

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
BACHARELADO EM QUÍMICA**

JULIE CHRISTINE DUARTE

**AVALIAÇÃO DE METAIS EM SISTEMA DE TRATAMENTO
BIOLÓGICO DE EFLUENTE DE CELULOSE *KRAFT***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2019**

JULIE CHRISTINE DUARTE

**AVALIAÇÃO DE METAIS EM SISTEMA DE TRATAMENTO
BIOLÓGICO DE EFLUENTE DE CELULOSE *KRAFT***

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Bacharelado em Química, pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

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

CURITIBA
2019

JULIE CHRISTINE DUARTE

**AVALIAÇÃO DE METAIS EM SISTEMA DE TRATAMENTO
BIOLÓGICO DE EFLUENTE DE CELULOSE *KRAFT***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, campus Curitiba. Após deliberação, a banca examinadora composta pelos membros a seguir considerou o trabalho aprovado:

Prof.^a Dr.^a Claudia Regina Xavier (Orientadora)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR-CT

Prof. Dr. Edson Luiz Seibert
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR-CT

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR-CT

Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria
(coordenador de curso)

Curitiba, 08 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus que em momento algum me desamparou, permitindo-me chegar ao fim desta graduação.

Aos meus pais, Junia Duarte da Costa e Jarbas Duarte, por me ensinarem valores, respeito e pelo apoio incondicional em busca dos meus sonhos.

Ao meu irmão, Juliano Duarte da Costa (*in memoriam*), pelo olhar e pela força. Dedico essa conquista a você.

A minha madrinha, Miriam Duarte da Costa e aos meus primos Fernanda Duarte e Douglas Ono pelos incentivos.

A minha mãe científica, Prof.^a Dr.^a Claudia Xavier por ter confiado e acreditado em mim. Sua paciência, seus incentivos e principalmente o seu conhecimento fizeram toda a diferença em minha trajetória.

As minhas irmãs científicas do LATAR/GTEF. A Camila Peitz, por toda a paciência e ajuda desde as primeiras pesquisas. A Ketinny Camargo e Emeline Melchior, pelo apoio moral e pela ajuda ao longo do trabalho. A Mariana Grötzner, pela linha de pesquisa. Sinto-me privilegiada por ter composto este grupo de mulheres cientistas.

A Rubia Botinni e a Suelen Angeli do LAMAQ, pelo excelente trabalho, por toda a paciência e dedicação para a composição dos resultados.

A minha banca avaliadora, Professores Edson Seibert e Fernando Passig por todas as considerações feitas neste trabalho.

A minha orientadora durante PIBID, Prof.^a Maria Célia, pelas conversas inspiradoras e os incentivos nos estudos.

Aos bons amigos que fiz ao longo da trajetória acadêmica, em especial a Q13 e a todos os estudantes que me auxiliaram durante a graduação por toda união e motivação durante os estudos.

Aos pesquisadores do LABPPAM/UFPR, sob a orientação da Prof.^a Dr.^a Andrea Oliveira Pinto, pelos esclarecimentos e pelo auxílio com a metodologia.

As minhas melhores amigas, Tâmelá Lever, Fernanda Gonçalves e Ana Carolina pelos incentivos, pela amizade e pelo companheirismo.

Aos amigos, colegas, conhecidos e aos demais que outrora contribuíram com o meu desenvolvimento.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pela base da pesquisa e por todo o conhecimento acadêmico.

Em geral, faço da minha trajetória uma alusão à segunda lei de Newton e passo a agradecer a influência de todas as resultantes do universo, as quais permitiram as experiências adquiridas ao longo deste ciclo.

“Além disso, sabemos que todas as coisas cooperam para o bem daqueles que amam a Deus e são chamados de acordo com o seu propósito.”

Romanos 8:28

RESUMO

DUARTE, Julie Christine. **Avaliação de metais em sistema de tratamento biológico de efluente de celulose Kraft**. Trabalho de conclusão de curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

A presença de íons metálicos, provenientes de diversas fontes, podem ocasionar distúrbios no processo de polpação de celulose *Kraft*, na qualidade do produto final e no resíduo lançado no meio ambiente. Estes elementos encontrados no efluente de celulose são advindos da matéria prima, do maquinário e de aditivos utilizados durante a deslignificação. Seu acúmulo no processo pode ser intensificado com a reutilização de águas não suficientemente tratadas. Dessa forma, a fim de aperfeiçoar o tratamento das águas residuárias geradas nas indústrias de celulose e papel, novas tecnologias vem sendo desenvolvidas. Uma delas é o sistema de tratamento biológico tipo PACT®, o qual consiste na associação entre o tratamento com lodos ativados (LA) e o carvão ativado em pó (CAP) para compor uma biomassa fixa. O presente trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência desse sistema na remoção de ferro (Fe^{3+}), chumbo (Pb^{2+}) e manganês (Mn^{2+}), os quais apresentam valores limites de lançamento em corpos hídricos previstos na Resolução n.º 430/2011 do CONAMA, e dos íons alumínio (Al^{3+}) e magnésio (Mg^{2+}), encontrados no processo *Kraft*. A determinação de íons metálicos em amostras de afluente e efluente do tratamento, em diferentes condições de estudo, foi realizada através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). A eliminação de matéria orgânica das matrizes para análise ocorreu através do aquecimento com ácido nítrico (HNO_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os resultados de remoção de íons metálicos indicaram que o tratamento biológico tipo PACT® não adequou o efluente quanto aos limites de lançamento estabelecidos na legislação para os íons Pb^{2+} , entretanto, este tratamento apresentou remoções próximas a 61% de Mn^{2+} , 29% de Al^{3+} e 20% de Fe^{3+} quando operado com a adição de $2,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CAP e valores próximos a 9,5% para a remoção de Mg^{2+} com o aumento da concentração de CAP. Os parâmetros de desempenho do reator biológico no tratamento de efluente *Kraft*, gentilmente cedidos por uma indústria de celulose da região de Curitiba/PR, foram determinados no laboratório LATAR e LAMAQ, situados na UTFPR Campus Curitiba/Ecoville.

Palavras-chave: Efluente *Kraft*. Celulose. Caracterização de Metais. Tratamento Biológico. Remoção de Metais. Espectrometria de Absorção Atômica.

ABSTRACT

DUARTE, Julie Christine. **Evaluation of metals in biological treatment of Kraft pulp mill effluent.** Completion of course work. Chemistry graduation. Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2019.

The presence of metal ions causes disturbances in the pulping process of *Kraft* pulp, the quality of the final product and the residue released into the environment these elements come from raw material, machinery and additives used during delignification - Its accumulation is intensified with the reuse of insufficiently treated water. Thus, to improve the treatment of wastewater, new technologies have been developed. One of them is the biological treatment system type PACT®, or the treatment with activated sludge (LA) and activated carbon powder (CAP) to compose a fixed biomass. The objective of this work was to evaluate the efficiency of this system in the removal of iron (Fe^{3+}), lead (Pb^{2+}) and manganese (Mn^{2+}), which present limit values for water bodies set forth in Resolution 430/2011 of CONAMA, and aluminum ions (Al^{3+}) and magnesium (Mg^{2+}) found in the Kraft process. The determination of metal ions in treatment samples was performed using the Atomic Flame Absorption Spectrometry (FAAS) technique. The elimination of organic matter from the matrices for analysis occurred by heating with nitric acid (HNO_3) and hydrogen peroxide (H_2O_2). The results showed that the PACT® type biological treatment did not adequate the effluent to the release limits established in the legislation, however, the latter presented removals close to 61% of Mn^{2+} , 29% of Al^{3+} and 20% of Fe^{3+} when operated with the addition of $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ of CAP and values close to 9.5% for the removal of Mg^{2+} with increasing CAP concentration. The performance parameters of the reactor, provided by a pulp industry in the Curitiba / PR region, were determined in the LATAR and LAMAQ laboratory, UTFPR Campus Curitiba / Ecoville.

Keywords: *Kraft* effluent. Pulping process. Characterization of metals. Biological treatment. Metal removal. Atomic absorption spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema do processo <i>Kraft</i>	20
Figura 2 – Etapas de tratamento de efluente de uma indústria de celulose.	27
Figura 3 – Diagrama simplificado dos níveis energéticos.	31
Figura 4 – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	32
Figura 5 – Queimadores de amostra FAAS.	33
Figura 6 – Lâmpadas de cátodo oco - FAAS.	34
Figura 7 – Esquema do reator biológico tipo PACT®.	37
Figura 8 – Amostras durante a digestão ácida.	41
Figura 9 – Padrões analíticos para FAAS.	44
Figura 10 – Monitoramento do pH e da Temperatura.	45
Figura 11 – Médias de remoções de matéria orgânica e turbidez.	47
Figura 12 – Médias de remoções de metais nas três etapas de estudo.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção brasileira de celulose e papel nos últimos 6 anos.	17
Tabela 2 – Composição média de madeiras de coníferas e folhosas.....	19
Tabela 3 – Fontes dos íons metálicos presentes no efluente de celulose <i>Kraft</i>	22
Tabela 4 – Teores de matéria orgânica e NPE's encontrados no efluente de celulose <i>Kraft</i>	23
Tabela 5 – Limites de matéria orgânica e íons metálicos presentes no efluente e no corpo hídrico de classe II.	25
Tabela 6 – Remoção de contaminantes por tratamentos de efluente de indústria de celulose.	27
Tabela 7 – Identificação das amostras.....	38
Tabela 8 – Metodologia das análises físico-químicas.....	39
Tabela 9 – Condições operacionais do FAAS.	42
Tabela 10 – Construção das curvas de calibração no FAAS.....	43
Tabela 11 – Médias das quantificações de metais no afluente (A) e no efluente (S) do tratamento biológico.	49
Tabela 12 – Efluente do tratamento biológico e os critérios de lançamento.....	54
Tabela 13 – Limites de detecção e quantificação	64
Tabela 14 – Caracterização das amostras quanto aos parâmetros físico químicos.....	65
Tabela 15 – Remoção de metais entre as amostras de afluente e efluente.	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APHA	American Public Health Association
CAP	Carvão Ativado em Pó
CEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV	Carga Orgânica Volumétrica
CV	Coeficiente de variação
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
DBO₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio medida após cinco dias
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECF	Do inglês <i>Elementary Chlorine Free</i> , Livre de Cloro Elementar
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FAAS	Do inglês <i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> , Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
HCL	Do inglês <i>Hollow Cathode Lamp</i> , Lâmpada de Cátodo Oco
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IBÁ	Instituto Brasileiro de Árvores
ICP-OES	Do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> , Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado
IUPAC	Do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , União Internacional de Química Pura e Aplicada
LA	Lodos Ativados
LABPPAM	Laboratório de Processos e Projetos Ambientais (UFPR)
LATAR	Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (DAQBI)
LAMAQ	Laboratório de Análises Multiusuário (DAQBI)
MO	Matéria Orgânica
MS	Ministério da Saúde
NPE	Do inglês, <i>Non Process Elements</i> , Elementos Não Processuais
OD	Oxigênio Dissolvido
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial do Paraná

SISNAMA	Sistema Nacional do Meio Ambiente
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
PACT®	Do inglês <i>Powdered Activated Carbon Treatment</i> , Tratamento de Carvão Ativado em Pó
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PPM	Parte Por Milhão
PPGCTA	Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
TDH	Tempo Detenção Hidráulico
UNT	Unidade Nefelométrica de Turbidez
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral.....	16
2.2	Objetivos específicos.....	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	Setor industrial de celulose e papel no Brasil.....	17
3.2	Características da matéria prima.....	18
3.3	O processo <i>Kraft</i>	19
3.4	Caracterização dos efluentes industriais de celulose	22
3.5	Legislação ambiental	24
3.6	Tratamento de efluente <i>Kraft</i>	26
3.6.1	Tratamento biológico tipo PACT®.....	29
3.7	Técnicas para a determinação de metais	30
3.7.1	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)	32
4	METODOLOGIA	36
4.1	Coleta e armazenamento de efluentes industriais	36
4.2	Sistema de tratamento biológico tipo PACT®.....	36
4.3	Caracterização físico-química do efluente de celulose <i>Kraft</i>	38
4.4	Preparação de vidrarias para análises de metais.....	40
4.5	Preparo de amostras para a caracterização de metais por FAAS.....	40
4.6	Condições de operação do FAAS	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1	Monitoramento de parâmetros Físico-Químicos	45
5.2	Remoção de matéria orgânica.....	46
5.3	Determinação de metais em efluente <i>Kraft</i>	49
5.3.1	Caracterização de metais em amostras do tratamento biológico de lodos ativados e reator tipo PACT®	49
5.3.2	Remoção de metais no reator tipo PACT®.....	51
5.3.3	Controle de metais no efluente do tratamento biológico	54
5.3.4	Críticas aos resultados das análises de metais	56
	CONCLUSÕES	57
	REFERÊNCIAS	58
	APÊNDICE A – LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO	64
	APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA EM AMOSTRAS DE AFLUENTE E EFLUENTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO	65
	APÊNDICE C – REMOÇÕES DOS METAIS ENTRE AS AMOSTRAS DE AFLUENTE E EFLUENTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO	66

1 INTRODUÇÃO

No último século, o aumento da capacidade de produção de polos industriais, como consequência do aumento da demanda de produtos, ganhou destaque pela geração de efluentes e pela sua disposição no meio ambiente (GIRI et al., 2014).

Um exemplo dessa situação é a indústria de celulose e papel, a qual, em 2018, aumentou sua produção em 8,0% - alcançando o recorde de 21 mil toneladas produzidas (IBÁ, 2018).

Entretanto, este setor industrial é considerado um dos maiores poluidores do meio ambiente, justamente, devido à descarga de grandes volumes de águas residuais nesse, que contém valores reportados entre $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $350 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de matéria orgânica (DBO_5), materiais sólidos e outros resíduos altamente tóxicos - tais como alguns tipos de íons metálicos (GIRI et al., 2014; CASTRO; XAVIER, 2018).

Observa-se, assim, que muitas destas indústrias descarregam suas águas residuais insuficientemente tratadas em corpos hídricos, resultando em sérios impactos ambientais como na qualidade das águas do corpo receptor, no solo e, portanto, contribuindo para o desenvolvimento de doenças nos organismos do meio (ORREGO et al., 2010; TOKHUN et al., 2017).

De modo a intervir no processo decisório na área ambiental em território brasileiro, no ano de 1981 foi criada a Política Nacional do Meio Ambiente e, junto a essa lei, o Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, além do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, (PADILHA, 2010).

Conforme a Resolução n.º 357/2005 do CONAMA, a qual foi complementada e alterada pela Resolução n.º 430/2011, o lançamento de efluentes em corpos de hídricos deve atender aos critérios estabelecidos, não excedendo as suas condições e padrões de qualidade (CONAMA, 2011).

De forma a reduzir os gastos operacionais e minimizar os efeitos de poluição e contaminação gerados por esse tipo de efluente, novos estudos empregando tecnologias de controle ambiental vêm sendo realizados, aperfeiçoando

os processos de produção e de tratamento dos efluentes gerados pela indústria (CHAPARRO; PIRES, 2011; XAVIER et al., 2011; MEIRA; OLIVEIRA, 2015).

Em virtude destas tecnologias aplicadas para o reuso de água no processo, o volume de captação dos corpos hídricos sofreu redução ao longo dos últimos 40 anos, passando a estar entre 22 m³ e 40 m³ para a produção de uma tonelada de celulose (IBÁ, 2018).

O efluente gerado nesta indústria é tratado por uma série de etapas, em que uma delas envolve a biodegradação da matéria orgânica. Essa pode ocorrer, por exemplo, por meio do tratamento biológico por lodos ativados (LA) (MACHADO, 2010).

Este sistema pode ser otimizado com a adição de carvão ativado em pó (CAP), consistindo no tratamento tipo PACT® (Powdered Activated Carbon Treatment) (SANTOS; BOAVENTURA, 2015). A avaliação da remoção de metais durante o tratamento biológico em sistema nesse tipo pode levantar informações acerca do reuso da água tratada em outras partes do processo (HAMAGUCHI, 2007).

É a partir deste contexto, que a pesquisa abordou um estudo do tratamento biológico de efluente de celulose cedido por uma indústria da região de Curitiba, o qual foi submetido a tratamento em reator do tipo PACT® na carga orgânica volumétrica COV 1,2 kg_{DQO}m⁻³·d⁻¹ e operado em função da quantidade de carvão ativado em pó (CAP) presente, sendo esta 0,0 g·L⁻¹, 2,0 g·L⁻¹ e 4,0 g·L⁻¹ de CAP.

Desse modo, foi monitorada a eficiência deste tratamento na remoção de matéria orgânica e íons metálicos, partindo da determinação dos parâmetros físico-químicos do efluente de celulose e da caracterização de metais nas amostras por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) (APHA, 2012).

Procurou-se, com isso, avaliar o sistema quanto à qualidade do efluente tratado, comparando os teores de matéria orgânica (DBO₅ e DQO), turbidez e metais após o tratamento com os padrões estabelecidos para o lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos – conforme as resoluções n.º 430/2011 (CONAMA) e n.º 070/2011 (CEMA).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Quantificar os metais alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{3+}), chumbo (Pb^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e manganês (Mn^{2+}) em efluente de indústria de celulose *Kraft* e avaliar a remoção desses por tratamento biológico em reator de fluxo contínuo do tipo PACT®.

2.2 Objetivos específicos

- Quantificar os metais alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{3+}), chumbo (Pb^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e manganês (Mn^{2+}) dissolvidos no afluente e efluente de indústria de celulose tratado em reator tipo PACT®;
- Avaliar o efeito do incremento da dosagem de carvão ativado de casca de coco em pó durante o tratamento tipo PACT® na remoção dos metais;
- Comparar as características do efluente tratado pelo reator tipo PACT® com os limites estabelecidos para o lançamento de efluentes em corpos hídricos por meio da Resolução n.º 430/2011 do CONAMA.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Setor industrial de celulose e papel no Brasil

A produção brasileira de celulose subiu 8,0% em 2018, finalizando o ano com o recorde de 21 milhões de toneladas produzidas. Com esse volume de produção, o Brasil passou a ser o segundo maior produtor mundial de celulose (IBÁ, 2019). Para exemplificar esse crescimento, na Tabela 1, apresentada a seguir, estão os valores de produção nacional de celulose e papel ao longo dos últimos 6 anos.

Tabela 1 – Produção brasileira de celulose e papel nos últimos 6 anos.

Ano	Celulose/ (mil t)	Papel/ (mil t)
2013	15.127	10.444
2014	16.465	10.397
2015	17.370	10.357
2016	18.773	10.335
2017	19.527	10.471
2018	21.085	10.443

Fonte: Adaptado de Ibá (2019).

Devido a esses números, o setor de celulose e papel representa uma importante base para a economia nacional devido à grande disponibilidade de recursos florestais, correspondendo a 6,1% do Produto Interno Bruto (PIB) (IBÁ, 2019).

Quanto à exportação de celulose, o Paraná teve alta de 67,9% no primeiro semestre de 2019 (em relação ao mesmo período no ano anterior), passando do sétimo produto mais exportado em 2017 para o terceiro, ficando atrás, apenas, de soja em grãos e carne de frango (AEN, 2019).

3.2 Características da matéria prima

Dos 7,84 milhões de hectares de árvores plantadas cerca de 5,7 milhões correspondem às árvores do gênero Eucalipto, localizadas, primeiramente, em Minas Gerais (24%); depois, em São Paulo (17%); e, em terceiro, no Mato Grosso do Sul (15%); além de, aproximadamente 1,6 milhões de hectares correspondentes às plantações do gênero Pinus, encontradas, principalmente, no Paraná (42%) e em Santa Catarina (34%) (IBÁ, 2019).

As propriedades mecânicas e físico-químicas de cada espécie de madeira conferem ao produto final muitas características específicas, tais como resistência, suavidade e absorção. A celulose de fibra curta (0,8 a 1,2 mm), ainda, é produzida por meio das espécies do gênero Eucalipto, enquanto a de fibra longa (3 a 5 mm) é obtida por meio de árvores do gênero Pinus (IBÁ, 2019).

A constituição principal da madeira é carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O) e nitrogênio (N). Além destes elementos, encontram-se minerais como cálcio (Ca^{2+}), potássio (K^+) e magnésio (Mg^{2+}). Sua combinação de constituintes elementares forma a celulose, a hemicelulose, a lignina e compõe os extrativos (KLOCK; ANDRADE, 2005).

Com isso, cerca de 40% da madeira é constituída de celulose, o qual é um polissacarídeo de cadeia linear formado por micro fibrilas de moléculas de glicose e, devido a suas propriedades físico-químicas, é o principal componente da parede celular dos vegetais, além de ser a principal matéria prima para a fabricação do papel (KLOCK; ANDRADE, 2005).

Outro constituinte importante é a hemicelulose, a qual é um polissacarídeo que co-exerce a atividade estrutural e de suporte mecânico às fibras de celulose. Suas cadeias moleculares são mais curtas do que as de celulose, contendo, ainda, a possibilidade de existirem ramificações, em alguns casos (KLOCK; ANDRADE, 2005).

Já a lignina é uma macromolécula aromática altamente irregular em sua constituição e, pelo seu estado amorfo, difere da celulose. Esta molécula difere dos polissacarídeos por ser constituída de um sistema aromático composto de unidades de fenil-propano (KLOCK; ANDRADE, 2005). Além de possuir um

importante papel no transporte de nutrientes, ela também é a responsável pela resistência mecânica e proteção dos tecidos contra o ataque de microrganismos (KLOCK; ANDRADE, 2005).

Junto com estes componentes principais existem os chamados materiais extrativos, responsáveis pelas características organolépticas como cor, sabor e odor das plantas. Embora contribuam com uma pequena parte na massa da madeira, estes componentes podem influenciar a qualidade do processamento (KLOCK; ANDRADE, 2005).

O teor de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos na madeira são os principais responsáveis pela diferenciação entre as folhosas (Eucaliptos) e as coníferas (Pinus) (Tabela 2).

Tabela 2 – Composição média de madeiras de coníferas e folhosas.

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose (%)	42 ± 2	45 ± 2
Hemicelulose (%)	27 ± 2	30 ± 5
Lignina (%)	28 ± 2	20 ± 4
Extrativos (%)	5 ± 3	3 ± 2

Fonte: Adaptado de Klock; Andrade (2005).

As dificuldades na análise geral da madeira se devem principalmente pela associação ultraestrutural e química muito íntima das macromoléculas da parede celular, dificultando sua separação sem degradação e mudanças nas suas propriedades moleculares (KLOCK; ANDRADE, 2005).

3.3 O processo *Kraft*

A deslignificação da madeira para obtenção da pasta celulósica pode ser realizadas através de procedimentos mecânicos, térmicos, químicos ou por combinações destes. O tipo de processo afeta a qualidade do produto final e as

características das emissões realizadas pela indústria, sendo estas sólidas, líquidas ou gasosas (NAVARRO et al., 2007).

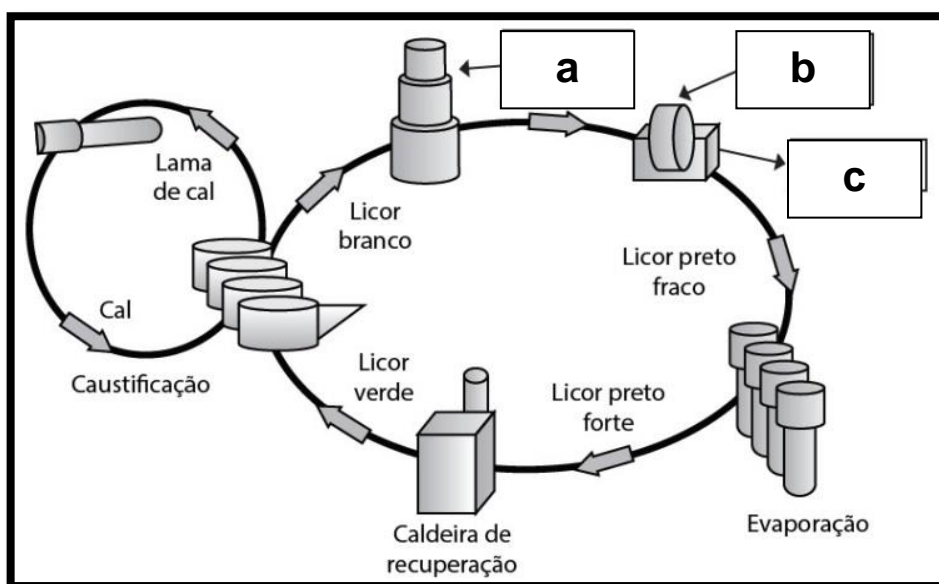
O processo *Kraft*, desenvolvido a partir do processo soda pelo químico alemão C. J. Dahl em 1879 e patenteado em 1884, é o principal processo utilizado para a deslignificação das fibras celulósicas, liberando-as com o mínimo de decomposição dos carboidratos (celulose e hemicelulose) e conferindo maior resistência ao produto final (ALVES et al., 2015).

A substituição do carbonato de sódio (Na_2CO_3), cinza recuperada do processo soda, por sulfato de sódio (Na_2SO_4) fez com que o papel obtido apresentasse propriedades de maior resistência mecânica, recebendo o nome *Kraft* pela derivação da palavra sueca para o conceito de força (CORREIA, 2010).

Além da resistência do produto final, o desenvolvimento das operações unitárias no processo reduziu as perdas químicas recuperando de 96% a 97% dos reagentes químicos utilizados (FOELKEL, 2009).

O processo de produção de celulose *Kraft* (Figura 1) pode ser em batelada ou contínuo. Durante a produção, as toras de madeira são descascadas e reduzidas em pedaços menores (cavacos) a fim de aumentar a área superficial e reduzir o tempo total de produção da celulose (KLOCK; ANDRADE, 2005).

Figura 1 – Esquema do processo Kraft.



a. Vaso digestor. b. Lavagem. c. Celulose não branqueada.

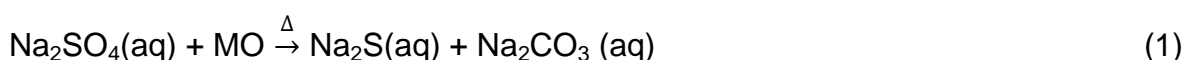
Fonte: Adaptado de Figueiredo, (2009).

Os cavacos são incorporados ao digestor (a) em que são misturados ao licor branco, o qual é constituído de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). A reação, conhecida como deslignificação, é conduzida a temperaturas médias de 170°C (KLOCK; ANDRADE, 2005).

Após o processo de deslignificação no digestor (a), a polpa obtida é lavada com água tratada (b), gerando a celulose não branqueada (c) (KLOCK; ANDRADE, 2005).

A solução aquosa resultante do processo anterior é composta de residuais químicos e matéria orgânica dissolvida, conhecida por licor preto fraco. Este licor é concentrado por evaporação e posteriormente queimado em caldeiras (KLOCK; ANDRADE, 2005).

Uma vez que a parte inferior da caldeira é deficiente em oxigênio e o agente redutor é o carbono proveniente da decomposição da matéria orgânica (MO), ocorre a redução do sulfato de sódio (Na₂SO₄) em sulfeto de sódio (Na₂S), conforme a Equação 1 (SILVA et al., 2008).



Os sais resultantes do processo de queima são dissolvidos, constituindo o licor verde rico em sulfeto de sódio (Na₂S) e carbonato de sódio (Na₂CO₃). O ciclo se encerra com a recuperação dos produtos químicos presentes no licor através da adição de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), que ocorre durante a reação de caustificação (Equações 2 e 3) (FIGUEIRÊDO, 2009).



Em algumas indústrias, a polpa resultante da digestão pode ser lavada várias vezes e posteriormente branqueada. Usualmente, utiliza-se o processo *Elementary Chlorine Free* (ECF), que substitui o uso de gás cloro por dióxido de cloro (ClO₂). Após esses procedimentos, a polpa branqueada é enviada para as etapas de secagem e enfardamento (FIGUEIRÊDO, 2009).

3.4 Caracterização dos efluentes industriais de celulose

As indústrias de celulose e papel caracterizam-se como empreendimentos de grande porte, as quais utilizam matéria-prima proveniente de recursos naturais. No Brasil, estima-se o uso de 2 toneladas de madeira para fabricar 1 tonelada de celulose, consumindo de 22 m³ a 40 m³ de água durante o processo (MEIRA; OLIVEIRA, 2015; IBÁ, 2018).

Do volume de água captado nos corpos hídricos, cerca de 80% retorna ao processo, 19,7% retorna ao meio ambiente e somente 0,3% fica retido no produto (IBÁ, 2018).

Como forma de reduzir o volume de descargas de efluentes¹, muitas indústrias optam pela reutilização de águas e recuperação de reagentes através de sistemas de evaporação (DOLDÁN et al., 2011).

O reuso de águas e de reagentes não suficientemente tratados pode levar ao aumento do teor de matéria orgânica (DBO₅ e DQO) no efluente acumulando também, dessa forma, alguns elementos não processuais (NPE's) (DOLDÁN et al., 2011).

Os NPE's não são adicionados diretamente ao processo, podendo ser provenientes de outras fontes de entrada, conforme apresentado na Tabela 3 (DOLDÁN et al., 2011; MILANEZ, 2007).

Tabela 3 – Fontes dos íons metálicos presentes no efluente de celulose Kraft.

Íon Metálico	Origem
Magnésio (Mg ²⁺)	Reagentes químicos, madeira e casca da madeira
Alumínio (Al ³⁺)	Cal, madeira e casca da madeira
Ferro (Fe ³⁺)	Cavacos e cal
Chumbo (Pb ²⁺)	Corrosões na tubulação, mas em concentrações baixas
Manganês (Mn ²⁺)	Cavacos

Fonte: Adaptado de Doldán et al., (2011) e Milanez (2007).

¹Efluente é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos industriais (CONAMA, 2011).

Estes íons metálicos, encontrados no processo de polpação *Kraft*, podem comprometer a alvura e a qualidade do produto final e conferir características tóxicas ao efluente gerado (DOLDÁN et al., 2011).

Os íons alumínio (Al^{3+}), chumbo (Pb^{2+}) e o manganês (Mn^{2+}) em quantidades excedentes, podem ser vistos como metais tóxicos por reduzirem a capacidade autodepurativa dos corpos hídricos e causar danos aos organismos nele presentes (FELLENBERG, 2003).

Entretanto, quando disposto em quantidades adequadas, os íons magnésio (Mg^{2+}), ferro (Fe^{3+}) e manganês (Mn^{2+}) podem representar benefícios aos organismos, uma vez que estes são nutrientes essenciais (ARORA et al., 2014).

Contribuições feitas por pesquisadores em regiões da Ásia sugerem que os efluentes líquidos, tratados ou não, da indústria de celulose podem apresentar grandes variações quanto aos teores de matéria orgânica e a presença de íons metálicos, conforme elencado na Tabela 4.

Tabela 4 – Teores de matéria orgânica e NPE's encontrados no efluente de celulose *Kraft*.

Parâmetro	Unidade	Devi et al., (2011)	Arora et al., (2014)	Giri et al., (2014)		Tokhun et al., (2017)
		Nanjangud*	Jagadhri*	Lalkuan*	Bajpur*	Tailândia
pH	-	6,90	8,2	7,32	7,48	8,10
DBO ₅	mg·L ⁻¹	45,2	5999	306,0	306,0	51,7
DQO	mg·L ⁻¹	316,2	7112	4357,0	1532,0	250,5
Al^{3+}	mg·L ⁻¹	-	-	-	-	-
Fe^{3+}	mg·L ⁻¹	-	-	0,73	0,32	-
Pb^{2+}	mg·L ⁻¹	0,000	-	0,081	0,060	0,022
Mg^{2+}	mg·L ⁻¹	-	64	51	68	-
Mn^{2+}	mg·L ⁻¹	-	-	0,25	0,170	-

*Cidades da Índia. Fonte: Adaptado de Devi et al., (2011), Arora et al., (2014), Giri et at., (2014) e Tokhun et al., (2017).

O estudo realizado por Tokhun et al., (2017) caracterizou amostras coletadas na saída do sistema de tratamento de uma indústria de celulose e papel

da Tailândia que emprega Eucaliptos no processo, comparando-as com a caracterização feita por Devi et al., (2011) no sul da Índia.

As amostras coletadas por Tokhun et al., (2017) estavam de acordo com os padrões de lançamento da Tailândia para a maioria dos parâmetros avaliados, enquanto as amostras coletadas na Índia excederam os limites para a quantidade de matéria orgânica (DBO_5) em 51%, a qual restringiu o despejo desse parâmetro para 30 mg L^{-1} (DEVI, et al., 2011; TOKHUN et al., 2017).

Segundo Giri et al., (2014), os valores encontrados para íons metálicos em amostras de corpos hídricos receptores do efluente gerado por duas indústrias de celulose e papel situadas na Índia estão dentro dos limites previstos para irrigação local, em que o despejo de Fe^{3+} é limitado entre $5,0$ e $20,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Pb^{2+} entre $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e Mn^{2+} entre $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $10,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Em Arora et al. (2014), as análises físico químicas realizadas no efluente de celulose e papel não tratado de indústria localizada na Índia, concluíram que o lançamento inadequado deste efluente pode prejudicar o solo e acarretar problemas na saúde dos organismos expostos aos compostos tóxicos presentes, requisitando um tratamento prévio ao seu lançamento.

3.5 Legislação ambiental

De forma a auxiliar as tomadas de decisões na área ambiental, instituiu-se a Política Nacional do Meio Ambiente através da Lei Federal n.º 6.938 em 31 de agosto de 1981. Esta lei caracteriza as indústrias de celulose e papel, por meio do Anexo VIII, como indústrias potencialmente poluidoras e consumidoras de recursos naturais. Concomitante a esta lei, foram criados o Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA e o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (MEIRA; OLIVEIRA, 2015).

Por meio da Resolução n.º 357/2005 do CONAMA, complementada e alterada pela Resolução n.º 430/2011, o lançamento de efluentes em corpos de água deve atender as características da classe a qual o corpo hídrico está

enquadrado, não excedendo as suas condições e padrões de qualidade (PADILHA, 2010; CONAMA, 2011).

Os limites de despejo de matéria orgânica e de alguns íons metálicos em corpos hídricos são regulamentados pela Resolução n.º 430/2011 do CONAMA e na Resolução 357/2005, a qual classifica o corpo hídrico (CH) receptor do efluente segundo seu uso e suas características.

Na Tabela 5 a seguir, serão comparados os valores característicos de matéria orgânica e metais em corpos hídricos de águas doces de classe II (destinados ao abastecimento humano após o tratamento, proteção das comunidades aquáticas e recreação de contato primário) e os limites de lançamento de efluentes de acordo com os mesmos parâmetros (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

Tabela 5 – Limites de matéria orgânica e íons metálicos presentes no efluente e no corpo hídrico de classe II.

Parâmetro	Unidade	CONAMA n.º 357/2005	CONAMA* n.º 430/2011	CEMA n.º 070/2009
		Classe II	Lançamento de efluentes	Efluentes de celulose
pH	-	6,0 <pH< 9,0	5,0 <pH< 9,0	-
DBO ₅	mg·L ⁻¹	5,0	Remoção de 60%	50
DQO	mg·L ⁻¹	-	-	300
Alumínio (Al ³⁺)	mg·L ⁻¹	0,1	-	-
Ferro (Fe ³⁺)	mg·L ⁻¹	0,3	15,0	-
Chumbo (Pb ²⁺)	mg·L ⁻¹	0,01	0,5	-
Magnésio (Mg ²⁺)	mg·L ⁻¹	-	-	-
Manganês (Mn ²⁺)	mg·L ⁻¹	0,1	1,0	-
Turbidez	UNT	100	-	-

Fonte: Adaptado de CONAMA n.º 357/2005, CONAMA n.º 430/2011 e CEMA n.º 070/2009.

Conforme observado (Tabela 5), o tratamento do efluente deve ser capaz de remover ao menos 60% da matéria orgânica (DBO₅) e devolver a água ao corpo receptor com turbidez abaixo de 40 UNT (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

Quanto aos metais tóxicos, a Resolução n.º 430/2011 do CONAMA limita a concentração de alumínio e chumbo a $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, no efluente a ser despejado no corpo hídrico.

Em tal resolução foi imputada uma norma penal, a qual é apresentada no Artigo 30 e dispõe dos seguintes termos: "art. 30. O não cumprimento do disposto nesta Resolução sujeitará os infratores, entre outras, às sanções previstas na Lei 9.605/98, e em seu regulamento" (GOMES, 2017).

Além do mais, a norma ressalta, em parágrafo único, que o órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes com base nas condições do corpo hídrico receptor, exigindo a aplicação de tecnologias adequadas e podendo tornar mais restritivo os limites de lançamento (CONAMA, 2011).

No Paraná, o Instituto Ambiental do Paraná – IAP fiscaliza os empreendimentos industriais emissores de efluentes quanto ao licenciamento ambiental, regulamentado pelo Conselho Estadual de Meio Ambiente – CEMA n.º 70/2009.

Esta resolução, n.º 70/2009 da CEMA, altera algumas condições de lançamento de efluentes estabelecidas pela Resolução n.º 430/2011 CONAMA, estabelecendo para a indústria de celulose os limites de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DBO_5 e DQO, respectivamente.

3.6 Tratamento de efluente *Kraft*

Uma forma de minimizar os efeitos de poluição e contaminação sobre a saúde humana e o ecossistema é o emprego de algumas tecnologias de controle ambiental, as quais devem ser capazes de prevenir riscos e seguir os padrões determinados (MEIRA; OLIVEIRA, 2015).

Prévio ao lançamento nos corpos d'água receptores, as águas residuárias passam por etapas de tratamento desenvolvidas e otimizadas de acordo com as características de cada efluente. A indústria de celulose e papel geralmente realiza as etapas de tratamento de acordo com a Figura 2.

Figura 2 – Etapas de tratamento de efluente de uma indústria de celulose.



Fonte: Adaptado de Hinojosa (2014).

Os tratamentos mais empregados no caso do efluente de celulose *Kraft*, são os processos biológicos, físico químicos e técnicas avançadas de tratamento (ASSUNÇÃO et al., 2015). Na Tabela 6, é apresentado o desempenho de distintos tratamentos aplicados aos efluentes de indústria de celulose e papel.

Tabela 6 – Remoção de contaminantes por tratamentos de efluente de indústria de celulose.

Tratamento	Processo	Remoção (%)		Referências
		DQO	DBO ₅	
Biológico	Anaeróbio	50	94	SILVA, 2009
Biológico	Aeróbios	50	63	PEREIRA, 2007
Biológico	Aeróbios	48	95	ASSUNÇÃO, et al., 2015
Biológico	Anaeróbio-Aeróbio	83	-	CHANG et al., 2004
Físico químico	Coagulação- Floculação- Sedimentação	59	46	GARG et al., 2010
Físico químico	Adsorção/Carvão ativado	83	94	HINOJOSA, 2014
Tratamento avançado	Eletrocoagulação	55	70	KATAL; PAHLAVANZADEH, 2011
Tratamento avançado	Processos Oxidativos Avançados	55	-	JAMIL, 2011

Fonte: Adaptado de Hinojosa (2014).

Entre os tratamentos apresentados na Tabela 6, destacam-se os tratamentos biológicos que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente através da transformação de compostos orgânicos em CO₂ e H₂O, em sistemas aeróbios, a custos relativamente baixos (MACHADO, 2017).

Estes sistemas de tratamento operam a condições controladas, com alta carga orgânica aplicada gerando assim altas taxas de conversão (HINOJOSA, 2014). No Brasil, o tratamento biológico mais difundido para o efluente *Kraft* são as lagoas aeradas facultativas (LAF), pelo bom rendimento e facilidade de operação. (MACHADO, 2017).

Uma alternativa para a remoção da matéria orgânica biodegradável por LAF é o tratamento biológico pelo processo de lodos ativados (LA), o qual pode apresentar valores superiores a 90% para a remoção de DBO_5 quando operado a COV $1,2 \text{ kg}_{DQO} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ e TDH entre 11 e 16 h (ASSUNÇÃO et al., 2015).

Durante o processo de lodos ativados, a matéria orgânica proveniente do afluente é adicionada a um tanque de aeração (reator biológico) contendo lodo ativado. Nesta etapa, desenvolve-se uma cultura de bactérias aeróbias decompositoras de matéria orgânica (MACHADO, 2010; SANT'ANNA, JR., 2010).

Posterior ao tanque de aeração, o sedimentador em série permite a separação dos flocos microbianos por gravidade, provocando o parcial adensamento do lodo. Dessa forma, o sobrenadante clarificado pode seguir para o tratamento terciário e parte do lodo sedimentado é recirculado para o tanque de aeração promovendo maior concentração de microrganismos (SANT'ANNA, JR., 2010).

De forma a aperfeiçoar este processo de tratamento biológico, o carvão ativado pode ser adicionado ao sistema, conferindo estabilidade, remoção de matéria orgânica e atenuação de compostos tóxicos presentes em alguns efluentes (BOU et al., 2017; METCALF & EDDY INC., 2003).

Quando isto é feito, tem-se o sistema tipo "PACT®" (Powdered Activated Carbon Treatment), que pode representar uma alternativa ao tratamento biológico de efluente de celulose *Kraft*. (ECKENFELDER, 1999; MACHADO, 2010; NARBAITZ et al., 1997; PEREIRA, et al., 2014).

3.6.1 Tratamento biológico tipo PACT®

O carvão ativado em pó (CAP) contém microporos (diâmetro menor que 20 Å), mesoporos (diâmetro entre 20-500 Å) e macroporos (diâmetro maior de 500 Å) em sua estrutura, podendo ser obtido de compostos com alto teor de carbono em sua estrutura molecular como serragem, caroços, cascas e outros resíduos orgânicos (HINOJOSA, 2014).

A ativação dos carvões de origem vegetal pode ocorrer através do processo físico, em que o material é exposto a um vapor de água ou a dióxido de carbono (CO₂) a temperaturas entre 700 °C e 1100 °C, ou pelo processo químico, no qual o carvão é lavado com soluções ácidas ou básicas e submetido a temperaturas semelhantes (ALVES, 2007).

A adição de carvão ativado em pó no licor misto do tratamento por lodos ativados (LA) configura o sistema como um tratamento biológico tipo PACT®. Neste sistema, é esperado um elevado crescimento da biomassa aderida à superfície do carvão, devido à área superficial deste sólido (1328,4 m²/g) (CASTRO; XAVIER, 2018).

O “PACT®” (Powdered Activated Carbon Treatment) foi desenvolvido pela estadunidense Dow Chemical Company (DuPont) no início dos anos 70. O processo de lodos ativados associado ao carvão ativado em pó pode promover reduções nos teores de matéria orgânica e possivelmente de íons metálicos (BOU et al., 2017; MACHADO, 2010).

No trabalho realizado por Machado (2010) o tratamento do efluente de uma refinaria de petróleo com o processo tipo PACT® utilizando 3,0 g·L⁻¹ de CAP e tempo de detenção hidráulica (TDH) 24h, apresentou remoções superiores a 95,0% de DBO₅ e 79% de DQO.

Dessa forma, reatores com biomassa imobilizada têm apresentado, entre suas principais características, a estabilidade frente às variações de carga e a presença de compostos inibidores (ASSUNÇÃO, 2015).

3.7 Técnicas para a determinação de metais

Para a determinação de íons metálicos (Me^+) no efluente de celulose do processo *Kraft*, podem ser utilizadas técnicas analíticas que empregam as interações da radiação com a matéria. Essas interações, geralmente são estimuladas através da aplicação de energia na forma de calor, luz ou outros meios (SKOOG, 2006).

Conhecida por espectrometria, este tipo de técnica possui subdivisões que podem ser classificadas pelo tipo de material que está sendo analisado, em que esse é apresentado na forma de átomos, moléculas, cristais ou núcleos (ZENKER, 2019).

Em Milanez (2007) a técnica de caracterização de cátions utilizada para a determinação de metais ao longo do processo de produção da celulose foi a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), mesma técnica utilizada por Doldán et al., (2011) para avaliar a presença de elementos não processuais neste tipo de efluente.

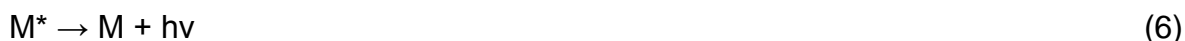
Já a caracterização de metais realizada por Giri et al., (2014) em amostras de corpos hídricos receptores de efluente de celulose *Kraft*, após o tratamento, se baseou na técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

Essas técnicas analíticas se baseiam na equação proposta por Bohr (Equação 4), a qual relaciona a quantidade de energia absorvida ou emitida (ΔE) por cada espécie metálica em função do comprimento de onda de radiação (λ), o qual é característico de cada elemento e pode ser determinado pela frequência de radiação (ν), e pelas constantes de Planck (h) e da velocidade da luz no vácuo (c) (VOGEL, 2011).

$$\Delta E = E_x - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

No estado fundamental (E_0), os elétrons tem energia mais baixa e quando são excitados por uma fonte energética, térmica ou elétrica, um ou mais elétrons podem ser levados a um estado de energia maior (E_x).

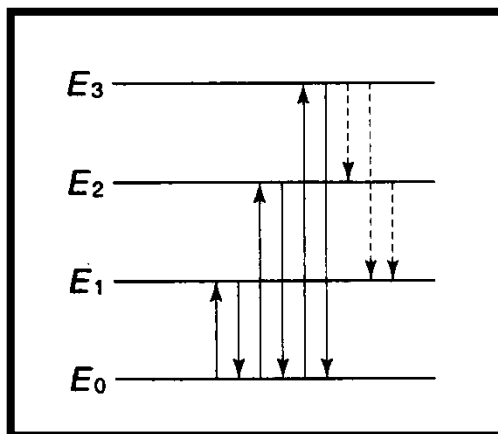
Considerando-se M como um átomo gasoso neutro no estado fundamental (E_0) e M^* um átomo no estado excitado (E_x), o processo de absorção de energia e a emissão de radiação pode ser representado pelas Equações 5 e 6, respectivamente.



O salto energético é chamado de absorção atômica (Equação 5), uma vez que os átomos estão absorvendo a energia incidente quantizada. Quando os elétrons excitados retornam, emitem a energia em excesso na forma de fóton (Equação 6), sendo esta a característica da emissão atômica (VOGEL, 2011).

Os espectros de emissão podem ocorrer também entre estados excitados como de E_2 para E_0 , por exemplo, tornando complexo o espectro de um dado elemento (Figura 3) (VOGEL, 2011).

Figura 3 – Diagrama simplificado dos níveis energéticos.



Fonte: Adaptado de Vogel (2011).

De forma semelhante, a absorção também pode ocorrer entre níveis excitados, mas na prática a razão entre os números de átomos excitados e átomos no estado fundamental é muito baixa, de forma que o espectro de absorção é associado somente a transições que envolvem o estado fundamental (VOGEL, 2011).

Devido à ausência de estudos voltados a elementos não processuais (NPE) em efluentes *Kraft* de indústria de celulose no Brasil, se buscou caracterizar e avaliar a remoção destes através da técnica de absorção atômica.

3.7.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

Os espectros de absorção acabam sendo mais simples que os respectivos espectros de emissão, estando estes menos sujeitos a interferência de outros elementos (VOGEL, 2011).

O princípio básico da espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) baseia-se no fato de que os átomos do metal na fase gasosa permanecem no estado fundamental, sendo então capazes de absorver energia quando a fonte externa de radiação apropriada incide sobre eles, promovendo-os a estados excitados (VOGEL, 2011).

O funcionamento do FAAS (Figura 4) é possível com quatro componentes essenciais: o nebulizador, o queimador, o espectrofotômetro contendo um dispositivo para a leitura da resposta do detector e a fonte das raias de ressonância (SKOOG, 2006).

Figura 4 – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

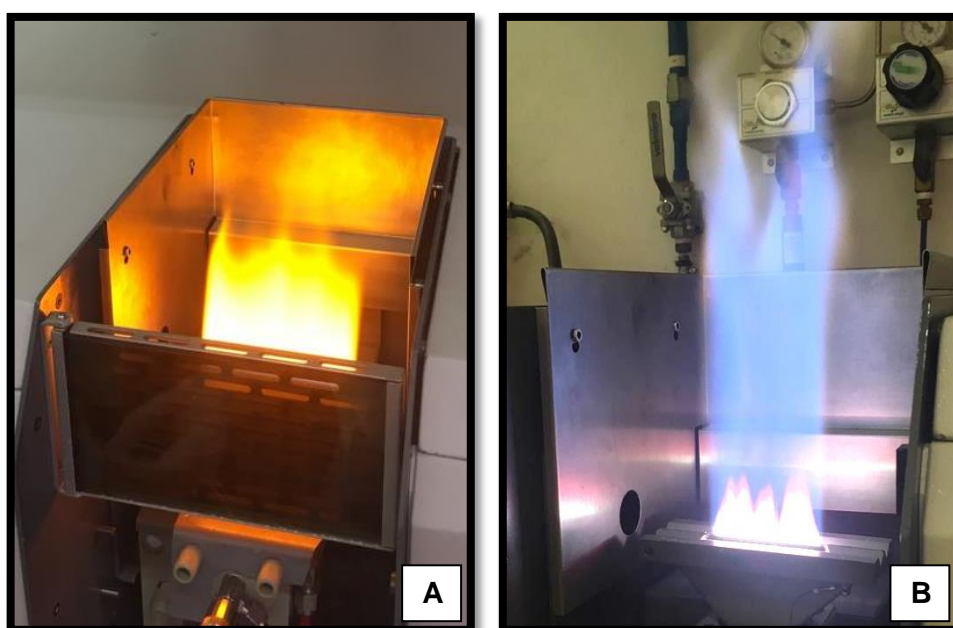


Fonte: Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ, UTFPR).

A função do nebulizador é formar um aerossol da solução aquosa que se deseja analisar, a qual é arrastada ao queimador pela combinação do gás combustível, como o gás acetileno (C_2H_2), com o gás oxidante, usualmente utilizado o óxido nitroso (N_2O) ou o ar comprimido (O_2) (KRUG, 2004).

Os queimadores utilizados na espectrometria de chama são usualmente de fluxo laminar (Figura 5), podendo atingir temperaturas de 1.700 °C a 2.400 °C, quando o ar comprimido (O_2) é combinado com gás acetileno (C_2H_2), ou temperaturas entre 2.500 °C a 3.100 °C, quando o ar comprimido (O_2) se combina com óxido nitroso (N_2O) (SKOOG, 2006).

Figura 5 – Queimadores de amostra FAAS.



a. Queimador com ar comprimido e acetileno. b. Queimador com óxido nitroso e acetileno. Fonte: Autoria própria (2019).

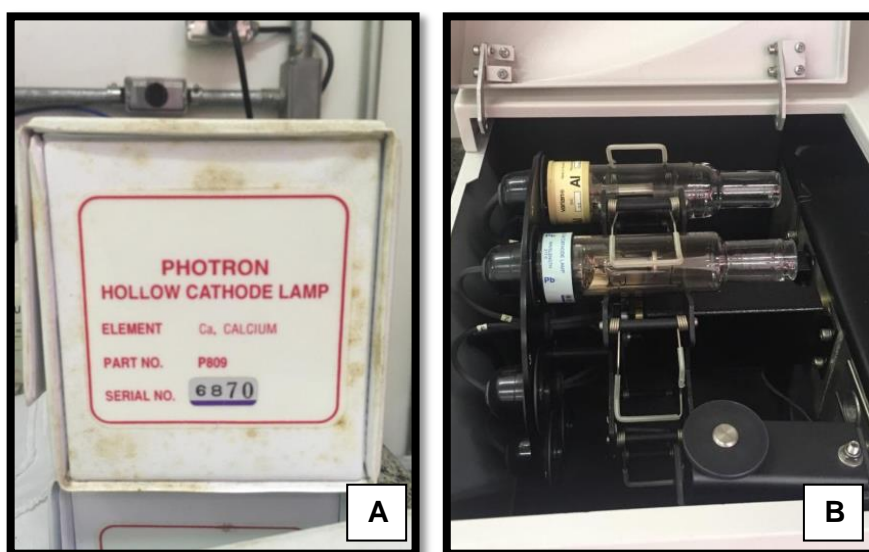
Os metais facilmente excitáveis, como alcalinos e alcalinos terrosos, produzem espectros em temperaturas menores enquanto as espécies mais difíceis de serem excitadas, como o alumínio (Al^{3+}), necessitam de temperaturas mais altas (SKOOG, 2006).

Já as fontes de emissão são realizadas por lâmpadas de cátodo oco (HCL) com o emissor feito do analito a ser quantificado na chama. Essas lâmpadas

tem forma cilíndrica e os eletrodos são colocados em um bulbo de quartzo ou vidro contendo gás inerte na pressão aproximada de 670 Pascal (Pa) (SKOOG, 2006).

Dentro da HCL (Figura 6) ocorre uma descarga elétrica gerada através da aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, em que é promovida uma descarga dentro do bulbo contendo um gás nobre (neônio ou argônio) à baixa pressão (1 a 4 mm Hg) (KRUG, 2004).

Figura 6 – Lâmpadas de cátodo oco - FAAS.



a. Informações de uma lâmpada de Cálcio (Ca^{2+}). b. Lâmpadas prontas para o uso no FAAS. Fonte: Autoria própria (2019).

Essa descarga é responsável pela geração de íons do gás nobre, os quais são acelerados para o cátodo e colidem com as paredes internas da cavidade do mesmo. Dessa forma, os átomos que ficam no estado vapor excitam o elemento que acaba emitindo a radiação (VOGEL, 2011).

A absorção de radiação eletromagnética monocromática pode ser relacionada com a concentração de átomos no estado fundamental através da combinação das leis de Beer e Lambert (Equação 7), a qual possui um significado de extrema importância para AAS (KRUG, 2004).

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = a \cdot b \cdot C \quad (7)$$

A absorvância (A) é proporcional à razão logarítmica entre a intensidade da luz incidente (I_0) e a intensidade da luz transmitida (I_t), podendo ser obtida também através do produto entre o coeficiente de absorção do meio (a), o comprimento do caminho óptico (b) e a concentração de átomos no estado fundamental (C). Para esta relação ser válida, a fonte e o caminho óptico não podem ser alterados (KRUG, 2004; SKOOG, 2006).

Entretanto, o comprimento de onda da raia de ressonância acaba sendo um fator crítico para o uso da técnica de espectrometria de absorção atômica. Elementos cujas raias de ressonâncias estão associadas a valores energéticos mais baixos, são mais sensíveis a técnica, enquanto elementos de raias associadas a energias mais altas, são menos sensíveis (VOGEL, 2011).

Deve-se também reconhecer que esta técnica apresenta limitações, particularmente quando comparada com a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a qual é uma técnica multielementar e de maior sensibilidade, características estas que não são atribuídas à espectrometria de absorção atômica por chama (AMORIM et al., 2008).

4 METODOLOGIA

4.1 Coleta e armazenamento de efluentes industriais

O efluente de celulose foi cedido gentilmente por uma indústria da região de Curitiba, coletado previamente ao tratamento biológico em uma lagoa aeróbia facultativa. O processo *Kraft* operado por essa indústria utiliza Pinus como matéria prima para produtos de celulose e papel sem branqueamento.

As amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico com capacidade de 20 L e 30 L. Após a coleta, as amostras foram refrigeradas a 4,0 °C e conservadas na ausência de luz, de acordo com o método 1060c (APHA, 2012), no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

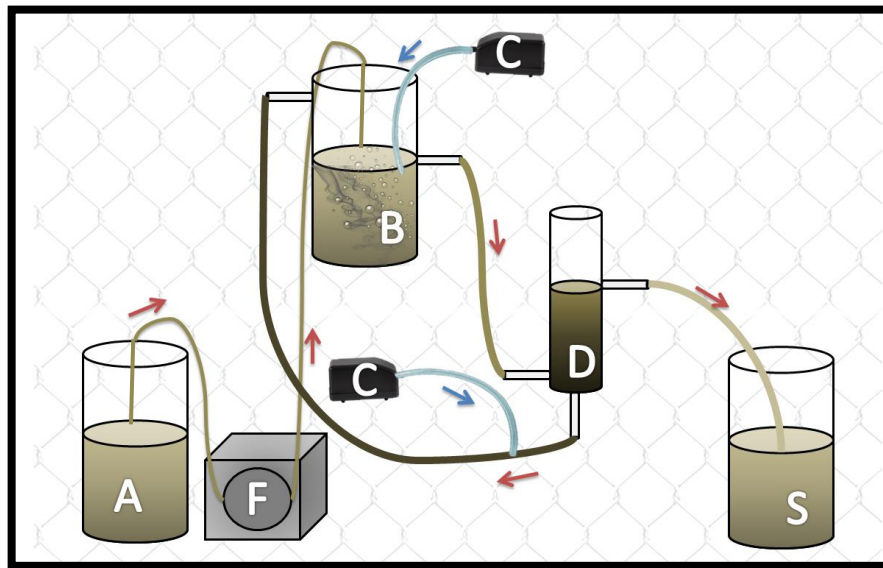
4.2 Sistema de tratamento biológico tipo PACT®

O sistema de tratamento biológico de Lodos Ativados com carvão ativado em pó, conhecido por PACT®, foi montado pela mestrandia Ketinny Camargo de Castro do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA) no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias (LATAR). Montou-se um reator aerado em escala de bancada, de volume útil 1,0 L, e um decantador com recirculação de lodo, de volume útil 0,5 L (Figura 7).

O efluente de celulose *Kraft* foi tratado em sistema de fluxo contínuo na carga orgânica volumétrica (COV) de 1,2 kg_{DQO}·m⁻³·d⁻¹ (PEITZ; XAVIER, 2017). O tempo de detenção hidráulica (TDH) foi definido em função da DQO do afluente industrial, variando entre 11 h e 14 h (Equação 8).

$$\text{COV (kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}) = \frac{\text{DQO (kg}\cdot\text{m}^{-3})}{\text{TDH (d)}} \quad (8)$$

Figura 7 – Esquema do reator biológico tipo PACT®.



(A) Reservatório de afluente. (B) Reator com PACT®. (C) Aeradores. (D) Decantador secundário. (S) Reservatório de efluente tratado e (F) Bomba peristáltica. Fonte: Autoria própria (2019).

O reator foi operado com lodo proveniente de lagoa aerada de indústria de celulose *Kraft* local para a concentração final de $2,5 \text{ g}_{\text{SSV}} \cdot \text{L}^{-1}$ e com afluente contendo cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato dipotássico (K_2HPO_4) como fontes de nitrogênio e fósforo na razão DQO:N:P=100:5:1. Seu pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,2$ com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH), ambos $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

A quantidade de massa escolhida de carvão ativado em pó (CAP) foi baseada na literatura, em que Bou et al., (2018) utilizaram quantidades de $2,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ a $4,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de CAP em um estudo em lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico via tratamento tipo PACT®.

O carvão ativado em pó, utilizado neste trabalho, foi obtido da casca de coco da indústria Carbomafra S.A. e gentilmente cedido pelo Prof^o Pedro Ramos da Costa Neto da UTFPR.

4.3 Caracterização físico-química do efluente de celulose *Kraft*

A coleta das amostras de afluente e efluente foi realizada uma vez por semana nas seguintes etapas: no sistema de lodos ativados (LA), no PACT® com a concentração de 2,0 g·L⁻¹ e com 4,0 g·L⁻¹ de carvão ativado em pó (CAP) (Tabela 7).

Tabela 7 – Identificação das amostras

Coleta	CAP (g·L ⁻¹)	Afluente do PACT® com nutriente	Efluente tratado	Tempo de operação (d)
1	0,0	1A	1S	0 – 7
2		2A	2S	8 – 14
3	2,0	3A	3S	15 – 21
4		4A	4S	22 – 28
5	4,0	5A	5S	29 – 35
6		6A	6S	36 – 42

Fonte: Autoria própria (2019).

Foram coletados 100 mL de amostra do afluente com adição de nutriente (A) e do efluente (S) do reator do tratamento biológico. Mediu-se o pH das amostras não filtradas com pHmetro da Cienlab modelo mPA-210 e eletrodo de vidro modelo G65-1R da marca Eltex, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,00 e 7,00.

O oxigênio dissolvido (OD) foi medido dentro do reator com oxímetro Instrutherm MO-900, junto com a temperatura durante a coleta das amostras. No sistema de lodos ativados, a concentração de OD deve estar entre 0,5 mg·L⁻¹ e 2,0 mg·L⁻¹ (SANT'ANNA JR., 2010).

A turbidez das amostras não filtradas foi medida com turbidímetro Ap 2000 Policontrol, calibrado com soluções padrões entre 0,02 UNT (Unidade Nefelométrica de Turbidez) e 983 UNT (APHA, 2012).

Posteriormente, as amostras foram filtradas em filtro de membrana de acetato de celulose 0,45 µm para a quantificação de matéria orgânica (MO) nas

formas de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅).

As amostras de afluente e efluente do sistema de tratamento biológico foram analisadas em pela estudante Ketinny Camargo, seguindo os métodos descritos abaixo (Tabela 8).

Tabela 8 – Metodologia das análises físico-químicas.

Parâmetro	Unidade	Metodologia
Acidificação	-	3010b (APHA, 2012)
DQO	mg·L ⁻¹	5220d (APHA, 2012) *
DBO ₅	mg·L ⁻¹	5210b (APHA, 2012)
Digestão Ácida	-	3030e (APHA, 2012) *
OD	mgO ₂ ·L ⁻¹	-
pH	-	Método potenciométrico
Temperatura	°C	-
Turbidez	NTU	2130b e 3030a (APHA, 2012)

*Nota: Métodos adaptados.

As análises de DQO foram conduzidas em triplicata de acordo com a adaptação do método 5220d (APHA, 2012), em que se utilizou como agente oxidante o dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇). A digestão ocorreu em bloco digestor à temperatura de 148 ± 2 °C por 2 h. Após refluxo fechado, as amostras foram lidas a 600 nm em espectrofotômetro modelo Cary 50 da marca Varian no LAMAQ da UTFPR.

Quanto a DBO₅ seguiu-se o registro 5210b (APHA 2012) para a determinação em duplicata. As amostras foram tituladas com solução de tiosulfato de sódio 0,025 mol·L⁻¹, antes e após da incubação de 5 dias a temperatura de 20 ± 1 °C, determinando dessa forma a concentração de oxigênio dissolvido (OD).

Em seguida, as amostras filtradas foram armazenadas em frascos âmbar em refrigerador a 4,0 ± 0,5 °C, previamente descontaminados (Item 4.4) e acidificados com 0,15 mL de ácido nítrico 65% (HNO₃) em pH inferior a 2,0. Nestas

condições, as amostras com metais permanecem preservadas por até 6 meses, conforme previsto no método 3010b (APHA, 2012).

4.4 Preparação de vidrarias para análises de metais

As vidrarias utilizadas durante o trabalho foram previamente separadas e descontaminadas, conforme adaptação do método 3030c (APHA, 2012). Os frascos, béqueres, vidros relógio e ponteiras foram submetidos a dois tipos de lavagens em sequência: a primeira lavagem ocorreu em solução de detergente neutro e a segunda, em solução de ácido nítrico (HNO_3) 10% v/v.

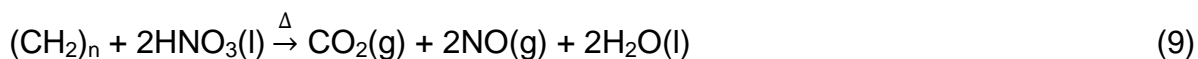
Cada imersão foi realizada durante o período de 24h e, após passar pelas duas lavagens, as vidrarias foram enxaguadas cinco vezes com água corrente e posteriormente com água de osmose reversa. Em seguida, o material limpo foi seco em estufa e, após ser resfriado, foi armazenado em caixas plásticas vedadas.

4.5 Preparo de amostras para a caracterização de metais por FAAS

Para caracterizar os metais na matriz de efluente de celulose foi utilizada a técnica de digestão ácida com ácido nítrico, conforme adaptado do método 3030e (APHA, 2012). Esta técnica de abertura de amostra por via úmida consiste na decomposição de compostos orgânicos e inorgânicos ao utilizar ácidos e temperatura elevada (APHA, 2012).

A escolha do ácido nítrico (HNO_3) foi devido à característica da matriz, a qual é líquida e facilmente oxidável. Além disso, o ácido utilizado é de fácil acesso e menor risco de acidentes quando comparado ao ácido perclórico (HClO_4) e ao ácido fluorídrico (HF), utilizados em matrizes mais complexas (APHA, 2012).

Quando o ácido nítrico é adicionado à matéria orgânica e em seguida submetido ao aquecimento, a reação resulta em gás carbônico (CO_2), óxido nítrico (NO) e água (H_2O) (Equação 9) (SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015).



A abertura das amostras para análise de metais foi conduzida em chapa de aquecimento a $85 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e em béqueres de 250 mL tampados com vidro relógio. Utilizou-se 2,0 mL da amostra com 2,0 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), para a total degradação da matéria orgânica, e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio 130 volumes (H_2O_2), para acelerar a reação (Figura 8).

Figura 8 – Amostras durante a digestão ácida.



Fonte: Autoria própria (2019).

O aquecimento foi promovido até a obtenção de um líquido incolor e livre de partículas sólidas. Após, o líquido foi resfriado e diluído 7 vezes com água de osmose em tubos falcon de polipropileno.

As amostras apresentaram turbidez inferior a 1,0 UNT, estando apropriadas para a leitura no equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), conforme descrito no método 3030a (APHA, 2012).

A adaptação desta metodologia ocorreu em outubro de 2018 no LABPPAM, situado no Campus Politécnico da Universidade Federal do Paraná (UFPR), sob a supervisão da Prof.^a Dr.^a Andrea Pinto de Oliveira.

4.6 Condições de operação do FAAS

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) apresenta menor custo operacional frente ao equipamento de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) e fornece resultados aceitáveis para uma análise preliminar da concentração dos metais na amostra (AMORIM et al., 2008).

O FAAS foi operado no Laboratório de Análises Multiusuário (LAMAQ) de acordo com as condições apresentadas na Tabela 9 a seguir, que foram ajustadas previamente ao uso. O equipamento foi operado pela responsável técnica Rubia Bottini.

Tabela 9 – Condições operacionais do FAAS.

Instrumento	Condição Operacional
FAAS	
Atomização	Chama
Introdução da amostra	Manual
Tempo de leitura (s)	4,0
Número de leituras	3
*Gás combustível (L/min)	10,0
**Gás oxidante (L/min)	1,53 ¹ e 4,74 ²
Ângulo do queimador (°)	0
Comprimentos de onda (nm)	
Alumínio (Al ³⁺)	396,2
Ferro (Fe ³⁺)	248,3
Chumbo (Pb ²⁺)	217,0
Magnésio (Mg ²⁺)	202,6
Manganês (Mn ²⁺)	279,5

*Gás combustível: acetileno (C₂H₂). **Gás oxidante: 1. Ar comprimido (O₂) e 2. Óxido nitroso (N₂O).
Fonte: Comunicação pessoal com o LAMAQ (2019).

As lâmpadas utilizadas para as absorções de cada elemento foram da Photron – Hollow Cathode Lamp (HCL) e os queimadores foram escolhidos de acordo com os gases e as temperaturas próprias para as análises dos metais.

A caracterização de alumínio foi realizada utilizando a combinação de óxido nitroso (N₂O) e acetileno (C₂H₂) a uma temperatura acima de 2.800°C, enquanto as determinações dos demais metais utilizaram ar comprimido e acetileno a uma temperatura inferior a 2.300°C (ZENKER, 2019).

As faixas de trabalho das curvas variaram de acordo com a concentração do elemento na matriz multielementar utilizada, entretanto, as curvas de calibração foram obtidas utilizando 6 pontos de concentração.

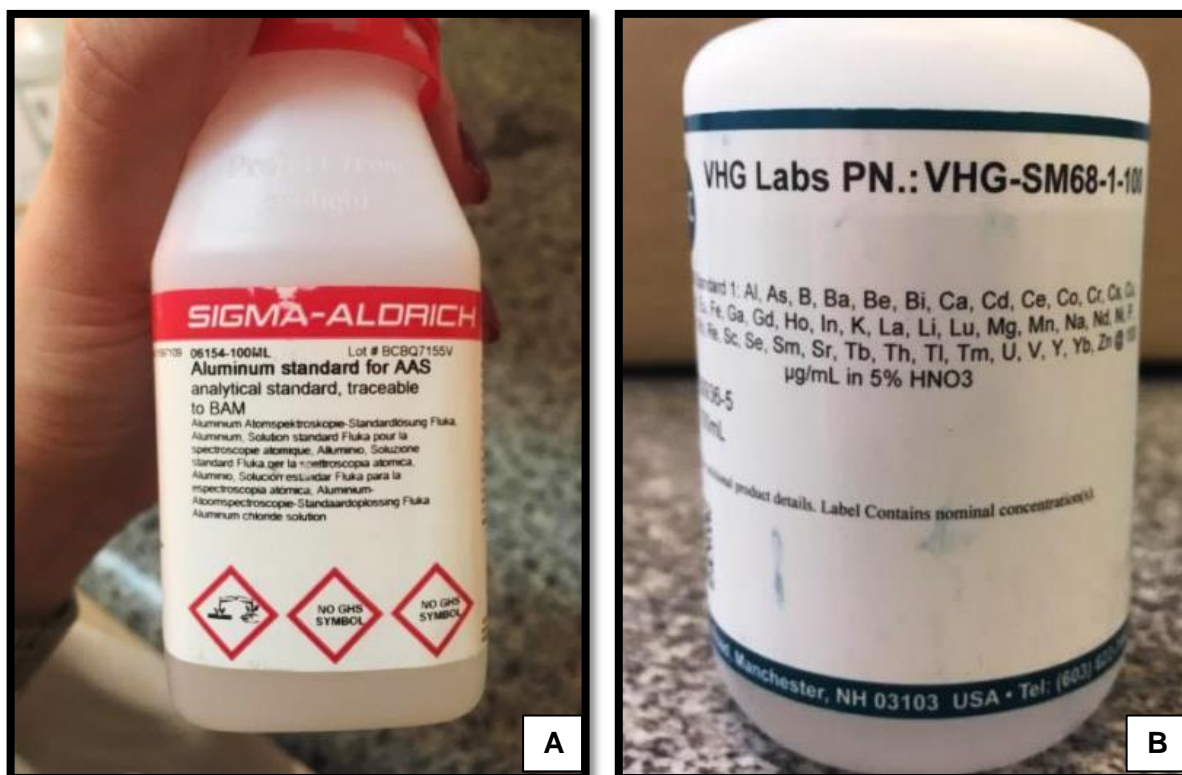
Tabela 10 – Construção das curvas de calibração no FAAS

Elemento	λ/nm	Pontos de concentração (mg·L ⁻¹)					
		A	B	C	D	E	F
Al ³⁺	396,2	0,6	1,0	2,0	4,0	10,0	20,0
Fe ³⁺	248,3	0,1	1,0	2,0	3,0	6,0	9,0
Pb ²⁺	217,0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Mg ²⁺	202,6	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0	6,0
Mn ²⁺	279,5	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0

Fonte: Autoria própria (2019).

Para construir a curva de alumínio (Al³⁺) utilizou-se o padrão Aluminium Standart for AAS da marca Sigma Aldrich, enquanto a construção das curvas para os demais elementos foi realizada utilizando o padrão multielementar SM68-Standart 2 em HNO₃ 5% da marca VHG (Figura 9).

Figura 9 – Padrões analíticos para FAAS.



a. Padrão Alumínio Standart for AAS – Sigma Aldrich. b. padrão Multielementar SM68-Standart 2 – VHG. Fonte: Autoria própria (2019).

A concentração de magnésio (Mg^{2+}) na matriz VHG-SM68 é de $1.000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto os demais elementos são encontrados em $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Já no padrão de alumínio (Al^{3+}), a concentração deste íon é de $1.000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A avaliação da remoção dos metais quantificados foi realizada através da diferença entre as concentrações do afluente e do afluente coletado em cada amostragem (Apêndice C).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

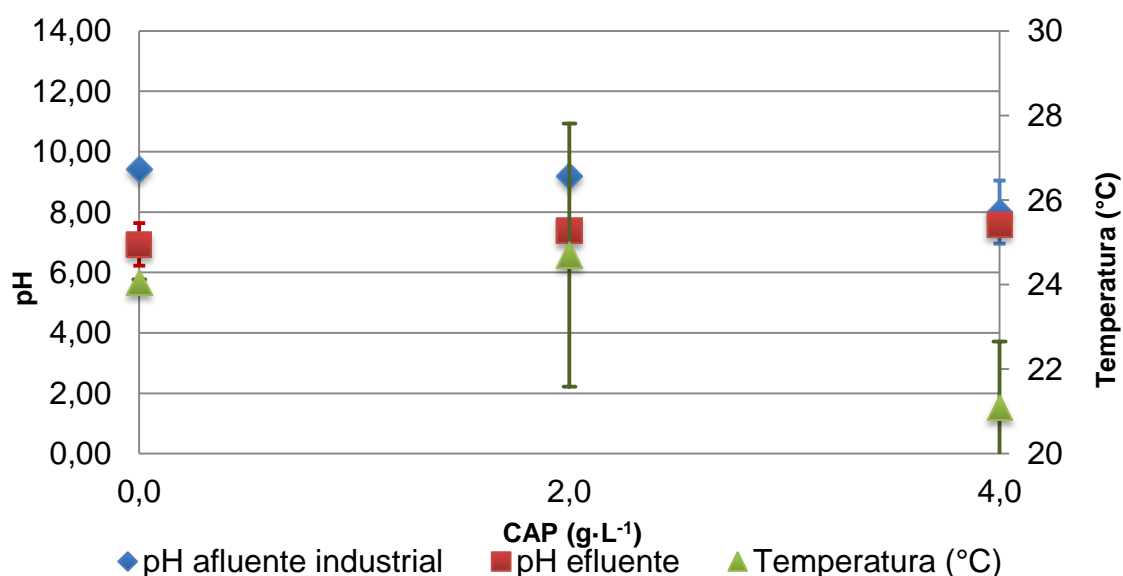
Neste item são apresentados os resultados e discussões com referência a caracterização e quantificação de metais durante o tratamento secundário de efluente de celulose *Kraft* por lodos ativados (LA) e reator tipo PACT®.

5.1 Monitoramento de parâmetros Físico-Químicos

Durante o tratamento do efluente do processo *Kraft*, foi realizado o monitoramento do pH, temperatura, TDH e oxigênio dissolvido (OD) e determinado a concentração de DQO e DBO₅ (Apêndice B).

A Figura 10 apresenta as médias do pH e da temperatura das amostras afluente bruto e efluente de celulose tratado ao longo das respectivas duplicatas coletadas nas três etapas de operação.

Figura 10 – Monitoramento do pH e da Temperatura.



N=2. Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se que as amostras do afluente recebido da indústria (Bruto) apresentaram propriedades alcalinas com o pH entre 8,74 e 9,48 e, após ter sido corrigido a pH 7 com ácido sulfúrico (H₂SO₄), o efluente do processo apresentou poucas variações ao longo das três etapas de tratamento (Apêndice B).

A faixa de pH próxima à neutralidade (pH=7) assegura a atividade metabólica dos microrganismos responsáveis pelas reações bioquímicas de decomposição da matéria orgânica. Estes são suscetíveis aos efeitos das condições ambientais do local onde estão inseridos, como temperatura, pH e disponibilidade de macro nutrientes (MORGENROTH et al., 2008; MACHADO, 2010).

A temperatura do efluente foi registrada entre 20 °C e 26,9 °C durante as etapas de coleta (Apêndice B). Segundo Von Sperling (2014), este é um parâmetro importante para avaliar a taxa de biodegradação e os demais processos no reator biológico.

De acordo com Sant'anna JR. (2010), o oxigênio dissolvido (OD) dentro do reator aeróbio deve ser ao menos 2,0 mgO₂·L⁻¹. No presente estudo, foram registradas médias de 7,6 mgO₂·L⁻¹, atingindo máxima de 8,6 mgO₂·L⁻¹ e mínima de 7,3 mgO₂·L⁻¹ (Apêndice B) possibilitando o meio aeróbio para o tratamento tipo PACT®.

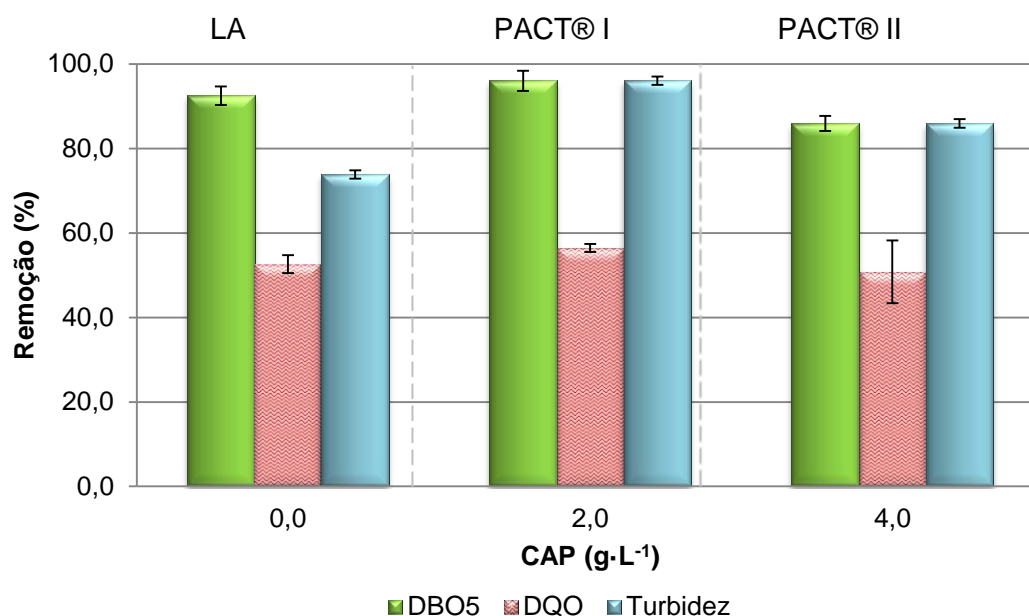
5.2 Remoção de matéria orgânica

A eficiência do sistema para a remoção de DBO₅, DQO e turbidez no sistema operando com a COV 1,2 kg_{DQO}/m³·d foi calculada de acordo com a Equação 10, em que X corresponde ao parâmetro a ser avaliado, X_E corresponde ao valor de entrada do afluente e X_S ao valor após o tratamento biológico.

$$ER = \frac{X_E - X_S}{X_E} \times 100 \quad (10)$$

Na Figura 11 são apresentadas as médias de remoção de matéria orgânica e de turbidez durante as três etapas de tratamento.

Figura 11 – Médias de remoções de matéria orgânica e turbidez.



N=2. Fonte: Autoria própria (2019).

O sistema de lodos ativados (LA) apresentou médias de remoção de DBO₅ de 92,5 ± 2,2%, similar ao trabalho de Assunção et al., (2015) que apresentou a média de remoção de 95% em LA em escala de laboratório operando com a mesma COV deste estudo, 1,2 kg_{DBO}·m⁻³·d⁻¹ e TDH próximo a 18 h. Também em Azzolini e Fabro (2012), foi observada a remoção de 96% de DBO₅ no sistema de tratamentos por LA em uma empresa de celulose de Santa Catarina - Brasil.

Os maiores valores de remoção de DBO₅ e DQO foram observados nas amostras do sistema tipo PACT® com 2,0 g·L⁻¹ de CAP, em que as médias chegaram a 96,7 ± 2,4% e 56,5 ± 0,9%, respectivamente.

Quando Hinojosa fez

o estudo de adsorção a pH 7,0, temperatura de 40 °C, agitação de 120 rpm e tempo de contato de 20 min. aplicando 1,5 g·L⁻¹ de CAP em efluente de

celulose *Kraft*, a remoção média de DBO_5 chegou a 94% enquanto a remoção de DQO obteve máxima de 84%.

No estudo realizado por Narbaitz et al., (1997), em que se aplicaram quantidades entre $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CAP para remoção de matéria orgânica em efluente *Kraft* por tratamento tipo PACT®, observou-se que em $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ as remoções de DBO_5 e DQO alcançaram 97,6% e 67,3%, respectivamente.

Também registrado por Narbaitz et al., (1997), o sistema contínuo de lodos ativados removeu 97,9% de DBO_5 e 67,6% de DQO, enquanto no presente trabalho as médias de remoções obtidas para o sistema de lodos ativados foram de 92,5% e 52,7%, respectivamente. Os valores de remoção obtidos neste estudo foram próximos aos reportados por este autor.

Segundo Von Sperling (2014), o afluente a ser tratado biologicamente deve apresentar razões de DBO_5/DQO entre 0,2 e 0,4. Ao longo dos afluentes de todas as etapas, os valores das razões DBO_5/DQO obtidas foram entre 0,19 e 0,36 indicando a viabilidade do tratamento biológico (Apêndice B). Ao final do tratamento, as razões entre estes parâmetros apresentaram valores entre 0,01 e 0,07, indicando a recalcitrância do efluente e sua inviabilidade para tratamento biológico.

O tempo de detenção hidráulica (TDH) ao longo das coletas foi entre 10,8 h e 15,1 h em função da DQO para a manutenção da carga orgânica volumétrica (COV) de $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$, próximo ao TDH médio de 18 h reportado em Assunção et al., (2015) em condições similares de estudo.

Quanto à turbidez, a média de remoção observada para a segunda etapa foi de $96,3 \pm 0,3\%$, enquanto a remoção por lodos ativados e por carvão ativado em pó (CAP) $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ foram de $73,9 \pm 17,3\%$ e $86 \pm 4,1\%$, respectivamente. Entre as etapas, o máximo obtido entre as amostras de efluente foi de 35 UNT (Apêndice B).

5.3 Determinação de metais em efluente *Kraft*

O efluente de processo *Kraft* foi submetido à caracterização e quantificação de metais antes e depois do tratamento biológico, para posteriormente ser comparado à legislação ambiental vigente.

5.3.1 Caracterização de metais em amostras do tratamento biológico de lodos ativados e reator tipo PACT®

As amostras de afluente (A) e efluente (S), coletadas em duplicata durante cada etapa, foram caracterizadas quanto à presença dos íons alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{3+}), chumbo (Pb^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e manganês (Mn^{2+}) através da técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), resultando nas médias apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Médias das quantificações de metais no afluente (A) e no efluente (S) do tratamento biológico.

	Lodos Ativados		PACT® I		PACT® II	
	(A)	(S)	(A)	(S)	(A)	(S)
Al^{3+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$4,8 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,6$	$4,6 \pm 0,8$	$3,2 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,8$	$4,0 \pm 0,3$
Fe^{3+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$1,6 \pm 0,3$	$1,5 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,3$
Pb^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$4,1 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,2$	$3,3 \pm 1,3$
Mg^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$15,3 \pm 1,2$	$17,7 \pm 5,4$	$13,9 \pm 2,0$	$17,7 \pm 7,1$	$11,1 \pm 4,3$	$11,8 \pm 0,5$
Mn^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$0,5 \pm 0,0$	$0,3 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,0$

N=2. Fonte: Autoria própria (2019).

Valores para os íons alumínio (Al^{3+}) não foram encontrados na literatura para o efluente de celulose, entretanto, este possui limite para o enquadramento de corpo hídrico de Classe II estabelecido na Resolução n.º 357/2011 do CONAMA. Neste estudo, foram encontrados entre 3,8 e 4,8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ nas amostras de afluente (A) do tratamento biológico e valores próximos no efluente tratado (S).

No estudo de Giri et al. (2014), as amostras coletadas em pontos a 500 m de distância do despejo de efluente de celulose não tratado, apresentaram médias de 0,53 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de íons ferro, enquanto no presente trabalho foram quantificados valores superiores a este, os quais estiveram entre 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 1,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O chumbo foi quantificado nas amostras de afluente (A) com valores entre 2,7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 4,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valores superiores ao reportado por Tokhun et al. (2017) no estudo realizado no efluente de indústria de celulose da Tailândia, no qual foram quantificados 0,022 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de íons chumbo (Pb^{2+}).

O efluente não tratado e caracterizado por Arora et al. (2014), apresentou 64 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de magnésio, enquanto as amostras de águas fluviais² a 500 m do ponto de descarte reportadas por Giri et al., (2014), apresentaram médias de 59,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. No presente estudo, os valores encontrados para as amostras não tratadas foram abaixo dos valores encontrados pelos autores citados anteriormente, apresentando em média 13,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de magnésio.

O manganês, foi encontrado com valores próximos a 0,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, um pouco superior às amostras coletadas em corpo hídrico próximo ao ponto de lançamento de efluente não tratado por Giri et al., (2014) em que foram reportados 0,24 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

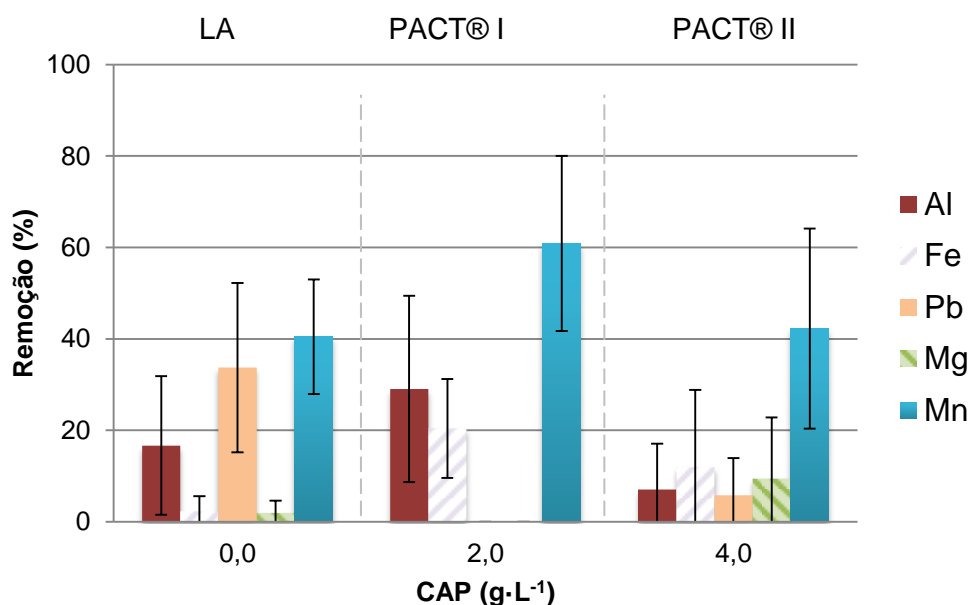
Em geral, as amostras quantificadas para metais neste trabalho diferem das demais contribuições nas metodologias utilizadas para coletas e nas análises, porém, apresentaram valores próximos aos reportados para efluente de celulose não tratado (A) e efluente de celulose tratado (S) (GIRI et al., 2014; TOKHUN et al. 2017).

²Fluviais: Relacionado com o rio ou característico de rio. Fonte: Dicio, (2019)

5.3.2 Remoção de metais no reator tipo PACT®

Este trabalho avaliou, de forma preliminar, a remoção de íons metálicos na etapa de lodos ativados (LA) e nas etapas com adição de carvão ativado em pó (CAP). Na Figura 12 são apresentadas as remoções médias de íons Al^{3+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} ao longo das três etapas de tratamento.

Figura 12 – Médias de remoções de metais nas três etapas de estudo.



N=2. Fonte: Autoria própria (2019).

Conforme a Figura 12, o alumínio (Al^{3+}) foi parcialmente removido em todas as etapas, alcançando seu valor máximo de 29% quando o efluente de celulose foi tratado no PACT® I. O aumento na quantidade de carvão ativado em pó (CAP) não aumentou a remoção deste íon.

A falta de literatura sobre PACT® na área de celulose levou a comparações com estudos alternativos, como o realizado por Oliveira et al., (2014) sobre a adsorção de alumínio em carvão ativado granular (CAG).

Em Oliveira et al., (2014) os ensaios utilizando $6,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carvão ativado granular (CAG) para tratar efluente sintético de produtos de limpeza levaram a remoção de 46% de alumínio. Dessa forma, é notada a capacidade de remoção de íons Al^{3+} por CAG.

Na etapa PACT® I, assim como o alumínio, o ferro (Fe^{3+}) também apresentou sua máxima de remoção chegando a 20,4%. No tratamento por lodos ativados (LA), a remoção média foi 2,3%, enquanto a etapa com $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CAP removeu em média 12,0%.

Nos ensaios de adsorção de íons ferro em $3,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ carvão ativado em pó (CAP) de casca de coco, Silva et al., (2015) apresentaram a possibilidade da remoção de ferro por este mecanismo. De forma similar, o estudo de adsorção apresentado em Silveira, (2017) removeu 81% de íons Fe^{3+} utilizando $1,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de carvão antracito, obtido através do carvão mineral.

Estes estudos, ainda que realizados em condições diferentes, mostraram a possibilidade da aplicação do carvão ativado para a remoção de íons ferro em ensaios realizados em escala bancada para águas na ausência de biomassa e TDH inferiores ao de um reator biológico (SILVA, et al., 2015; SILVEIRA, 2017).

O chumbo (Pb^{2+}) apresentou médias de remoção de 34% no sistema de lodos ativados e aproximadamente 6% no reator tipo PACT® II não apresentando remoção nas amostras analisadas durante a etapa PACT® I.

Em Oliveira (2006), o estudo da remoção de metais em amostras de estações de tratamento de esgoto por lodos ativados, apontou a remoção de aproximadamente 40% de Pb^{2+} , estando próximo ao valor encontrado nesta etapa para as médias de remoção de chumbo (Pb^{2+}).

O magnésio (Mg^{2+}) foi encontrado em quantidades entre $11,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $15,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e teve o máximo de 9,5% de remoção durante a operação por PACT® II (Apêndice C). Este íon não é frequentemente reportado na literatura em estudos de adsorção em lodos ou em carvão ativado em pó, possivelmente por ser um micronutriente essencial e apresentar baixos riscos de danos ao ambiente quando comparado a outros íons estudados (MARCONI, 2001).

Superiores aos demais íons, as remoções de manganês (Mn^{2+}) foram registradas em todas as etapas, atingindo 61% de remoção na etapa I do PACT®.

Para o sistema de lodos ativados, esta remoção chegou a 40%. Em Oliveira (2006), a remoção de manganês no efluente doméstico tratado por sistema de lodos ativados chegou a 67,2%, concluindo que este sistema apresenta a possibilidade de remoção de Mn^{2+} .

É notado através das médias e de seus respectivos desvios padrões, que os tratamentos aplicados foram sensíveis a variações em termos de remoções de metais. Era esperado que o aumento de massa de adsorvente alterasse a remoção de metais, porém isso não foi verificado para Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} (ALMEIDA, 2005; SILVA et al., 2015; OLIVEIRA, 2006).

O sistema de tratamento por lodos ativados (LA) apresentou remoções de todos os íons, assim como a etapa II do PACT®. Entre estas etapas, o sistema LA removeu aproximadamente 10% a mais de alumínio (Al^{3+}) e 28% de chumbo (Pb^{2+}) que o sistema tipo PACT® II. Já o PACT® II foi mais eficiente para as remoções de ferro (Fe^{3+}), magnésio (Mg^{2+}) e para o manganês (Mn^{2+}), removendo aproximadamente 10%, 8% e 2% a mais, respectivamente, que o sistema operado com lodos ativados.

O sistema PACT® I apresentou remoção apenas de íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Mg^{2+} . No entanto, os valores de remoção foram superiores quando comparados às demais etapas, em que as remoções de alumínio foram 12,3% e 22% superiores ao sistema de lodos ativados e ao PACT® II, respectivamente. Já a remoção de íons Fe^{3+} por este sistema foi 18% superior ao sistema LA e 8,4% ao PACT® II.

Em geral, a adição de carvão ativado em pó (CAP) ao reator biológico operado com lodos ativados (LA) apresentou um aumento na remoção de íons Al^{3+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} , enquanto o aumento na quantidade de CAP removeu todos os íons analisados, porém, em menores quantidades quando comparado às demais etapas.

5.3.3 Controle de metais no efluente do tratamento biológico

As quantificações de metais feitas por absorção atômica (FAAS) e as demais análises feitas nos efluentes após o tratamento por lodos ativados (LA) e pelo sistema tipo PACT® nas etapas I e II durante a operação com a Carga Orgânica Volumétrica (COV) de $1,2 \text{ kg}_{\text{DQO}} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Efluente do tratamento biológico e os critérios de lançamento.

Parâmetro	LA	PACT® I	PACT® II	*CEMA n.º 070/09	**CONAMA n.º 430/11
pH	$6,9 \pm 0,7$	$7,4 \pm 0,1$	$7,6 \pm 0,0$	$5,0 < \text{pH} < 9,0$	$5,0 < \text{pH} < 9,0$
Temperatura (°C)	$24,1 \pm 0,1$	$24,7 \pm 3,1$	$21,1 \pm 1,6$	$40 \geq$	$40 \geq$
Turbidez (UNT)	$15,7 \pm 10,3$	$6,0 \pm 1,4$	$27,6 \pm 10,5$	-	40
DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	$17,4 \pm 5,7$	$6,6 \pm 4,7$	$21,0 \pm 1,4$	50	Remoção de 60%
DQO (mg·L ⁻¹)	$319,1 \pm 5,1$	$298 \pm 9,7$	318 ± 45	300	-
Al ³⁺ (mg·L ⁻¹)	$4,0 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$	-	-
Fe ³⁺ (mg·L ⁻¹)	$1,5 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	-	15,0
Pb ²⁺ (mg·L ⁻¹)	$2,7 \pm 0,6$	$3,1 \pm 0,0$	$3,3 \pm 1,3$	-	0,5
Mg ²⁺ (mg·L ⁻¹)	$17,7 \pm 5,4$	$17,7 \pm 7,1$	$11,8 \pm 0,5$	-	-
Mn ²⁺ (mg·L ⁻¹)	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,0$	-	1,0

*Padrões de lançamento estaduais (Paraná) para efluentes de indústria de celulose. **Padrões de lançamento nacionais (Brasil). Fonte: Adaptado de CEMA 070/09 e CONAMA 430/11.

O lançamento de efluentes nos corpos hídricos do Paraná deve seguir as exigências estabelecidas pela Resolução n.º 430/2011 e observar a classificação do corpo hídrico conforme a Resolução n.º 357/2005, ambos do CONAMA.

Aliada a estas, a Resolução n.º 070/09 do CEMA regulamenta os limites de despejo em corpos hídricos do Estado, porém complementando os limites de despejo de matéria orgânica (DBO₅ e DQO) para as indústrias de celulose e papel da região.

Comparando as quantificações realizadas no efluente das etapas de tratamento com os valores normativos de pH e temperatura apresentados na Tabela 12, observa-se que o efluente tratado não excede estes padrões (CONAMA, 2011).

A Resolução n.º 070/09 do CEMA limita a turbidez do efluente a ser lançado no corpo hídrico a 40 NTU. De acordo com a Tabela 12, as amostras de efluente do reator com lodos ativados e tipo PACT® atenderam aos critérios estabelecidos (CEMA, 2009).

De acordo com as condições e os padrões de lançamento de efluentes apresentados no Artigo 16 da Resolução nº 430/2011 do CONAMA, o efluente tratado deve apresentar a remoção de no mínimo 60% de DBO₅ e, para o caso de efluentes de celulose de acordo com o Anexo VII da Resolução n.º 070/09 do CEMA, deve apresentar no máximo 50 mg·L⁻¹ de DBO₅ (CEMA, 2009; CONAMA, 2011).

No sistema de tratamento por lodos ativados (LA) e nas duas etapas de tratamento tipo PACT® I e PACT® II, a remoção observada de DBO₅ (Figura 11) foi superior a 87,0% e o valor máximo observado foi de 21 mg·L⁻¹ (Apêndice B), estando estes dentro dos padrões normativos (CEMA, 2009; CONAMA, 2011).

Já os limites de despejos de DQO para as indústrias de celulose do Estado excederam o limite regional em 6% (CEMA 2009; CONAMA, 2011).

Como discutido nos itens anteriores (5.3.1 e 5.3.2), o sistema de tratamento biológico tipo PACT® na etapa I, operando com 2,0 g·L⁻¹ de carvão ativado em pó (CAP), apresentou as maiores taxas de remoções de matéria orgânica (DBO₅ e DQO) e de íons Al³⁺, Fe³⁺ e Mn²⁺.

Dentre os íons quantificados no efluente de celulose após o tratamento por sistema biológico, somente o chumbo (Pb²⁺) apresentou concentrações superiores aos critérios de lançamento em corpos hídricos (CONAMA, 2011).

Dessa forma, se sugere um pós-tratamento para a adequação do efluente do tratamento secundário por reator tipo PACT® aos limites estabelecidos pelas legislações brasileiras para o despejo deste, especialmente em relação aos íons chumbo (Pb²⁺) (CEMA 2009; CONAMA, 2011).

5.3.4 Críticas aos resultados das análises de metais

A seguir serão apresentadas algumas críticas ao processo metodológico pelo qual se buscou quantificar os metais em amostras de afluente e efluente de reator PACT® no tratamento de efluente de celulose *Kraft*.

Os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) (Apêndice A) foram muito superiores aos limites de lançamento estabelecidos nas resoluções ambientais utilizadas como critério para o lançamento do efluente tratado (CONAMA, 2009; CONAMA, 2011).

O branco empregado para o cálculo do LOD e do LOQ não considerou os reagentes utilizados para a abertura das amostras, tendo sido este lido somente em água de osmose reversa. A metodologia correta utiliza os mesmos reagentes empregados nas amostras, trocando apenas a matriz analisada pela água (BRITO et al., 2003).

Junto a estes, o baixo número de réplicas (N=2) empregadas foi insuficiente para afirmar o real valor de remoção nos distintos tratamentos aplicados. O mínimo aceitável para a validação de metodologia é de 5 réplicas (BRITO et al., 2003).

A falta da confiança nos valores de remoção e conseqüentemente na determinação do melhor desempenho é confirmada pelos altos desvios obtidos entre os valores (Apêndice C).

Apesar das dificuldades analíticas discutidas nesse tópico, considera-se que o desenvolvimento destas análises na matriz industrial empregada de forma a auxiliar à avaliação da remoção de metais durante o processo de tratamento biológico em efluente de celulose *Kraft*, apresentou dados preliminares que podem ao menos indicar a remoção parcial dos elementos não processuais analisados tanto pelo processo de lodos ativados (LA) quanto em reatores tipo PACT®.

CONCLUSÕES

- Os íons alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{3+}), chumbo (Pb^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e manganês (Mn^{2+}) foram quantificadas em amostras de afluente e efluente das três etapas de tratamento através da técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), alcançando valores próximos aos observados na literatura.
- As remoções máximas encontradas para os íons alumínio (Al^{3+}), ferro (Fe^{3+}) e manganês (Mn^{2+}) ocorreram durante a operação do sistema tipo PACT® II, alcançando 29%, 20,4% e 61%, respectivamente. Os íons chumbo (Pb^{2+}) tiveram máximas de remoção no sistema com lodos ativados (LA), alcançando médias de 34%. A maior remoção de magnésio (Mg^{2+}) ocorreu durante o tratamento tipo PACT® II, em que atingiu média de 9,5%. Em termos gerais, a adição de carvão ativado em pó (CAP) ao sistema de lodos ativados apresentou um aumento na remoção de íons Fe^{3+} e Mg^{2+} , enquanto o aumento da quantidade de CAP removeu todos os íons analisados, porém, em menores quantidades quando comparado às demais etapas.
- Este sistema de tratamento secundário não foi eficiente para adequar o efluente tratado aos padrões de lançamentos para o chumbo (Pb^{2+}) segundo a Resolução n.º 430/2011 do CONAMA. Os dados de remoções sugerem que esta alternativa de tratamento secundário para o efluente de celulose *Kraft* seja viável em função da remoção de matéria orgânica, porém, para a remoção de íons metálicos e consequente descarte em corpos hídricos, o efluente necessita de tratamento complementar.
- Apesar dos esforços empregados, fatores como o baixo número de réplicas, o não uso de um branco adequado na determinação do LOD e do LOQ, o uso de ácido nítrico (HNO_3) não bidestilado e o ambiente inadequado para a abertura das amostras comprometeu os resultados apresentados, devendo estes ser analisados com cautela devido à imprecisão dos valores determinados.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA DE NOTÍCIAS DO PARANÁ – AEN. **Celulose já é o terceiro produto mais exportado pelo Paraná**. 13 mar. 2019. Disponível em: <http://bit.do/eWaXm>. Acesso em: 07 mai. 2019.

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/102030/225104.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 24 abr. 2019.

ALVES, E. D.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S.; COSTA JR., E. F. Estudo do processo de obtenção celulose *Kraft* com ênfase no forno de cal. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 16, n. 26, p. 101-220, jul./dez. 2015.

AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi elementares. **Revista Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 11 set. 2008.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23^o ed., Washington: American Public Health Association, 2012.

ARORA, D.; SHARMA, V.; GARG, U. K. Impact of pulp and paper mill effluent on physico-chemical properties of soil. **Scholars Research Library**. v. 6, p. 12-17, 2014.

ASSUNÇÃO, A.; XAVIER, C.; VANZETTO, S.C. Lodos Ativados vs MBBR no Tratamento de Efluente de Indústria de Celulose *Kraft*, In: 28^o CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES, 2015, Rio de Janeiro. [Anais]. Rio de Janeiro/RJ – Brasil, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 6023**: informação e documentação – referência - elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 6027**: informação e documentação – sumário - apresentação. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. **NBR 14724**: informação e documentação – trabalhos acadêmicos - apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

AZZOLINI, J. C.; FABRO, L. F. Controle da eficiência do sistema de tratamento de efluentes de uma indústria de celulose e papel da região Meio Oeste de Santa Catarina. **Unoesc & Ciência – ACET**, Joaçaba/SC, v. 3, n. 1, p. 75-90. 2012.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br>. Acesso em: 20 abr. 2018.

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em 24 jun. 2019.

BRASIL. **Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998**. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9605.htm. Acesso em 24 jun. 2019.

BRITO, N. M.; AMARANTE JR., O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. v. 13, p. 129-146, jan./dez. 2003

BOU, A. S. F.; PEREIRA, B. C.; SILVA, L. D. B. da; FERREIRA, J. A.; CAMPOS, J. C.; NASCENTES, A. L. Remoção da cor no tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico via processo PACT®. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 23, n. 2, p. 385-393, mar./abr. 2018.

CASTRO, K. C.; XAVIER, C. **Tratamento de efluente de indústria de celulose por sistemas com leito fluidificado utilizando o carvão ativado e o grafeno como material suporte**. 2018. Projeto de pesquisa (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2018.

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

CORREIA, F. M. **Análise de distúrbios de compactação de cavacos de eucalipto em digestores contínuos fase vapor**. 2010. 132 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2010.

DEVI, N.L.; YADAV, I.C.; SHIHUA, Q.I.; SINGH, S.; BELAGALI, S.L. Physico-chemical characteristics of paper industry effluents-a case study of South India Paper Mill (SIPM). **Environmental Monitoring and Assessment**. p. 23–33, jun. 2011.

DIEZ, M.C.; MORA, M.L.; VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached *Kraft* mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**. v. 33, p. 125-130, 1999.

DOLDÁN, J.; POUKKA, O.; SALMENOJA, K.; BATTEGAZZORE, M.; FERNANDEZ, V.; ELUÉN, I. Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern eucalyptus *Kraft* pulp mil. **Revista O Papel**. v. 72, n. 7, p. 47-52, Jul. 2011.

PIRES, E. C., CHAPARRO, T. R. Toxicity evaluation as a tool to assess the performance of an anaerobic immobilized biomass reactor. **Dyna rev.fac.nac.minas**, Medellín, v.77, n.164, p.284-391, oct. /dec. 2010.

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. 3ª ed. Editora E.P.U., 2003.

FIGUEIRÊDO, L. S. **Modelagem matemática do estado estacionário de um real sistema de caustificação em uma fábrica de celulose**. 2009. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2009.

FOELKEL, C. **Individualização das fibras da madeira do eucalipto para a produção de celulose Kraft**. 2009. Disponível em: http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT16_IndividualizacaoFibras.pdf. Acesso em: 15 mar. 2018.

GIRI, J.; SRIVASTAVA, A.; PACHAURI, S.P.; SRIVASTAVA, P.C. Effluents from Paper and Pulp Industries and their impact on Soil Properties and Chemical Composition of Plants in Uttarakhand, India. **Journal of Environment and Waste Management**. p. 026-030. Jun. 2014.

GOMES, M. F.; KHADDOUR, F. M. Da criminalização regulamentar em matéria de efluentes ambientais. **Revista Magister de Direito Penal e Processual Penal**, Porto Alegre/RS, v. 12, n. 68, p. 82-93, out./nov. 2015.

HAMAGUCHI, M. **Análise do circuito de água em processo de fabricação de papel imprensa integrada com produção de pastas termomecânicas**. 2007. 162 f. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo, 2007.

HINOJOSA, E. A. L. **Remoção de matéria orgânica e cor de efluente Kraft por adsorção usando carvão ativado e argila**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba/PR, 2014.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Árvores plantadas e recursos hídricos**. 2018. Disponível em: https://iba.org/images/shared/Biblioteca/PT_Info_Agua_2018.pdf. Acesso em: 16 jun. 2019.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Cenários Ibá: Estatísticas**. Fev. 2019. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/e-mail-marketing/cenarios/cenarios-57-1otrim-2019-iba.pdf>. Acesso em: 10 mai. 2019.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. DE. **Química da madeira**. Material de apoio pedagógico. Disciplina Química da madeira. Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2005. Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira/Quimica%20da%20Madeira%202013.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2018.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. de. **Espectrometria de Absorção Atômica Parte 1: Fundamentos e atomização com chama**. Material de apoio pedagógico. Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora/MG. Junho, 2004. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 03 ago. 2018.

MACHADO, C. R. DE A. **Avaliação de Processo de Lodos Ativado combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro/RJ, 2010.

MARCONI, R. G. Definição do Ciclo Operacional de um Reator Sequencial em Batelada Aeróbio (SRB) para Tratamento de Esgoto Sanitário. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de São Carlos – UFSC. São Carlos/SC, 2001.

MEIRA, N. F. C.; OLIVEIRA, W. Recursos Hídricos, Indústrias de Celulose e Química Ambiental: Um paralelo entre possibilidades, causas e consequências. In: XXXV ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 2015. Fortaleza. [Anais]. Fortaleza/CE, 2015.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. J.; BARNES, D.; VOGEL, M. T. **Análise Química Quantitativa**. Ed 6, Editora LTC, Rio de Janeiro/RJ. 2002.

MILANEZ, A. F. Caracterização da concentração de íons nos sistemas de produção industrial de celulose e de recuperação química. **O Papel (Brasil)**, p. 36, ago. 2007.

MORGENROTH, E. **Biological wastewater treatment: principles, modelling and design**. Londres: IWA Publishing, 2008.

NARBAITZ, R. M.; DROSTE, R. L.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J; BALL, D.. PACT™ process for treatment of *Kraft* mill effluent. **Water Science & Technology**. v. 35, n 2-3, p. 283-290,1997.

NAVARRO, R. M. S; NAVARRO, F. M. S.; TAMBOURGI, E. B.. Estudo de diferentes processos de obtenção da pasta celulósica para fabricação de papel. **Revista Ciências & Tecnologia**. n. 1. jul./dez. 2007.

OLIVEIRA, A. S. **Tratamento de esgoto pelo sistema de lodos ativados no município de Ribeirão Preto, SP: avaliação da remoção de metais pesados**. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Enfermagem em Saúde Pública. Área de Concentração: Saúde Ambiental) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto/SP, 2006.

OLIVEIRA, L. R.; BARROS, M. A.; FRANCO JR., M. R. Processo Contínuo De Adsorção De Alumínio Em Coluna De Carvão Ativado. In: X ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2014. Guarujá. [Anais]. Guarujá, SP, 2014.

ORREGO, R.; GUCHARDI, J.; KRAUSE, R.; HOLDWAY, D. Estrogenic and anti-estrogenic effects of wood extractives present in pulp and paper mill effluents on rainbow trout. **Aquatic Toxicology**. n. 99, p. 160–167, 2010.

PADILHA, N. S. Fundamentos constitucionais do direito ambiental brasileiro. **Elsevier**. Rio de Janeiro/RJ, 2010.

PARANÁ. Conselho Estadual de Meio Ambiente. Resolução CEMA n. 70 de 2009. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para Empreendimentos Industriais. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Curitiba, 2009.

PARANÁ. Instituto Ambiental do Paraná. Portaria do IAP n. 256 de 2013. Estabelece o sistema de automonitoramento e a declaração de carga poluidora. **Diário Oficial do Estado do Paraná**, Curitiba, 2013.

PEITZ, C.; XAVIER, C. Tratamento de efluente *Kraft* contendo fitoesteróis por reator de leito móvel MBBR. **Interciência**. v. 42, n. 8, ago. 2017.

PEREIRA, B. C.; SOUSA, D. A. G.; FERREIRA, A. S. M. B.; BARBOSA, A. B.; SANTANA, T. O. M.; HONORATO, T. K. N.; NASCENTES, A. L. Avaliação da redução de cor e turbidez no tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário e esgoto doméstico por processo PACT®. In: X CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2014. Vassouras. [Anais]. Vassouras/RJ, 2014.

SANT'ANNA JR., G. L. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações Editora: **Interciência**. Rio de Janeiro/RJ, 2010.

SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. n. 291. p. 74–82. 2015.

SILVA, W. L. et al. Reduction efficiency prediction of Cenibra's recovery boiler by direct minimization of gibbs free energy. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 3, p. 603-611, 2008.

SILVEIRA, HENRIQUE AZEVEDO. **Remoção de ferro e manganês através de filtração adsortiva em zeólitas, em escala de bancada e unidade de filtração piloto**. 2017. 112 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental - Mestrado / Associação Ampla com UEPG) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati - PR.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Editora: Bookman. ed. 5. Porto Alegre/RS, 2002.

SOUSA, R. A. de; CAMPOS, N. S.; ORLANDO, R.. **Preparação de amostras para análise elementar**. Material de apoio pedagógico. Disciplina de Química Analítica Avançada I. Universidade Federal de Juiz De Fora, Juiz de Fora/MG, jun. 2015.

TOKHUN, N.; IWAI, C. B.; NOLLER, B. N. Metal Concentrations and Responses of Chironomid Larvae Exposed to Thailand Pulp and Paper Mill Effluent. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**. p 548-554. set. 2017.

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

XAVIER, C.; OÑATE, E.; MONDACA, A; CAMPOS, L.; VIDAL, G. Genotoxic effects of *Kraft* pulp mill effluents treated by biological aerobic systems. **Interciência**, v. 36, p. 412 – 416, jun. 2011.

ZENKER, A. **Princípios da espectroscopia atômica: hardware**. Material de apoio pedagógico. Agilent Technologies, jun, 2019.

APÊNDICE A – LIMITES DE DETECÇÃO E DE QUANTIFICAÇÃO

Na Equação 11, X representa a concentração, Y_B a absorvância, B o coeficiente linear e m o coeficiente angular.

$$Y_B = m \cdot X + B \quad (11)$$

Os Limites de Detecção (LOD) e os Limites de Quantificação (LOQ) medem a sensibilidade do equipamento e foram calculados através das Equações 12 e 13, respectivamente.

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot S_B}{m} \quad (12)$$

$$\text{LOQ} = \frac{10 \cdot S_B}{m} \quad (13)$$

S_B corresponde ao desvio padrão de dez medidas das absorvâncias do branco (B_x) e m é o coeficiente angular da reta.

Na Tabela 13, são apresentados os valores do branco (B_x) obtidos no equipamento, bem como os valores calculados através das Equações 11, 12 e 13 em função das concentrações apresentadas na Tabela 10 do Item 4.6.

Tabela 13 – Limites de detecção e quantificação

Elemento	m	B ₁	B ₂	B ₃	Y _B	S _B	LOD (mg·L ⁻¹)	LOQ (mg·L ⁻¹)
Al ³⁺	0,044	0,0015	0,0002	0,0002	0,0006	0,0008	0,5	1,7
Fe ³⁺	0,1764	0,1133	0,1116	0,1177	0,1142	0,0031	0,1	0,2
Pb ²⁺	0,0596	0,3236	0,3163	0,3277	0,3225	0,0058	0,3	1,0
Mg ²⁺	0,1094	1,2602	1,2485	1,2506	1,2531	0,0062	0,2	0,6
Mn ²⁺	0,5233	0,0257	0,0303	0,0295	0,0285	0,0025	0,01	0,05

Nota: B1, B2 e B3 correspondem às absorvâncias no branco.

APÊNDICE B – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA EM AMOSTRAS DE AFLUENTE E EFLUENTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO

Tabela 14 – Caracterização das amostras quanto aos parâmetros físico químicos.

Etapa	Parâmetro	Afluente			Efluente		
		V _{MAX A}	V _{MIN A}	Média ± DP	V _{MAX S}	V _{MIN S}	Média ± DP
LA	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	237,6	224,7	231,2 ± 9,1	21,4	13,4	17,4 ± 5,7
	DQO (mg·L ⁻¹)	688,1	660,4	674,3 ± 19,6	322,7	315,4	319,1 ± 5,1
	DBO ₅ /DQO	0,36	0,33	0,34 ± 0,02	0,07	0,04	0,05 ± 0,02
	pH	9,48	9,35	9,42 ± 0,09	7,43	6,43	6,9 ± 0,7
	Turbidez (UNT)	61	59,9	60,5 ± 0,8	23	8,5	15,7 ± 10,3
	Temperatura (°C)				24,1	24	24,1 ± 0,1
	OD _{reator} (mgO ₂ ·L ⁻¹)				8,6	7,3	8,0 ± 0,9
PACT® I	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	204,6	198,0	201,3 ± 4,7	9,9	3,3	6,6 ± 4,7
	DQO (mg·L ⁻¹)	688,9	677,7	683,3 ± 7,9	304,4	290,7	297,6 ± 9,7
	DBO ₅ /DQO	0,30	0,29	0,29 ± 0,00	0,03	0,01	0,02 ± 0,02
	pH	9,30	9,10	9,20 ± 0,14	7,45	7,30	7,4 ± 0,1
	Turbidez (UNT)	167	135	151,0 ± 22,6	7,0	5,0	6,0 ± 1,4
	Temperatura (°C)				26,9	22,5	24,7 ± 3,1
	OD _{reator} (mgO ₂ ·L ⁻¹)				7,4	7,3	7,4 ± 0,1
PACT® II	DBO ₅ (mg·L ⁻¹)	170,0	154,0	162,0 ± 11,3	22,0	20,0	21,0 ± 1,4
	DQO (mg·L ⁻¹)	796,1	525,6	661 ± 191	349,7	286,0	318 ± 45
	DBO ₅ /DQO	0,32	0,19	0,26 ± 0,09	0,07	0,06	0,07 ± 0,02
	pH	8,74	7,26	8,00 ± 1,05	7,60	7,57	7,6 ± 0,0
	Turbidez (UNT)	315	119	217 ± 138,6	35,0	20,2	27,6 ± 10,5
	Temperatura (°C)				22,2	20,0	21,1 ± 1,6
	OD _{reator} (mgO ₂ ·L ⁻¹)				7,7	7,3	7,5 ± 0,3

N=2. DP: Desvio padrão. V_{MAX}: Valor máximo. V_{MIN}: Valor mínimo. A: Afluente. S: Efluente.

Fonte: Autoria própria (2019)

APÊNDICE C – REMOÇÕES DOS METAIS ENTRE AS AMOSTRAS DE AFLUENTE E EFLUENTE DO TRATAMENTO BIOLÓGICO

Tabela 15 – Remoção de metais entre as amostras de afluente e efluente.

Etapa	Parâmetro	Remoção (%)		
		V _{MAX}	V _{MIN}	Média ± DP
LA	Al ³⁺ (%)	27,4	6,0	16,7 ± 15,2
	Fe ³⁺ (%)	4,6	0,0	2,3 ± 3,3
	Pb ²⁺ (%)	46,8	20,6	33,7 ± 18,5
	Mg ²⁺ (%)	3,8	0,0	1,9 ± 2,7
	Mn ²⁺ (%)	49,3	31,6	40,4 ± 12,5
PACT® I	Al ³⁺ (%)	43,4	14,6	29,0 ± 20,4
	Fe ³⁺ (%)	28,0	12,8	20,4 ± 10,8
	Pb ²⁺ (%)	0,0	0,0	0,0 ± 0,0
	Mg ²⁺ (%)	0,0	0,0	0,0 ± 0,0
	Mn ²⁺ (%)	74,4	47,3	60,9 ± 19,1
PACT® II	Al ³⁺ (%)	14,1	0,0	7,1 ± 10,0
	Fe ³⁺ (%)	23,9	0,0	12,0 ± 16,9
	Pb ²⁺ (%)	11,6	0,0	5,8 ± 8,2
	Mg ²⁺ (%)	18,9	0,0	9,5 ± 13,4
	Mn ²⁺ (%)	57,7	26,8	42,3 ± 21,9

N=2. DP: Desvio padrão. V_{MAX}: Valor máximo. V_{MIN}: Valor mínimo. Fonte: Autoria própria (2019)