMELINE MELCHORS

**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 apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para a obtenção de título de mestre.

Área de concentração: Tecnologias e Processos Ambientais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Claudia Regina Xavier.

**CURITIBA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Melchiors, Emeline

Avaliação do desenvolvimento de biofilme em meio suporte esponjoso em reator biológico de leito móvel (MBBR) no tratamento de efluente de indústria de celulose [recurso eletrônico]/ Emeline Melchiors. -- 2019.

1 arquivo texto (76 f.): PDF; 2,96 MB.

Modo de acesso: World Wide Web.

Título extraído da tela de título (visualizado em 03 mar. 2020).

Texto em português com resumo em inglês.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Curitiba, 2019.

Bibliografia: p. 66-73.

1. Ciência e tecnologia - Dissertações. 2. Biofilmes. 3. Fluorescência. 4. Microbiologia - Cultura e meios de cultura. 5. Celulose - Biodegradação. 6. Microscopia eletrônica de varredura. I. Xavier, Claudia Regina, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, inst. III. Título.

CDD: Ed. 23 -- 363.7

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Lucia Ferreira Littiere - CRB 9/1271
Aluna de Biblioteconomia: Josiane Manguiera



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº129B

A Dissertação de Mestrado intitulada: **Avaliação do desenvolvimento de biofilme em meio suporte esponjoso em reator biológico de leito móvel (MBBR) no tratamento de efluente de indústria de celulose**, defendida em sessão pública pela Candidata **Emeline Melchior**, no dia 06 de dezembro de 2019, foi julgada para a obtenção do título de Mestre em Ciência E Tecnologia Ambiental, área de concentração: Tecnologias E Processos Ambientais, linha de pesquisa: Tratamento De Águas De Abastecimento E Residuárias e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência E Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a.Dr^a.Claudia Regina Xavier- Presidente -UTFPR

Prof.Dr.Flávio Bentes Freire - UTFPR

Prof^a.Dr^a.Gladys Vidal - UDEC

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, **06 de dezembro de 2019**.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Luís e Celina, e irmãos, Angeline e Eduardo, obrigada pelo amor, apoio, motivação e compreensão. Mesmo longe, vocês sempre estiveram presentes de alguma forma. Agradeço também aos agregados do time dos Melchiors, todos vocês são minha maior sorte.

À orientadora e professora Claudia. Não cabem em palavras o quanto sou grata e o quanto a admiro, de todo meu coração. A levarei para sempre como exemplo.

Ao GTEF, em especial a Camila, Ketinny e Julie – irmãs científicas.

Aos demais colegas do PPGCTA. Tenho certeza que muitos dos laços aqui criados não ficarão somente nesse ciclo da vida. A Bárbara agradeço em especial pelas longas conversas e cafés que nos proporcionaram tantas epifanias.

Aos envolvidas em outros laboratórios:

LAMAQ, pela atenção e suporte com o uso de diversos equipamentos;

LEAQUA, pelas importantes contribuições para as MEEF e por me permitirem participar em outras atividades do grupo;

CMCM, pela solícita realização das análises em MEV;

PPGMPP, em especial a aluna Giovana, pelas análises microbiológicas;

LiEcC, pelas liofilizações.

A Fundação CAPES pela concessão de bolsa. Desenvolvimentos importantes acontecem dentro das universidades graças a esse suporte.

A UTFPR e em especial aos professores do PPGCTA. Desejo que vocês continuem sempre motivados a transformar pessoas e, por consequência, o mundo.

“Ao repousar em uma árvore, o pássaro nunca teme que o galho quebre, pois sua confiança não está no galho, mas sim nas suas asas.” (Autor desconhecido).

RESUMO

Melchior, 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. Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 76f. 2019.

O Brasil é o segundo maior produtor de celulose do mundo, tornando o setor de árvores plantadas de grande importância para a economia nacional. Porém essas indústrias ocupam o sexto lugar em termos de poluição ambiental, sendo responsáveis por descartar efluentes com alto potencial poluidor se não tratados adequadamente. A maioria das indústrias utilizam tratamentos biológicos. O reator biológico de leito móvel (MBBR) vem ganhando popularidade devido sua estabilidade, tamanho compacto, eficiência na remoção de matéria orgânica, além da baixa produção de lodo. Esse sistema permite o crescimento de biomassa aderida (biofilme) em suportes que, com auxílio da aeração, movimentam-se por todo volume do reator. Nesse estudo foi avaliado o desempenho do meio suporte esponjoso *Aquaporousgel* (APG), desenvolvido pela empresa japonesa Nisshinbo Chemical Inc., adicionado em MBBR empregado no tratamento de efluente de indústria de celulose. O conjunto MBBR-APG foi construído em escala de bancada com volume útil de 1 L e operado por 240 dias com cargas orgânicas volumétricas (COV) de 0,6 e 1,2 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹, resultando em tempos de detenção hidráulica (TDH) variando de 1,0 a 2,7 dias. A eficiência do tratamento foi determinada pela remoção de demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), carbono orgânico total (COT), cor, turbidez, compostos fenólicos totais (CFT), compostos específicos derivados de lignina e também foi avaliada a matriz de excitação e emissão de fluorescência (MEEF). O desenvolvimento do biofilme foi avaliado com a quantificação dos sólidos aderidos, obtenção de imagens em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises microbiológicas. O MBBR-APG apresentou melhor desempenho na COV 1,2 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹, com remoções médias de matéria orgânica de 62,7, 48,4 e 55,7% para DBO₅, DQO e COT, respectivamente. Mas o tratamento biológico gerou incrementos de outros compostos fluorogênicos. Discute-se a hipótese desse fenômeno ser resultante da ação de microrganismos anaeróbios presentes em microzonas anóxicas formadas no interior do meio suporte esponjoso devido à dificuldade na difusão de oxigênio. As análises em MEV indicaram que o material esponjoso estudado apresenta estrutura funcional superior às tradicionais esponjas de poliuretano, sendo possível observar o desenvolvimento de uma matriz de biofilme composta por resíduos remanescentes do efluente, substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e a presença de fungos e bactérias. As análises microbiológicas confirmaram a presença de fungos do gênero *Aspergillus* e *Trichoderma* e bactérias *Bacillus sp.*, *Serratia sp.* e *Lysibacillus sp.* O trabalho apresentou importantes contribuições sobre o uso de meios suportes esponjosos, biotransformação de compostos em tratamentos biológicos de efluentes de celulose e o desenvolvimento da matriz de biofilme nesses sistemas.

Palavras-chave: Meio suporte esponjoso. Biofilme. Microbiologia. Fluorescência. Microscopia eletrônica de varredura MEV.

ABSTRACT

Melchior, E. **Biofilm development at a sponge carrier in a moving bed biofilm reactor (MBBR) treating pulp and paper mill effluent.** Dissertation. Post-Graduate Program in Environmental Science and Technology – Federal Technological University – Paraná. Curitiba, 76p. 2019.

Brazil is the second-largest pulp producer in the world and, therefore, the tree sector is of great importance to the national economy. However, these industries are in sixth place in terms of environmental pollution, being responsible for disposing of effluents with high polluting potential if not properly treated. Most pulp mill industries use biological treatments. The moving bed biofilm reactor (MBBR) has been gaining popularity due to its stability, compact size, removal efficiencies, and low sludge production. This system allows the growth of adhered biomass (biofilm) in supports. The supports, also called carriers, move throughout the reactor volume with the aid of aeration. This study evaluated the performance of the Aquaporousgel (APG), a functional sponge developed by the Japanese company Nisshinbo Chemical Inc., used in an MBBR to treat pulp mill effluent. An MBBR system in a laboratory-scale with a useful volume of 1 L was filled by this innovating sponge carrier to treat effluent from a pulp industry. The MBBR-APG operated continuously for 240 d with an organic load rate (OLR) of 0.6 and 1.2 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹, resulting in hydraulic retention times (HRT) ranging from 1.0 to 2.7 days. The treatment efficiency was determined by the removal of chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD₅), total organic carbon (TOC), color, turbidity, total phenolic compounds, lignin derivatives, and fluorescence excitation-emission matrix. Biofilm development was evaluated by quantifying adhered solids, scanning electron microscopy (SEM), and microbiological analyses. The MBBR-APG presented a better performance at OLR of 1.2 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹, achieving average organic matter removals of 62.7, 48.4 and 55.7% for BOD₅, COD and TOC, respectively. Despite that, the biological treatment generated increments of other fluorogenic compounds. The hypothesis of this phenomenon is the result of the action of anaerobic microorganisms present in anoxic microzones formed in the inner of the sponge carrier due to the difficulty in oxygen diffusion. The SEM analysis indicated that the APG sponge has a functional structure better than the traditional polyurethane sponges. It is possible to observe the development of a biofilm matrix composed of extracellular polymeric substances (EPS) and the presence of fungi and bacteria. Microbiological analyses confirmed the presence of fungi genus *Aspergillus* and *Trichoderma*, and bacterial genus *Bacillus* sp., *Serratia* sp. and *Lysibacillus* sp. This study presented important contributions to the use of sponge carrier, compounds biotransformation in biological treatments of pulp effluents, and the development of biofilm matrix in these systems.

Keywords: Sponge carrier. Biofilm. Microbiology. Fluorescence. Scanning electron microscopy SEM.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo produtivo simplificado da indústria de celulose	17
Figura 2 – Classificação de reatores biológicos aeróbios	21
Figura 3 – Sistema de lodos ativados	21
Figura 4 – Meios suportes e respectivas áreas superficiais específicas	26
Figura 5 – Estrutura das tradicionais esponjas de poliuretano	27
Figura 6 – Meio suporte esponjoso Aquaporousgel (APG)	27
Figura 7 – Etapas de formação de biofilmes	28
Figura 8 – Formação de biofilme em diferentes meios suportes	29
Figura 9 – Fluxograma das atividades centrais da pesquisa	31
Figura 10 – Esquema do sistema MBBR-APG	33
Figura 11 – Parâmetros de controle de tratamento	41
Figura 12 – Remoção de DQO	42
Figura 13 – Remoção de DBO ₅	43
Figura 14 – Remoção de COT	44
Figura 15 – Remoção de cor	45
Figura 16 – Remoção de turbidez	46
Figura 17 – Remoção dos compostos fenólicos totais	47
Figura 18 – Remoção de compostos derivados de lignina	49
Figura 19 – Sólidos suspensos no licor misto (SSLM)	50
Figura 20 – Matriz de excitação e emissão de fluorescência	52
Figura 21 – Concentração de sólidos aderidos ao meio suporte esponjoso	55
Figura 22 – Meio suporte esponjoso antes do uso	56
Figura 23 – Meio suporte esponjoso após 60 d de operação	57
Figura 24 – Meio suporte esponjoso após 120 d de operação	58
Figura 25 – Meio suporte esponjoso após 180 d de operação	59
Figura 26 – Meio suporte esponjoso após 240 d de operação	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características do efluente das indústrias de celulose.....	19
Tabela 2 – Características do efluente das indústrias de celulose.....	19
Tabela 3 – Sistemas de tratamentos de efluentes de celulose	23
Tabela 4 – Modelos de meios suportes.....	25
Tabela 5 – Estratégia de operação do sistema MBBR-APG	33
Tabela 6 – Frequência e métodos analíticos empregados na pesquisa.....	34
Tabela 7 – Caracterização do afluente utilizado no tratamento.....	39

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APG	<i>Aquaporousgel</i>
C ₀	Concentração inicial
C _F	Concentração final
CFT	Compostos fenólicos totais
CMP	Polpação quimiomecânica
COT	Carbono orgânico total
COV	Carga orgânica volumétrica
CTMP	Polpação quimiotermodomecânica
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EPS	Substâncias poliméricas extracelulares
ER	Eficiência de remoção
HDPE	Polietileno de alta densidade
MBBR	<i>Moving bed biofilm reactor</i>
MEEF	Matriz de excitação e emissão de fluorescência
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OD	Oxigênio dissolvido
P	Fósforo
PE	Polietileno
pH	Potencial Hidrogeniônico
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano
SAF	Sólidos aderidos fixos
SAT	Sólidos aderidos totais
SAV	Sólidos aderidos voláteis
SSF	Sólidos suspensos fixos
SSLM	Sólidos suspensos no licor misto
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
TDH	Tempo de detenção hidráulica
TMP	Polpação termoquímica
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
UV _{254nm}	Comprimento de onda ultravioleta 254 nm (compostos aromáticos)
UV _{280nm}	Comprimento de onda ultravioleta 280 nm (compostos lignínicos)
UV _{346nm}	Comprimento de onda ultravioleta 346 nm (compostos lignossulfônicos)
VIS _{440nm}	Comprimento de onda visível 440 nm (medida de cor)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 SETOR INDUSTRIAL DE CELULOSE	16
3.1.1 Processo Produtivo	16
3.1.2 Geração de Efluente	18
3.2 TECNOLOGIAS EM TRATAMENTO DE EFLUENTES	20
3.2.1 Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR)	22
3.2.2 Meios Suportes	25
3.2.3 Características e Composição dos Biofilmes	27
4 METODOLOGIA	31
4.1 COLETA DO EFLUENTE	32
4.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO TRATAMENTO MBBR-APG	32
4.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS	34
4.3.1 Remoção dos Contaminantes	35
4.3.1.1 Matriz de Excitação e Emissão de Fluorescência (MEEF)	35
4.3.2 Desenvolvimento do Biofilme	36
4.3.2.1 Determinação dos Sólidos Aderidos	36
4.3.2.2 Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.3.2.3 Análise de Diversidade Microbiológica	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE	39
5.2 PARÂMETROS DE CONTROLE E OPERAÇÃO	40
5.3 EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO MBBR-APG	41
5.3.1 Remoção de Matéria Orgânica	42
5.3.2 Remoção de Cor e Turbidez	45
5.3.3 Remoção de Compostos Fenólicos Totais	47
5.3.4 Remoção de Compostos Derivados de Lignina	48
5.3.5 Sólidos Suspensos no Licor Misto (SSLM)	50
5.3.6 Avaliação da Biotransformação por Análise de Fluorescência Molecular	51
5.4 CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO BIOFILME	54

	12
5.4.1 Sólidos Aderidos	55
5.4.2 MEV do Desenvolvimento do Biofilme	56
5.4.3 Diversidade Microbiológica.....	61
6 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS.....	65
ANEXO A – Catálogo Comercial do <i>Aquaporousgel</i> (APG) (página 1).....	73
ANEXO B – Catálogo Comercial do <i>Aquaporousgel</i> (APG) (página 2).....	74
ANEXO C – Catálogo Comercial do <i>Aquaporousgel</i> (APG) (página 3).....	75

1 INTRODUÇÃO

O Brasil produziu no ano de 2018 cerca de 19,6 milhões de toneladas de celulose, apontando como o segundo maior produtor deste produto no mundo. O setor árvores plantadas é responsável por empregar 3,7 milhões de pessoas no país, sendo 508 mil vagas diretas (IBÁ, 2019a). Em contrapartida, esse setor enfrenta grandes desafios ambientais.

As indústrias de celulose são conhecidas pelo seu potencial poluidor. Esse setor é um grande consumidor de água e significativa fonte de águas residuais, sendo o terceiro maior gerador em termos de volume de efluente, atrás apenas dos setores industriais de metais e de produtos químicos (ASHRAFI et al., 2015; KAMALI; KHODAPARAST, 2015).

As águas residuais de indústrias de celulose são potenciais fontes de impactos negativos sobre o meio ambiente e representam sérias ameaças a natureza e vida humana se não tratadas adequadamente (ASHRAFI et al., 2015). Estudos apontam essas descargas como fontes de desregulação endócrina em ecossistemas aquáticos, afetando o crescimento e a reprodução dos organismos expostos (BALABANIČ et al., 2016; CHAMORRO et al., 2010; CHANDRA et al., 2018).

Para tratar esses efluentes, a maioria das indústrias de celulose empregam tratamentos biológicos. Ao longo dos anos, diversas modificações desses sistemas vêm sendo propostas, buscando aumentar a eficiência do tratamento com a redução de custos de implantação e operação. O reator biológico de leito móvel (MBBR, do inglês *moving bed biofilm reactor*), vem sendo utilizado com sucesso por proporcionar um tratamento estável, compacto e altamente eficiente na remoção de matéria orgânica (BARWAL; CHAUDHARY, 2014; ØDEGAARD, 2006).

Os MBBR permitem o crescimento de biomassa aderida, formando um biofilme, em meios suportes disponíveis no reator. Devido a aeração do sistema, esses suportes se movimentam por toda massa líquida e, por consequência, melhoram a eficiência do tratamento. Outra vantagem do sistema é a baixa produção de lodo, dispensando custos com a disposição final desses resíduos (BARWAL; CHAUDHARY, 2014).

Os meios suportes mais tradicionais são fabricados em materiais plásticos (BARWAL; CHAUDHARY, 2014). Recentemente, materiais esponjosos vêm sendo estudados devido a vantagem de apresentarem alta área superficial específica. Frente

a isso, nessa pesquisa buscou-se estudar o desempenho do suporte esponjoso *Aquaporousgel* (APG), fabricado pela empresa japonesa Nisshinbo Chemical Inc., que promete uma estrutura inovadora e funcional.

Um MBBR utilizando APG como meio suporte foi instalado em escala de bancada e operado por de 240 dias. O sistema foi utilizado no tratamento do efluente gerado em uma indústria de celulose que produz polpa celulósica kraft e CTMP branqueada, gerando efluentes de elevada recalcitrância e qualidade bastante variável.

Foi avaliada a eficiência do tratamento com relação a remoção de matéria orgânica, compostos fenólicos e derivados de lignina. Também se avaliou a intensidade de emissão de fluorescência do afluente e efluente do reator, afim de observar as possíveis biotransformações ao longo do tratamento biológico.

Para acompanhar o desenvolvimento do biofilme, foram quantificados os sólidos aderidos, obtidas micrografias em Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e analisada a comunidade microbiológica formada no meio suporte esponjoso.

As análises realizadas permitiram obter conhecimentos importantes sobre a estrutura de meios suporte esponjosos e sobre a matriz do biofilme. Esses resultados, aliados às remoções de matéria orgânica e outros compostos específicos, corroboram com a hipótese de que sistemas com biomassa aderida garantem uma maior estabilidade do tratamento. Essas informações são relevantes para avanços em estudos de tratamentos biológicos de efluentes industriais, assim como para melhor entender o funcionamento de sistemas MBBR.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desenvolvimento do biofilme formado em meio suporte esponjoso e funcional *Aquaporousgel* (APG) em um reator biológico de leito móvel (MBBR) durante tratamento de efluente de indústria de celulose

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho do tratamento biológico através da remoção de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), cor, turbidez, compostos fenólicos totais (CFT) e compostos lignínicos, aromáticos e lignossulfônicos. Também serão avaliadas as biotransformações em matriz de excitação e emissão de fluorescência (MEEF).
- Caracterizar e avaliar o desenvolvimento do biofilme formado no meio suporte esponjoso através da determinação dos sólidos aderidos totais (SAT), fixos (SAF) e voláteis (SAV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises microbiológicas.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SETOR INDUSTRIAL DE CELULOSE

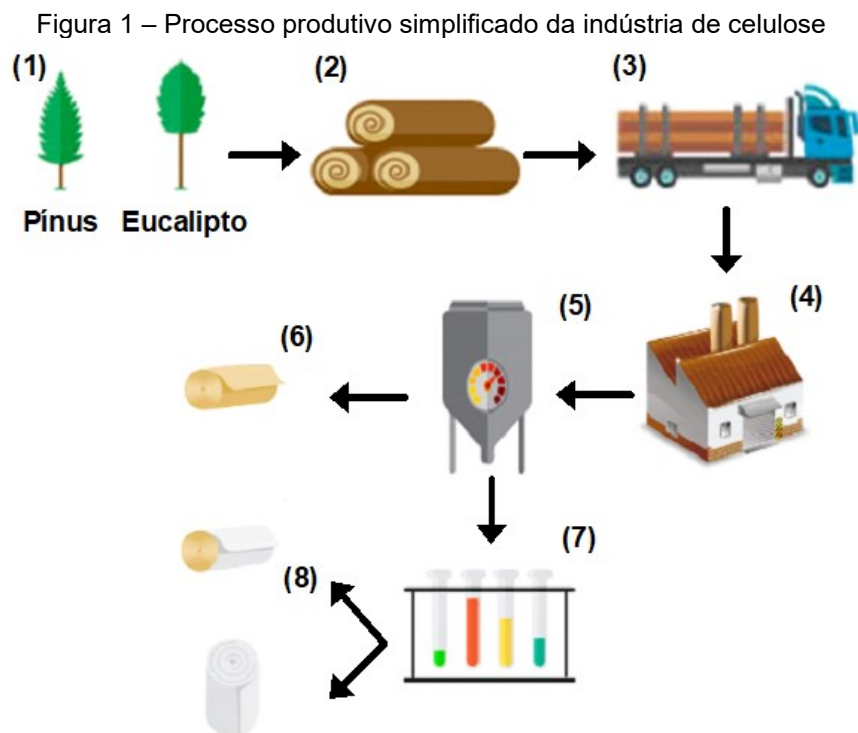
O Brasil é o segundo maior produtor de celulose do mundo, totalizando 19,6 milhões de toneladas produzidas, das quais 33% são destinadas ao mercado doméstico e 67% à exportação. O país produz também, a partir desta celulose, 10,5 milhões de toneladas de papel por ano (IBÁ, 2019a).

Com uma área de 7,84 milhões de hectares de reflorestamento, menos de 1% da área total do país, o setor apresenta uma receita bruta de R\$ 73,8 bilhões por ano, contribuindo com 1,1% do PIB Nacional e 6,1% do PIB Industrial. Esse setor sozinho arrecada R\$ 11,5 bilhões por ano em tributos, contribuindo com 0,9% da arrecadação nacional (IBÁ, 2019a).

Tamanha produção permite que o segmento seja responsável por 3,7 milhões de empregos, 508 mil de forma direta (IBÁ, 2019a).

3.1.1 Processo Produtivo

A principal matéria-prima na produção da massa celulósica, para posterior produção de papel, é a madeira. No Brasil, são utilizadas principalmente madeiras de reflorestamentos dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* (BASSA et al., 2007), sendo o primeiro responsável pela produção de uma massa celulósica de fibra curta e o segundo gênero, de fibra longa. A Figura 1 apresenta um fluxograma simplificado do processo produtivo de celulose.



Nota: A madeira de reflorestamento (1) é cortada (2) e encaminhada (3) para a indústria (4), onde é enviada para o processo de polpação em digestores (5). Parte da massa celulósica é encaminhada para produção de papel kraft (6) e parte é encaminhada para branqueamento (7) visando a produção de papel de maior alvura (8).

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De forma simplificada, a produção de celulose inicia com o preparo da madeira. As árvores de reflorestamento são cortadas na forma de toras e transportadas para a indústria, onde são fracionadas na forma de cavacos e enviadas para a polpação. A polpa celulósica, resultante dessa etapa, consiste em uma massa de fibras adquiridas da matriz da madeira por processos mecânicos, químicos ou combinações de ambos. O processo de polpação é a maior fonte de poluição na fabricação de papel (KAMALI; KHODAPARAST, 2015; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

Os processos de polpação podem ser mecânicos, que liberam as fibras ao moer a madeira, químicos, que visam dissolver a lignina, material que une as fibras, ou ainda combinações desses processos (EK et al, 2009).

A polpação mecânica apresenta alto rendimento, entre 90-95% (SMOOK, 1992), mas apresenta uma polpa de baixa qualidade, escura e com resíduos de fibra curta (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

Na polpação química, a madeira em forma de cavacos é cozida em solução com produtos químicos a elevadas temperaturas e pressão, visando transformar os

cavacos em uma massa fibrosa. O rendimento desses processos é de 40-50% do material de madeira original (SMOOK, 1992). A polpação química pode ser realizada em meio alcalino (Kraft) ou ácido (sulfito):

- (a) Processo Kraft: é um processo amplamente utilizado onde os cavacos de madeira são cozidos em hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Esses compostos são capazes de dissolver a lignina preservando a resistência da fibra.
- (b) Processo sulfito: o cozimento acontece em ácido sulfuroso (H₂SO₃) e íons de bissulfito (HSO₃⁻) (EK et al., 2009; PIOTTO, 2003; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

Na polpação quimio-mecânica (CMP) a madeira é tratada quimicamente e, em seguida, submetida a tratamento mecânico para separação das fibras. O rendimento da polpa obtida é entre 85-90%, sendo que a qualidade da polpa é relativamente melhor do que a obtida puramente através de polpação mecânica (POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

A polpação termomecânica (TMP) envolve o aquecimento dos cavacos de madeira em vapor, diminuindo a rigidez da lignina e facilitando o desfibramento mecânico. Uma variação desse processo é o quimio-termomecânico (CTMP), que conta com uma primeira etapa química branda para amolecer a lignina e facilitar a vaporização (EK et al., 2009; PIOTTO, 2003; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

As pastas celulósicas possuem coloração marrom e, dependendo do produto final desejado, passam por etapas de branqueamento com diferentes produtos químicos. O branqueamento varia com o grau de alvura desejado e com o processo de polpação utilizado. Para as polpas originadas em processos mecânicos, o agente clareador mais empregado é o peróxido de hidrogênio. Para polpas obtidas por processos químicos, o cloro e seus compostos (hipoclorito e dióxido de cloro) são amplamente utilizados (CASTRO, 2009; EK et al., 2009).

3.1.2 Geração de Efluente

Em 1970, o setor utilizava entre 180 a 200 m³ de água por tonelada de celulose produzida. Em consequência das tecnologias desenvolvidas, em 2015 o volume necessário de água diminuiu para 22 a 40 m³ ton⁻¹, porém ainda descarta em torno de 24 m³ de efluente por tonelada de produção (IBÁ, 2019b). Esses volumes de

água utilizada e de lançamento de efluentes contribuem para que as indústrias de celulose ocupem o sexto lugar em termos de poluidores ambientais, ficando atrás apenas das indústrias petrolíferas, couro, cimento, aço e têxteis (ASHRAFI et al., 2015).

Se os efluentes gerados no processo produtivo não forem tratados adequadamente, estes apresentam alto potencial de afetar negativamente os corpos receptores (CHAMORRO et al., 2010; EK et al., 2009; KAMALI; KHODAPARAST, 2015; XAVIER et al., 2011). Inclusive, descargas de efluentes de indústrias de celulose foram identificadas como potenciais fontes de desregulação endócrina em ecossistemas aquáticos, afetando o crescimento e a reprodução dos organismos expostos (HEWITT et al., 2006; ORREGO et al., 2009).

As características dos efluentes gerados variam segundo o tipo de matéria-prima e do processo de polpação empregado. Porém, de uma forma geral, eles apresentam elevada demanda química de oxigênio (DQO), compostos organoclorados e cerca de 700 outros compostos orgânicos e inorgânicos (BUYUKKAMACI; KOKEN, 2010; KARRASCH et al., 2006). Na Tabela 1 estão apresentadas as características de diferentes amostras de efluente de indústrias de celulose.

Tabela 1 – Características do efluente das indústrias de celulose

(continua)

Efluente	DQO (mg L⁻¹)	DBO₅ (mg L⁻¹)	COT (mg L⁻¹)	Cor (Vis₄₄₀)	CFT (mg L⁻¹)	Referência
Celulose CTMP	9992	6351	8203	7,8	3002	(GRÖTZNER et al., 2018)
Celulose kraft não branqueada	655,6	214,9	N.d.	0,52	255,1	(MACHADO et al., 2018)
Celulose kraft (amostra 2)	1116,8	222,6	N.d.	0,43	375,3	(PEITZ e XAVIER, 2017a)
Celulose kraft	1050	219	N.d.	0,58	277,3	(PEITZ e XAVIER, 2017b)
Celulose kraft não branqueada ¹	408	77,5	125	N.d.	N.d.	(HINOJOSA, 2014)
Celulose kraft não branqueada	767,7	250,5	N.d.	0,57	N.d.	(VANZETTO, 2012)
Celulose e papel	1384	603	556	N.d.	N.d.	(MINEGATTI et al., 2012)

Tabela 2 – Características do efluente das indústrias de celulose

(conclusão)

Efluente	DQO (mg L ⁻¹)	DBO ₅ (mg L ⁻¹)	COT (mg L ⁻¹)	Cor (Vis ₄₄₀)	CFT (mg L ⁻¹)	Referência
Celulose kraft branqueada de <i>Pinus radiata</i>	2115	489,2	N.d.	0,84	717,6	(VILLAMAR et al., 2009)
Celulose kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i>	467,9	159	N.d.	0,09	133,6	(VILLAMAR et al., 2009)
Celulose kraft não branqueada	1208	318,5	N.d.	N.d.	321,7	(DIEZ et al., 2002)
Polpação TMP	2475	1125	775	N.d.	N.d.	(JAHREN et al., 2002)
Polpação CTMP	6000-9000	3000-4000	N.d.	N.d.	N.d.	(BAJPAI, 2000)

Nota: N.d. = não determinado ou determinados por outras metodologias. ¹ Efluente coletado após tratamento biológico.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Como observado na literatura, a concentração de DQO de efluentes de celulose kraft não branqueada varia na faixa de 408 a 1208 mg L⁻¹, chegando a 2115 mg L⁻¹ quando a polpa passa pela etapa de branqueamento. Empregando a polpação CTMP, a DQO do efluente atinge concentrações de aproximadamente 10000 mg L⁻¹.

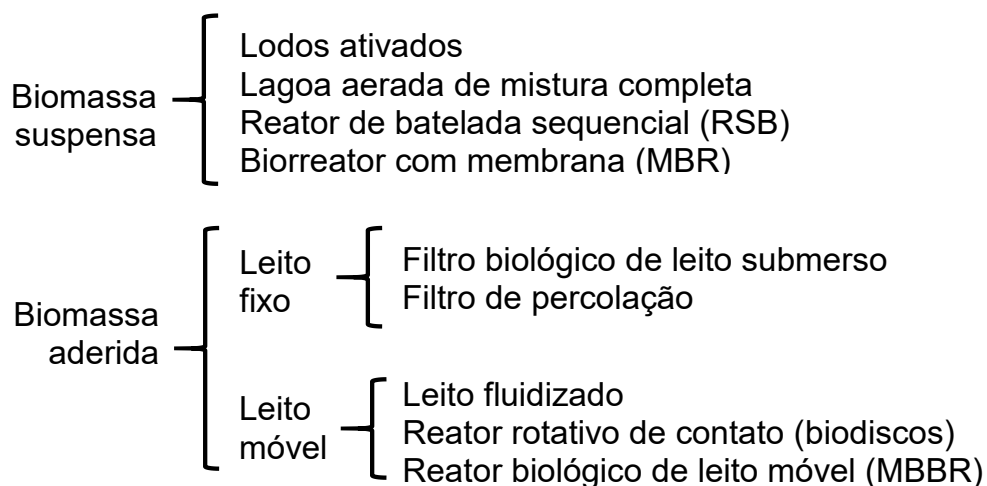
Os CFTs determinados em efluentes de polpação kraft podem variar entre 133,6 a 717,6 mg L⁻¹ e, para CTMP, há registro de concentrações em torno de 3000 mg L⁻¹.

3.2 TECNOLOGIAS EM TRATAMENTO DE EFLUENTES

Os tratamentos biológicos aeróbios são os mais utilizados nas estações de tratamento de efluentes de indústrias de celulose. Esses sistemas apresentam eficácia na remoção de matéria orgânica, mas sabe-se de suas baixas eficiências na remoção de cor e compostos recalcitrantes como aqueles derivados de lignina (CABRERA, 2017; XAVIER et al., 2011).

Os reatores biológicos aerados normalmente são classificados de acordo com a forma predominante de aglomeração dos microrganismos: na forma de flocos de biomassa livre ou aderidos sob uma superfície formando um biofilme. Os principais sistemas estão apresentados na Figura 2.

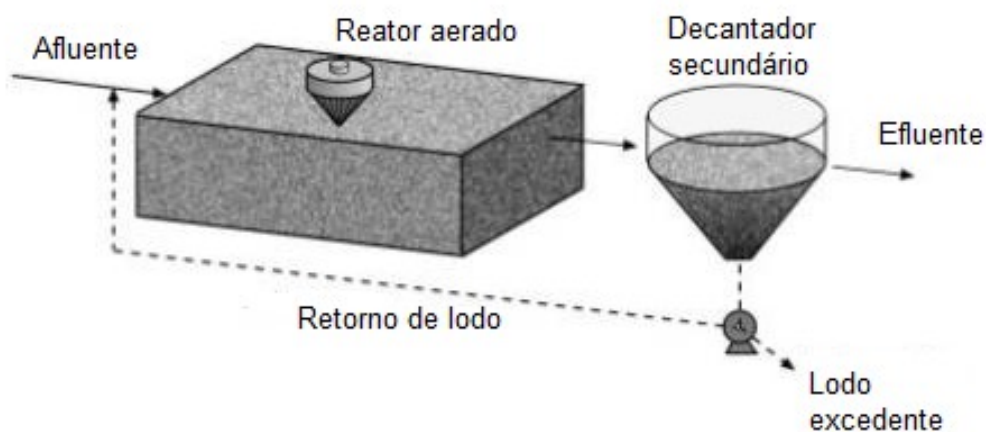
Figura 2 – Classificação de reatores biológicos aeróbios



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Os populares lodos ativados (Figura 3), que estão em uso há mais de um século, têm sua eficiência limitada pelo tanque de sedimentação e pela capacidade de sedimentação de seus flocos. Ainda, a grande produção de lodo (rendimento celular de 70%, aproximadamente) acarreta em custos adicionais com seu tratamento e disposição final (BARWAL; CHAUDHARY, 2014).

Figura 3 – Sistema de lodos ativados



Fonte: Sperling (2012).

Contudo, os reatores com biomassa fixa vêm conquistando espaço por apresentarem maior eficiência e sustentabilidade frente aos processos com biomassa exclusivamente suspensa. Autores destacam as vantagens desses sistemas operarem em condições críticas como em baixas temperaturas, com altas e/ou variáveis cargas e na presença de compostos inibitórios (SCHNEIDER, 2010).

3.2.1 Reator Biológico de Leito Móvel (MBBR)

O reator biológico de leito móvel (MBBR, do inglês *moving bed biofilm reactor*), foi desenvolvido na Noruega no final da década de 80 (ØDEGAARD, 2006) baseado na ideia de congregar as melhores características dos lodos ativados com os processos que permitem a formação de biofilme. Assim, o sistema conta com um reator híbrido que permite o crescimento de biomassa suspensa e de biomassa fixa em suportes móveis: meios suportes que se movem livremente no volume do reator.

O movimento dos meios suportes é proporcionado pela agitação criada com a aeração do sistema e, como resultado, todo o volume do reator está ativo, melhorando a eficiência do tratamento, além de atender a uma ampla gama de padrões de qualidade de efluentes, incluindo limites rigorosos de nutrientes (JENKINS; SANDERS, 2012; VILLAMAR et al., 2009).

O arranjo do MBBR proporciona um tratamento estável, compacto e altamente eficiente na remoção de DBO_5 e DQO, apesar de ser uma tecnologia relativamente simples e flexível. Outra grande vantagem dos MBBRs frente aos lodos ativados é a produção significativamente menor de sólidos suspensos devido ao elevado tempo de detenção dos sólidos no reator e a estabilização destes no sistema de tratamento (BARWAL; CHAUDHARY, 2014; VILLAMAR et al., 2009).

Na Tabela 2 são apresentados alguns estudos utilizando sistemas MBBR e Lodos Ativados, esses últimos visando comparar o efeito da adição de meios suporte em reatores biológicos.

Tabela 3 – Sistemas de tratamentos de efluentes de celulose

(continua)

Sistema	Efluente	Meio suporte	COV (kg _{DQO} m ⁻³ d ⁻¹)	TDH (h)	Tempo total de operação (d)	Eficiência de remoção (%)	Referência
MBBR	Indústria de celulose kraft	APG	0,6-9,0	N.a.	48	DQO: 40 DBO ₅ : 90 CFT: 40 Cor: 40	(PEITZ e XAVIER, 2017a)
MBBR	Indústria de celulose kraft	AMB	0,6-9,0	3-20	125	DQO: 40-41,6 DBO ₅ : 88,4-93,5 CFT: 8,8-36,4 Cor: 0-5,8	(PEITZ e XAVIER, 2017b)
MBBR	Indústria de celulose e papel	Biofilm-Chip P	5,7-13,0	3,3	90	DQO: 35 DBO ₅ : 56 COT: 44	(MINEGATTI et al., 2012)
MBBR	Indústria de celulose kraft	K3	0,2-9,0	2,4-45,4	180	DQO: 12-47,9 DBO ₅ : 94,2 CFT: (-2,83)-(13) Cor: 7-24 C. Lignínicos: 1,8-16 C. Aromáticos: 4,7-8,5 C. Lignossulfônicos: 5,2-19	(VANZETTO, 2012)
MBBR	Indústria de celulose kraft	K3	0,25-1,0	12-48	414	DQO: 50,1-55,2 DBO ₅ : 88,8-93,5 CFT: 4,2-16,5 Cor: (-3,2)-3,3 C. Lignínicos: 6,7-8,5 C. Aromáticos: 0,4-3,9 C. Lignossulfônicos: 3,14-12,1	(CHAMORRO et al., 2010)

Tabela 2 – Sistemas de tratamentos de efluentes de celulose

(conclusão)

Sistema	Efluente	Meio suporte	COV (kg _{DQO} m ⁻³ d ⁻¹)	TDH (h)	Tempo total de operação (d)	Eficiência de remoção (%)	Referência
MBBR	Indústria de celulose kraft	Natrix C2	0,2-2,4	4-85	333	DQO: 52,2 DBO ₅ : 98,5 CFT: (-7)-(16,8) C. Lignínicos: 32-33,9	(VILLAMAR et al., 2009)
MBBR	Indústria de celulose TMP	¹ AnoxKaldnes™	1,8-3,8	13-22	107	DQO: 60-65	(JAHREN et al., 2002)
RSB	Indústria de celulose kraft	APG	4,0	5	30	DQO: 50-59 DBO ₅ : 85-98 CFT: 30-42 Cor: (-5)-(18) C. Lignínicos: 10-20 C. Aromáticos: 17-34 C. Lignossulfônicos: 14-19	(DUARTE e XAVIER., 2017)
Lodos Ativados	Indústria de celulose kraft	N.a.	0,6-9,0	3,9-28,7	112	DQO: 34-48 DBO ₅ : 78-95 CFT: (-60)-(22) Cor: 8-30	(ASSUNÇÃO et al., 2015)
Lodos Ativados	Indústria de celulose kraft branqueada	N.a.	0,7-6,0	4,5-48	280	DQO: 30,3-60 DBO ₅ : 57,7-(95) CFT: 3,6	(DIEZ et al., 2002)

Nota: N.a. = não aplica; RSB = reator sequencial em batelada; TMP = termomecânica; ¹ Modelo não especificado.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

De acordo com a literatura, os sistemas MBBRs removem entre 12 e 59% da DQO e entre 56 e 98% de DBO₅ do afluente, sendo esses valores normalmente inferiores aos obtidos com biomassa livre nas mesmas condições de tratamento. Para os CFT, há registro de remoção de até 40%, mas também são relatados incrementos desses compostos nos efluentes durante tratamentos por MBBR. Também se verifica a baixa remoção de cor e até mesmo seu incremento nos sistemas com meios suportes.

3.2.2 Meios Suportes

Na Tabela 3, adaptada de Barwal e Chaudhary (2014), estão apresentadas as propriedades físicas de diferentes produtos comerciais utilizados como meios suporte para crescimento da biomassa aderida.

Tabela 4 – Modelos de meios suportes

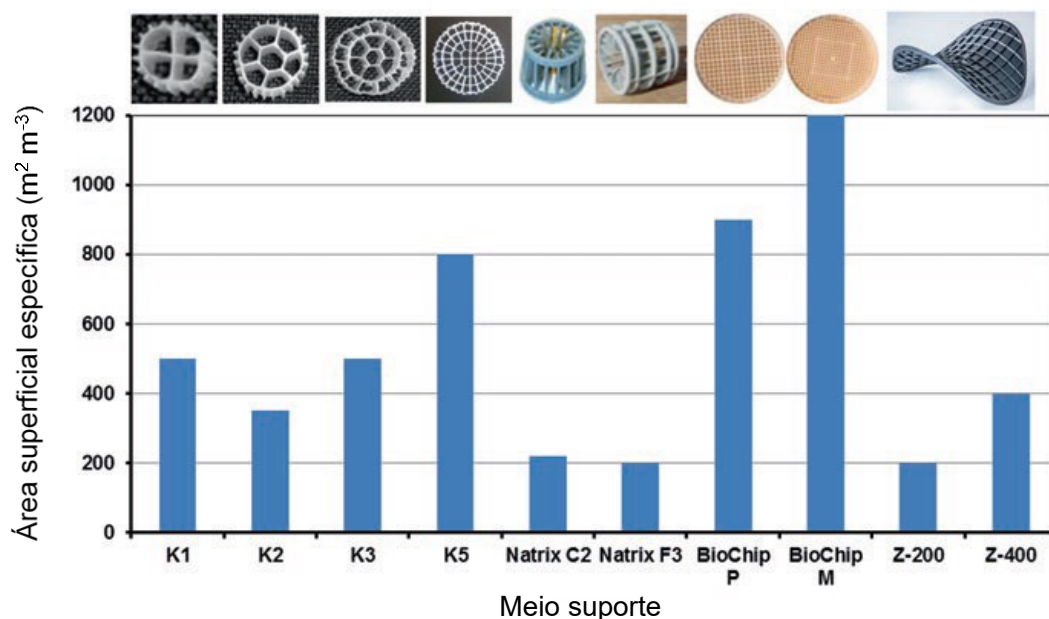
Modelo	Fabricante	Material	Diâmetro (mm)	Área superficial específica (m ² m ⁻³)
K1	AnoxKaldnes™ (Suécia)	HDPE	9	500
K2	AnoxKaldnes™ (Suécia)	HDPE	15	350
K3	AnoxKaldnes™ (Suécia)	HDPE	25	500
Natrix C2	AnoxKaldnes™ (Suécia)	HDPE	36	220
Natrix M2	AnoxKaldnes™ (Suécia)	HDPE	64	200
Biofilm-Chip M	AnoxKaldnes™ (Suécia)	HDPE	48	1200
Biofilm-Chip P	AnoxKaldnes™ (Suécia)	HDPE	45	900
FLOCOR-RMP	FLOCOR-Henderson Plastic Ltd. (Reino Unido)	PP	15	260
FLOCOR RS	FLOCOR-Henderson Plastic Ltd. (Reino Unido)	PP	35 ± 2	≥ 230
FLOCOR RM	FLOCOR-Henderson Plastic Ltd. (Reino Unido)	PP	20 ± 1	≥ 400
BioSphere	Seimens (EUA)	PE	13	800
BioSphere N	Seimens (EUA)	PE	13	800
Spira 12	Seimens (EUA)	PE	12	650
Spira 14	Seimens (EUA)	PE	14	600
ActiveCell 450	Hydroxyl Systemns Inc. (EUA)	HDPE	22	402
FXP-25/10	Fxsino (China)	PE	25	600
Bio-media	Fxsino (China)	PE	16	> 550
BioMini Pack	Fxsino (China)	PE	10	500

Nota: HDPE = polietileno de alta densidade; PP = polipropileno; PE = polietileno.

Fonte: Adaptado de Barwal e Chaudhary (2014).

Nota-se que os meios suportes mais populares são fabricados em polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP) ou polietileno (PE), sendo que o principal parâmetro observado na sua escolha é a área superficial específica. Na Figura 4 são apresentadas as estruturas de alguns meios suportes com o comparativo dessa especificidade.

Figura 4 – Meios suportes e respectivas áreas superficiais específicas



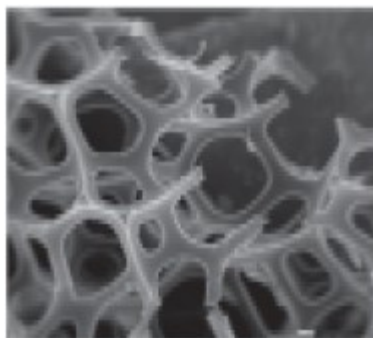
Fonte: Bassin e Dezotti (2018).

A razão entre o volume ocupado pelos meios suportes e o volume total do reator (V_S/V_R) é chamado de razão de recheio ou fração de enchimento (%). Essa razão geralmente apresenta-se entre 30 e 70%, não sendo recomendados valores acima destes para que não seja comprometida a movimentação dos suportes (AYGUN et al, 2008). Além de que esse valor aumenta o custo de implantação inicial do sistema e o custo energético para manter uma boa movimentação dos suportes.

Buscando melhorar a eficiência dos tratamentos e a redução dos custos, novos meios suportes vêm sendo estudados, como as esponjas de poliuretano (PU) (GANDHI et al., 2010). Esse material tem atraído interesse devido a elevada porosidade que favorece uma fixação rápida e estável para o crescimento dos microrganismos (DENG et al., 2016), além da alta disponibilidade comercial.

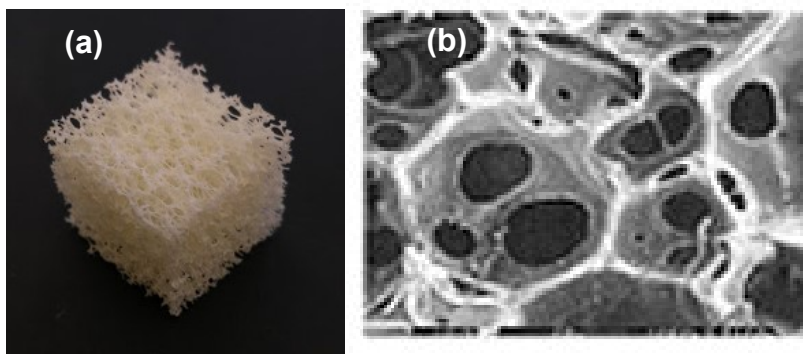
Entretanto, as esponjas de PU fabricadas por métodos tradicionais apresentam uma estrutura esquelética, a exemplo da Figura 5. Elas apresentam elevada porosidade, mas pouca área disponível para adesão do biofilme.

Figura 5 – Estrutura das tradicionais esponjas de poliuretano



Fonte: Gandhi et al. (2010).

Diante disso, uma técnica desenvolvida pela empresa japonesa Nisshinbo Chemical Inc. permitiu a produção do *Aquaporousgel* (APG) (Figura 6), um meio suporte funcional que promete uma estrutura de parede sem prejudicar a área superficial específica, apresentando-se maior que $3000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (NISSHINBO CHEMICAL INC., 2019; SAKUMA, 2004).

Figura 6 – Meio suporte esponjoso *Aquaporousgel* (APG)

Fonte: (a) Autoria própria e (b) Nisshinbo Chemical Inc. (2019).

O APG é fabricado em poliuretano gel multiporoso, formato cúbico e promete vantagens em virtude da alta hidrofiliçidade, permitindo que este suporte esponjoso inche e migre para o centro da massa líquida do reator, movimentando-se em fluxo aleatório proporcionado pela aeração. O catálogo do produto disponibilizado pelo fabricante é apresentado no Anexo A (NISSHINBO CHEMICAL INC., 2019).

3.2.3 Características e Composição dos Biofilmes

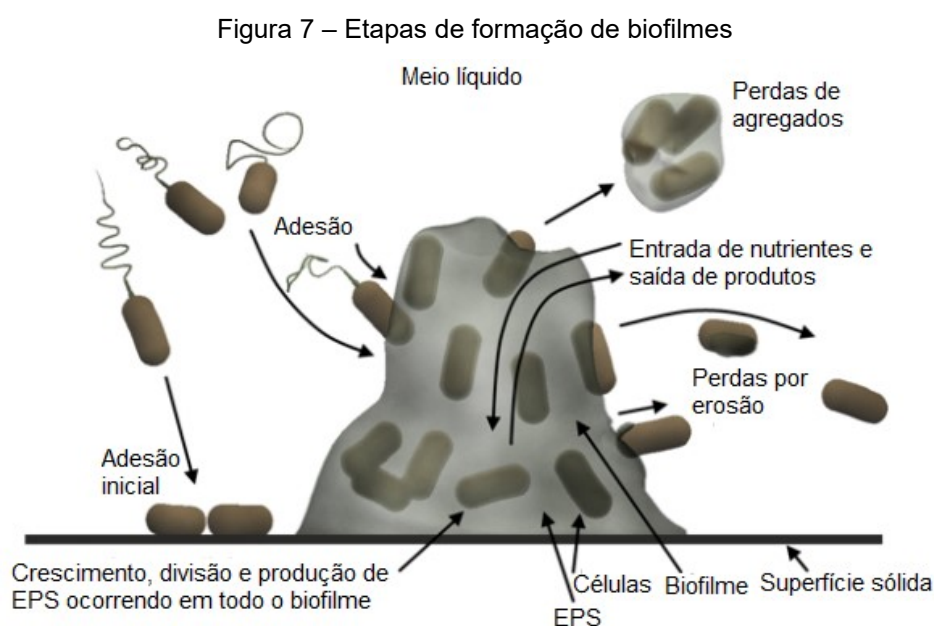
A população bacteriana, em geral, é composta por uma pequena parcela de bactérias livres (0,02 a 0,04%), sendo a fixação predominante no ambiente. A

superioridade numérica das bactérias aderidas é justificada por alguns fatores que lhes dão vantagens competitivas (BARTHEL, 1998).

A fixação de bactérias favorece o aporte de moléculas nutritivas, a estabilização de enzimas, modificações das atividades bacterianas, a possibilidade de criação de uma microzona favorável e também o efeito de barreira e de proteção criado pelos polissacarídeos (BARTHEL, 1998). Quando comunidades de microrganismos crescem aderidas a superfícies, elas são chamadas de biofilmes (DAS; NAGA, 2011).

Biofilmes são comumente definidos como consórcios microbianos sésseis estabelecidos em estruturas tridimensionais. Consistem de comunidades multicelulares composta por organismos procariontes e/ou eucariontes embutidos em uma matriz composta principalmente por material sintetizado pela própria comunidade (AZEREDO et al., 2017; DONLAN, 2002).

A formação do biofilme é um processo de múltiplos estágios, como apresentado na Figura 7.



Fonte: Adaptado de MENOITA (2012).

A formação dos biofilmes inicia com a adesão microbiana de células livres às superfícies sólidas. As células alimentam-se dos nutrientes da fase líquida, crescendo e se reproduzindo, bem como produzindo e acumulando substâncias poliméricas extracelulares (EPS, do inglês *extracellular polymeric substances*). Esse material

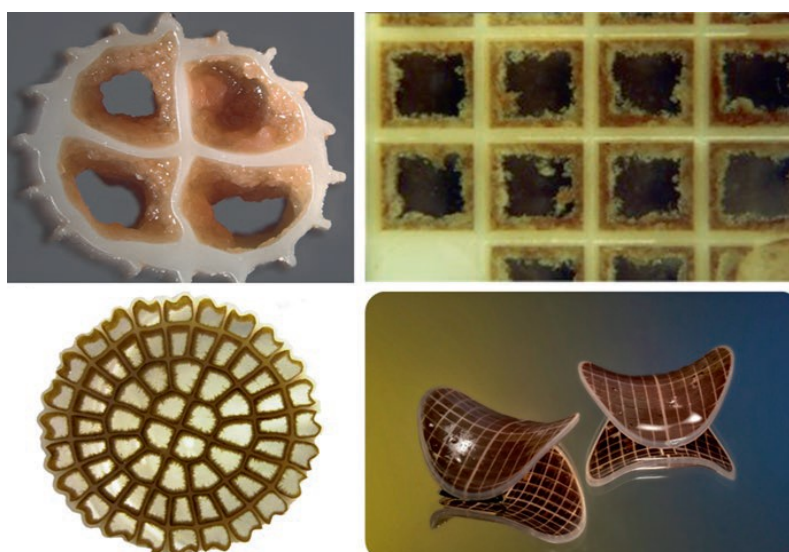
secretado pelos microrganismos proporciona a capacidade de manterem-se unidos (AZEREDO et al., 2017; BARTHEL, 1998; FLEMMING; WINGENDER, 2010).

A produção de EPS, especialmente polissacarídeos, depende da concentração e características do substrato, principalmente com relação à disponibilidade de nutrientes, que pode variar de acordo com a carga orgânica volumétrica (COV) disponível, e também pelas condições ambientais, sendo favorecida em pH neutro e temperaturas entre 15 a 25 °C (BARTHEL, 1998, SHIEH; KEENAN, 1986). Donlan (2002) destaca que esse material pode representar 50 a 90% do carbono orgânico total dos biofilmes.

Os biofilmes costumam ser heterogêneos e podem se desenvolver sob várias condições e superfícies, incluindo tecidos vivos, dispositivos médicos internos, tubulações de sistemas de água potável ou esgotos, sistemas aquáticos naturais, entre outros. Não são estruturas inertes e constituem-se de um sistema dinâmico com capacidade para sintetizar, biotransformar e degradar diferentes substâncias (DONLAN, 2002; FLEMMING, 1995).

O ambiente hidrodinâmico também é responsável por afetar a taxa de colonização. O biofilme é sensível a efeitos físicos das forças de cisalhamento e de atrito entre as partículas do reator (BARTHEL, 1998). Alguns autores citam a pouca ou nenhuma formação de biofilme na parte externa dos materiais de suporte em sistemas de tratamento de efluentes (AYGUN et al., 2008; RUSTEN et al., 2006), como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Formação de biofilme em diferentes meios suportes



Fonte: Bassin e Dezotti (2018).

A composição inorgânica varia com a composição do meio. Devido a capacidade de adsorção dos biofilmes, eles podem conter materiais como areia, argila, sais minerais, etc. A composição orgânica depende da fonte de energia e de carbono disponível para o metabolismo bacteriano (BARTHEL, 1998, SHIEH; KEENAN, 1986).

Biofilmes formados em meios aeróbios podem apresentar uma zona de bactérias anaeróbias em seu interior, devido a limitação da difusão do oxigênio causada pela espessura (BARTHEL, 1998).

Outro fenômeno relevante à formação do biofilme é seu desprendimento, como as perdas demonstradas na Figura 7. Essa etapa pode ocorrer pela morte de microrganismos nas camadas mais profundas do biofilme e por forças de cisalhamento. O desprendimento natural do biofilme é importante, pois torna possível o desenvolvimento de novos microrganismos sem que a espessura dos biofilmes se torne demasiadamente grande. Salvetti et al. (2006) indica ainda a possibilidade da presença de metazoários, como os rotíferos, que podem provocar o desprendimento do biofilme do meio suporte, podendo liberar grande volume de sólidos suspensos no reator.

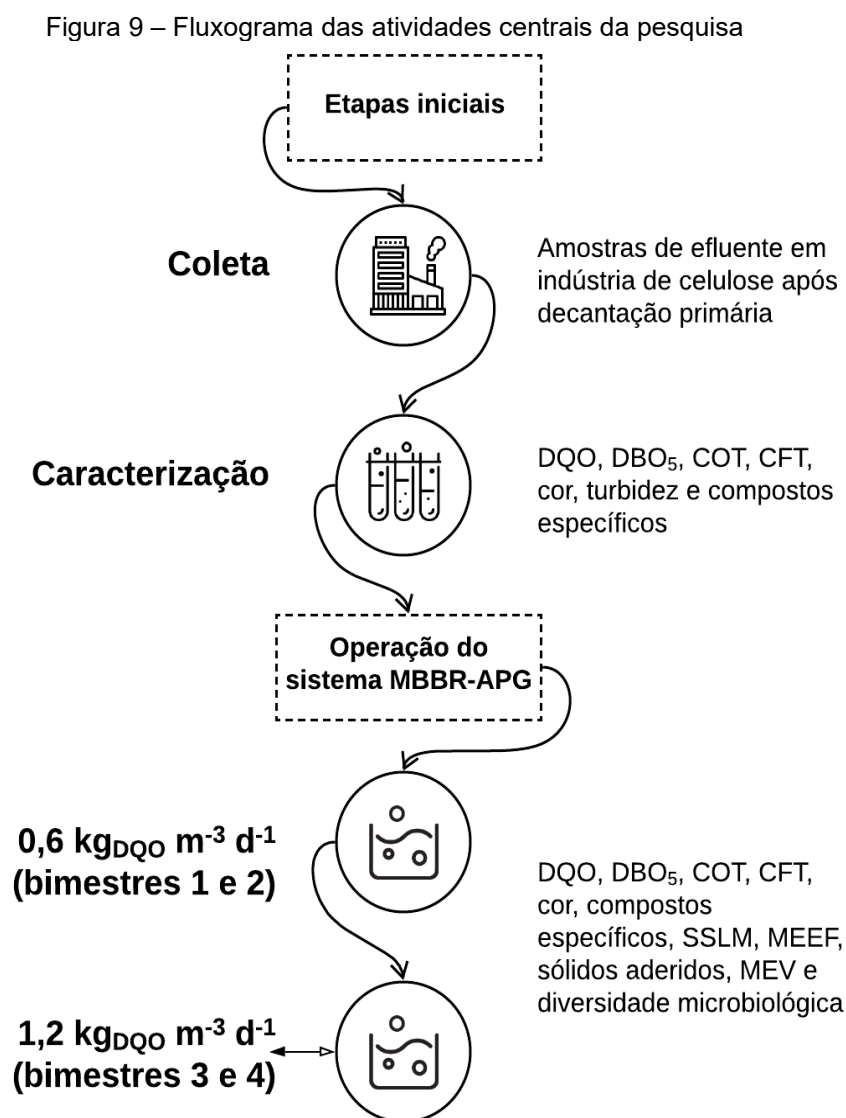
A seleção de microrganismos que se desenvolvem no biofilme depende do microambiente físico-químico no qual está inserido, podendo se modificar de acordo com as mudanças no meio. Assim, a colonização e o desenvolvimento do biofilme podem se dar em gradientes, permitindo a coabitação de espécies diferentes no interior do biofilme.

Barthel (1998), cita que biofilmes aeróbios apresentam, em sua maioria, bactérias aeróbias gram-negativas, como *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Arthrobacter*, *Flavobacter*, *Alcaligene* e bactérias filamentosas.

Considerando o apresentado, buscou-se avaliar o desenvolvimento da matriz de biofilme em meio suporte esponjoso APG utilizado em sistema MBBR no tratamento de efluente de indústria de celulose.

4 METODOLOGIA

As atividades centrais da pesquisa estão relacionadas na Figura 9.



Nota: DQO = demanda química de oxigênio. DBO₅ = demanda bioquímica de oxigênio. COT = carbono orgânico total. CFT = compostos fenólicos totais. SSLM = sólidos suspensos no licor misto. MEV = microscopia eletrônica de varredura. MEEF = matriz de excitação e emissão de fluorescência. COV = carga orgânica volumétrica.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O efluente utilizado no estudo foi gentilmente cedido por uma indústria de celulose localizada no Estado do Paraná. Esta emprega em sua planta de tratamento de efluentes um sistema de gradeamento, decantação primária, sistema de lagoa facultativa e lagoa de maturação (polimento). Para o estudo, o efluente foi coletado após decantação primária. A seguir são detalhadas as etapas que compõem a pesquisa.

4.1 COLETA DO EFLUENTE

O efluente industrial é gerado na produção de polpa de celulose kraft de fibra curta (madeira do gênero *Eucalyptus*) submetida a branqueamento por processo químico, cujo produto final na indústria são fardos de papel kraft.

Na indústria também é produzida polpa celulósica branqueada de fibra longa (madeira de *Pinus*) pelo processo de CTMP. Após o branqueamento, é transformada em papel *fluff* (utilizado principalmente nos segmentos de absorventes e fraldas descartáveis).

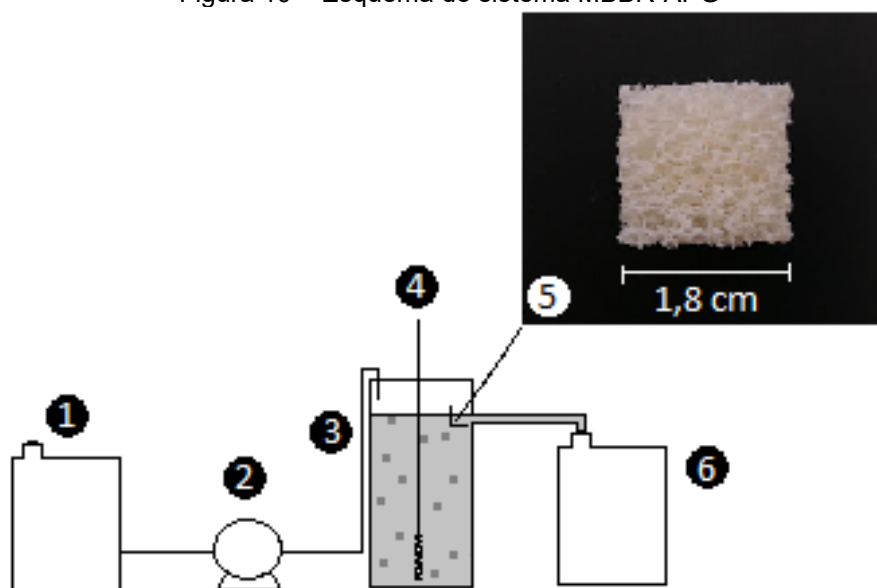
As coletas de efluente foram realizadas após a decantação primária do sistema de tratamento da indústria. Estas amostras foram armazenadas em galões de 25 L e transportadas para o Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), sendo mantido em temperatura de 4° C e na ausência de luz até o momento do uso (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1987).

As amostras utilizadas como afluentes no sistema MBBR-APG foram caracterizadas com a determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), cor verdadeira, turbidez, compostos fenólicos totais (CFT) e compostos lignínicos, aromáticos e lignossulfônicos. As metodologias utilizadas nas análises são apresentadas no subitem 4.3.

4.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO TRATAMENTO MBBR-APG

Um esquema do sistema MBBR-APG pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 – Esquema do sistema MBBR-APG



Nota: (1) reservatório de entrada (afluente), (2) bomba peristáltica, (3) reator MBBR-APG com licor misto, (4) sistema de aeração, (5) meio suporte esponjoso, com destaque para um APG antes do uso, e (6) reservatório de saída do efluente tratado.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O reator possuía volume útil de 1 L. Ao afluente, adicionava-se cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato de potássio (K_2HPO_4) como fontes de nitrogênio (N) e fósforo (P), seguindo a relação de C:N:P = 100:5:1 (METCALF; EDDY, 2002). O pH afluente era ajustado para 7 utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), ambos em concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A aeração foi proporcionada por compressor de ar, mantendo-se o nível de OD acima de $4,0 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$.

O sistema MBBR-APG foi operado com COV de $0,6 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, seguindo a estratégia apresentada na Tabela 4, até completar 240 dias de funcionamento.

Tabela 5 – Estratégia de operação do sistema MBBR-APG

Período de Operação	Bimestre 1	Bimestre 2	Bimestre 3	Bimestre 4
Tempo total de operação (d)	60	120	180	240
COV prevista ($\text{kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$)	0,6	0,6	1,2	1,2

Nota: COV = carga orgânica volumétrica.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A alimentação contínua do sistema com o efluente foi realizada com auxílio de uma bomba peristáltica (Milan modelo BP-600) e não houve prévia inoculação do reator com biomassa.

O meio suporte esponjoso APG, com volume de 1,8 cm³, foi adicionado em quantidade correspondente a ocupação de 10% do volume útil do reator, como recomendado pelo fabricante (NISSHINBO CHEMICAL INC., 2019).

4.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

As metodologias utilizadas na determinação dos parâmetros de monitoramento de operação do sistema MBBR-APG e na avaliação da eficiência do tratamento podem ser observadas na Tabela 5.

Tabela 6 – Frequência e métodos analíticos empregados na pesquisa

Parâmetro	Frequência	Método
pH	Diária	pHmetro CienlaBmPA-210
Temperatura	Semanal	Termômetro de Mercúrio
OD	Semanal	Oxímetro Lutron DO-5519
DQO	Semanal	5220 D (APHA, 2012)
DBO ₅	Quinzenal	5210 B (APHA, 2012)
COT	Quinzenal	5310 B (APHA, 2012)
Cor verdadeira	Semanal	VIS ₄₄₀ (ÇEÇEN, 2003)
Turbidez	Semanal	Turbidímetro Policontrol AP2000
CFT	Semanal	CHAMORRO et al. (2009)
Compostos lignínicos	Semanal	UV ₂₈₀ (ÇEÇEN, 2003)
Compostos aromáticos	Semanal	UV ₂₅₄ (ÇEÇEN, 2003)
Compostos lignossulfônicos	Semanal	UV ₃₄₆ (ÇEÇEN, 2003)
Sólidos suspensos (SST e SSV)	Bimestral ¹	2540 D, E e F (APHA, 2012)
Sólidos aderidos (SAT e SAV)	Bimestral ¹	Adaptado dos métodos 2540 D, E e F de APHA (2012) ³
Matriz de excitação e emissão de fluorescência (MEEF)	Final do tratamento ²	Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer ⁴
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Bimestral ¹	Microscópio Zeiss, modelo EVO MA 15 ⁴
Diversidade microbiológica	Final do tratamento ²	Petrini (1991) para bactérias e Marques et al. (2006) para fungos ⁶

Nota: ¹ Após 60, 120, 180 e 240 d de operação; ² Completos os 240 d de operação; ³ Método descrito no subitem 4.3.2.1; ⁴ Laboratório Multiusuário de Análises Químicas LAMAQ-UTFPR (subitem

4.3.1.1); ⁵ Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais CMCM-UTFPR (subitem 4.3.2.2);
⁶ Análise realizada pelo grupo de Pós-graduação em Microbiologia, Parasitologia e Patologia da
Universidade Federal do Paraná (UFPR) (subitem 4.3.2.3).

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Para as determinações de DQO, DBO₅, COT, cor, CFT, compostos lignínicos, aromáticos e lignossulfônicos e MEEF, as amostras foram previamente filtradas em membrana de nitrocelulose com porosidade de 0,45 µm. Para as análises realizadas em espectrofotômetro (cor, CFT e compostos específicos), as amostras foram diluídas para valores de absorvância menores que 2,0 e posteriormente os resultados foram multiplicados pelo fator de diluição.

O pH, a temperatura e o OD foram monitorados para controle da operação do sistema. As demais análises visaram determinar a eficiência de remoção (ER) do tratamento e o desenvolvimento do biofilme. As possíveis particularidades requeridas pelas metodologias aplicadas são detalhadas nos subitens a seguir.

4.3.1 Remoção dos Contaminantes

As eficiências de remoção (ER) de DQO, DBO₅, COT, cor, turbidez, CFT e compostos lignínicos, lignossulfônicos e aromáticos foram determinadas considerando suas concentrações iniciais e finais.

4.3.1.1 Matriz de Excitação e Emissão de Fluorescência (MEEF)

Para a determinação das MEEF, as amostras afluentes e efluentes do sistema MBBR-APG foram filtradas em membrana de nitrocelulose com porosidade de 0,45 µm e diluídas a 50% em água ultrapura.

As análises foram realizadas em equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer, com lâmpada de xenônio e voltagem de 900V. Nos espectros de MEEF, as medidas foram analisadas nos comprimentos de onda de 200 a 700 nm para emissão e 200 a 600 nm para excitação utilizando cubeta de quartzo de 1 cm².

Devido à complexidade na identificação dos compostos fluorogênicos específicos de cada pico apresentados em águas residuárias, optou-se por discutir as matrizes baseando-se em duas regiões: $\lambda_{EM} < 380$ nm e $\lambda_{EM} > 380$ nm, como indicado por outros autores (CARSTEADT et al., 2016; LI et al., 2014).

Os resultados da biotransformação dos compostos do efluente de celulose tratado pelo sistema MBBR-APG também foram apresentados em gráfico 3D para expressar a intensidade de fluorescência (IF) de remoção e incremento dos fluorogênicos. Para tal, foi elaborada uma matriz com a subtração de espectro das IF dos comprimentos de onda analisados do efluente tratado e da amostra afluyente ao tratamento.

4.3.2 Desenvolvimento do Biofilme

O estudo quantitativo do biofilme formado no APG foi possível com a determinação dos sólidos aderidos (SAT, SAF e SAV). E, para a avaliação qualitativa, foram obtidas imagens de MEV e realizadas análises de microbiológicas.

4.3.2.1 Determinação dos Sólidos Aderidos

Para determinar a concentração de sólidos aderidos no meio suporte esponjoso foi utilizada a metodologia adaptada dos métodos 2540 D, E e F de APHA (2012):

- a) Manteve-se o cadinho na estufa a 105 °C por 12 h para garantir que não houvesse interferência da umidade. Após, pesou-se o cadinho e anotou-se o peso limpo como P1;
- b) Transferiu-se a amostra de APG do interior do reator para o cadinho com água até cobrir o meio suporte;
- c) Colocou-se o cadinho em cuba de ultrassom, onde foi mantido até ser perceptível que não saíssem mais sólidos do APG quando macerado. Tempo que variou entre 40 e 50 min;
- d) O suporte, já sem os sólidos antes aderidos, foi retirado do meio;
- e) Levou-se o cadinho com a água e os sólidos para a estufa, onde foi mantido por 12 horas a 105 °C. Após esfriar em dessecador, pesou-se novamente o cadinho e anotou-se o peso como P2;
- f) Levou-se o cadinho para a mufla, onde foi mantido por 1 hora a 550 °C. Após esfriar em dessecador, pesou-se novamente o cadinho e anotou-se o peso como P3;

- g) Com as Equações 2, 3 e 4 calculou-se a respectiva massa de sólidos aderidos totais (SAT), fixos (SAF) e voláteis (SAV):

$$\text{SAT (g)} = (\text{P2} - \text{P1}) \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{SAF (g)} = (\text{P3} - \text{P1}) \quad (\text{Equação 2})$$

$$\text{SAV (g)} = (\text{SAT} - \text{SAF}) \quad (\text{Equação 3})$$

Para quantificar a concentração dos sólidos aderidos presentes em todo sistema MBBR-APG (mg L^{-1}), multiplicou-se a massa (mg), pelo número de unidades do meio suportes do reator e dividiu-se pelo volume útil (L) do mesmo.

4.3.2.2 Análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi realizada com auxílio do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). As amostras do meio suporte foram previamente liofilizadas por 24 h e metalizadas em equipamento Quanta Quorum Q150R ES para recobrimento com ouro.

Após a preparação inicial das amostras, estas foram avaliadas no microscópio eletrônico de varredura com filamento de tungstênio em magnificações variando de 50 a 20000 x. Essas análises permitiram avaliar visualmente a estrutura superficial do meio suporte e o desenvolvimento do biofilme.

4.3.2.3 Análise de Diversidade Microbiológica

O estudo da diversidade microbiológica visou identificar a presença de bactérias e/ou fungos na matriz do biofilme. As análises foram realizadas no Laboratório de Microbiologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelo grupo de Pós-graduação em Microbiologia, Parasitologia e Patologia. A identificação da comunidade microbiológica foi realizada em amostras do meio suporte esponjoso coletadas do interior do reator no final do período de operação (240 d).

As amostras de APG foram seccionadas em pedaços de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^3$ e colocadas em meio líquido para enriquecimento do número de colônias. Para bactérias, o meio utilizado é o Agar simples (PETRINI, 1991) e, para fungos, o meio líquido utilizado é extrato de malte e meio *Sabouraud* (MARQUES et al., 2006).

As amostras foram mantidas por três dias, a 28 °C na ausência de CO₂ e luz. Após esse período de cultivo, foi feito o isolamento de colônias para outras placas contendo o mesmo meio líquido de enriquecimento, para facilitar a identificação.

A quantificação dos sólidos aderidos, as análises periódicas em MEV e a identificação da diversidade microbológica permitiram conhecer os grupos presentes na matriz do biofilme, bem como seu desenvolvimento e suas possíveis participações nos processos de tratamento do efluente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE

O efluente de celulose foi coletado na indústria para cada bimestre de operação do sistema MBBR-APG. A caracterização das amostras utilizadas como afluente do tratamento está apresentada na Tabela 6.

Tabela 7 – Caracterização do afluente utilizado no tratamento

Parâmetro	Afluente bimestre 1	Afluente bimestre 2	Afluente bimestre 3	Afluente bimestre 4
DQO (mg L ⁻¹)	754,78 ± 86,5	1077,48 ± 134,3	4023,17 ± 62,8	2842,20 ± 66,9
DBO ₅ (mg L ⁻¹)	243,20 ± 29,8	288,80 ± 52,2	398,93 ± 12,8	319,61 ± 32,3
DBO ₅ /DQO	0,30 ± 0,05	0,39 ± 0,04	0,10 ± 0,00	0,12 ± 0,01
COT (mg L ⁻¹)	437,21 ± 15,3	225,62 ± 38,2	991,80 ± 197,3	853,94 ± 98,3
Turbidez (UNT)	417,23 ± 9,9	175,93 ± 17,9	120,65 ± 12,9	376,67 ± 98,2
Cor (Vis _{440nm})	0,26 ± 0,01	0,34 ± 0,04	0,43 ± 0,04	0,41 ± 0,01
CFT (mg L ⁻¹)	256,38 ± 19,2	307,86 ± 3,7	588,10 ± 6,2	263,34 ± 17,6
Compostos lignínicos (UV _{280nm})	0,90 ± 0,01	4,10 ± 0,06	4,79 ± 0,09	3,49 ± 0,30
Compostos aromáticos (UV _{254nm})	1,13 ± 0,01	5,61 ± 0,17	8,82 ± 0,30	4,78 ± 0,38
Compostos lignossulfônicos (UV _{346nm})	0,24 ± 0,01	1,34 ± 0,04	1,50 ± 0,07	1,16 ± 0,06

Nota: DQO = demanda química de oxigênio; DBO₅ = demanda biológica de oxigênio; DBO₅/DQO = razão de biodegradabilidade; COT = carbono orgânico total; CFT = compostos fenólicos totais.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O afluente utilizado nos bimestres 1 e 2 apresentou uma razão DBO₅/DQO de, respectivamente, 0,30 e 0,39. Relações acima de 0,30 sugerem boa biodegradabilidade, sendo favoráveis seus tratamentos por sistemas biológicos.

As amostras do bimestre 3 e 4 forneceram baixas relações de biodegradabilidade (média de 0,11). Villamar (2009) tratou em sistema MBBR efluente com razão DBO₅/DQO abaixo do recomendado para tratamentos biológicos (0,23) e alcançou remoções de 52,2% de DQO e 98,5% de DBO₅.

Peitz e Xavier (2017a), também em sistema MBBR, alcançaram remoções acima de 40% e 80% para, respectivamente, DQO e DBO₅ utilizando efluente de razão 0,20 de biodegradabilidade e COV 9,0 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹. Peitz (2019) tratou efluente de

indústria de celulose apresentando uma razão de 0,14 em lagoa aerada e alcançou remoções de DBO_5 entre 50 a 68% para essas amostras.

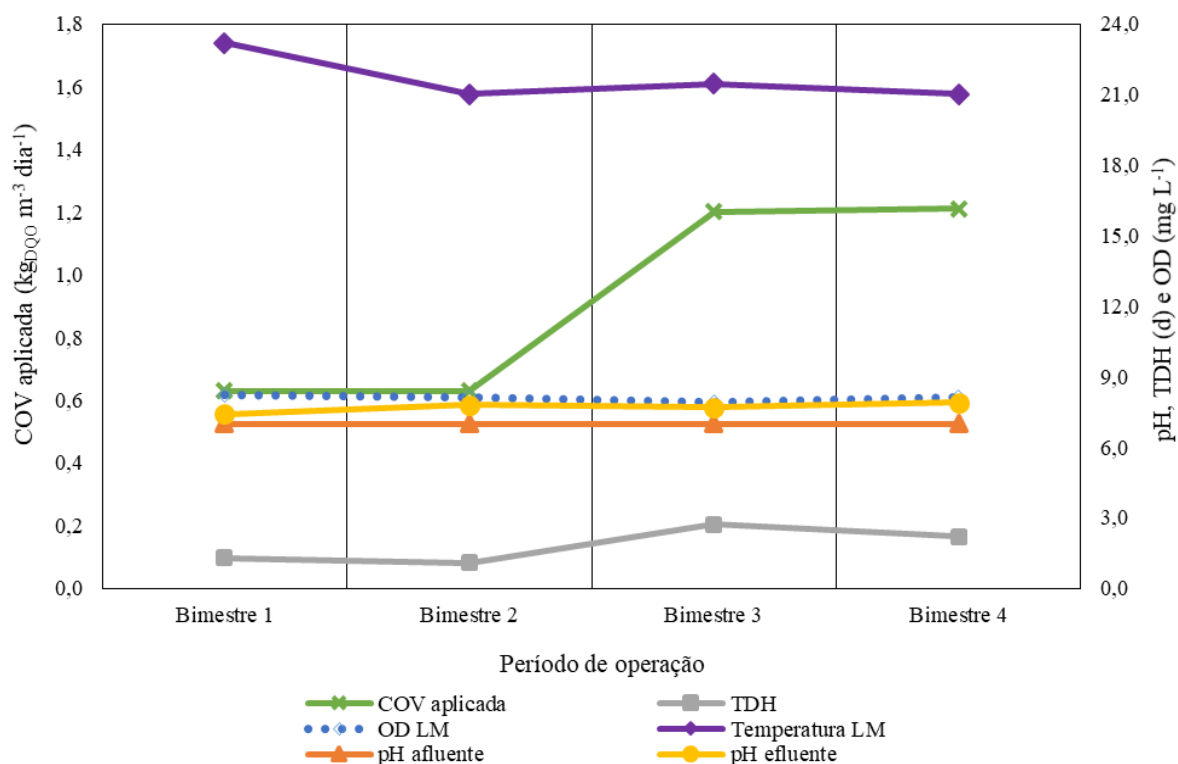
Essas baixas relações de biodegradabilidade são consequência dos altos valores de DQO determinados no afluente nos bimestres 3 e 4 de, respectivamente, 4023,17 e 2842,20 mg L^{-1} . Na literatura são encontradas DQO de efluentes de indústrias de polpação kraft variando de 408 a 2115 mg L^{-1} (HINOJOSA, 2014; MACHADO et al., 2018; PEITZ e XAVIER, 2017b; VANZETTO, 2012; VILLAMAR et al., 2009). Porém ressalta-se que a indústria onde foram coletadas as amostras para a pesquisa possui também uma linha de polpação CTMP, a qual pode gerar efluentes com DQO na faixa de 6000 a 10000 mg L^{-1} (BAJPAI, 2000; GRÖTZNER et al., 2018).

A elevada concentração de matéria orgânica e outros compostos determinada em algumas amostras é devida à planta industrial moderna com que opera a indústria onde o efluente foi coletado. Em Melchior e Xavier (2018) foram comparados efluentes gerados em indústrias do mesmo setor e a que contava com planta industrial moderna apresentou efluentes mais concentrados. Frente aos problemas enfrentados com relação aos recursos hídricos, os projetos das novas fábricas visam minimizar o montante de água utilizado no processo produtivo e adotando práticas de reciclagem dessa água, concentrando o efluente gerado.

5.2 PARÂMETROS DE CONTROLE E OPERAÇÃO

Na Figura 11 são apresentados os perfis dos parâmetros de controle aplicados na operação do sistema MBBR-APG.

Figura 11 – Parâmetros de controle de tratamento



Nota: COV = carga orgânica volumétrica; TDH = tempo de detenção hidráulica; OD LM = oxigênio dissolvido no licor misto; Temperatura LM = temperatura no licor misto.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A COV média aplicada nos bimestres 1 e 2 foi de $0,63 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, resultando em TDH de 1,28 e 1,08 d, respectivamente. Nos bimestres seguintes, a COV e o TDH foram de $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e 2,73 d durante o bimestre 3 e $1,21 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ e 2,21 d no bimestre 4.

O pH elevou-se durante o tratamento nas diferentes cargas aplicadas. Sperling (2006) explica que em sistemas de lagoas isso pode ocorrer devido a formação de carbonato em zonas anaeróbias, condição que pode ter se formado no interior do meio suporte esponjoso devido a dificuldades da passagem de oxigênio até o centro do suporte. Apesar disso, o OD no licor misto apresentou média de $8,1 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ durante toda a operação do MBBR-APG.

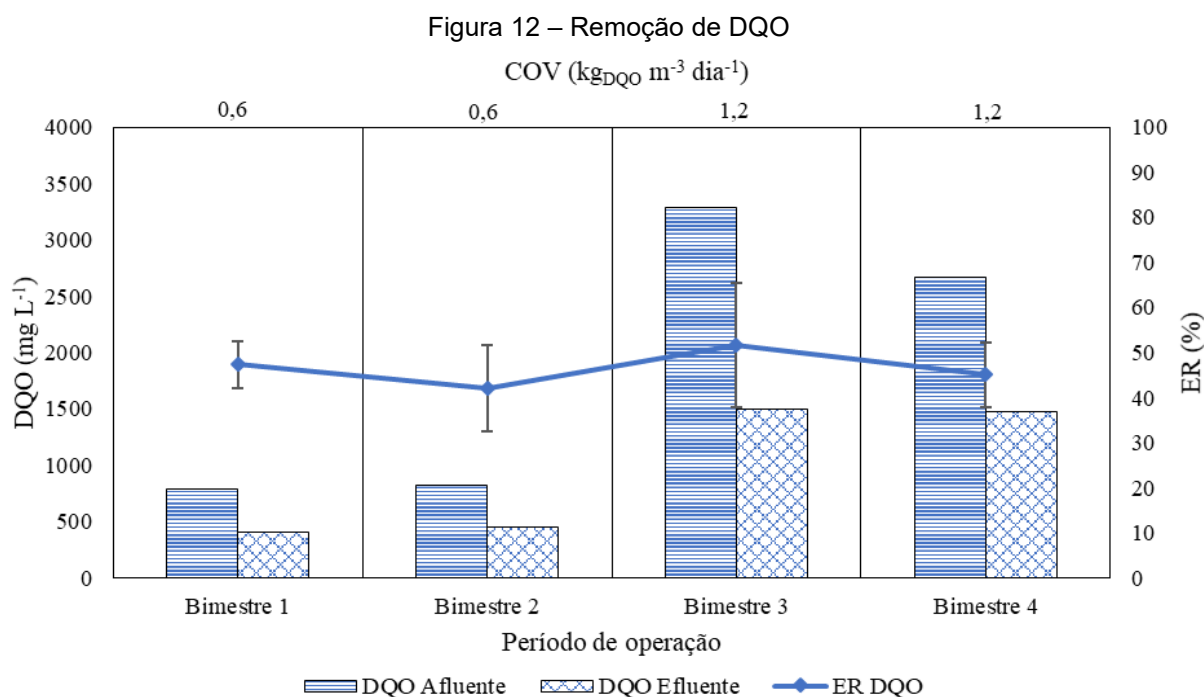
5.3 EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO MBBR-APG

Optou-se por seguir a ordem cronológica de início das análises na apresentação dos resultados. Assim, será discutida primeiramente a eficiência do tratamento e posteriormente o desenvolvimento do biofilme

5.3.1 Remoção de Matéria Orgânica

Os parâmetros monitorados no tratamento do efluente de celulose com o sistema MBBR-APG que representam a matéria orgânica foram DQO, DBO₅ e COT.

Na Figura 12 é apresentada a ER de DQO para cada bimestre de operação do sistema.



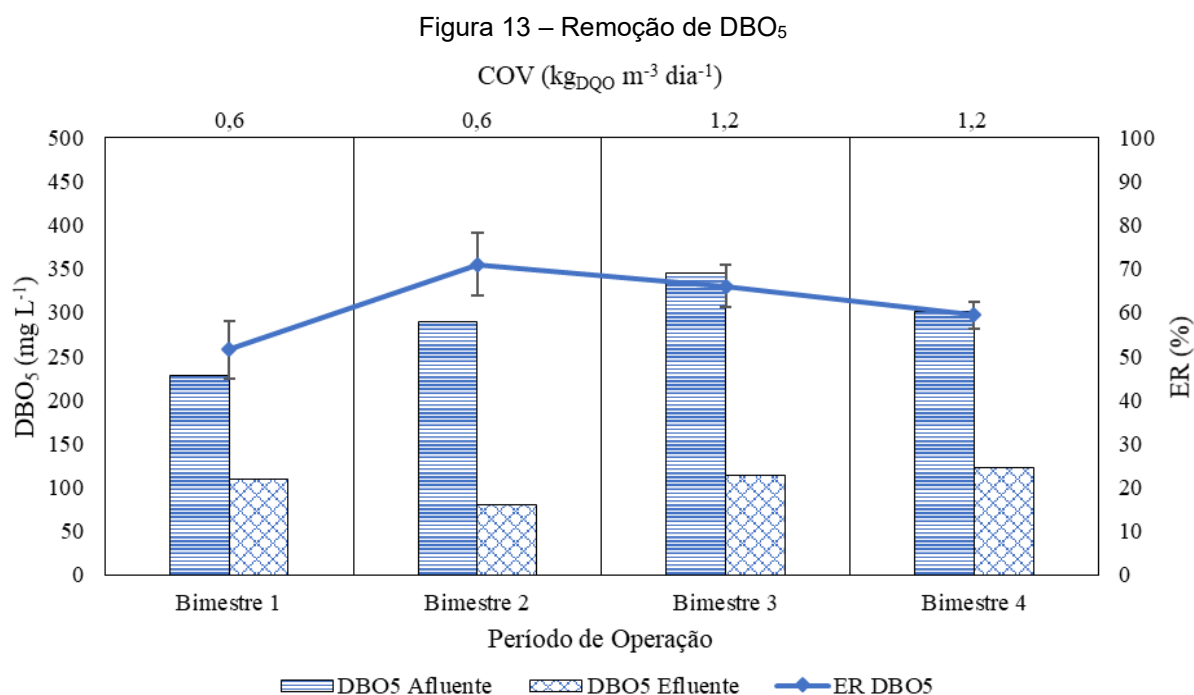
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Durante os bimestres 1 e 2, enquanto o sistema operou com COV de $0,6 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, foi removida uma média de 44,7% de DQO. Quando a COV foi aumentada para $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, o sistema removeu uma média de 48,4%. A remoção foi pouco acima da média alcançada por Peitz e Xavier (2017b) (41 e 41,6%) em sistema MBBR com meio suporte AMB para os mesmos respectivos valores de COV.

Em Chamorro et al. (2009) (MBBR e meio suporte K3), foi alcançada ER média de 50,1% de DQO operando o sistema com COV de $0,25 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, TDH de 2 d e um afluente menos concentrado e com poucas variações (DQO afluente de $774,3 \pm 3,4 \text{ mg L}^{-1}$). No mesmo estudo, para o período de operação de 356 a 414 d, COV de $1,0 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ e TDH de 0,5 d, a ER desse parâmetro teve incremento de 5%.

Quando comparado com o sistema RSB utilizando APG como meio suporte (DUARTE; XAVIER 2017), a ER do sistema MBBR-APG foi inferior. No RSB, os autores tiveram remoções de DQO entre 50 e 59% operando o sistema com COV 4,0 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ e utilizando um efluente de polpação kraft não branqueada (menor recalcitrância) e razão DBO_5/DQO de 0,36.

A remoção de DBO_5 no sistema MBBR-APG é apresentada na Figura 13.



A média de ER do bimestre 1 foi de 51,5% e observou-se um incremento na média de remoção de 27,5% para o segundo bimestre, atingindo valores de até 81,7%. A melhora observada na remoção é devida ao primeiro bimestre compreender a fase de adaptação do sistema e formação da biomassa no sistema. Para o bimestre 2, a razão de biodegradabilidade também melhorou de 0,30 para 0,39.

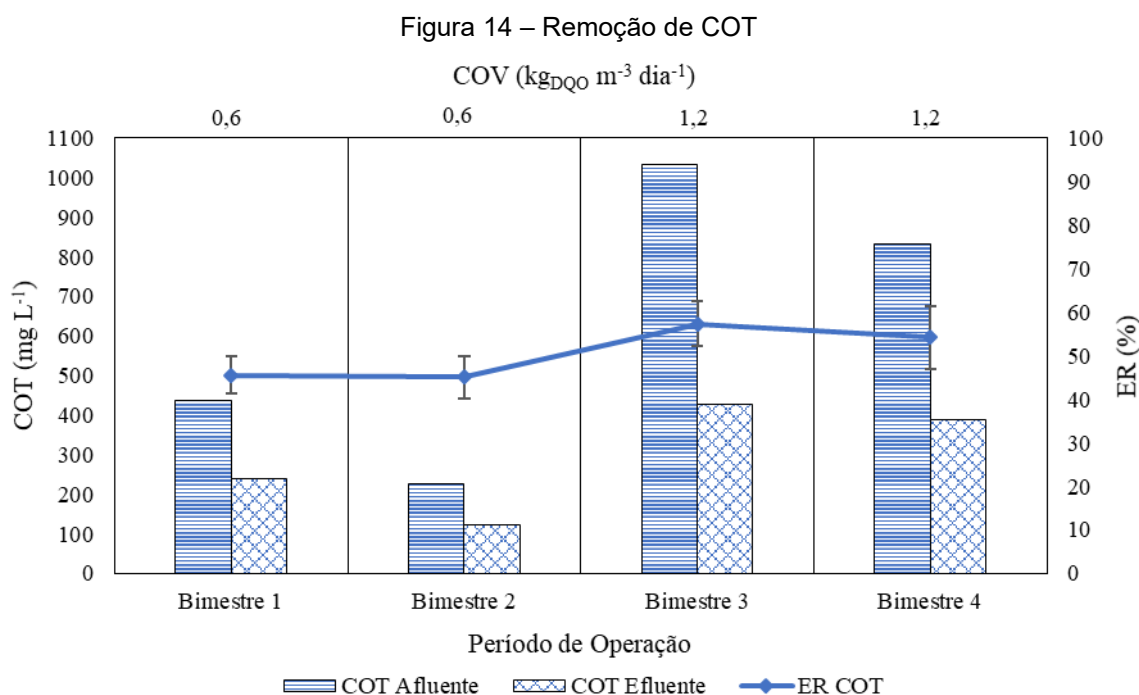
Para COV 1,2 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, bimestres 3 e 4, o sistema teve uma diminuição na ER de DBO_5 . Para o terceiro bimestre, houve uma diminuição para 66,1% de remoção do parâmetro. Nota-se que o afluente contava com uma concentração maior de DBO_5 (média de 398,93 mg L^{-1}), mas apresentava razão de biodegradabilidade de 0,10, o que pode ter causado um choque no sistema. No bimestre 4, apesar de o afluente continuar apresentando elevada recalcitrância a ER média foi de 59,4%.

Vanzetto (2012), operando um MBBR para efluente kraft não branqueada e de razão DBO_5/DQO de 0,32, com COV sequenciais de 0,4 e 1,2 $kg_{DQO} m^{-3} d^{-1}$ e TDH respectivas de 1,4 e 1,8 d, a remoção média foi em torno de 94%. O meio suporte K3 foi utilizado em enchimento de 30% do volume útil do reator.

Em Peitz e Xavier (2017a), utilizando MBBR com APG (enchimento de 10%) e COV de 0,6 $kg_{DQO} m^{-3} d^{-1}$, foi obtida ER de DBO_5 de 90%. Porém, o afluente utilizado apresentava uma razão de biodegradabilidade de 0,34.

Em geral, na literatura são encontradas eficiências médias de remoção de sistemas MBBR em efluentes de celulose na faixa de 56 a 98,5% (CHAMORRO et al., 2010; DIEZ et al., 2002; MINEGATTI et al., 2012; PEITZ; XAVIER, 2007a; PEITZ; XAVIER, 2017b; VANZETTO, 2014; VILLAMAR et al., 2009). Portanto, apesar da desfavorável razão de biodegradabilidade, o desempenho do MBBR-APG quanto a ER de DBO_5 ainda está de acordo com as remoções alcançadas em outros tratamentos de efluentes de celulose empregando meios suportes.

A evolução da ER de COT é apresentada na Figura 14.



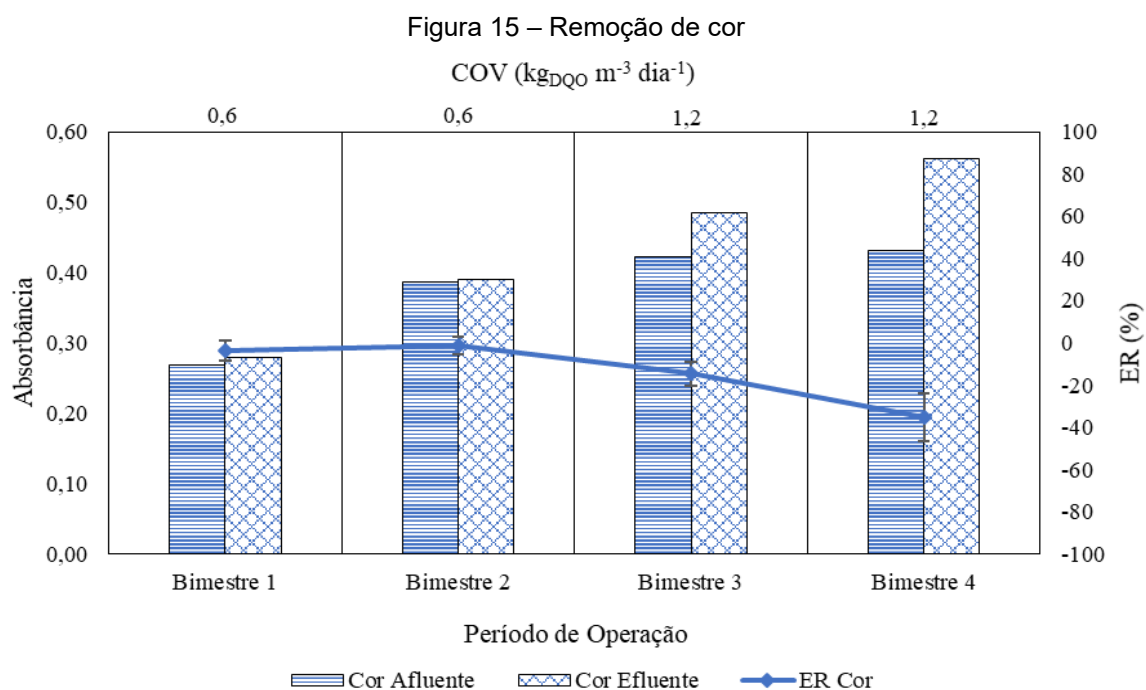
Fonte: Elaborado pela autora (2019).

O desenvolvimento da ER do parâmetro COT foi de 45,5; 45; 57,4 e 54,1% para os bimestres 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Em Minegatti et al. (2012), foi operada uma planta piloto de MBBR com meio suporte Biofilm-Chip P no tratamento de efluente industrial de celulose, coletado após tratamento primário, e COT afluente de 556 ± 89

mg L⁻¹. A COV aplicada variou de 5,7 a 13 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹. Nesse tratamento, os autores observaram ER média de 44% de COT, sendo inferior à média atingida com o sistema MBBR-APG.

5.3.2 Remoção de Cor e Turbidez

Na Figura 15 é apresentada o perfil de ER de cor verdadeira ao longo dos bimestres de operação do sistema MBBR-APG.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Em todos os bimestres houve incremento de cor do afluente para o efluente do sistema MBBR-APG. No início do primeiro bimestre houve remoções iniciais em torno de 1%, mas a média do período resultou em um incremento no parâmetro de 3,7%. Para os bimestres seguintes, o incremento foi de 1,3; 14,6 e 35,4%.

No período de 180 d de operação do MBBR com meio suporte K3, em Vanzetto (2012), foram obtidas remoções de cor variando entre 7 e 24%, sendo esse valor máximo alcançado no período de adaptação do sistema, operando com COV de 0,2 kg DQO m⁻³ d⁻¹. Chamorro et al. (2010), ao longo dos 414 d de operação de sistema em condições semelhantes ao autor citando anteriormente, observaram ER

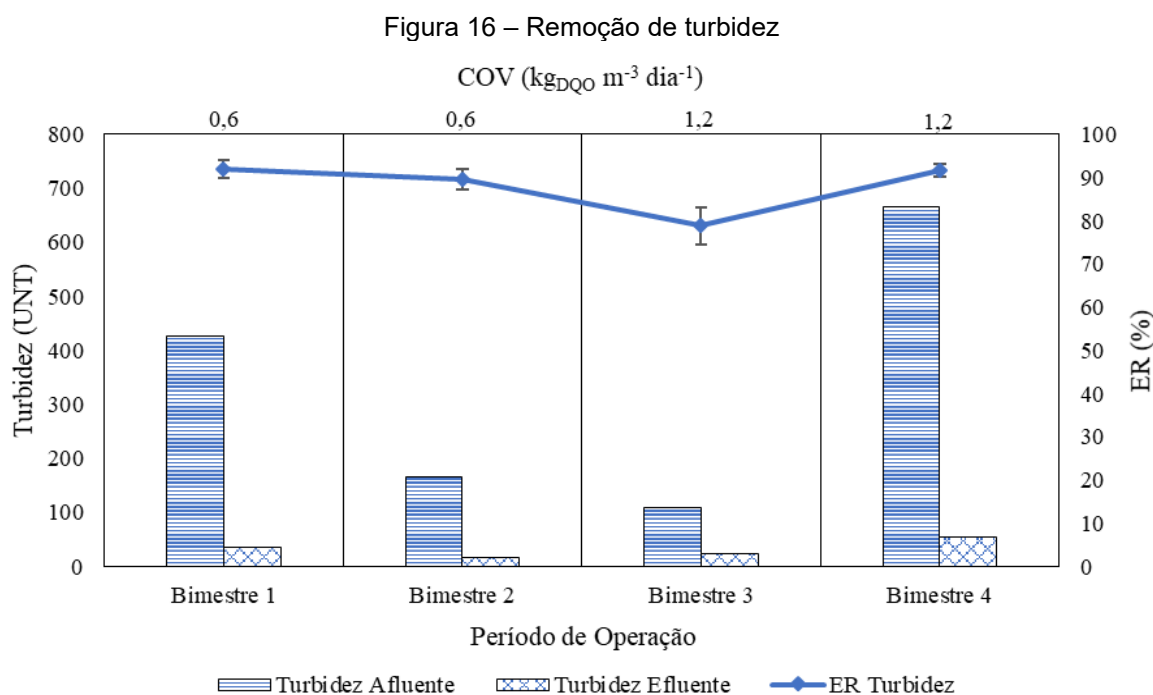
variando de remoções de 3,3% e incrementos de 3,2% na cor de seus efluentes de celulose.

Na literatura há uma linha de estudos que indicam a formação de cor em efluentes de indústrias de celulose tratados por sistemas de lagoas aeradas facultativas (MILESTONE et al., 2004; PEITZ, 2018). Esses autores atribuem a formação de cor à presença de microrganismos presentes em zonas anóxicas formadas na região de sedimentação das lagoas.

No caso de sistemas MBBR, supõe-se que não haja zonas anaeróbias dada a intensa aeração no reator. Porém, devida a estrutura do meio suporte esponjoso APG, podem ter havido dificuldades na difusão de oxigênio até seu centro, permitindo a formação de microzonas anóxicas com a presença de microrganismos facultativos e/ou anaeróbios em seu interior.

Lewis et al. (2011) discute sobre a possibilidade de incrementos de cor estarem relacionados à biotransformações ou condensação de unidades cromóforas, sem a mineralização do efluente, o que, por consequência, leva a um aumento na intensidade de cor.

Na Figura 16 está apresentada a variação na ER de turbidez do tratamento.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

No bimestre 1, o sistema apresentou uma ER média de 91,9%. Para o segundo bimestre, ainda com a mesma COV, o valor caiu para 89,7%, mas o TDH

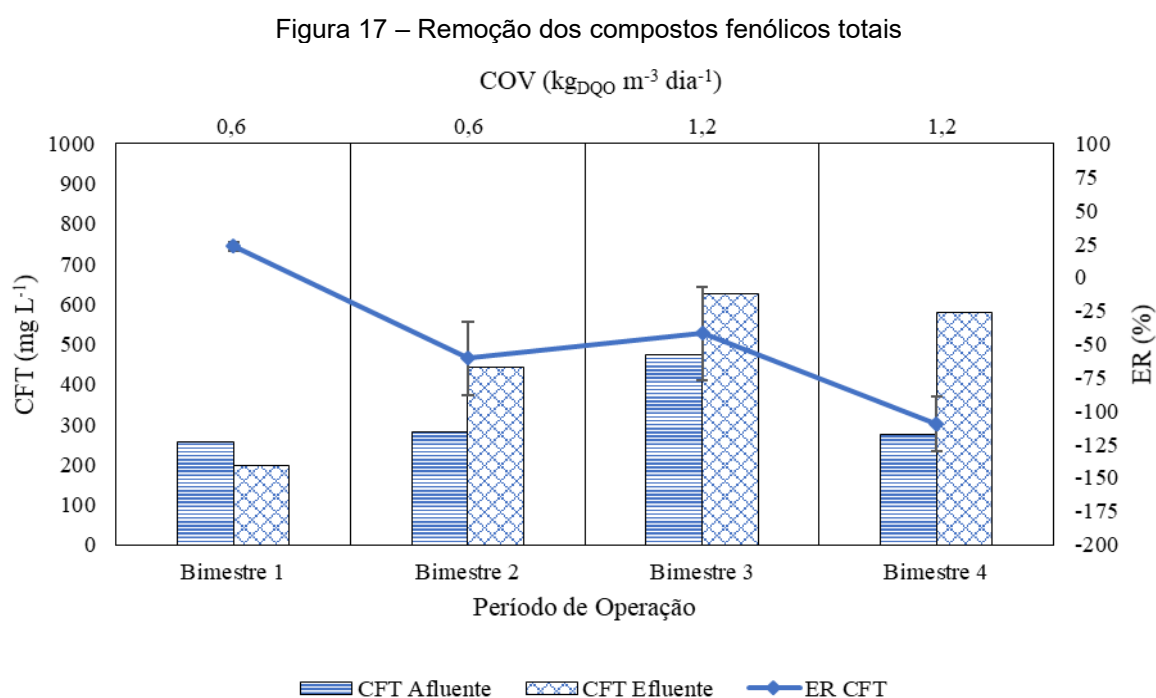
decreceu de 1,28 para 1,08 d. Além da variação de TDH, a turbidez afluente também diminuiu de 417,23 para 175,93 UNT.

No bimestre 3, com COV aumentada para $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, a ER de turbidez foi para 78,9%. No quarto bimestre, a remoção atingiu a média de 91,7%, apesar do elevado valor do parâmetro no afluente ($376,67 \text{ UNT}$).

De forma geral, o sistema MBBR-APG apresentou valores elevados de remoção nesse parâmetro, indicando potencial para tratamento de efluentes com elevada turbidez, diminuindo ou dispensando custos com decantador secundário ou tratamentos químicos como a coagulação-floculação-sedimentação.

5.3.3 Remoção de Compostos Fenólicos Totais

A ER dos CFT está apresentada na Figura 17.



No primeiro bimestre de operação, o sistema teve uma ER média de 23,2% de CFT. No bimestre seguinte, sem alteração na COV, houve um incremento médio de 60,5% na concentração final dos CFT.

Quando COV aumentou para $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, o sistema apresentou média de incremento de 42,1% nos CFT, mesmo com a concentração média afluente tendo

aumentado para 588,10 mg L⁻¹. O menor incremento de CFT pode ter relação ao choque sofrido pelos microrganismos do sistema na transição do bimestre 2 para o 3.

No bimestre 4, o incremento de CFT atingiu uma média de 109,4%, tendo a concentração afluente diminuído para 263,34 mg L⁻¹.

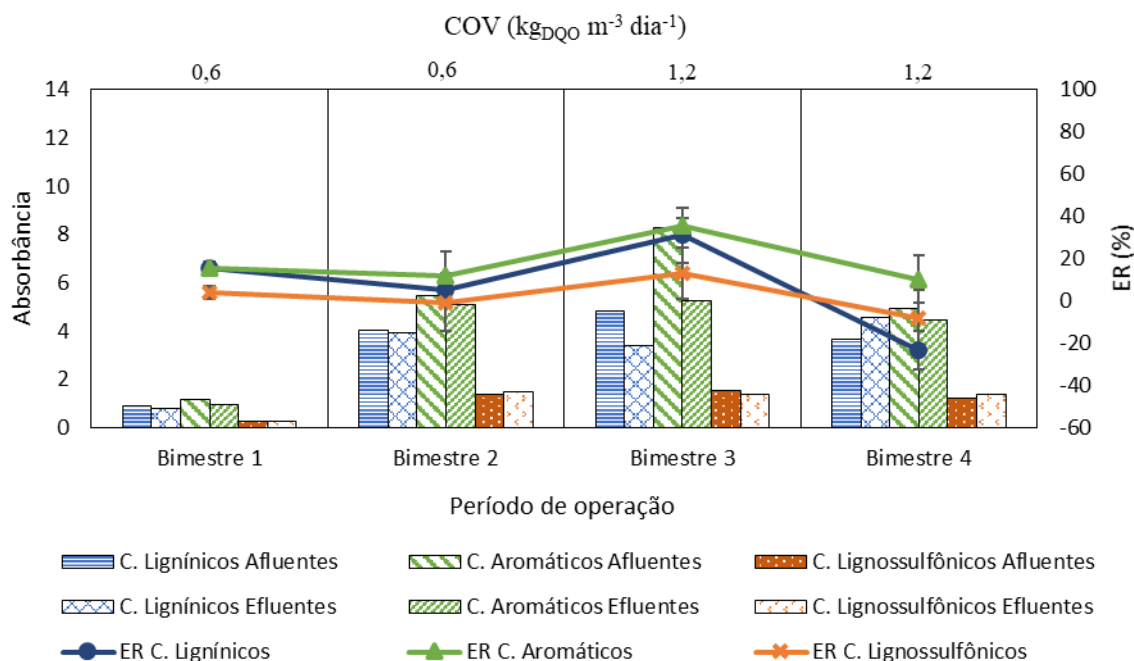
Na literatura são encontradas outras pesquisas operando sistemas MBBR para tratamento de efluentes de indústrias de celulose onde houve o incremento de compostos fenólicos totais (CHAMORRO et al., 2010; VANZETTO, 2012; VILLAMAR et al., 2009). O mesmo também foi observado em sistema de Lodos Ativados para tratamento de efluente do mesmo setor (ASSUNÇÃO et al., 2015) e em sistema de Lagoas Aeradas modificadas com meio suporte esponjoso, onde foi verificado incremento de mais de 100% de CFT (PEITZ, 2018).

Uma hipótese que justifica esse fenômeno de incremento de CFT em tratamentos biológicos de efluentes de indústrias de celulose é a biotransformação de derivados de lignina em compostos com grupo fenol, que ocorre principalmente devido a elevada aeração promovida no sistema a fim de manter os meios suportes adequadamente dispersos na massa líquida (LARREA et al, 1984; PEITZ, 2018).

5.3.4 Remoção de Compostos Derivados de Lignina

Na Figura 18 são apresentados os perfis de remoção de compostos específicos derivados de lignina (compostos lignínicos, aromáticos e lignossulfônicos).

Figura 18 – Remoção de compostos derivados de lignina



Nota: Os valores de absorvância apresentados foram multiplicados pelo fator de diluição.

Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A ER média dos compostos lignínicos durante o período operado com COV de $0,6 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ foi de 10,4%. Com a COV elevada para $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, no bimestre 3 a ER máxima alcançada foi de 34,9% e, no bimestre 4, houve um incremento de 23,3% do parâmetro no efluente. O comportamento diferente no bimestre 3 pode ter relação com o choque sofrido pelo sistema devido ao aumento da COV e da concentração de DQO e da diminuição da razão de biodegradabilidade. Mas, apesar desse choque, com relação aos compostos específicos, o bimestre 3 apresentou melhor ER.

Em Vanzetto (2012), o maior valor de remoção desse parâmetro foi na COV de $0,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ e TDH de 35 h, durante o período de adaptação do sistema, quando atingiu ER média de 16%. Em COV de $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, a ER do parâmetro decaiu para 1,8%. E, para COV de $4,0 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, a remoção teve um leve aumento para 2,7%. Chamorro et al. (2010), com COV variando de 0,25 para $1,0 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, operando o sistema por 414 d, teve remoções de compostos lignínicos variando de 6,7 a 8,5%.

Villamar et al. (2009), alcançou ER de compostos lignínicos na faixa de 32 a 33,9%, quando o TDH foi de 17 h e COV de $0,62 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$. Porém, no mesmo tratamento, em outros períodos, a ER foi nula.

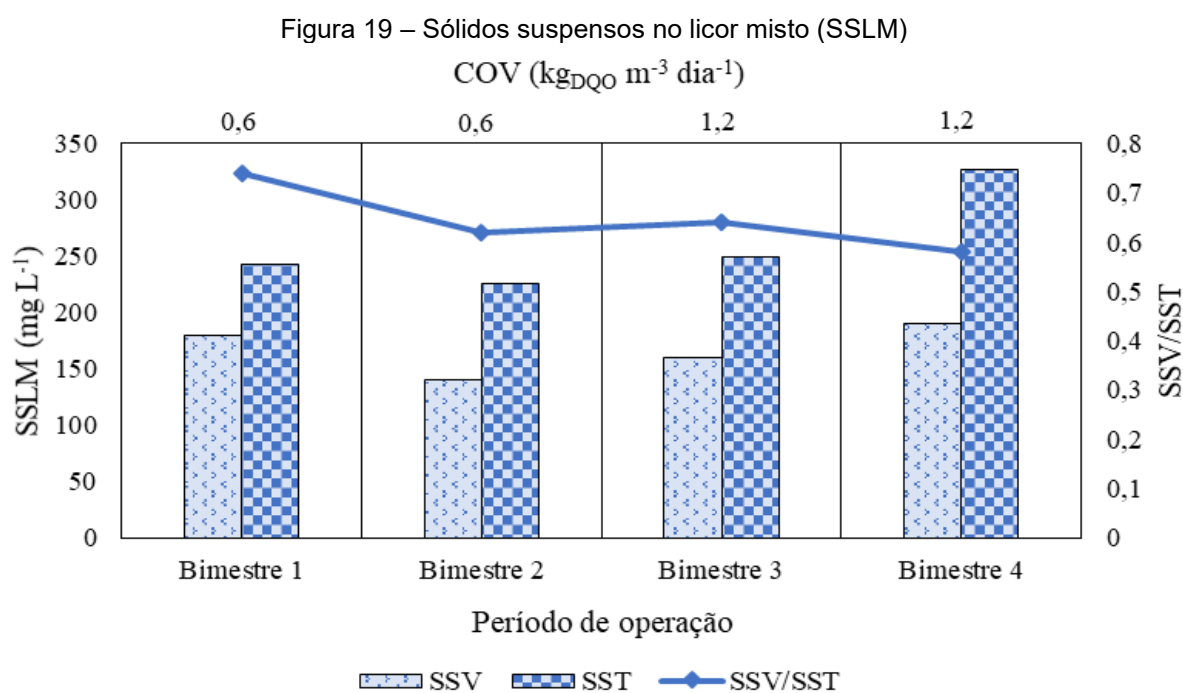
Para os compostos aromáticos e compostos lignossulfônicos, é observado o mesmo comportamento de melhora nos valores de ER no bimestre 3. Sendo que a média do primeiro composto citado, ao longo de todo o tratamento, foi 18,4%. Para os lignossulfônicos, a ER do período total de operação foi de 0,3%, sendo a média de incremento para o bimestre 4 de 8%.

Vanzetto (2012), operando um MBBR com meio suporte K3 por 180 d, obteve ER de 4,7 a 8,5% para compostos aromáticos e 5,2 a 19% para os lignossulfônicos. Chamorro et al. (2010), também operando um sistema MBBR com a adição de K3 por 414 d e COV variando apenas de 0,25 a 1,0 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, teve remoções de aromáticos variando de 0,4 a 3,9% e ER de lignossulfônicos de 3,14 a 12,1%.

Em sistema RSB com adição de meio suporte APG, operado em COV de 4,0 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ por 30 d, Duarte e Xavier (2017) alcançaram remoções de compostos aromáticos de 17 a 34% de 14 a 19% para os lignossulfônicos.

5.3.5 Sólidos Suspensos no Licor Misto (SSLM)

Na Figura 19 é apresentado o perfil de concentração de SSLM.



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

A concentração de SSV, parâmetro que representa a biomassa suspensa no licor misto, é baixa em comparação aos sistemas de Lodos Ativados. Essa é uma

característica dos sistemas MBBR, uma vez que a maior parcela da biomassa se encontra aderida ao meio suporte (BARTHEL, 1998; VANZETTO, 2012).

Ao final do primeiro bimestre de operação, a concentração de SSV foi de 180 mg L⁻¹. No bimestre 2, os SSV diminuíram em 11,1%. Para o bimestre 3 e 4, a concentração de biomassa voltou a crescer, apresentando respectivamente para esses períodos, 140 e 190 mg L⁻¹.

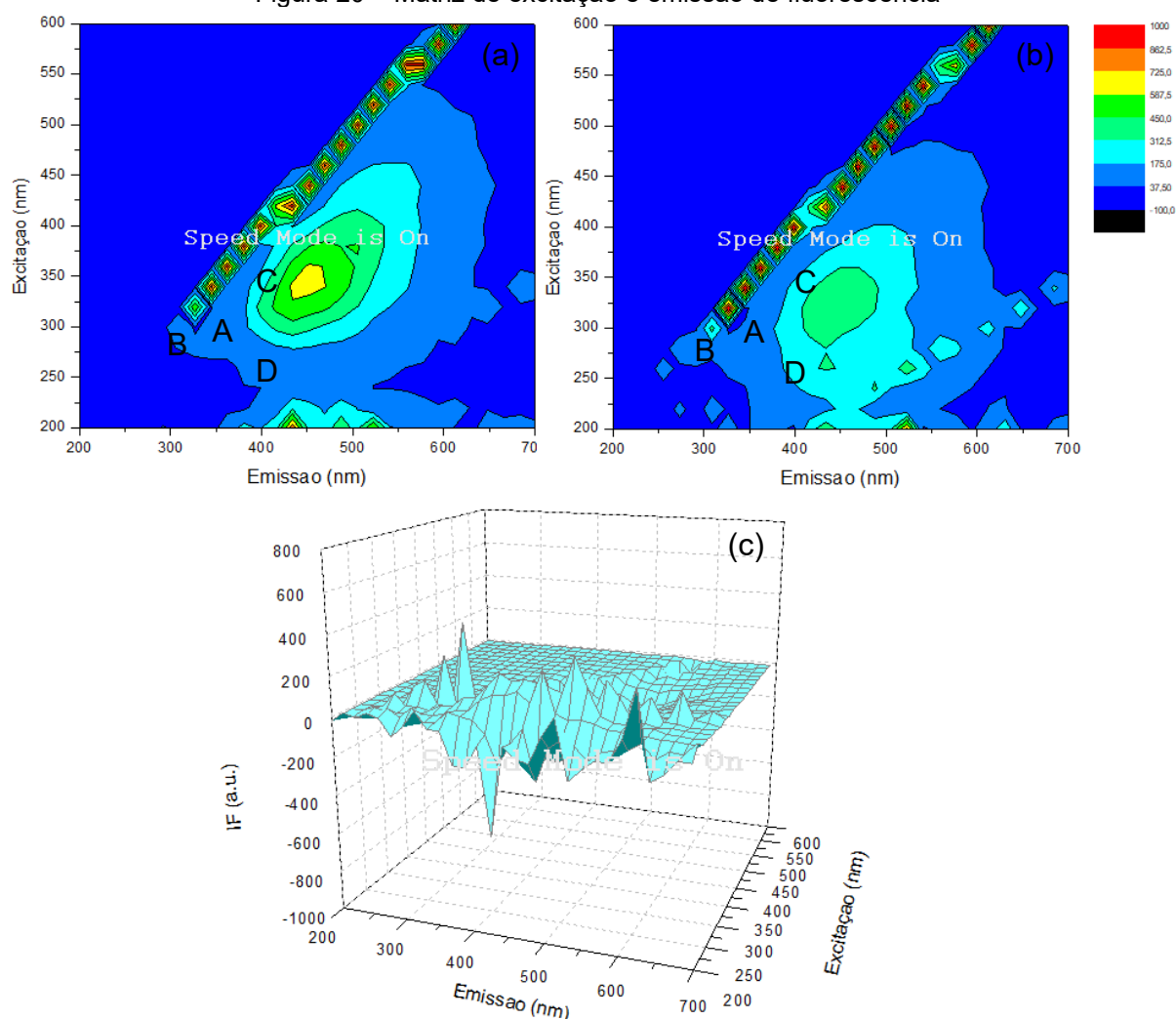
Em Vanzetto (2012) tratando efluente de celulose por MBBR, a biomassa suspensa variou entre 200 a 900 mg L⁻¹ durante os 180 d de tratamento no qual operou com COV de até 9,0 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹. A concentração de SSLM chegou a decair em aproximadamente 44,4% de um mês para o outro devido a problemas técnicos de operação do sistema. Em Reis (2007), foram determinados valores de SSV variando de 200 a 400 mg L⁻¹.

A relação SSV/SST do bimestre 1 (0,74) indica que o lodo em suspensão é pouco mineralizado, um lodo novo. Ao final do tratamento, após 240 d de operação do sistema MBBR-APG, essa relação decaiu para 0,58, indicando uma tendência a estabilização do lodo (SPERLING, 2012).

5.3.6 Avaliação da Biotransformação por Análise de Fluorescência Molecular

Matrizes de excitação e emissão de fluorescência (MEEF) do afluente e efluente tratado pelo sistema MBBR-APG são apresentadas na Figura 20. As MEEF são representativas de amostras do bimestre 4 do tratamento (COV de 1,2 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹). As intensidades de fluorescência (IF) são expressas em unidades arbitrárias (a.u., do inglês *arbitrary units*).

Figura 20 – Matriz de excitação e emissão de fluorescência



Nota: MEEF do (a) afluente e (b) efluente e (c) espectro 3D da intensidade de fluorescência (IF) dos compostos fluorogênicos removidos e incrementados após tratamento no sistema MBBR-APG.
 Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Na Figura 20a-b, são observados distintos picos de fluorescência, sendo diferenciados pelos comprimentos de onda de excitação (λ_{EX}) e emissão (λ_{EM}) e considerando-se as definições encontradas na literatura. Os picos discutidos foram denominados A, B, C e D.

Os picos A e B (Figura 20), situados na região de $\lambda_{EM} < 380$ nm, nomeados como T e B por Carstea et al. (2016), são indicados pelos mesmos autores como comuns a diversas MEEF obtidas em análises de águas residuárias. Esses picos são associados a material celular vivo, morto e seus exsudatos (BRIDGEMAN et al., 2013), indicando atividade microbiológica.

Alguns autores apresentam significativa redução da região de $\lambda_{EM} < 380$ nm após tratamento biológico, o que é esperado sabendo-se que esse tipo de tratamento remove matéria biodegradável (CARSTEA et al., 2016; COHEN et al., 2014; RIOPEL

et al., 2014; YU et al. 2014). Porém, no presente estudo, são observadas fracas reduções de fluorescência nessa região (Figura 20). Baixas eficiências de remoção foram relatadas também por Murphy et al. (2011) e Janhom et al. (2009). Esses autores justificam que as substâncias indicadas por esses picos não são consideradas refratárias e sugerem que podem estar relacionadas a constituintes proteínáceos ligados a substâncias húmicas, apresentando-se mais resistentes ao tratamento biológico. De qualquer forma, deve-se ter cautela ao comparar a sensibilidade de componentes fluorogênicos de tratamentos de águas residuárias devido a múltiplas diferenças dos sistemas de tratamento (COLEN et al., 2014).

Regiões de $\lambda_{EM} > 380$ nm podem ser atribuídas a diversos compostos fluorogênicos, cabendo ressaltar aqui que os mesmos compostos podem exibir picos de emissão máximos diferentes, dependendo de variações nos grupos químicos dos compostos presentes em cada amostra (CARSTEAD et al., 2016).

O pico C é semelhante a região de λ_{EX} 250-400/ λ_{EM} 280-380 nm apresentada por outros autores (MANAGÓ, 2019; SANTOS et al., 2000). Essa região é relacionada às características químicas comuns de efluentes de indústrias de celulose, como compostos derivados de lignina. Baker (2002) apresenta o pico λ_{EX} 290/ λ_{EM} 340 nm como resultante da lignina e dos açúcares produzidos pelo processo de polpação, que possivelmente são ricos em proteínas aromáticas. Picos em regiões próximas também foram observados por outros autores em efluentes de indústrias de papel (BAKER, 2002; CIPUTRA et al., 2010).

Comparando-se as Figuras 20a e 20b é possível observar incrementos dos compostos fluorogênicos na região D. Cawley et al. (2012) indica a região de λ_{EX} 280/ λ_{EM} 392 nm como representativa de ácidos lignossulfônicos ou mistura de fluoróforos dos muitos produtos da degradação da lignina. Bassandeh et al. (2013) também observou pico semelhante em amostras de efluente de indústria de papel após tratamento biológico. Os autores também atribuem o pico a ligninas ou substâncias químicas envolvidas no processo de fabricação de papel. Considerando tal identificação para a região, o incremento no pico D do presente estudo concorda com os resultados das análises de incremento dos compostos específicos determinados por leitura de absorvância (item 5.3.4).

Incrementos nas regiões de $\lambda_{EM} > 380$ nm durante tratamentos de águas residuárias também foram observados por outros autores. Yu et al. (2014) apresentou incremento de 6 % de um composto fluorogênico de $\lambda_{EM} > 380$ nm após tratamento

primário e 19 % após o tratamento biológico. Ou et al. (2014) também relata incremento em pico após tratamentos aeróbios e anóxicos. Baixas remoções dos compostos fluorogênicos foram reportadas em sistemas de lodos ativados por Janhom et al. (2011). Yu et al. (2015) percebeu que com o aumento de TDH de um reator de batelada sequencial (RBS), também foi registrado aumento na intensidade dos picos nessa região.

Em geral, discute-se que os componentes fluorogênicos de $\lambda_{EM} > 380$ nm podem ser recalcitrantes ou produzidos durante o tratamento (CARSTEADT, et al., 2016). Riopel et al. (2014), mencionam que moléculas grandes podem degradar-se em moléculas menores, baseando-se nos mecanismos de formação de substâncias húmicas. Os autores explicam que devido à alta atividade microbiana de sistemas de tratamentos de águas residuárias, enzimas excretadas pelos microrganismos podem oxidar polifenóis em quinonas. As quinonas, por sua vez, condensam-se através de compostos com grupos aminas e formam polímeros húmicos.

Na Figura 20c é apresentado o espectro em 3D da diferença entre a intensidade de fluorescência emitida no afluente e efluente. Os picos de IF positiva representam os compostos fluorogênicos removidos no tratamento e IF negativa indicam as intensidades incrementadas durante o tratamento MBBR-APG. A apresentação desse espectro corrobora com os resultados anteriores que apontam a remoção de alguns compostos, enquanto outros foram incrementados no efluente durante o tratamento biológico.

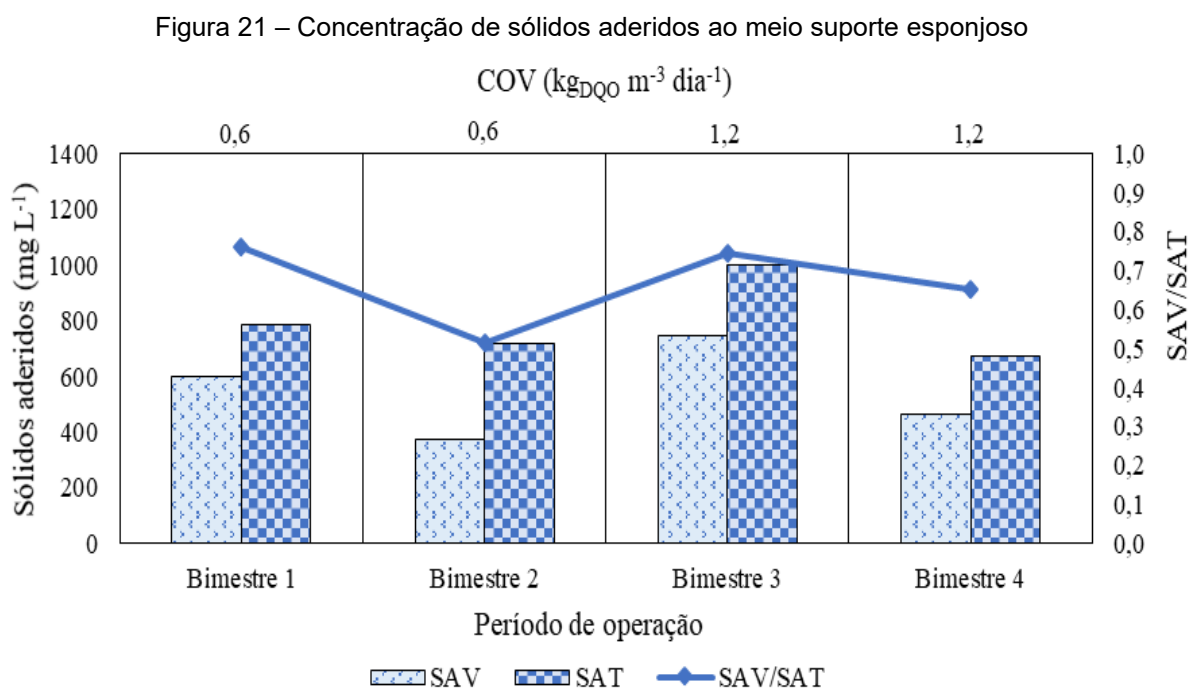
As MEEF apresentam resultados qualitativos, mas permitem reforçar as observações de biotransformações no reator MBBR-APG.

5.4 CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DO BIOFILME

A biomassa aderida ao meio suporte APG foi analisada quantitativamente por meio de determinação da concentração de sólidos aderidos e discutida qualitativamente com auxílio de imagens de MEV e análises de diversidade microbiológica presente no meio suporte.

5.4.1 Sólidos Aderidos

Na Figura 21 é apresentada a evolução da concentração de sólidos aderidos ao meio suporte APG ao longo dos quatro bimestres de operação do sistema de tratamento.



Na Figura 21 é possível constatar que o crescimento dos SAV não se deu de forma regular, sofrendo diminuições nos bimestres 2 e 4.

Considerando o período total de operação em cada COV, observa-se que houve um aumento de quase 20% de sólidos aderidos quando passou de 0,6 para 1,2 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$.

Em Peitz e Xavier (2017a), operando sistema MBBR acrescido de APG no tratamento de efluente de celulose kraft não branqueada, na COV de 0,6 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$ foram quantificados SAV próximos a 700 mg L^{-1} . Na COV de 9,0 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, a concentração destes subiu para 3500 mg L^{-1} .

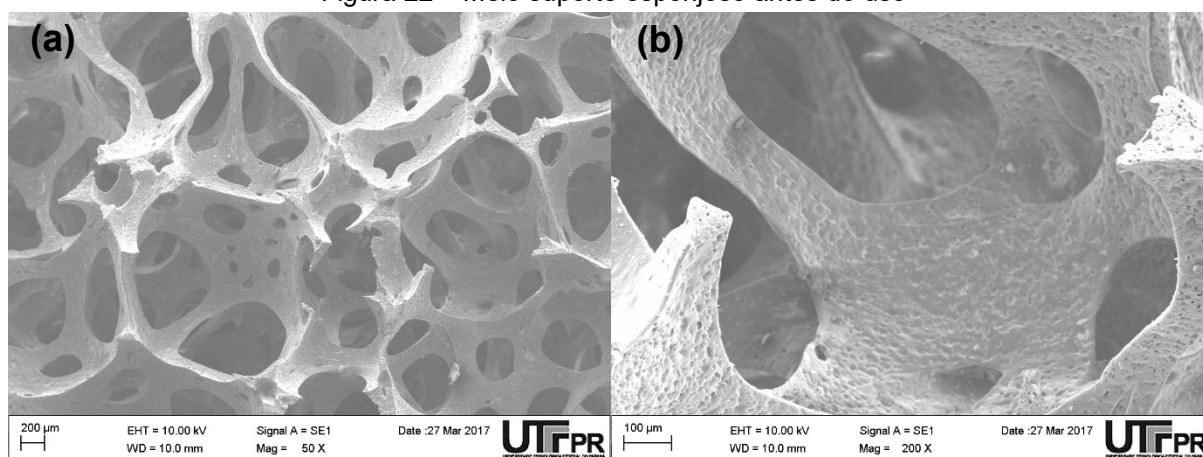
Vanzetto (2012), no sistema MBBR com COV variando de 0,2 a 9,0 $\text{kg}_{\text{DQO}} \text{m}^{-3} \text{d}^{-1}$, tratando efluente de celulose kraft não branqueada, nos primeiros 60 d de operação, teve os SAV do meio suporte K3 aumentados de 2000 para 7600 mg L^{-1} .

A razão SAV/SAT variou entre 0,8 e 0,6, indicando que após os quatro bimestres de operação do MBBR-APG a biomassa estava sendo formada e estabilizada no meio suporte, ou seja, a biomassa se encontrava próxima de um estado estacionário.

5.4.2 MEV do Desenvolvimento do Biofilme

Na Figura 22 são apresentadas as micrografias do meio suporte esponjoso APG antes de ser utilizado no sistema MBBR-APG.

Figura 22 – Meio suporte esponjoso antes do uso

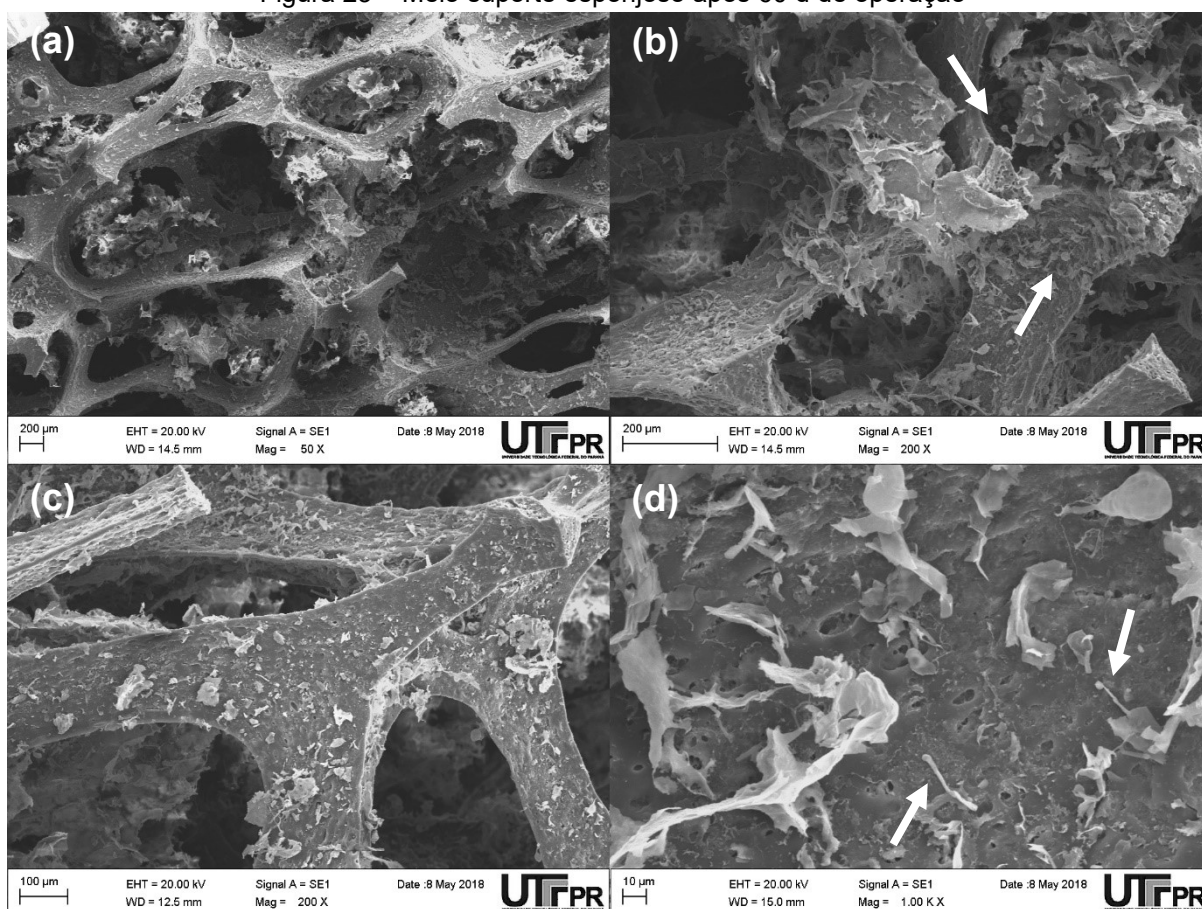


Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Nota-se que o APG possui uma estrutura tridimensional com alta porosidade. É observada a presença de macroporos com diâmetros de até 1000 µm interconectados, permitindo migração celular e nutrição em todo o material. A boa distribuição espacial e uniformidade da estrutura favorece a adesão homogênea das células bacterianas (OLIVEIRA et al., 2007). Também é confirmada a estrutura de parede proposta pela fabricante, mais funcional que as tradicionais esponjas de poliuretano.

Na Figura 23 são apresentadas imagens de MEV de amostras do meio suporte após o primeiro bimestre de operação do sistema MBBR-APG na COV de 0,6 kg_{DQO} m⁻³ d⁻¹.

Figura 23 – Meio suporte esponjoso após 60 d de operação



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

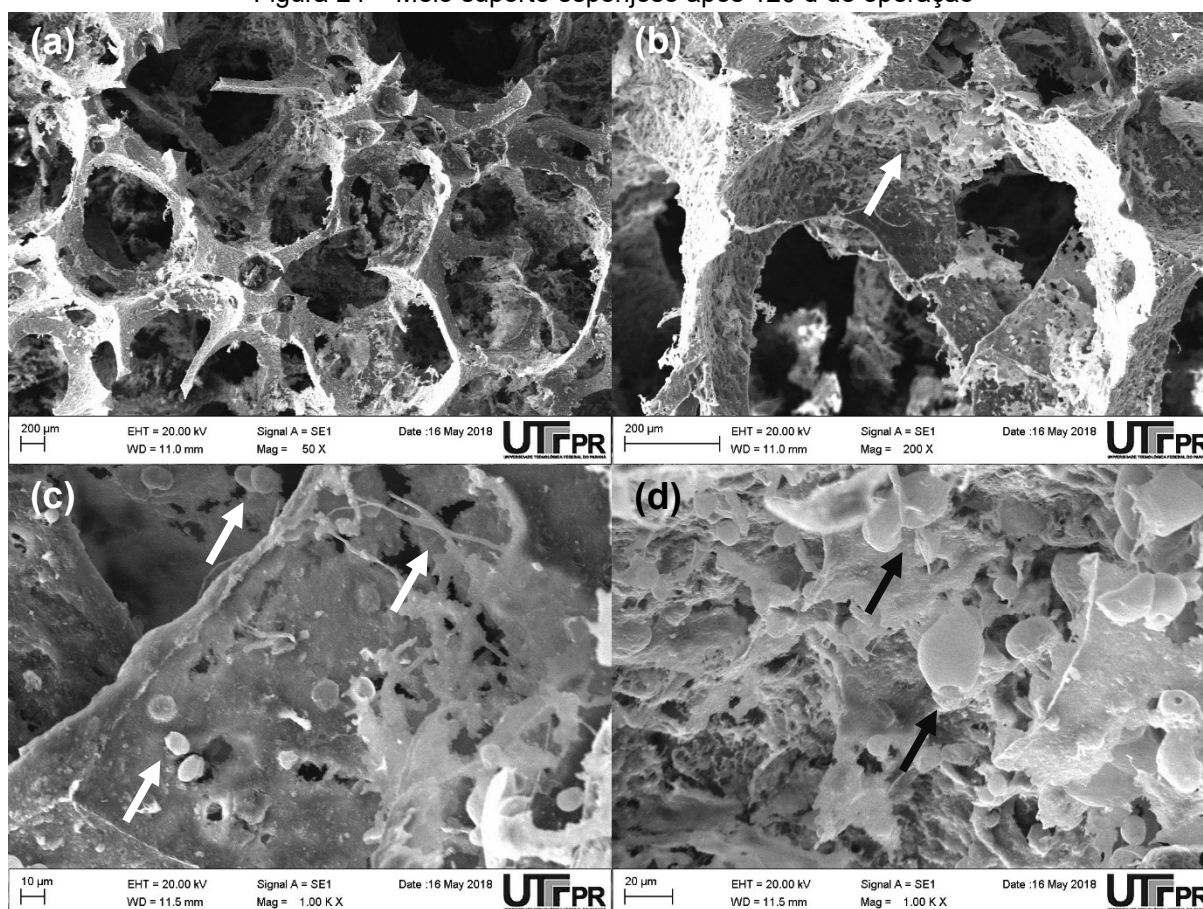
Nas micrografias iniciais, é possível observar que houve a adsorção de material presente no efluente pelo meio suporte esponjoso, possivelmente justificando as remoções determinadas já na primeira semana de operação do sistema.

Também já se observa níveis de colonização, apesar de não ter sido adicionado inóculo ao reator. Em destaque na Figura 23b, é vista a formação de material esférico. Na Figura 23d são observadas estruturas semelhantes a hifas.

Também podem ser verificadas pequenas frações de materiais relacionados à resíduos remanescentes do processo produtivo. Estes também podem aderir-se ao meio suporte e passam a constituir o biofilme.

Na Figura 24 são apresentadas micrografias do meio suporte após os bimestres 1 e 2.

Figura 24 – Meio suporte esponjoso após 120 d de operação



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Comparando as Figuras 23 e 24, é possível visualizar o aumento no nível de colonização. Mas, apesar da maior cobertura das paredes do meio suporte, é verificado que os poros seguem abertos, permitindo a difusão de matéria orgânica e nutrientes para o interior do material.

Na Figura 24c é destacada a presença de microrganismos filamentosos e materiais esféricos, indicando a presença de diferentes grupos de microrganismos constituindo a biomassa.

Ortega et al. (2001) destacam que a agregação de diferentes grupos metabólicos de microrganismos é desejável, uma vez que a biodegradação da água residuária envolve diversas e complexas reações químicas e, portanto, é favorecida com a participação de diferentes espécies.

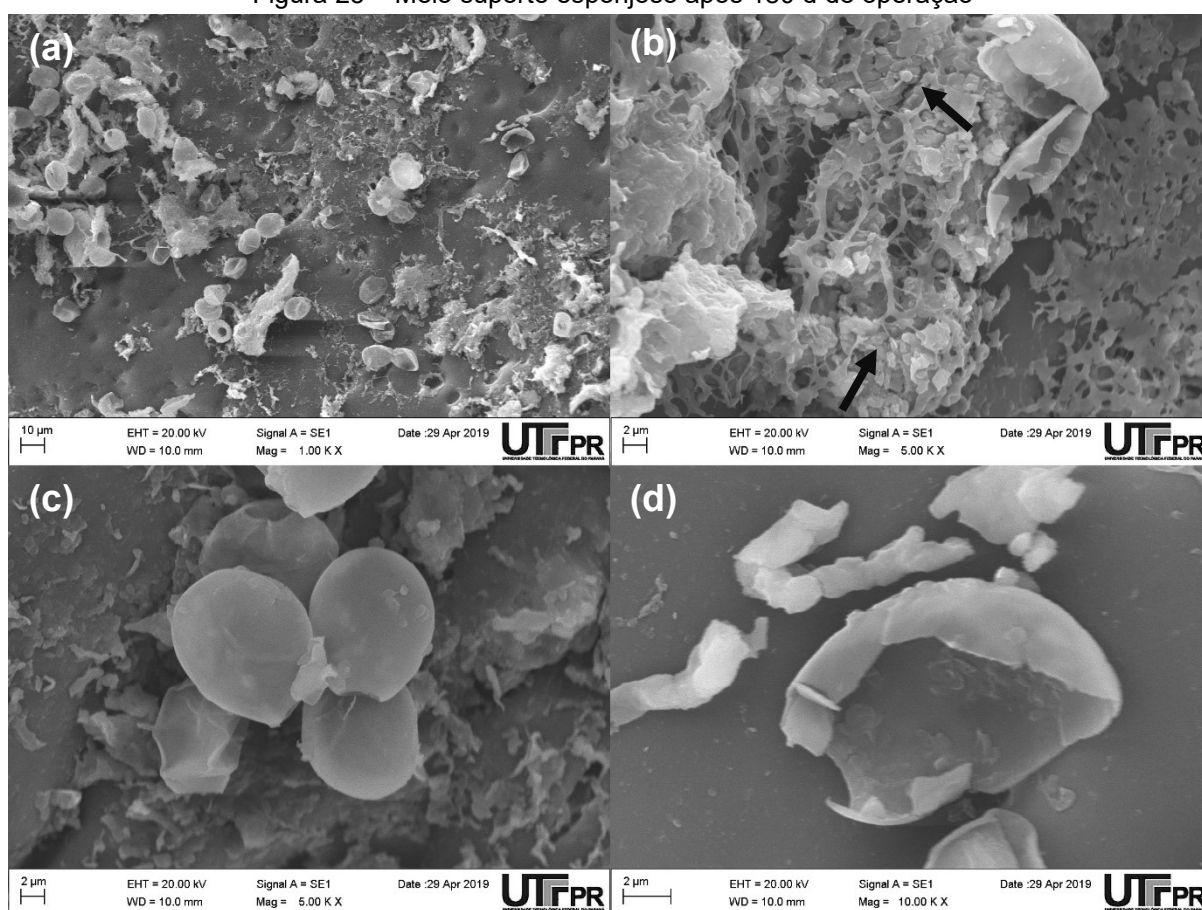
Os mesmos autores, em estudo utilizando meio suporte feito em argila, observaram a adesão e colonização por uma única espécie. Eles discutem que em geral as bactérias apresentam uma superfície com carga negativa e, sendo a argila um material que também possui potencial zeta fortemente negativo, somente essa

espécie foi capaz de ultrapassar a barreira e formar o biofilme aderido (ORTEGA et al., 2001).

No entanto, valores de potencial zeta do meio suporte APG não foram encontrados na literatura ou determinados nesse estudo. Mas, frente aos resultados observados, supõe-se que uma característica importante do meio suporte APG seja de que este não apresenta alta densidade de cargas negativas em sua superfície, permitindo a aproximação e adesão de diferentes microrganismos.

Na Figura 25 são mostradas micrografias do meio suporte ao final do bimestre 3, operando com COV de $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Figura 25 – Meio suporte esponjoso após 180 d de operação



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

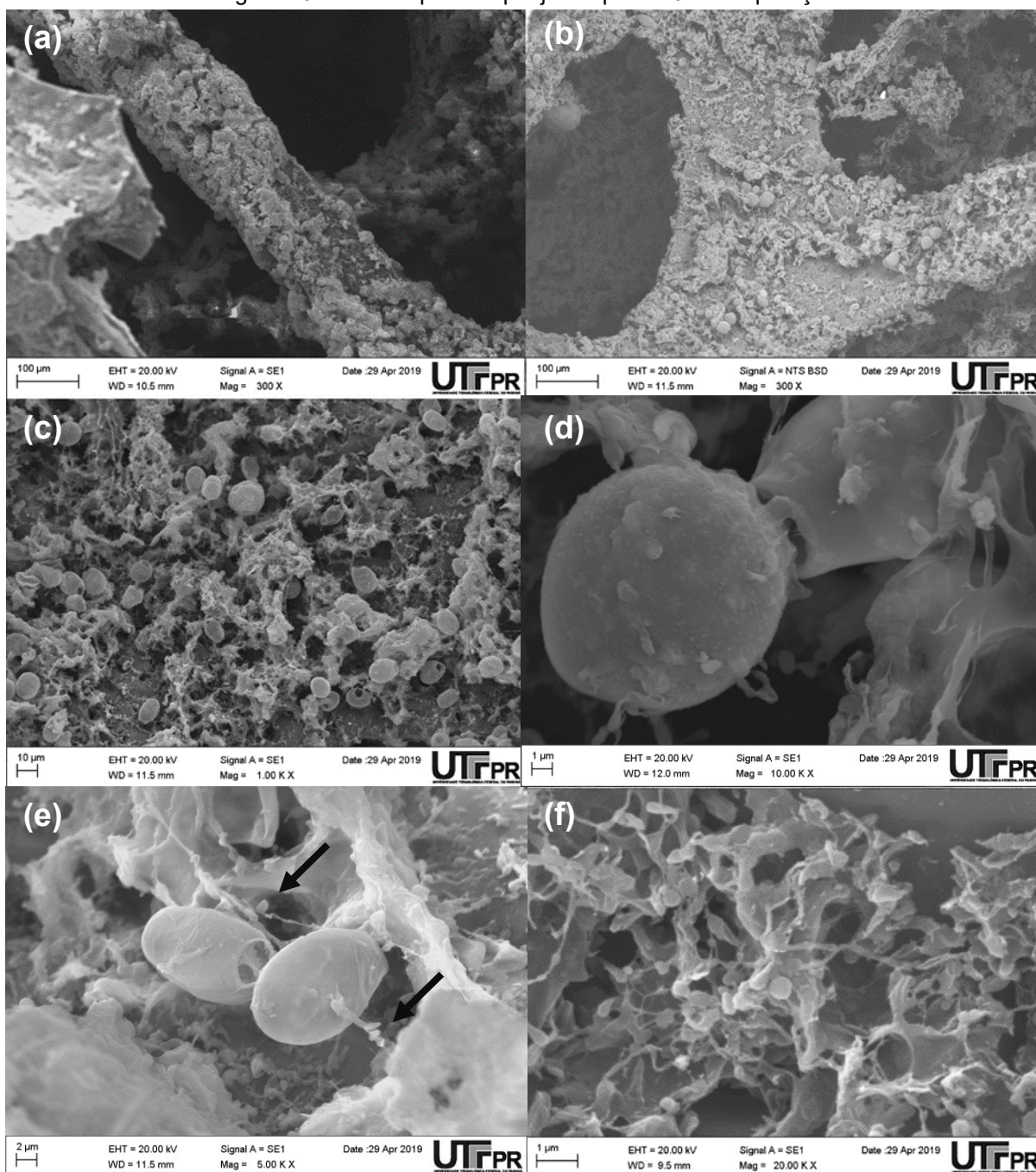
Na Figura 25b, com magnificação de 5000 x, é possível observar material semelhante às substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e, embebidos neste, existem materiais esféricos semelhantes a microrganismos, formando a matriz do biofilme.

Os microrganismos em evidência na Figura 25c apresentam comprimento aproximado de 10 µm, correspondendo a grupos de fungos.

Nas análises de MEV foram observados diversos materiais com aparência de terem sido rompidos, assim como apresentado na Figura 25d. Acredita-se que possa ser devido ao processo de ultracongelamento e liofilização. Ou ainda, que o rompimento possa ser influência do vácuo do microscópio eletrônico quando realizadas as análises de MEV.

Na Figura 26 é apresentada as análises de MEV obtidas da matriz do biofilme formado após o quarto bimestre de operação do sistema de MBBR-APG.

Figura 26 – Meio suporte esponjoso após 240 d de operação



Fonte: Elaborado pela autora (2019).

Após os 240 d de tratamento é possível observar a formação do biofilme recobrimdo o meio suporte, apresentando uma estrutura tridimensional bastante irregular.

Uma característica importante do meio suporte é seu comportamento quanto a colmatação. Na Figura 26a-b é possível observar que os poros se mantêm abertos apesar da elevada turbidez afluente e o recobrimento com a matriz do biofilme.

A Figura 26d foca em material oval de tamanho correspondente com a estrutura de fungos. Madigan et al. (2010), apresenta MEV de estruturas posicionadas similarmente como fungos assexuados reproduzindo-se por brotamento. Na Figura 26e é visível que os fungos se encontram embebidos materiais extracelulares e possivelmente bactérias, identificadas pelos tamanhos diminutos que apresentam. A morfologia bacteriana destas assemelha-se a grupos filamentosos (MADIGAN et al., 2010).

Em Peitz (2018) também foi identificada a presença de bactérias e fungos no biofilme em meio suporte de sistema de tratamento de efluentes de indústria de celulose.

De forma geral, na Figura 26 é possível observar que após os 240 d de operação do sistema MBBR-APG, foi possível a formação de uma matriz de biofilme bastante diversa, constituída de bactérias, fungos e EPS, e os poros do meio suporte APG mantiveram-se abertos. Essas características favorecem o desempenho do tratamento biológico do efluente.

5.4.3 Diversidade Microbiológica

Os microrganismos que crescem aderidos no meio suporte são a chave para o desempenho estável da remoção de matéria orgânica no sistema, mesmo com as altas variações na qualidade do afluente. Assim, análises da comunidade microbiológica no biofilme são muito importantes.

Fungos pertencentes ao gênero *Trichoderma*, sobretudo as espécies *T. reesei* e *T. atroviride*, foram os microrganismos mais abundantemente identificados vivendo no meio suporte esponjoso após os 240 d de operação. Ma e Yang (2015) relataram que *T. reesei* possui propriedades potenciais para uso industrial, promovendo redução no volume de produtos químicos usados nos processos de branqueamento e quebra

de hemicelulose. Além destes, espécies do fungo *Aspergillus fumigatus* e *Aspergillus ibericus* também foram observados.

Bactérias pertencentes aos gêneros *Bacillus* sp., *Serratia* sp. e *Lysibacillus* sp. foram identificados, sendo as duas primeiras classificadas como bactérias anaeróbicas facultativas. Esse resultado é consistente com a hipótese de formação de microzona anóxica no interior do meio suporte esponjoso, propiciando o aumento de cor no efluente tratado.

O gênero *Bacillus* sp. pertence ao filo *Firmicutes* e é identificado como uma comunidade bacteriana de organismos degradadores de celulose (BAREITHER et al., 2013). Sobre o gênero *Serratia* sp., Haq et al. (2016) isolaram uma cepa de *Serratia liquefaciens* de um efluente indiano de celulose e papel e o identificaram como agente de degradação da lignina. Os autores demonstraram que a linhagem produz lignina peroxidase, substância capaz de reduzir efetivamente os parâmetros de poluição dos efluentes de celulose, alcançando 72% de remoção de cor, 58% de lignina, 85% de DQO e 95% de fenol.

A presença de filamentos de actinobactérias também foi identificada na comunidade microbiológica compondo a matriz do biofilme. Essas possuem organização filamentosa muito semelhante aos fungos, confirmando os resultados observados com MEV.

Managó (2018) identificou a presença de actinobactérias como quarto filo predominante em SSLM de efluente de indústria de celulose. As actinobactérias desempenham um papel fundamental na biotransformação de lignocelulose (GUO; ZHANG, 2013).

Os resultados das análises da comunidade microbiológica confirmam a presença de fungos e bactérias já observados por MEV. Também foi confirmada ampla diversidade microbiológica no biofilme, favorecendo a eficiência do tratamento biológico.

6 CONCLUSÃO

O efluente utilizado no estudo apresentou recalcitrância superior a maioria dos efluentes de pesquisas de tratamento de efluente celulose por sistema MBBR encontradas na literatura. Mas, ainda assim, as remoções médias de matéria orgânica foram de 62% para DBO₅, 46% para DQO e 50% de COT, na faixa das eficiências alcançadas por outros estudos.

Esses resultados comprovam a estabilidade proposta por sistemas de tratamento biológicos de biomassa aderida. E embora as remoções alcançadas ainda não sejam suficientes para a maioria das destinações finais, pode ser considerado como alternativa aplicando-se reatores MBBR em série para tratamento de efluentes de elevada variação e recalcitrância, como o utilizado no estudo.

Durante o tratamento foram observados incrementos de compostos fenólicos totais no efluente, alcançando produção de até 109,4%, possivelmente devido a biotransformação dos derivados de lignina.

As matrizes de excitação e emissão de fluorescência (MEEF) também mostraram a remoção de alguns compostos fluorogênicos e incremento de outros. Apesar da dificuldade de identificação dos fluoróforos específicos devido à complexidade na composição das águas residuárias, foi possível observar picos semelhantes a outros efluentes de celulose. Contribuindo com o desenvolvimento das discussões nesse campo de pesquisa.

As micrografias em microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a estrutura funcional do meio suporte esponjoso APG, superior às tradicionais esponjas de poliuretano.

Por outro lado, a produção de cor, que é bastante observada em sistemas facultativos ou em zonas de sedimentação de lodo em tratamentos biológicos de efluentes de celulose, pode estar relacionada com a formação de uma microzona anóxica no interior do suporte devido à dificuldade na difusão de oxigênio favorecida pela estrutura do meio suporte. Porém, esse fenômeno pode favorecer a aplicabilidade em sistemas biológicos tratando outros tipos de efluentes.

Foi possível observar o desenvolvimento do biofilme, composto por bactérias, fungos e substâncias poliméricas extracelulares (EPS) recobrando o material suporte, apresentando-se como a chave para a estabilidade desse tipo de sistema frente a outros tratamentos biológicos.

As análises microbiológicas permitiram identificar os microrganismos visualizados nas análises em MEV. Destaca-se a identificação de espécies com relevância industrial vivendo na comunidade do biofilme, como o *Trichoderma reesei* com potencial de reduzir o consumo de produtos químicos em processos de branqueamento e facilitar a quebra de hemicelulose.

Conclui-se, portanto, que o estudo cumpriu com seu objetivo geral e específicos. Foi possível obter importantes resultados no campo de tratamentos biológicos de efluentes de celulose, sobre a aplicabilidade de meios suportes esponjosos e contribuições relevantes para as discussões de análises de matrizes de fluorescência de águas residuárias e o desenvolvimento e composição da matriz de biofilme.

REFERÊNCIAS

APHA. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

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. **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

ASSUNÇÃO, A.; VANZETTO, S. C.; XAVIER, C. R. Lodos ativados vs. MBBR no tratamento de efluente de indústria de celulose Kraft. In: 28º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA, 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2015.

AYGUN, A.; NAS, B.; BERKTAY, A. Influence of high organic loading rates on COD removal and sludge production in moving bed biofilm reactor. **Environmental Engineering Science**, v. 25(9), p. 1311-1316, 2008.

AZEREDO, J.; AZEVEDO, N. F.; BRIANDET, R.; CERCA, N.; COENYE, T.; COSTA, A. R.; DESVAUX, M.; BONAVENTURA, G. D.; HÉBRAUD, M.; JAGLIC, Z.; KACANIOVÁ, M.; KNOCHEL, S.; LOURENÇO, A.; MERGULHÃO, F.; MEYER, R. L.; NYCHAS, G.; SIMÕES, M.; TRESSE, O.; STERNBERG, C. Critical review on biofilm methods. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 43(3), p. 313-351, 2017.

BAJPAI, P. **Treatment of pulp and paper mill effluents with anaerobic technology**. 1. ed. Leatherhead, UK: Pira International, 2000.

BAKER, A. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Characterization of River Waters Impacted by a Tissue Mill Effluent. **Environmental Science Technology**, v. 36(7), p. 1377-1382, 2002.

BALABANIČ, D.; FILIPIČ, M.; KLEMENČIČ, A. K.; ZEGURA, 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**, v. 574(2017), p. 78-89, 2016.

BAREITHER, C. A.; WOLFE, G. L.; MCMAHON, K. D.; BENSON, C. H. Microbial diversity and dynamics during methane production from municipal solid waste. **Waste Management**, v. 33(10), p. 1982-1992, 2013.

BARTHEL, L. **Estudo de biofilme desenvolvido em reator de leito fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1998.

BARWAL, A.; CHAUDHARY, R. To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: a review. **Environmental Science Biotechnology**, v. 13, p. 285-299, 2014.

BASSA, A. G. M. C.; SILVA, F. G.; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus ganis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids. **Scientia Forestalis**, n. 75, p 19-29, 2007.

BASSANDEH, M.; ANTONY, A.; LE-CLECH, P.; RICHARDSON, D.; LESLIE, G. Evaluation of ion exchange resins for the removal of dissolved organic matter from biologically treated paper mill effluente. **Chemosphere**, v. 90(4), p. 1461-1469, 2013.

BASSIN J. P.; DEZOTTI M. Moving Bed Biofilm Reactor (MBBR). **Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment**. Springer Chemistry, p. 37-74, 2018.

BRIDGEMAN, J.; BAKER, A.; CARLIELL-MARQUET, C.; CARSTEAN, E. Determination of changes in wastewater quality through a treatment works using fluorescence spectroscopy. **Environmental Technology**, v. 34, p. 3069-3077, 2013.

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**, 2017. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/biological-wastewater-treatment-and-resource-recovery/pulp-mill-wastewater-characteristics-and-treatment>>. Acesso em: 11 dez. 2018.

CARSTEAN, E. M.; BRIDGEMAN, J.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. M. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. **Water Research**, v. 95, p. 205-219, 2016.

CASTRO, H. F. de. **Papel e Celulose**: Processos Químicos Industriais II da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CAWLEY, K. M.; BUTLER, K. D.; AIKEN, G. R.; LARSEN, L. G.; HUNTINGTON, T. G.; MCKNIGHT, D. M. Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64(8), p. 1678-1687, 2012.

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, 2003, Seattle. **Anais...** Seattle, 2003.

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(2), p. 1-7, 2009.

CHAMORRO, S.; POZO, G.; JARPA, M.; HERNADEZ, V.; BECERRA, J.; VIDAL, G. Monitoring endocrine activity in Kraft Mill effluent treated by aerobic moving bed bioreactor system. **Water Science and Technology**, v. 62(1), p. 154-161, 2010.

CHANDRA, R.; SHARMA, P.; YADAV, S.; TRIPATHI, S. Biodegradation of Endocrine-Disrupting Chemicals and Residual Organic Pollutants of Pulp and Paper Mill Effluent by Biostimulation. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, 2018.

CHEN, Y.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J.A.; BOOKSH, K. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 37(24), p. 5701-5710, 2003.

CIAFARDINI, G.; ZULLO, B. Survival of microorganisms in extra virgin olive during storage. **Food Microbiology**, v. 19, p. 105-109.

CIPUTRA, S.; ANTONY, A.; PHILLIPS, R.; RICHARDSON, D.; LESLIE, G. Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent. **Chemosphere**, v. 81(1), p. 86-91, 2010.

COHEN, E.; LEVY, G. J.; BORISOVER, M. Fluorescent components of organic matter in wastewater: Efficacy and selectivity of the water treatment. **Water Research**, v. 55(0), p. 323-334, 2014.

DAS, A.; NAGA, R. N. Activated sludge process with MBBR technology at ETP. **IPPTA Journal**, v. 23(2), p. 135-137, 2011.

DENG, L.; GUO, W.; NGO, H. H.; ZHANG, X.; WANG, X. C.; ZHANG, Q.; CHEN, R. New functional biocarriers for enhancing the performance of a hybrid Moving bed biofilm reactor–membrane bioreactor system. **Bioresource Technology**, v. 208, p. 87-93, 2016.

DIEZ, M. C.; CASTILLO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA, M. L. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* Kraft mill wastewater. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 131-138, 2002.

DONLAN, R. M. Biofilms: Microbial Life on Surfaces. **Emerging Infectious Diseases**, v. 8, n. 9, p. 881-890, 2002.

DUARTE, J. C.; XAVIER, C. R. Tratamento de efluente de indústria de celulose por Reator Sequencial em Batelada (RSB) modificado com leito móvel APG. In: 57º Congresso Brasileiro de Química. **Anais eletrônicos...** Gramado: FAURGS, 2017. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/5/10593-24149.html>>. Acesso em: 23 nov. 2018.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Pulp and Paper Chemistry and Technology**, v. 2. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2009.

FLEMMING, H. C. Sorption sites in biofilms. **Water Science and Technology**, v. 32(8), p. 27-33, 1995.

FLEMMING, H. C.; WINGENDER, J. The biofilme matrix. **Nature Reviews: Microbiology**, v. 8, p. 623-633, 2010.

GANDHI, M. S.; UDAYASOORIAN, C.; MEDA, V. Biological Treatment of Pulp and Paper Mill Effluent Using Immobilized *Bacillus subtilis*. **International Journal of Biological**, v. 1(2), p. 131-140, 2010.

GRÖTZNER, M.; MELCHIORS, E.; SCHROEDER, L. H.; SANTOS, A. R.; MOSCON, K. G.; ANDRADE, M. A.; MARTINELLI, S. H. S.; XAVIER, C. R. Pulp and paper mill effluent treated combining coagulation-flocculation-sedimentation and Fenton process. **Water, Air, & Soil Pollution**, 229-364, 2018.

GUO, F.; ZHANG, T. Biases during DNA extraction of activated sludge samples revealed by high throughput sequencing. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, 4607-4616, 2013.

HAQ, I.; KUMAR, S.; KUMARI, V.; SINGH, S. K.; RAJ, A. Evaluation of bioremediation potentiality of ligninolytic *Serratia liquefaciens* for detoxification of pulp and paper mill effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 305, p. 190-199, 2016.

HEWITT, L.; PARROTT, J.; MCMASTER, M. A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper mill effluents in Canada: sources and characteristics of bioactive substances. **Journal of Toxicology and Environmental Health Part B**, v. 9, p. 341-356, 2006.

HINOJOSA, E. A. L. **Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado e argila**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2014.

IBÁ. **Sumário Executivo**. Disponível em:
<<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/digital-sumarioexecutivo-2018.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2019a.

IBÁ. **Árvores plantadas e recursos hídricos**. Disponível em:
<https://iba.org/images/shared/Info_agua_PDF_interativo.pdf>. Acesso em: 31 jul. 2019b.

JANHOM, T.; PAVASANT, P.; WATTANACHIRA, S. Profiling and monitoring of DOM in brewery wastewater and treated wastewater. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 176(1-4), p. 403-418, 2011.

JENKINS, A. M.; SANDERS, D. Introduction to fixed-film bioreactors for decentralized wastewater treatment. **Contech Engineered Solutions**, 2012.

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

KARRASCH, B.; PARRA, O.; CID, H.; MEHRENS, M.; PACHECO, P.; URRUTIA, R.; VALDOVINOS, C.; ZAROR, 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.

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.; NOLHROP, S. C.; BEECHAM, S. Changes in the organic character of post-coagulated pinis radiate sulfite pulp mill wastewater under aerated stabilization basin treatment – A laboratory scale study. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 161-168, 2011.

LI, W. T.; CHEN, S. Y.; XU, Z. X.; LI, Y.; SHUANG, C. D.; LI, A. M. Characterization of dissolved organic matter in municipal wastewater using fluorescence PARAFAC analysis and chromatography multi-excitation/emission scan: a comparative study. **Environmental Science & Technology**, v. 48(5), 2603-2609, 2014.

MA, Q; YANG, R. Alkaline xylanase produced by *Trichoderma reesei*: Application in waste paper pulp bleaching. **BioResources**, v. 10(4), p. 8048-8057, 2015.

MACHADO, E. P.; XAVIER, C. R.; COUTO, G. H. Tratamento de efluente Kraft em lagoa aerada facultativa empregando enzimas lignolíticas. **Interciencia**, v. 43(8), p. 590-596, 2018.

MADIGAN, M. T; MARTINKO J. M.; DUNLAP, P.V.; CLARK, D. P. **Microbiologia de Brock**. 12. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2012.

MANAGÓ, B. **Treatment of pulp wastewater by membrane bioreactor**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais – Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati, PR, 2018.

MARQUES, S. G.; SILVA, C. M. T.; SALDANHA, P. C.; REZENDE, M. A.; VICENTE, V. A.; QUEIROZ-TELLES, F.; COSTA, J. L. M. Isolation of *Fonsecaea pedrosoi* from the shell of babassu coconut (*Orbignya phalerata* Martius) in the Amazon region of Maranhão Brazil. **Nihon Ishinkin Gakkai Zasshi**, v. 47, p. 305-311, 2006.

MELCHIORS, E.; XAVIER, R. Influências do processo de polpação em efluentes de indústrias de celulose e papel. 11º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, Porto Alegre, 2018. **Anais eletrônicos...** Porto Alegre: ABES, 2018.

MENOITA, E.; SANTOS, V.; TESTAS, C.; GOMES, C.; SANTOS, A. S. Biofilmes: conhecer a entidade. **Journal of Aging and Innovation**, v. 1(2), p. 23-32, 2012.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. Ed. Ásia: McGraw-Hill Educattion, 2002.

MILESTONE, C. B.; FULTHORPE, R. P.; STUTHRIDGE, T. R. The formation of colour during biological treatment of pulp and paper wastewater. **Water Science & Technology**, v. 50(3), p. 87-94, 2004.

MINEGATTI, D. V. DE O.; OLIVEIRA, A. C. DE FILHO; RABELO, M. D.; NARIYOSH, Y. N. Avaliação de uma planta piloto de mbbr (moving bed biofilm reactor - reator biológico com leito móvel) para tratamento de efluente de uma fábrica de celulose e papel. **Revista O Papel**, v. 73(10), p. 75-80, 2012.

MULINARI, D. R.; SILVA, G. L. J. P.; SILVA, M. L. C. P. A. Adsorção de íons dicromato nos compósitos celulose/ZrO₂.nH₂O preparados pelos métodos da precipitação convencional e em solução homogênea. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 496-500, 2006.

MURPHY, K. R.; HAMBLY, A.; SINGH, S.; HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; STUETZ, R.; KHAN, S.J. Organic matter fluorescence in municipal water recycling schemes: toward a unified PARAFAC model. **Environmental Science Technology**, v. 45(7), 2909-2916, 2011.

NISSHINBO CHEMICAL INC. **Aquaporousgel**. Disponível em: <<https://www.nissinbo-chem.co.jp/english/products/apgbcn/apg.html>>. Acesso em: 06 jan. 2019.

ØDEGAARD, H. Innovations in wastewater treatment: the Moving bed biofilm process. **Water Science and Technology**, v. 53(9), p. 17-33, 2006.

OLIVEIRA, A. A. R.; OLIVEIRA, J. E.; ORÉFICE, R. L.; MANSUR, H. S.; PEREIRA, M. M. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Espumas Híbridas de Vidro Bioativo/Álcool Polivinílico para Aplicação em Engenharia de Tecidos. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, p. 140-149, 2007.

ORREGO, R.; GUCHARDI, J.; HERNANDEZ, V.; KRAUSE, R.; ROTI, L.; AMOUR, J.; GENESHAKUMAR, M.; HOLDWAY, D. Pulp and paper mill effluent treatments have differential endocrinedisrupting effects on rainbow trout. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 28, p. 181-188, 2009.

ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting” em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. **Cerâmica**, v. 47, p. 199-203, 2001.

OU, H. S.; WEI, C. H.; MO, C. H.; WU, H. Z.; REN, Y.; FENG, C. H. Novel insights into anoxic/aerobic(1)/aerobic(2) biological fluidized-bed system for coke wastewater treatment by fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis. **Chemosphere**, v. 113, p. 158-164, 2014.

PEITZ, C. **Desempenho de sistema modificado de lagoa aerada com meio suporte em leito móvel no tratamento de efluente de celulose kraft**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2018.

PEITZ, C.; XAVIER, C. Reator de Leito Móvel MBBR-APG no tratamento de efluente de celulose kraft. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, Gramado, 2017. **Anais Virtuais...** Gramado: ABQ, 2017a.

PEITZ, C.; XAVIER, C. Tratamento de efluente kraft contendo fitoesteróis por reator de leito móvel MBBR. **Interciencia**, v. 42(8), p. 536-541, 2017b.

PETRINI, O. Fungal endophytes of tree leaves. In: ANDREWS, J. H.; HIRANO, S. S. (Eds.). **Microbial Ecology of Leaves**. New York: Springer-Verlag, p. 179-197, 1991. POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater – A review. **The Science of the Total Environment**, v. 333(1-3), p. 37-58, 2004.

REIS, G, G. **Influência da carga orgânica no desempenho de reatores de leito móvel com biofilme (MBBR)**. Dissertação de Mestrado em Ciências em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

RIOPEL, R.; CARON, F.; SIEMANN, S. Fluorescence Characterization of Natural Organic Matter at a Northern Ontario Wastewater Treatment Plant. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225(9), p. 1-17, 2014.

RODRIGUES, K. A. **Uso de reatores biológicos com fungos para remoção de fenol de água residuária sintética**. Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento na Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2006.

RUSTEN, B.; EIKEBROKK, B.; ULGENES, Y.; LYGREN, E. Design and operations of the Kaldnes moving bed biofilm reactor. **Aquacultura Engineering**, v. 34(3), p. 322-331, 2006.

SAKUMA, H. Paper Mill Wastewater treatment by Moving Bed Biofilm Reactor Using Sponge Media. **Japan Tappi Journal**, v. 58(10), p. 1361-1365, 2004.

SALVETTI, R.; AZZELLINO, A.; CANZIANI, R.; BONOMO, L. Effects of temperature on tertiary nitrification in moving-bed biofilm reactors. **Water Research**, v. 40(15), p. 2981-2993, 2006.

SANTOS, E. B. H.; FILIPE, O. M. S.; DUARTE, R. M. B. O.; PINTO, H.; DUARTE, A.C. Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 28, n. 7, p. 364-371, 2000.

SCHNEIDER, E. E. **Avaliação de um Reator de Leito Móvel com Biofilme para Tratamento de Efluente da Indústria do Petróleo, com Posterior Ozonização Acoplada a Carvão Ativado Granular com Biofilme**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

SHIEH, W.; KEENAN, J. Fluidized bed biofilm reactor for wastewater treatment. In: Bioproducts. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 33, p. 131-169, 1986.

SMOOK, G. A. **Handbook for pulp and paper technologist**. Vancouver, Bellingham: Angus Wilde Publications, 1992.

SPERLING, M. V. **Lodos Ativados**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2012.

VANZETTO, S. C. **Estudos de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose kraft por reator biológico com leito móvel (MBBR)**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2012.

VANZETTO, S. C.; KLENK, M.; ROSA, S. M. C.; XAVIER, C. Tratamento de efluente de indústria de papel e celulose por reator MBBR. **Hydro**, v. VIII(89), p. 42-45, 2014.

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 radiata* and *Eucalyptus globulus* as raw material. **Water Science & Technology**, v. 59(3), p. 507-514, 2009.

XAVIER, C.; OÑATE, E.; MONDACA, A. M.; CAMPOS, L. J., VIDAL, G. Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems. **Interciencia**, v. 36(6), p. 412-416, 2011.

YU, H.; SONG, Y.; LIU, R.; PAN, H.; XIANG, L.; QIAN, F. Identifying changes in dissolved organic matter content and characteristics by fluorescence spectroscopy coupled with self-organizing map and classification and regression tree analysis during wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 113, p. 79-86, 2014.

ANEXO A – Catálogo Comercial do Aquaporousgel (APG) (página 1)

19/06/2018

AQUAPOROUSGEL | Bio Carrier for wastewater treatment | Product & Service Info | Nisshinbo Chemical Inc. Website

Nisshinbo Chemical Inc.

[Home](#) > [Product & Service Info](#) > [Bio Carrier for wastewater treatment](#) > AQUAPOROUSGEL

Bio Carrier for Wastewater Treatment | High-Performance Chemical Product

AQUAPOROUSGEL

[Characteristics](#) [Appication example](#) [Specification example](#)

[PDF Catalogue Downloads](#)

(索取中文资料)

Characteristics

- Excellent hydrophilicity
The wall structure of AQUAPOROUSGEL absorbs water and provides a hydrophilic surface for chemical-degrading bacteria to attach to and colonize.



Water floating polyurethane sponge (yellow) and water sinkable AQUAPOROUSGEL "CC-10B" (white)

water absorption of AQUAPOROUSGEL

	maximum holding water	water absorbing rate	structure	attached SS [g/carrier-L]
AQUAPOROUSGEL	1.9	0.62	wall-structure	10~12
polyurethane sponge	0.86	0.12	rib-structure	8~10

The advantage of AQUAPOROUSGEL's high hydrophilicity can be obtained at installation.

AQUAPOROUSGEL swells and sinks in water rapidly, allowing immediate flow after installation.

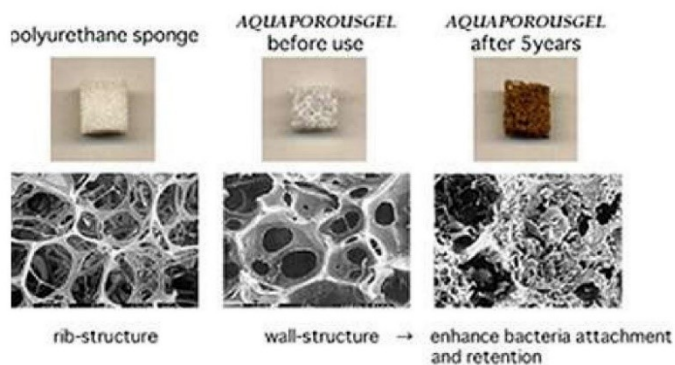


ANEXO B – Catálogo Comercial do *Aquaporousgel* (APG) (página 2)

19/06/2018

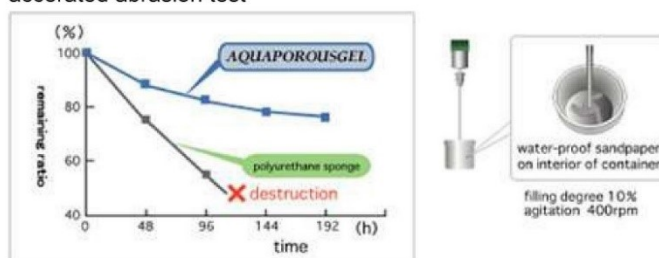
AQUAPOROUSGEL | Bio Carrier for wastewater treatment | Product & Service Info | Nisshinbo Chemical Inc. Website

- High bacteria affinity



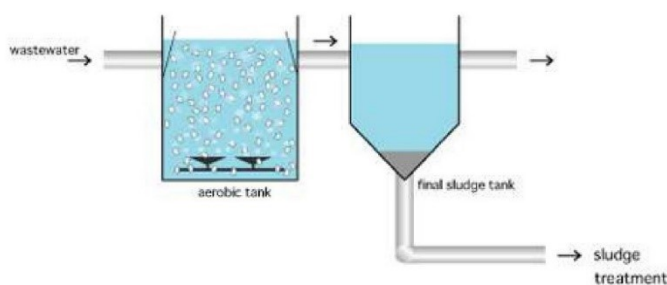
- High wearability

accelerated abrasion test



Appication example

- Flow diagram example; BOD reduction



application examples

wastewater	influent [m ³ /day]	tank volume [m ³]	amount of carrier loaded (filling ratio)	HRT [h]	before		after	
					BOD [mg/L]	COD [mg/L]	BOD [mg/L]	COD [mg/L]
Dyeing Plant	4000	550	165m ³ (30%)	3.3	100	90	15	50
Food Plant	450	300	60m ³	16	1000	1000	30	100

<https://www.nisshinbo-chem.co.jp/english/products/apgbcn/apg.html#DL>

2/4

Fonte: Nisshinbo Chemical Inc. (2019).

ANEXO C – Catálogo Comercial do *Aquaporousgel* (APG) (página 3)

19/06/2018

AQUAPOROUSGEL | Bio Carrier for wastewater treatment | Product & Service Info | Nisshinbo Chemical Inc. Website

A			(20%)					
Food Plant	2400	550	122m ³	5.5	1350	300	200	250
B			(22%)					

examples (bench plant)

wastewater	influent [m ³ /day]	amount of carrier loaded (filling ratio)[%]	HRT [h]	before	after
				BOD [mg/L]	BOD [mg/L]
Beverage botoling plant	12.48	25	1.92	200	50
Milk botolong plant	1.73	30	13.9	1000	40
Fisheries plant	2.13	20	11.3	800	50
Paper plant	1.0	30	24	2000	200

Specification example

item	CC-10B	CE-10
material	polyurethane (multi-porous gel)	polyolefin
appearance	cube	cube
size	10mm (swelled)	10mm
density	30dry-kg/wet-m ³	50kg/m ³

Please contact us for specification adjustments.

Information and data presented here are based in carefully conducted laboratory tests and are believed to be accurate. However, results cannot be guaranteed and it is suggested that customers confirm results in their own laboratory.

PDF Catalogue Downloads



► [Chinese Catalogue Download](#) 📄

(索取中文资料)

[PDF: 3.81MB]