

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELIANE PEREIRA MACHADO

APLICAÇÃO DA MATRIZ DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DE
FLUORESCÊNCIA COMO FERRAMENTA DE MONITORAMENTO DE MATÉRIA
ORGÂNICA RECALCITRANTE EM EFLUENTE DE CELULOSE KRAFT DURANTE
TRATAMENTO BIOLÓGICO

CURITIBA

2025

ELIANE PEREIRA MACHADO

APLICAÇÃO DA MATRIZ DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA
COMO FERRAMENTA DE MONITORAMENTO DE MATÉRIA ORGÂNICA
RECALCITRANTE EM EFLUENTE DE CELULOSE KRAFT DURANTE
TRATAMENTO BIOLÓGICO

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Área de Concentração: Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo.

Co-Orientadora: Prof. Dra. Claudia Regina Xavier.

CURITIBA
2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Machado, Eliane Pereira

Aplicação da matriz de emissão e excitação de fluorescência como ferramenta de monitoramento de matéria orgânica recalcitrante em efluente de celulose kraft durante tratamento biológico / Eliane Pereira Machado. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Júlio César Rodrigues de Azevedo

Coorientador: Claudia Regina Xavier

1. Fluorescência. 2. Matéria orgânica. 3. Celulose. 4. Efluente kraft. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. III. Azevedo, Júlio César Rodrigues de. IV. Xavier, Claudia Regina. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ELIANE PEREIRA MACHADO**, intitulada: **Aplicação da Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência como ferramenta de monitoramento de matéria orgânica recalcitrante em efluente de celulose kraft durante tratamento biológico**, sob orientação do Prof. Dr. JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Julho de 2025.

Assinatura Eletrônica

16/07/2025 08:46:36.0

JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

17/07/2025 15:51:56.0

CLAUDIA REGINA XAVIER

Coorientador(a)

Assinatura Eletrônica

15/07/2025 17:45:13.0

MIGUEL MANSUR AISSE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

07/08/2025 10:36:57.0

DANIEL COSTA DOS SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/08/2025 18:07:00.0

SOLEDAD CHAMORRO RODRÍGUEZ

Avaliador Externo (UNIVERSIDAD SANTO TOMAS)

Assinatura Eletrônica

16/07/2025 08:33:05.0

FLAVIO BENTES FREIRE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

DEDICATÓRIA

Com carinho para minha sobrinha Alana,
que com força e resiliência na sua luta
pela vida, me ensinou a ser mais forte e
não desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, em especial ao Marcelo, pelo incentivo de sempre. Ao meu orientador Prof. Dr. Julio Azevedo por confiar em mim e me dar a oportunidade de realizar esse sonho. À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Claudia Regina Xavier pelos ensinamentos e tempo dedicado a realização desta pesquisa, além dos conselhos profissionais e pessoais que levarei comigo para a vida. À Cocelpa pelo fornecimento do efluente. À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela estrutura dos laboratórios e apoio técnico para desenvolvimento dos experimentos e análises laboratoriais. À bolsa PQ-CNPQ e ao Programa de Bolsa-Sênior da Fundação Araucária e do Programa de Permanência de Docentes e Pesquisadores Sêniores da UTFPR. Aos colegas do GTEF que de alguma forma contribuíram com a pesquisa ajudando com análises, troca de informações e apoio. Aos colegas do LEAQUA, que apesar da pouca convivência sempre me inspiraram pela dedicação. Aos professores Dr. Miguel Aisse, Dr. Daniel Santos, Dr. Flávio Freire e Dr^a. Soledad Chamorro, pelas contribuições durante as etapas de qualificação e arguição de defesa da banca. Por fim, os meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

‘Enquanto houver fôlego haverá oportunidade para realização de coisas grandes e pequenas, mas atente-se principalmente às pequenas.’

RESUMO

Este estudo avaliou o uso de Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência (MEEF) como ferramenta na otimização de processos aeróbios tratando efluente de celulose e papel *kraft* por meio do monitoramento da eficiência de um sistema de tratamento biológico em escala de bancada simulando uma Lagoa Aerada Facultativa (LAF). A caracterização do efluente industrial mostrou um efluente com Demanda Química de Oxigênio (DQO) variando de 454 a 704 mgO₂/L, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅) variando de 116 a 334 mgO₂/L, Compostos Fenólicos Totais (CFT) variando de 91 a 350 mg/L, Cor variando de 0,06 a 0,37 UA, Compostos Lignínicos (CL) variando de 0,93 a 6,02 UA, Área Espectral (AE) variando de 64 a 1040 cm², Turbidez variando de 18 a 99 UNT e pH variando de 6,4 a 8,4. O protótipo de LAF, com volume de 1 L, foi operado por 510 dias em fluxo contínuo com Carga Orgânica Volumétrica (COV) média de 0,2 kgDQO/m³d e Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) médio de 3 dias. Foram testadas diferentes condições de Oxigênio Dissolvido (OD) na LAF (Fase I com aeração média de aproximadamente 6 mgO₂/L, Fase II com aeração média de aproximadamente 4 mgO₂/L e Fase III com aeração média de aproximadamente 3 mgO₂/L), utilizando a Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência como ferramenta de monitoramento associada à análise de parâmetros convencionais (DQO, DBO₅, CL, CFT, AE e turbidez) e à análise cromatográfica para detecção de ácidos resínicos e eugenol. Durante o experimento a técnica de MEEF revelou-se eficaz para identificar a melhor condição de aeração, além de mostrar as alterações qualitativas na matéria orgânica dissolvida, identificando a ocorrência de biotransformações durante o processo biológico de tratamento. Os melhores resultados de eficiência foram obtidos durante a Fase III com aproximadamente 3 mgO₂/L, onde se obteve remoções de 46 % da DQO, 85 % da DBO₅, 12 % dos Compostos Fenólicos Totais, 19% da Cor, 36% dos Compostos Lignínicos, 12% da Área Espectral, 6% do Ácido Dehidroabiético, 4% do Ácido Isopimárico e 45% do Eugenol. Mostrando que além de não comprometer a eficiência do tratamento na remoção da matéria orgânica lábil, a redução do OD ainda propiciou maior remoção dos compostos fenólicos e ácidos resínicos no efluente do tratamento. Observou-se também que compostos como os ácidos resínicos apresentaram tendência a adsorção e posterior dessorção do lodo, afetando a eficiência nas Fases I e II. Por fim, foi possível concluir que o sistema LAF é promissor para o tratamento de efluente *kraft*, e que a utilização da MEEF como ferramenta de monitoramento complementa análises tradicionais de medição da matéria orgânica dissolvida e pode ser integrada ao monitoramento para melhor controle operacional do sistema.

Palavras-chave: efluente *kraft*; lagoa aerada facultativa; matéria orgânica recalcitrante; matriz de excitação e emissão; tratamento biológico.

ABSTRACT

This study evaluated the application of Excitation–Emission Matrix Fluorescence (MEEF) as a monitoring tool for optimizing aerobic processes in the treatment of kraft pulp and paper mill effluent, using a bench-scale biological system simulating an Aerated Stabilization Basin (ASB). The initial characterization of the effluent revealed high organic and phenolic loads, with COD values ranging from 454 to 704 mg O₂/L, BOD₅ from 116 to 334 mg O₂/L, Total Phenolic Compounds from 91 to 350 mg/L, Color from 0,06 a 0,37 AU, lignin-derived compounds from 0,93 a 6,02 UA, Spectral Area from 64 a 1040 UA/nm, Turbidity from 18 a 99 UNT and pH from 6,4 a 8,4. The ASB prototype, with a working volume of 1 L, was continuously operated for 510 days under different aeration conditions (6, 4, and 3 mg O₂/L in Phases I, II, and III, respectively), with an volumetric organic loading rate (OLR) of 0.2 kgCOD/m³d and a mean hydraulic retention time (HRT) of 3 days. MEEF, combined with conventional analyses (COD, BOD, lignin-derived compounds, phenolic compounds, color e turbidity) and chromatographic detection of resin acids and eugenol, proved sensitive in detecting qualitative changes in dissolved organic matter, allowing the identification of the most efficient operational condition. The best results were obtained during Phase III ($\approx$ 3 mg O₂/L), with removals of 46% COD, 85% BOD₅, 12% total phenolic compounds, 19% color, 36% lignin-derived compounds, 12% spectral area, 6% dehydroabietic acid, 4% isopimaric acid, and 45% eugenol. These findings indicate that reducing oxygen supply did not compromise the removal of labile organic matter and further favored the elimination of phenolic compounds and resin acids. Resin acids also showed a tendency to adsorb and subsequently desorb from sludge, which affected treatment efficiency in Phases I and II. In conclusion, the ASB system demonstrated potential for kraft effluent treatment, and the integration of MEEF into conventional monitoring represents a promising strategy for operational control, providing complementary information on the qualitative transformations of dissolved organic matter throughout the process.

Keywords: Wastewater from the Pulp and Paper Factory (WPPF); Aerated Stabilization Basin; recalcitrant compounds; dissolved organic matter; emission and excitation matrix.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição geográfica da produção de celulose e papel.	17
Figura 2: Diagrama do processamento <i>Kraft</i> de celulose e papel.	20
Figura 3: Desenho esquemático de Lagoa Facultativa.	31
Figura 4: Desenho esquemático de Lagoa Aerada Facultativa.	32
Figura 5: Fluxograma dos procedimentos metodológicos da pesquisa.	36
Figura 6: Regiões de intensidade máximas de fluorescência	40
Figura 7: Esquema da Lagoa Aeradas Facultativa (LAF).....	42
Figura 8: Esquema ilustrativo básico do preparo da amostra	47
Figura 9: Sistema <i>Manyfold</i> para condicionamento, extração.....	48
Figura 10: Diluições para preparo dos pontos da curva analítica a partir de uma.....	49
Figura 11: Interrelação entre os diferentes métodos de construção da curva analítica.	51
Figura 12: Matriz de Emissão e Excitação das amostras de efluente usadas no experimento.....	55
Figura 13: Curvas analíticas com padrão de Catecol, Mequinol e Eugenol em água.	58
Figura 14: Curvas analíticas com padrão de ácido dehidroabiético,	60
Figura 15: Parâmetros de controle e valores de eficiência de remoção, medidos da Lagoa Aerada Facultativa (LAF) durante o período de funcionamento experimento.	62
Figura 16: Valores médios de remoção dos parâmetros de monitoramento da LAF durante tratamento com COV=0,2 kgDQO/m³d nas diferentes condições de oxigenação.	64
Figura 17: Matriz de Emissão e Excitação da amostra de entrada e saída da LAF durante tratamento na Fase I.	66
Figura 18: Matriz de Emissão e Excitação da amostra de entrada e saída da LAF durante tratamento na Fase II.	69
Figura 19: Matriz de Emissão e Excitação da amostra de entrada e saída da LAF durante tratamento na Fase III.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização do efluente <i>kraft</i>	22
Tabela 2: Estudos envolvendo espectroscopia de fluorescência na elucidação da MOD em efluentes.....	24
Tabela 3: Compostos específicos oriundos de efluente de celulose e papel analisados por métodos cromatográficos.....	27
Tabela 4: Eficiências obtidas de diferentes estudos no tratamento de efluente de celulose e papel em sistemas biológicos aerados.....	33
Tabela 5: Métodos de análise físico-química e de preservação e caracterização da amostra.....	38
Tabela 6: Condições de contorno e tempo de operação da LAF em cada fase do experimento.....	44
Tabela 7: Características químicas dos compostos estudados.....	46
Tabela 8: Reagentes utilizados na construção das curvas de calibração.....	49
Tabela 9: Caracterização de amostras do efluente homogeneizado da indústria de celulose e papel <i>kraft</i> do tratamento.....	53
Tabela 10: Caracterização do licor da prensa e da água de lavagem da indústria de celulose e papel <i>kraft</i>	54
Tabela 11: Precisão e exatidão em testes de recuperação em água.....	58
Tabela 12: Eficiência de remoção da LAF durante Fase I.....	65
Tabela 13: Eficiência de remoção da LAF durante Fase II.....	68
Tabela 14: Eficiência de remoção da LAF durante Fase III.....	71
Tabela 15: Dados dos parâmetros de controle, monitorados ao longo dos 500 dias de funcionamento do experimento com a LAF.....	87

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Parâmetros instrumentais para análise dos compostos fenólicos em HPLC-DAD.....	57
Quadro 2: Parâmetros instrumentais de medição para análise dos ácidos resínicos em CG-MS/MS.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Área Espectral
APHA	<i>American Public Health Association</i>
CFT	Compostos Fenólicos Totais
CL	Compostos Lignínicos
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Carga Orgânica Volumétrica
DAD	Detector de Arranjo de Diodos (<i>Diode Array Detector</i>)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio em 5 dias a 20 °C
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EIPC	Efluente da Indústria de Celulose e papel
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IBÁ	Indústria Brasileira de Árvores
LAF	Lagoa Aerada Facultativa
MBBR	Reator Aeróbio de Leito Móvel (<i>Moving Bed Biofilm Reactor</i>)
MEEF	Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
OD	Oxigênio Dissolvido
PARAFAC	Análise de Fator Paralelo (<i>Parallel Factor Analysis</i>)
SPE	Extração em Fase Sólida (<i>Solid Phase Extraction</i>)
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
UA	Unidade de Absorbância
UR	Unidade Raman
UV-VIS	Espectrofotometria Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	16
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO INDUSTRIAL <i>KRAFT</i>	19
3.2. ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE POLPAÇÃO <i>KRAFT</i>	21
3.3. MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE.....	22
3.3.1. Espectroscopia de Fluorescência	24
3.4. COMPOSTOS ESPECÍFICOS.....	26
3.4.1. Ácidos resínicos.....	28
3.4.2. Fenol.....	29
3.5. TRATAMENTO DO EFLUENTE <i>KRAFT</i>	30
3.5.1. Sistemas de Lagoas Aeradas Facultativas e Lodo Ativado	30
3.5.2. Aspectos construtivos das LAFs.....	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	37
4.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	39
4.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE <i>KRAFT</i>	41
4.4. MÉTODO PARA CROMATOGRAFIA	45
4.4.1. Preparação da amostra.....	45
4.4.2. Validação do método cromatográfico	48
5. RESULTADOS.....	53
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	53
5.2. MATRIZ DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA	55
5.3. MÉTODO CROMATOGRÁFICO	57
5.4. EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO	61
5.5. TESTES DE OXIGENAÇÃO NA LAF	65
6. CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS.....	77
ANEXO 1.....	87

1. INTRODUÇÃO

As indústrias de celulose e papel representam importante base para a economia brasileira, só no ano de 2023 este setor fechou seu balanço com superávit de US\$ 11,4 bilhões, avanço de 26% em relação ao ano anterior, sendo responsável por cerca de 3,8 milhões de empregos diretos, indiretos e resultantes do efeito-renda (IBÁ, 2024).

Em contrapartida a esse desenvolvimento econômico, a indústria de celulose e papel ainda enfrenta desafios para melhorar sua gestão de poluentes, considerando os *feedbacks* ambientais e requisitos legais dos órgãos ambientais competentes (Kamali; Khodaparast, 2015). De acordo com Domenico *et al.* (2015), esse setor é caracterizado pelo alto consumo de água em seus processos, gerando grandes volumes de efluentes líquidos com elevado potencial de contaminação ambiental.

O processo mais empregado para a produção de polpa em todo o mundo é o processo *Kraft* (IPPC, 2015). Vários estudos têm indicado que esse processo gera efluente com altas concentrações de matéria orgânica e cor, além de compostos recalcitrantes e/ou causadores de toxicidade aquática, especialmente no nível reprodutivo. Sem o devido tratamento, esse efluente contendo compostos com grande potencial poluidor causa impacto significativo no ambiente aquático (Dykstra *et al.*, 2015; Khan *et al.*, 2015; Balabanič *et al.*, 2017; Zhong, Wang e Wang, 2018; Bahamonde *et al.*, 2019; Dixitti *et al.*, 2019; Inam *et al.*, 2019; Orrego *et al.*, 2019).

Os sistemas de tratamento do Efluente da Indústria de Celulose e papel (EIPC), de uma maneira geral, são compostos por: Tratamento Preliminar (remoção de sólidos grosseiros), Tratamento Primário (remoção de sólidos suspensos, ajuste de pH e temperatura), Tratamento Secundário (remoção de matéria orgânica e de outros compostos tóxicos) e Tratamento Terciário (geralmente processos físico-químicos ou filtração por membranas). A etapa mais crítica e também a mais estudada no tratamento do EIPC é a etapa do Tratamento Secundário (Fonseca, Costa e Barbosa, 2015).

Nos países em desenvolvimento, o tratamento secundário mais utilizado para este efluente ainda é o sistema de lagoas de estabilização, que pode incluir: lagoas aeradas facultativas, associação entre anaeróbias e facultativas; aeradas seguidas de facultativas; aerada de mistura completa seguidas de lagoa de decantação, e ainda, lagoa de maturação. Estes sistemas são bastante eficientes em remover a matéria

orgânica lábil (de fácil biodegradação), mas alguns compostos lignínicos e seus derivados mais recalcitrantes persistem no efluente mesmo depois do tratamento. As limitações econômicas para uso de tecnologias de tratamento biológico avançadas e potencialmente mais eficazes, somada a falta de controle dos processos para aprimoramento de plantas antigas de sistemas de tratamento, frequentemente conduzem à incompleta degradação de uma parte da matéria orgânica dissolvida mais recalcitrante (Kamali e Khodaparast, 2015; Zainith *et al.*, 2019).

No Brasil, as Lagoas Aeradas Facultativas (LAF) têm sido amplamente utilizadas para tratamento de esgoto doméstico e águas residuárias industriais, principalmente por conta da disponibilidade de área, do clima favorável e da sua facilidade operacional. No entanto, o tratamento do EIPC em LAF ainda possui limitações, como a incompleta degradação dos compostos lignínicos presente nesse efluente, que nesses ambientes aerados sofrem despolimerização possibilitando formação de novos compostos fenólicos de menor massa molecular (MM), mas que também podem causar impacto na biota aquática (Machado, Xavier e Couto, 2018; Dixitti *et al.*, 2019; Orrego *et al.*, 2019; Bahamonde *et al.*, 2019). Existe a necessidade de mais estudos que expliquem esse tipo de fenômeno, correlacionando-o com os parâmetros de controle do sistema, de modo a encontrar as condições operacionais adequadas para melhor eficiência do tratamento.

Partindo dessas premissas, o presente trabalho se iniciou com a hipótese de que condições operacionais do tratamento (Tempo de Aeração, Tempo de Detenção Hidráulica) influenciam na degradação da matéria orgânica dissolvida, bem como na toxicidade e particionamento de compostos específicos. Assim, estudos visando o aprimoramento de métodos analíticos eficazes e acessíveis, como é o caso da espectrometria de fluorescência, na caracterização e quantificação dos contaminantes presentes no EIPC, relacionando-os com as condições operacionais do tratamento utilizado, ajudariam a entender melhor a dinâmica de formação destes compostos, o que facilitaria a proposta de soluções de tratamento mais otimizados.

2. OBJETIVO

Este trabalho propõe a aplicação de Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência como método de monitoramento do efluente de celulose e papel de uma indústria da região metropolitana de Curitiba-PR durante tratamento biológico com aeração facultativa, a nível de bancada, em diferentes condições operacionais, visando a otimização da degradação de matéria orgânica dissolvida recalcitrante dentro destes sistemas.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar do efluente de celulose e papel da indústria;
- Medir eficiência do tratamento do efluente bruto em sistema biológico com aeração facultativa – protótipo de Lagoa Aerada Facultativa (LAF) – em nível de bancada por meio dos parâmetros de DBO, DQO, Turbidez, Cor, Comp. Lignínicos (CL), Comp. Fenólicos Totais (CFT), Área Espectral (AE), Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência (MEEF) e Carbono Orgânico Total (COT);
- Investigar efeito de diferentes níveis de oxigenação (OD) na eficiência do tratamento;
- Validar metodologia para detecção e quantificação de compostos fenólicos e ácidos resínicos por cromatografia;
- Comparar os resultados das análises de CL, CFT e análises cromatográficas dos compostos específicos, com os resultados de medida indireta de matéria orgânica recalcitrante dissolvida obtidos pela metodologia de MEEF;
- Testar metodologia de MEEF como ferramenta auxiliadora no monitoramento operacional de sistemas de tratamento biológico aerado facultativo visando otimização do sistema de aeração e redução da geração de compostos fenólicos de baixo peso molecular durante tratamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As indústrias de celulose e papel representam importante base para a economia brasileira, devido principalmente à grande disponibilidade de recursos florestais no país. A indústria de base florestal fechou o ano de 2018 com superávit de US\$ 11,4 bilhões, avanço de 26% em relação ao ano anterior. As exportações somaram cerca de US\$ 12,5 bilhões, o equivalente a 5,2% das exportações brasileiras (IBÁ 2022a).

O setor de árvores plantadas também é responsável por cerca de 3,8 milhões de empregos diretos, indiretos e resultantes do efeito-renda, que conseqüentemente, leva a geração de R\$ 12,8 bilhões em tributos federais, estaduais e municipais, equivalente a 0,9% da arrecadação nacional. Além disso, projetos que visam aumento dos plantios, ampliação de fábricas e novas unidades são da ordem de R\$ 32,9 bilhões até 2023 (IBÁ, 2022a).

Em 2019, o Brasil produziu cerca de 19,7 milhões de toneladas de celulose, despontando na segunda posição no ranking mundial (IBÁ, 2022b). Esta produção se concentra, principalmente, nas proximidades dos setores consumidores como as regiões Sul e Sudeste do Brasil, como representado na **Figura 1**.

Figura 1: Distribuição geográfica da produção de celulose e papel.



Fonte: Adaptado de IBÁ (2023b).

Os grupos de plantas utilizado para interesse florestal são as coníferas (gimnospermas) e as folhosas (angiospermas), mas quando se trata da obtenção de produtos derivados de celulose, as coníferas dos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus* são as mais cultivadas no Brasil, em função do rápido crescimento e das características físicas, anatômicas e químicas da madeira destas plantas, principalmente no que diz respeito aos seus teores de carboidratos (celulose e hemicelulose) desejáveis para as indústrias que produzem polpa celulósica. De acordo com Klock *et al.* (2005) a composição química das madeiras de coníferas tem em média 42 ± 2 % de celulose, 27 ± 2 % hemicelulose, 28 ± 3 % de lignina e 8 ± 2 % de extrativos.

A celulose é insolúvel na maioria dos solventes, incluindo álcalis fortes, em temperatura ambiente, por conta disso, para extrair a celulose e hemicelulose da madeira, há a necessidade de submeter o material fragmentado (serragem ou cavacos) a elevadas temperaturas, aplicação de pressão e combinação com reagentes químicos (Bajpai, 2010).

Diferente da celulose e hemicelulose, a lignina não é formada por polissacarídeos, mas sim por outra unidade básica estrutural: o fenil-propano, que é composto por um anel aromático e unidades de propano (carbonos α , β e γ) (Rowell, 2005). A lignina apresenta grupos funcionais metoxílicos (OCH_3), hidroxílicos (OH) e carboxílicos (COOH) e, de modo geral, moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio formam a composição básica da lignina; no entanto, sua estrutura química é difícil de ser definida, pois sofre muitas alterações durante as práticas de seu isolamento da madeira, que são bastante drásticas (Klock *et al.*, 2005).

Já os extrativos são compostos, em sua maioria, solúveis em materiais voláteis com vapor d'água e água, ou solúveis em solventes orgânicos (éter etílico e álcool etílico), e juntamente com as cinzas (compostos inorgânicos) fazem parte de um grupo chamado de componentes estranhos da madeira. Os extrativos são quimicamente classificados em três grandes grupos: terpenos e terpenoides; compostos alifáticos, graxas e ceras; e compostos fenólicos (Rowell, 2005).

Os terpenos são compostos com função de proteção da árvore, caracterizados por substâncias voláteis e secreções da madeira (ácidos resinosos), enquanto os terpenoides compõem várias classes de hormônios vegetais, como β -sitosterol, estigmasterol, campesterol e betulinol. Já os compostos fenólicos, assim como os terpenos, também atuam com função protetora na árvore, e são classificados em: taninos (hidrolisáveis e condensáveis), flavonoides, lignanas, quinona e

estilbenos. Como o próprio nome já diz, são constituídos por unidades de polifenóis, arranjadas de diversas maneiras (Klock *et al.*, 2005).

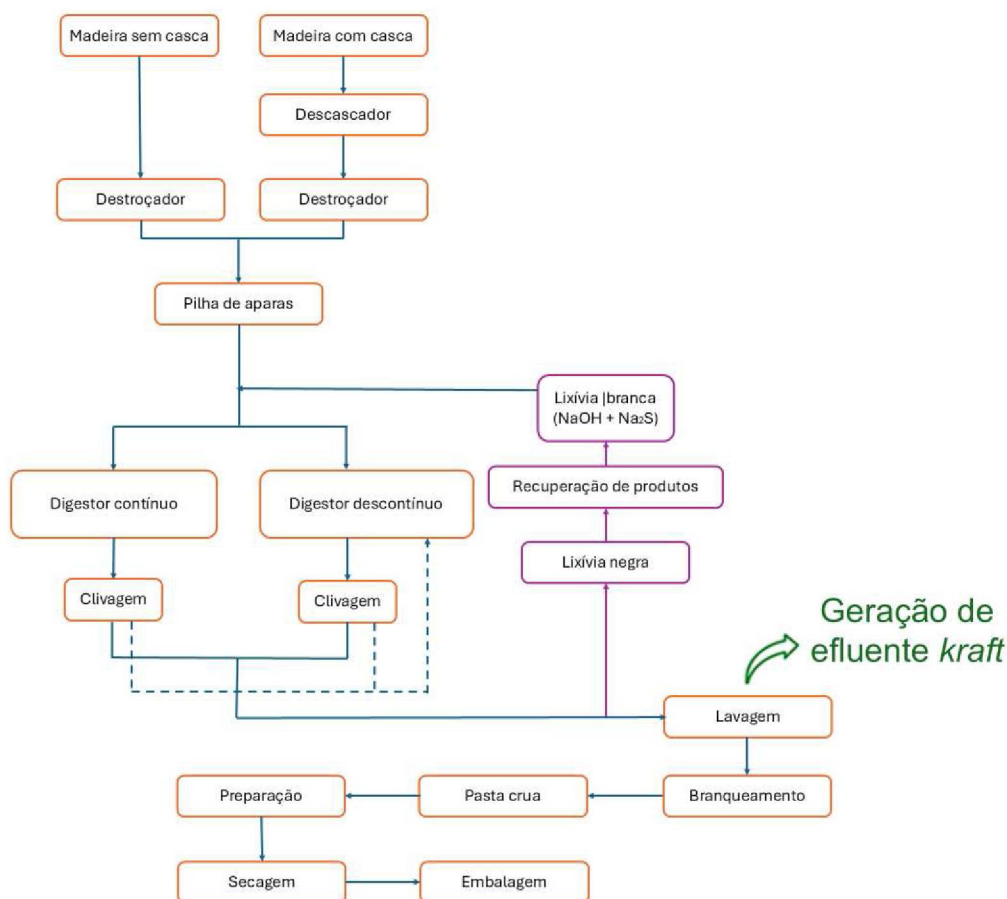
Apesar de existirem processos de separação da lignina na madeira, para aproveitamento desta molécula de forma mais completa em produtos comerciais como bioplásticos, resinas fenólicas e fibras de carbono (Lobato-Rodríguez *et al.*, 2023), na indústria de celulose e papel, os subprodutos da lignina não são aproveitados e vão parar nos sistemas de tratamento de efluente dessas indústrias, contribuindo para a toxicidade e recalcitrância desse efluente (Gutiérrez, Del Rio e Martínez, 2009).

3.1. CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO INDUSTRIAL *KRAFT*

A primeira etapa da produção de papel é a separação das fibras de celulose dos outros constituintes da madeira para formação da polpa celulósica, que pode ser realizada por processo mecânico e/ou químico. Somente depois dessa etapa, a polpa de celulose é convertida no papel propriamente dito.

O processo *Kraft* é o mais empregado para a produção de polpa em todo o mundo. Cerca de 80% da polpa é produzida utilizando este processo, que também é conhecido como processo “sulfato”, por conta da reposição das perdas ser feita com sulfato de sódio (Miguel, 2018). A **Figura 2** apresenta um diagrama geral do processo de produção *Kraft*.

Figura 2: Diagrama do processamento *Kraft* de celulose e papel.



Fonte: Adaptado de Agapito (2007).

De acordo com o relatório *Integrated Pollution Prevention and Control* (IPPC, 2015), os primeiros passos do processo *Kraft* são: estocagem de madeira, descascamento, produção de cavacos (destroçador) e peneiramento. Para a produção de celulose via processo químico é necessário utilizar a madeira na forma de cavacos uniformes para garantir um cozimento homogêneo e obter o melhor rendimento. Já o peneiramento tem como objetivo separar as frações de cavaco muito finas ou muito acima do tamanho padrão (IPPC, 2015).

Na etapa do cozimento, é feita a dissolução da lignina e de parte das hemiceluloses, separando as fibras no licor de cozimento. Os compostos químicos usados são o sulfeto e o hidróxido de sódio (com pH ajustado entre 13 e 14 no início do cozimento). Em seguida vem a lavagem, que tem como objetivo separar as fibras e o licor negro (impregnado com lignina, hemiceluloses e outros compostos solubilizados durante o cozimento) para que esse último possa ser encaminhado para

o processo de recuperação de insumos químicos e energia, enquanto as fibras são enviadas para a etapa seguinte (IPPC, 2015).

Sistemas eficientes de lavagem reduzem a quantidade de licor nas etapas seguintes, o que consequentemente reduz o consumo de produtos químicos e a carga orgânica das águas residuárias. No final da lavagem, a polpa é submetida ao processo de depuração em peneiras centrífugas, visando separar o material não processado (Miguel, 2018).

A deslignificação com oxigênio, normalmente, é um estágio intermediário entre o cozimento e a etapa de lavagem. Em geral, é feita em meio alcalino, utilizando-se licor branco oxidado, contendo hidróxido e tiosulfato de sódio decorrente da oxidação do sulfeto. Alguns processos fazem uso da lavagem intermediária (aplicada antes da deslignificação), o que reduz significativamente o arraste de matéria orgânica das lavagens subsequentes para as águas residuárias (IPPC, 2015).

Como as etapas anteriores não removem toda a lignina, algumas indústrias incluem a etapa de branqueamento, na qual o objetivo é chegar a uma polpa com alvura maior e mais estável (baixa reversão) fazendo uso de agentes químicos oxidantes para tal função. Em geral, quando está contido no processo, o branqueamento é feito em mais de um estágio, normalmente quatro ou cinco, incluídos no processo após a lavagem da pasta crua. Os agentes químicos mais usados são dióxido de cloro, ozônio, oxigênio, peróxido e ácido peracético (Miguel, 2018).

Após o branqueamento é feita uma depuração utilizando o mesmo tipo de equipamento que faz a depuração da polpa marrom que saiu do digestor. Em fábricas integradas, a polpa é bombeada para a fabricação de papel com cerca de 4% de teor de sólidos da polpa seca. Em fábricas não integradas, a polpa é prensada e depois seca com vapor em um processo multi-estágios, para então ser transportada com um teor de sólidos de aproximadamente 92% (IPPC, 2015).

3.2. ÁGUAS RESIDUÁRIAS DO PROCESSO DE POLPAÇÃO *KRAFT*

As águas residuárias do processo de polpação *kraft* possuem altas concentrações de matéria orgânica, cor, compostos de desregulação endócrina (fitosteróis) e compostos fenólicos de alto peso molecular, que se lançados sem o devido tratamento, causam impacto significativo no ambiente aquático (Dykstra *et al.*,

2015; Zhong, Wang e Wang, 2018; Orrego *et al.*, 2019; Dixitti *et al.*, 2019; Inam *et al.*, 2019). Na **Tabela 1** são apresentadas as principais características do efluente do processo de polpação *Kraft*.

Tabela 1: Caracterização do efluente *kraft*.

Parâmetros	Efluente <i>kraft</i> na Literatura*
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	771 – 2368
DBO _{5,20} (mg O ₂ L ⁻¹)	156 – 565
DBO ₅ /DQO	0,20 – 0,34
CFT (UV ₂₁₅) (mg L ⁻¹)	234 – 831
Cor (VIS ₄₄₀) (UA)	0,40 – 0,89
CL (UV ₂₈₀) (UA)	0,67 – 5,45
pH	3,2 – 11,3

Nota: * Faixa que engloba valores de caracterização encontrados nos trabalhos de Villamar *et al.* (2009), Lagos *et al.* (2009), Chamorro *et al.* (2010) e Xavier *et al.* (2011). **Legenda:** DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio); DQO (Demanda Química de Oxigênio); CFT (Compostos Fenólicos Totais); CL (Compostos Lignínicos); AE (Área Espectral).

Como mostrado na **Tabela 1** o efluente de celulose e papel *kraft* possui grande concentração de matéria orgânica, mas também possui compostos fenólicos e lignínicos derivados da madeira, e diversos pesquisadores da atualidade chamam a atenção para a presença desses compostos derivados dos extrativos da madeira presentes no efluente de celulose, por suas características recalcitrantes e causadoras de toxicidade aquática, especialmente no nível reprodutivo (Khan *et al.*, 2015; Dykstra *et al.*, 2015; Balabanič *et al.*, 2017; Dixitti *et al.*, 2019; Orrego *et al.*, 2019; Bahamonde *et al.*, 2019).

3.3. MATÉRIA ORGÂNICA RECALCITRANTE

Compostos refratários também denominados recalcitrantes ou persistentes, podem ser definidos de forma simplista como moléculas de difícil biodegradação. Estas moléculas podem se originar de 3 fontes: Compostos inicialmente presentes na matéria prima do efluente bruto (Rowell, 2005), compostos formados durante outros processos de digestão térmica e alcalina (Toutian *et al.*, 2020) e compostos formados durante o tratamento do efluente por processos biológicos (Chamorro *et al.*, 2009; Dignac *et al.*, 2000).

Apesar da definição de refratários ser altamente subjetiva e dependente do método de degradação utilizado no tratamento, a refratriedade tem sido amplamente pesquisada e documentada na literatura (Namour e Müller, 1998; Barker e Stuck, 1999; Réveillé *et al.*, 2003; Das, Dagnew e Ray, 2021; Faixo *et al.* 2021).

No caso do efluente de celulose e papel *kraft*, devido à natureza química complexa da Matéria Orgânica Dissolvida (MOD) presente nesse efluente, é difícil elucidar sua estrutura molecular composta por milhares de variedades de subestruturas alifáticas e aromáticas com diferentes grupos funcionais, dentre estes, carbonila, carboxila, hidroxila e fenólica, quase sempre associados a cadeias aromáticas (Nebbioso e Piccolo, 2013).

A maioria dos estudos encontrados na literatura apresentam análises de compostos específicos utilizando tecnologias mais avançadas como cromatografia, um método reconhecidamente eficiente e preciso para identificação e quantificação de compostos, mas que necessita de equipamentos caros, reagentes com alto grau de pureza e operadores qualificados, além de gerar grande quantidade de resíduos de solventes. Em contrapartida, apesar da complexidade química da MOD presente no efluente de celulose e papel, ela também pode ser investigada por técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de fluorescência (Carstea *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2020). Na **Tabela 2** são apresentados alguns estudos que usaram espectroscopia de fluorescência para elucidar MOD em efluentes industriais, incluindo efluente de celulose e papel.

Tabela 2: Estudos envolvendo espectroscopia de fluorescência na elucidação da MOD em efluentes.

Autores	Tema da pesquisa
Santos, <i>et al.</i> (2001)	Caracterização da MOD em efluente de fábrica de papel via fluorescência 3D (MEEF).
Chen, <i>et al.</i> (2003)	Integração de MEEFs para avaliar MOD em efluentes industriais, incluindo celulose.
Carvalho, <i>et al.</i> (2008)	Efeito da radiação solar na fluorescência da MOD de efluentes.
Murphy, <i>et al.</i> (2011)	Análise comparativa entre diferentes fontes de reuso de água com fluorescência.
Cawley, <i>et al.</i> (2012)	Fluorescência de MOD de efluentes de celulose na baía do Maine.
Ishii e Boyer (2012)	Componentes PARAFAC comuns em MOD de ambientes naturais e industriais.
Liao, <i>et al.</i> (2013)	MEEF + PARAFAC para identificar 8 componentes fluorescentes em efluentes de celulose.
Xu, <i>et al.</i> (2021)	Uso de MEEF, NMR e FT-IR para identificar lignina e ácidos carboxílicos em efluentes de celulose.
Zhou, <i>et al.</i> (2021)	Mostraram que frações fulvicas e húmicas permanecem mesmo após tratamento de coagulação em efluente de celulose.
Kulandaivelu, <i>et al.</i> (2023)	Usaram inteligência artificial (redes neurais) para interpretar dados de fluorescência para prever DOC em efluentes de celulose.

Nota: MOD – Matéria Orgânica Dissolvida; MEEF – Matriz de Emissão e Excitação de fluorescência; PARAFAC – Análise de Fator Paralelo (*Parallel Factor Analysis*).

3.3.1. Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência fundamenta-se na excitação de moléculas por radiação eletromagnética e subsequente emissão de luz em comprimentos de onda maiores. Esse processo, característico de fluoróforos, é amplamente explorado em análises qualitativas e quantitativas devido à alta sensibilidade e especificidade da técnica. Suas aplicações abrangem desde a detecção de contaminantes orgânicos em sistemas aquáticos até a caracterização de biomoléculas e traçadores industriais (Lakowicz, 2006).

Entre as técnicas de fluorescência, a emissão convencional e a fluorescência síncrona são as mais simples, enquanto a Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência (MEEF) também conhecida como fluorescência tridimensional (3D-MEEF) ou impressão digital de fluorescência, é hoje a técnica mais interessante e completa para rastrear alterações de substâncias orgânicas, devido à enorme

quantidade de dados, mapas visuais e informações multidimensionais que fornece (Poojamnong *et al.*, 2020).

Vários métodos de interpretação de mapas MEEF já foram desenvolvidos, desde métodos básicos como seleção de pico (Peak- Picking) e Integração Regional de Fluorescência (FRI) até métodos quimiométricos, como Análise de Fatores Paralelos (PARAFAC) e Análise de Componentes Principais (PCA). O método Peak-picking é uma metodologia simples que serve para análise e interpretação dos dados de absorção de fluorescência, sinalizando pares de comprimento de onda de Excitação e Emissão ($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$), onde se encontra a intensidade máxima de absorbância (Rodríguez-Vidal *et al.*, 2020).

De acordo com Cooper *et al.*, (2019), as intensidades de excitação/emissão espectrofotométrica podem ser exibidas em ‘unidades arbitrárias’ (UA) ou normalizadas pela área do espectro de fluorescência síncrona de algum reagente de padrão conhecido, ou mesmo pelo Pico Raman de dispersão da água (Lawaetz e Stedmon, 2009; Murphy *et al.*, 2010). Já o método FRI possui como ideia central a divisão da MEEF em várias regiões, traçando linhas horizontais e verticais de acordo com o comprimento de onda característico dos picos de fluorescência para substâncias semelhantes a ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e subprodutos solúveis microbianos.

Nesse caso a quantidade relativa dessas substâncias é obtida calculando, por integração, o volume abaixo de sua respectiva região dentro do MEEF. Os limites são bastante flexíveis podendo ser impostos de acordo com interesses específicos de aplicação do método (Chen *et al.* 2003; Li *et al.*, 2020). Quanto ao uso das técnicas avançadas de interpretação da MEEF, estas têm levado a inúmeras descobertas sobre as características da MOD presente em águas residuárias, mas também é possível encontrar muitos problemas relacionados à aplicação generalista desses métodos de interpretação, sendo recomendável o aprimoramento das técnicas adaptando-as para cada situação e/ou tipo de resíduo (Li *et al.*, 2020).

Cohen *et al.*, (2014) também afirmam que se deve ter cautela ao generalizar a sensibilidade de componentes fluorogênicos encontrados em águas residuárias, tanto devido às diferenças nas características da água, quanto às múltiplas diferenças possíveis nos processos de tratamento.

As ferramentas quimiométricas PARAFAC e PCA têm sido amplamente usadas para fazer a separação dos componentes fluorescentes, e alguns

componentes encontrados têm sido atribuídos a espécies específicas de matéria orgânica presentes em amostras de água e efluentes. Entretanto, de acordo com Li *et al.* (2020), ainda é mais seguro afirmar que cada um destes componentes representa um grupo de compostos orgânicos com propriedades de fluorescência semelhantes. Dessa forma as pontuações dos componentes indicariam as concentrações relativas desses grupos ou frações orgânicas, e as cargas de excitação e emissão indicariam seus espectros característicos de excitação e emissão.

Considerando que a separação dos componentes ainda não leva à separação por espécies específicas, pode-se dizer que os métodos quimiométricos, quando comparados com métodos mais simples (*Peak-Picking* e FRI), apenas adicionam precisão estatística à interpretação da MEEF, pois viabilizam a análise de um grupo de dados com 3 ou mais variáveis, em um grande volume de amostragens ($n > 50$). Em contrapartida, existe a limitação de se tratar de ferramentas demoradas, que requerem softwares específicos e computadores com alto desempenho, além de precisar de operador especializado. Tudo isso acaba por tornar esses métodos viáveis apenas em aplicações de pesquisa.

Alternativamente, o método *Peak-Picking* é uma ferramenta rápida compatível com o monitoramento das mudanças na composição do efluente dentro do ambiente industrial, uma vez que as indústrias geralmente precisam e exigem métodos analíticos simples e rápidos (Rodríguez-VIDAL *et al.*, 2020). Além disso, o fato das regiões com incidência de maior intensidade de fluorescência nas amostras aquáticas, até agora, não estarem atribuídas a compostos orgânicos específicos, não impede que as unidades arbitrárias de intensidade máxima de cada região MEEF sejam avaliadas qualitativamente e semiquantitativamente, de forma que as diferenças encontradas possam ser usadas para ilustrar variações na composição da matéria orgânica dessas amostras dentro de um determinado conjunto de dados (Carstea *et al.*, 2016).

3.4. COMPOSTOS ESPECÍFICOS

Na **Tabela 3** estão listados alguns dos compostos específicos do efluente *Kraft* que já foram analisados no efluente de papel e celulose *kraft*.

Tabela 3: Compostos específicos oriundos de efluente de celulose e papel analisados por métodos cromatográficos.

Autor	Composto/grupo funcional	Método analítico	Origem da amostra/ processo/ madeira
Ellis <i>et al.</i> , 2003	Ácido Isopimárico (391 µg/L) Ácidos abiético (9226 µg/L) Ácido desidroabiético (1809 µg/L) β-sitosterol (52 µg/L) Estigmasterol (<0,1 µg/L) Campesterol (0,8 µg/L)	CG-MS	Amostra de efluente de fábrica/ Kraft-PTM/ <i>Pinus</i>
Bandelj <i>et al.</i> , 2006	Guaiaicol (0,6 – 5,9 µg/L) Ácido Isopimárico (7 – 157 µg/L) Ácidos abiético (24 – 429 µg/L) Ácido desidroabiético (75 – 2790 µg/L) β-sitosterol (1302 – 26086 ng/L) Estigmasterol (225 – 2595 ng/L) Campesterol (146 – 1161 ng/L)	CG-MS	Amostra de efluente de fábrica/Kraft-TMP/ <i>Pinus</i>
Mahmood-Khan e Hall, 2008	β-sitosterol (32 – 391 µg/L) Estigmasterol (0,6 – 35 µg/L) Campesterol (11 – 191 µg/L)	CG-MS	Amostra de efluente de fábrica /Kraft branqueada/ Mix de madeiras
Plant <i>et al.</i> , 2014	Alifático Aromático Metoxi-fenol Fenol N-produtos P-produtos	Fracionamento CG-MS	Amostra de efluente de fábrica /Kraft branqueada e tissui / <i>Pinus</i> /
	Carbonil Aromático O-alquil Alquil	Fracionamento Solid- State ¹³ C NMR	Amostra de efluente de fábrica /Kraft branqueada e tissui / <i>Pinus</i> /
Drykstra <i>et al.</i> , 2015	β-sitosterol (439 µg/L) Estigmasterol (58 µg/L) Campesterol (44 µg/L)	CG-MS	Amostra de efluente de fábrica /Kraft/ Mix de madeiras/
Balabanič <i>et al.</i> , 2017	Ftalato de dimetila (2,1 – 5,1 µg/L) Ftalato de dietila (4,2 – 7,8 µg/L) Ftalato de dibutil (5 – 19 µg/L) Ftalato de benzilbutil (5,8 – 12 µg/L) Bis (2-etil-hexil) ftalato (7,9 – 21 µg/L) bisfenol a (7,4 – 18 µg/L) Nonilfenol (0,3 – 7,7 µg/L)	CG-MS	Amostra de efluente de fábrica/Sem descrição do processo ou da madeira
Zhou, Zhang e Sun, 2017	Phenol PCP: pentachlorophenol 2,4,6-TCP: 2,4,6-trichlorophenol 2-NP: 2-nitrophenol 2,4-DCP: 2,4-dichlorophenol	Cromatografia líquida	Amostra de água de rio que recebe efluente de celulose e papel
Brunswick <i>et al.</i> , 2021	Ácidos abiético Ácido levopimárico Ácido palústrico Ácido neoabiético Ácido desidroabiético Ácido pimárico Ácido isopimárico Ácido sandaracopimárico	Cromatografia líquida	Amostra de água de rio que recebe efluente de celulose e papel

Como pode se observar na **Tabela 3**, a maioria dos compostos estudados estão incluídos nos grupos dos compostos fenólicos, ácidos resínicos e fitoesteróis. Sendo que fábricas que utilizam madeira macia (*pinus*) apresentam efluente final com quantidade de fitoesteróis menos preocupantes do que fábricas que utilizam madeira

macia (eucalipto) (Lopes, Pereira e Almeida, 2018). Como no presente estudo será utilizado efluente de fábrica de celulose e papel *kraft* que utiliza madeira macia como matéria prima, será dada maior atenção aos ácidos resínicos e compostos fenólicos.

3.4.1. Ácidos resínicos

Os ácidos resínicos presentes no efluente de celulose e papel *kraft* tem origem nos resíduos dos extrativos da madeira que vão parar no efluente após a lavagem da polpa. A faixa de concentração de ácidos resínicos nesse efluente varia na faixa de 10 a 10.000 mg/L para polpação mecânica e 0,05–1000 mg/L para polpação química (Meyer e Edwards, 2014), enquanto o LC₅₀ de 96 h para ácidos resínicos varia de 0,4 a 1,7 mg/L para truta arco-íris (Mcleay, 1987).

No tratamento biológico, os ácidos resínicos criam uma resistência física entre substratos e microorganismos, tornando os demais substratos inacessíveis à hidrólise enzimática (o que reduz a taxa de hidrólise), além de efeitos tóxicos sobre os microorganismos anaeróbios (Pereira *et al.*, 2005).

Além disso, devido à maior hidrofobicidade ($\log K_{ow}$ 1,74–5,80), os ácidos resínicos possuem uma grande afinidade com partículas sólidas, sendo facilmente aderidos pela fração sólida do tratamento, o que pode comprometer a destinação final adequada para esse lodo já que essas partículas carregam a toxicidade e recalcitrância dos ácidos resínicos.

O efeito negativo dos ácidos resínicos foi comprovado pela taxa inicial mais lenta de produção de metano e menor volume de produção de metano por dia num estudo feito por Meyer *et al.* (2016). Um estudo anterior mencionou que a biodegradabilidade do ácido dehidroabiético, durante o tratamento anaeróbio de efluentes de indústria de celulose e papel, foi inferior a 10% em um reator de leito de lodo granular (Meyer *et al.*, 2016).

3.4.2. Fenol

Uma parte dos compostos fenólicos presentes no efluente de celulose e papel *kraft* tem origem nos extrativos da madeira, no entanto esses compostos também podem se formar durante o cozimento da lignina (no processo de polpação) e no processo de tratamento biológico aeróbio, sendo esse um comportamento típico de sistemas biológicos bem aerados, que resulta tanto da remoção biológica de grupos metoxi quanto da auto-oxidação de Compostos Fenólicos de alta MM gerando compostos de menor MM, que ainda continham o grupamento OH em ligações aromáticas (Chamorro *et al.*, 2009).

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

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

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

Os compostos fenólicos de baixo peso molecular são considerados mais tóxicos para os microorganismos relativamente aos de elevado peso molecular, uma vez que apresentam níveis de hidrofobicidade superiores afetando os transportadores membranares e comprometendo a integridade celular. Além disso, os compostos

fenólicos originam também espécies reativas (H_2O_2 , O^{2-} e $\text{OH}^\cdot$) que têm impacto negativo nas células microbianas, induzindo à sua apoptose (Monlau *et al.*, 2014).

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

3.5. TRATAMENTO DO EFLUENTE KRAFT

Uma vez que a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Resolução nº 081/2010 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CEMA), no estado do Paraná, impõem limites para o lançamento de efluentes em corpos hídricos, as empresas precisam se adequar a essas legislações. Assim, as indústrias de celulose e papel fazem uso de tecnologias de tratamento para redução dos valores de parâmetros relacionados a impactos ambientais, como DBO_5 , DQO, turbidez, cor, toxicidade, entre outros (Paraná, 2010; Brasil, 2011).

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais freqüentemente utilizados por permitirem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos em CO_2 e H_2O (ou CH_4), com custos relativamente baixos. Dentre os processos de tratamento biológicos, os mais comumente usados no tratamento de efluentes da indústria de celulose e papel são Sistemas de Lodo Ativados e Lagoas Aeradas, ambos sistemas aeróbios (Kamali e Khodaparast, 2015; Vidal *et al.*, 2021).

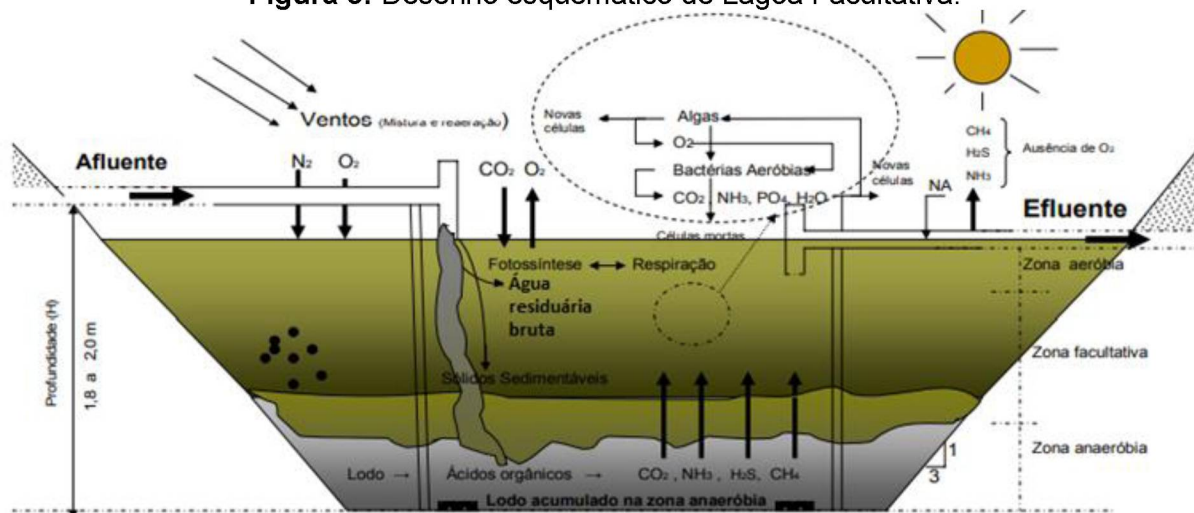
3.5.1. Sistemas de Lagoas Aeradas Facultativas e Lodo Ativado

Os sistemas de lagoas de estabilização estão incluídos entre os mais antigos sistemas biológicos de tratamento de efluentes. O conceito mais abrangente para definição de lagoas é basicamente o de grandes biorreatores, de águas lânticas,

relativamente rasas, construídas para armazenar resíduos (tanto domésticos quanto industriais), que devem resultar na estabilização da matéria orgânica através de processos biológicos. O tratamento biológico em lagoas pode ocorrer em condições anaeróbias, facultativas ou aeróbias, sendo que a zona facultativa ocorre na transição do ambiente aerado pro ambiente anóxico (Von Sperling, 2005).

Na Lagoa Facultativa, a DBO solúvel e finamente particulada é estabilizada aerobiamente por bactérias dispersas no meio líquido, ao passo que a DBO suspensa tende a sedimentar, sendo estabilizada anaerobiamente por bactérias no fundo da lagoa. Uma parte do oxigênio requerido pelas bactérias aeróbias é fornecido pelas algas, através da fotossíntese, outra parte é incorporado da atmosfera para a superfície da lâmina d'água e misturado verticalmente pela movimentação das camadas da estratificação térmica (Jordão; Pessoa, 2014). Na **Figura 3** é apresentado o desenho esquemático da Lagoa Facultativa.

Figura 3: Desenho esquemático de Lagoa Facultativa.



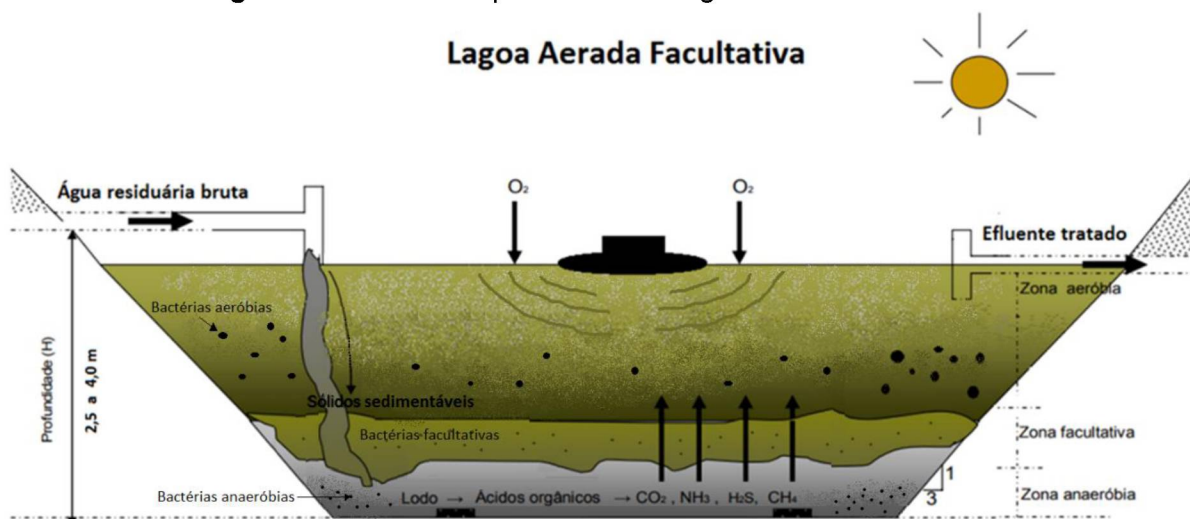
Fonte: Adaptado de Silva Filho (2007).

O sistema de Lagoa Aerada Facultativa por sua vez, possui mecanismos de remoção da DBO similares aos de uma Lagoa Facultativa, entretanto, o oxigênio é fornecido por aeradores mecânicos, ao invés de através da fotossíntese. Em geral, esses aeradores são unidades de eixo vertical que rodam em alta velocidade causando o turbilhonamento da água, o que permite a penetração do oxigênio atmosférico na massa líquida, com isso a Lagoa Aerada Facultativa consegue uma dissolução de oxigênio maior, quando comparada a Lagoa Facultativa tradicional,

permitindo também maior velocidade na degradação da matéria orgânica. Como consequência o tempo de detenção do efluente na lagoa também pode ser menor, variando de 5 a 10 dias (Marais, Ekama e Wentzel, 2017).

Por outro lado, o nível de energia introduzido por esses aeradores é suficiente apenas para manter a oxigenação, mas não para manter a biomassa e os sólidos em suspensão dispersos na massa líquida, o que propicia a formação de zonas anóxicas onde a concentração de oxigênio dissolvido é baixa, favorecendo a proliferação de microorganismos facultativos, e decomposição anaeróbica da matéria orgânica que sedimenta ao fundo. Esse sistema ainda é amplamente utilizado para tratar efluentes industriais no Brasil, em especial efluentes de Indústrias de Celulose e papel (Lewis *et al.*, 2012). Na **Figura 4** é apresentado desenho esquemático da Lagoa Aerada Facultativa.

Figura 4 Desenho esquemático de Lagoa Aerada Facultativa.



Fonte: Adaptado de Silva Filho (2007).

Na **Tabela 4** são apresentados alguns autores que trabalharam com Lagoas Aeradas Facultativas (LAF) no tratamento de efluente de celulose e papel.

Tabela 4: Eficiências obtidas de diferentes estudos no tratamento de efluente de celulose e papel em sistemas biológicos aerados.

Autores	Tipo de reator	Condições	Parâmetro	Eficiência de remoção (%)
Chamorro <i>et al.</i> (2010)	Reator Aeróbio de Leito Móvel (MBBR)	COV de 0,8 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 2,2 d	DBO5 e DQO CFT Estigmasterol Toxicidade	96 e 65 20 -30 32
Xavier <i>et al.</i> (2011)	Lagoa Aerada Facultativa	COV de 0,4 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 2,2 d	DBO5 e DQO Cor CFT	99 e 57 40 -19
Lewis <i>et al.</i> (2012)	Lagoa Aerada Facultativa	COV de 0,02 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 28 d	COT Cor CL	37 -96 -79
Dykstra <i>et al.</i> (2015)	Lagoa Aerada Facultativa	COV de 0,15 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 5,6 d	Fitosteróis DQO	83 64
Machado, Xavier e Couto (2018)	Lagoa Aerada Facultativa	COV de 0,6 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 1,96 d	DBO5 e DQO Cor CFT	98 e 67 -17 -18
Peitz e Xavier (2020)	Reator Aeróbio de Leito Móvel (MBBR)	COV de 0,7 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 13,3 d	DBO5 e DQO Cor CFT	80 e 42 7 28
Nunes (2021)	Lagoa Aerada Facultativa	COV de 0,6 kg DQO m ⁻³ d ⁻¹ e TDH de 13,3 d	DBO5 e DQO Cor CFT	94 e 60 10 11

Nota: COV = Carga Orgânica Volumétrica, DQO = Demanda Química de Oxigênio, DBO5 = Demanda Bioquímica de Oxigênio, TDH = Tempo de Detenção Hidráulica, COT = Carbono Orgânico Total, AR = Ácido Resínico e CL = Compostos Lignínicos. *DQO calculada como 3 vezes o valor de COT, conforme relação típica de DQO/COT em efluente *kraft* (Rabelo *et al.*, 2006; Hinojosa, 2014). Valores negativos indicam incremento do parâmetro.

Nesses sistemas de tratamento a matéria biodegradável e a toxicidade aguda do efluente de celulose e papel é removida com relativa facilidade, atendendo os padrões de lançamento exigidos pelo órgão ambiental. No entanto, alguns compostos lignínicos e seus derivados, muitas vezes persistem no efluente, pois devido à natureza recalcitrante dos compostos, a toxicidade crônica limita os sistemas biológicos do tratamento (Machado, Xavier e Couto, 2018).

Outro sistema empregado no tratamento de efluentes é composto por uma lagoa aerada de mistura completa, seguida por uma lagoa de decantação. Nesse sistema, o ar é introduzido artificialmente por meio de dispersores submersos, promovendo a movimentação contínua dos sólidos, principalmente da biomassa, que permanecem dispersos no meio líquido — característica que define o regime de mistura completa (Li *et al.*, 2017).

A maior concentração de microrganismos no meio líquido aumenta significativamente a eficiência na remoção da DBO5, o que permite a construção de

lagoas com menor volume e maior profundidade em comparação às lagoas aeradas facultativas. Essa configuração otimiza o uso da área disponível. No entanto, o efluente final apresenta altas concentrações de sólidos suspensos (biomassa), que precisam ser removidos antes do lançamento em corpos hídricos receptores (Kim; Park, 2016).

Para isso, uma lagoa de decantação situada a jusante é empregada, proporcionando a separação dos sólidos sedimentáveis. O lodo acumulado na lagoa de decantação deve ser removido periodicamente, em intervalos de poucos anos, devido à maior taxa de acúmulo quando comparada às lagoas facultativas (Xu *et al.*, 2021).

Adicionalmente, é possível adotar sistemas hidráulicos que permitam a retirada e recirculação do lodo sedimentado, retornando-o para a lagoa ou tanque de mistura completa. Essa estratégia é típica dos sistemas de lodo ativado, cujo diferencial é a manutenção de biomassa biologicamente ativa em concentração elevada, elevando a eficiência na remoção da matéria orgânica (Liu; Zhang, 2018).

Os sistemas de lodo ativado operam sob condições controladas, com altas cargas orgânicas aplicadas e tempos de detenção hidráulica reduzidos, o que resulta em elevadas taxas de conversão. Contudo, esses sistemas demandam alto consumo energético para manter a aeração contínua, o que representa um custo significativo em comparação aos sistemas de lagoas de estabilização (Kamali; Khodaparast, 2015).

Além disso, o lodo gerado no sistema de lodo ativado se torna um desafio adicional para a gestão, pois, apesar de parte dele ser recirculada, há um limite de idade útil para seu aproveitamento. Assim, é necessário prever a remoção periódica do lodo excedente, cuja quantidade é significativamente superior àquela gerada nos sistemas convencionais de lagoas (Mantelli *et al.*, 2017).

Diante dessas limitações — como o alto gasto energético e a complexidade na gestão do lodo —, os sistemas de lagoas aeradas facultativas (LAFs) apresentam maior custo-benefício, especialmente em regiões de clima tropical ou em áreas interioranas, onde há disponibilidade de espaço e menores restrições econômicas. Nessas condições, as LAFs se tornam uma solução mais viável para indústrias de pequeno porte e com restrito aporte financeiro (Oliveira *et al.*, 2020).

3.5.2. Aspectos construtivos das LAFs

Construtivamente, as Lagoas Aeradas Facultativas são obras de terra nas quais predominam os serviços de aterro ou de escavação, dependendo do nível de implantação das unidades, acima ou abaixo do terreno original (Jordão e Pessoa, 2014).

Quanto à concepção de projeto e desempenho operacional das Lagoas Aeradas Facultativas, os principais fatores são: carga orgânica volumétrica (COV), tempo de detenção hidráulica (TDH), profundidade da coluna líquida (H), potência de aeração instalada (P) e o regime de fluxo hidráulico dominante. A área superficial das LAFs é considerada relevante para o dimensionamento pelo fato de o processo ser independente da fotossíntese (Gonçalves e Martins, 2017).

O contínuo fornecimento de oxigênio e a presença da zona de mistura formada pelos equipamentos de aeração, permite adotar maiores profundidades e menor TDH, resultando conseqüentemente em menor área ocupada, podendo ser até cinco vezes menor do que as Lagoas Facultativas (Oliveira e Lima, 2018).

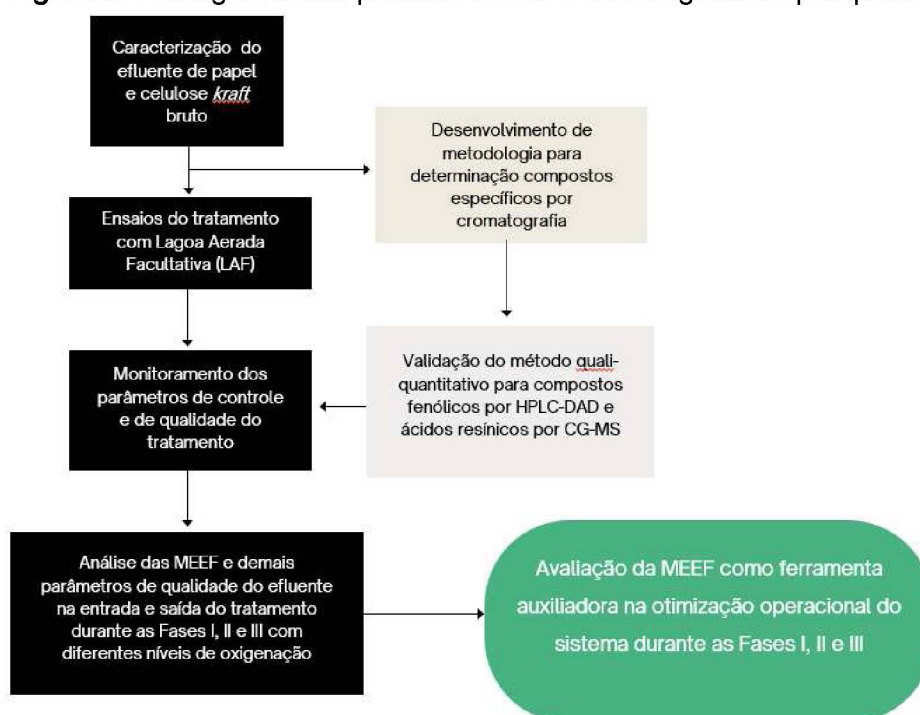
De acordo com Von Sperling (2002), o TDH pode variar entre 5 a 10 dias, já Locas, Martinez e Payment (2010) sugerem tempos entre 10 a 30 dias, dependendo dos parâmetros a serem removidos. Com relação a profundidade das lagoas, Jordão e Pessoa (2014) recomendam profundidades compreendidas entre 2,5 e 5,0 m e Von Sperling (2002), entre 2,5 e 4,0 m.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar o entendimento a metodologia foi estruturada em tópicos, sendo o primeiro deles a definição da metodologia utilizada para caracterização das amostras do efluente industrial bruto (**subitem 4.1**). Na sequência será descrito o método utilizado na análise por espectrometria de fluorescência (**subitem 4.2**) seguido da descrição do processo de montagem, operação e monitoramento do sistema de tratamento em nível de bancada (**subitem 4.3**). Apesar da validação de método cromatográfico para determinação de ácidos resínicos e compostos fenólicos, serem realizadas paralelamente à montagem e operação do sistema de tratamento, os procedimentos realizados são descritos em um outro tópico (**subitem 4.4**).

Na **Figura 5** são apresentados os principais passos dos procedimentos usados para realização da pesquisa.

Figura 5: Fluxograma dos procedimentos metodológicos da pesquisa.



4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

O efluente industrial utilizado neste estudo, foi proveniente de uma indústria de celulose e papel localizada na região metropolitana de Curitiba. A indústria em questão possui parceria com grupo de pesquisa da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), que intermediou o recebimento do efluente para este estudo. Esta indústria utiliza *Pinus taeda* e *Pinus elliotti* como matéria-prima e produz celulose *Kraft* não branqueada. O efluente industrial produzido recebe tratamento biológico em Lagoas Aeradas Facultativas.

Durante o funcionamento da indústria existem processos de recirculação para aproveitamento dos produtos químicos presente no efluente que sai mais concentrado da saída da prensagem da celulose (aqui denominado licor da prensa) e se mistura com a água utilizada para lavagem de equipamentos, pátio e de banheiros (água cinza). Esses processos tendem a diluir a carga de extrativos da madeira presente no efluente da indústria. Em alguns momentos, a depender dessas alterações no processo, a indústria libera um efluente muito mais fraco em termos de extrativos da madeira por conta dessa diluição e recirculação.

Por conta disso, considerando que um efluente mais diluído inserido no meio do processo experimental poderia impactar no controle operacional do sistema montado, para garantir que não faltaria efluente com as características típicas dos extrativos da madeira, durante o decorrer do experimento foi realizada uma coleta do licor da prensa sem diluição e armazenado para conservação das suas características. Esse material coletado foi utilizado em momentos em que a coleta de efluente da indústria resultava em amostras com concentração mais diluída. Para facilitar a diferenciação da coleta de efluente mais fraco dentre as outras coletas de efluente industrial, chamaremos esse tipo de coleta de 'Efluente fraco').

Após cada coleta de efluente industrial bruto o efluente transportado até o Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias da UTFPR (LATAR), campus Ecoville, ficou armazenado em galões de 20 L, e preservado a 4°C (ABNT, 1987).

As características do efluente foram determinadas pelas análises da Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅), Turbidez, Cor, Sólidos Suspensos Totais (SST) e Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), Compostos Fenólicos Totais (CFT), Compostos Lignínicos (CL), Área Espectral (AE) e Toxicidade Aguda.

A parte orgânica do efluente também foi analisada por espectroscopia molecular que engloba espectroscopia na região do ultravioleta/visível e espectroscopia de fluorescência. As análises de Cor, Compostos Lignínicos e Área Espectral, foram realizadas mediante espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-VIS) utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Varian Cary 50), já as leituras de espectroscopia de fluorescência foram realizadas no equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. Na **Tabela 5** são apresentadas as referências norteadoras dos métodos analíticos utilizados e na sequência será descrita a metodologia usada na elaboração das MEEF (**subitem 4.2**).

Tabela 5: Métodos de análise físico-química e de preservação e caracterização da amostra.

Procedimentos	Método	Descrição
Armazenamento e preservação da amostra	1060 C (APHA, 2005) e NBR 9898 (ABNT, 1987)	Temperatura de 4 °C, na ausência de luz.
pH	Potenciométrico	Equipamento de medição direta
Turbidez	Nefelométrico	Equipamento de medição direta
DQO	5220 D (APHA, 2005)	Refluxo fechado, método colorimétrico
DBO ₅	5210 B e 5210 D (APHA, 2005)	Teste incubado 5 dias a 20 °C
CFTs	5530 D (APHA, 2005)	Absorbância espectrofotométrica UV em 215 nm
SST e SSV	2540 D e E (APHA, 2005)	Sólidos Suspensos Totais (seco a 105 °C), voláteis (aquecido a 550 °C)
Cor	VIS ₄₄₀ (Sierra-Alvarez <i>et al.</i> , 1990)	Absorbância espectrofotométrica VIS em 440 nm
Compostos Lignínicos	UV ₂₈₀ (Ceçen, 2003)	Absorbância espectrofotométrica UV em 280 nm
Área Espectral	UV ₂₀₀ -VIS ₈₀₀ (Salvador, Marcolino, Peralta-Zamorra, 2012)	Absorbância espectrofotométrica por varredura entre 200 e 800 nm
Matriz de Emissão e Excitação	Varredura de espectro de fluorescência (Adaptado de Cipruta <i>et al.</i> 2010)	Espectros de emissão com excitação em 314 nm e 370 nm. Varredura sincronizada entre 200 e 600 nm
COT	5310 (APHA, 2013)	Amostrador automático Hipertoc - Thermo

4.2. ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Para a construção de Matrizes de Excitação e Emissão de Fluorescência (MEEF) foram utilizados os espectros de excitação nos comprimentos de onda de 200 nm a 600 nm, e emissão nos comprimentos de onda de 200 nm a 700 nm, ambos com intervalo de 5 nm. A voltagem utilizada para a leitura foi 900 V. A varredura 3D foi realizada em velocidade de 9600 nm/min. Água ultrapura foi utilizada como branco para controlar o sinal analítico. As medições de absorbância em cada comprimento de onda (λ) foram corrigidas na linha de base subtraindo os valores de absorbância a 700 nm. Na análise de dados MEEF, as linhas Raman foram removidas por subtração em branco (água miliQ), enquanto as linhas de dispersão de Raleigh Tyndall foram mascaradas pela multiplicação da matriz de amostra por uma matriz de '0's e '1's (Lapworth e Kinniburgh, 2009).

O pico de dispersão Raman para água ultra-pura em Excitação e Emissão de $\lambda_{EX}348/\lambda_{EM}396$ nm foi usado para verificar a estabilidade do instrumento. As intensidades de fluorescência medidas foram normalizadas pelas intensidades integradas da banda de espalhamento Raman de amostras de água ultra-pura (Milli-Q, Millipore).

Quanto à análise e interpretação das MEEF s obtidas, o método escolhido foi o de seleção de pico, ou 'Peak-Pecking', uma metodologia simples que serve para análise e interpretação dos dados de absorção de fluorescência sinalizando pares de comprimento de onda de Excitação e Emissão ($\lambda_{EX}/\lambda_{EM}$), onde se vê a intensidade máxima de absorbância (Rodríguez-Vidal *et al.*, 2020).

Após leitura das amostras de entrada e saída da LAF por espectroscopia de fluorescência, foi realizada a integração da banda de dispersão Raman da água numa varredura de 380 nm a 420 nm em λ_{EX} 350 nm para 30 amostras de água ultrapura, e o valor médio foi utilizado para normalização das intensidades de fluorescência da MEEF dada em unidade inversa de centímetro (cm^{-1}) ou unidade Raman (UR) (Lawaetz e Stedmon, 2009; Murphy *et al.*, 2010).

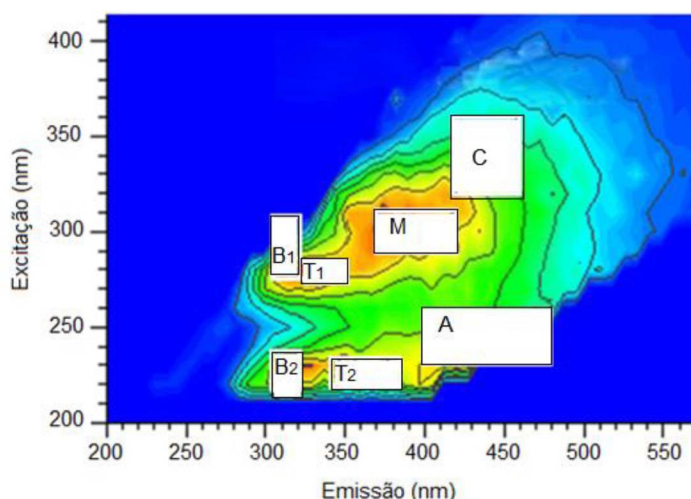
A normalização da intensidade máxima dentro de cada uma das regiões pré-estabelecidas, dividida por um indicador de matéria orgânica (específico ou geral, como COT, DQO e DBO₅), produz a chamada intensidade específica de fluorescência (dada em $ua/mg\ L^{-1}$), o que tornaria o método de seleção de picos ainda mais interessante, tornando-o análogo ao método de FRI apresentado por Chen *et al.*,

(2003), mas sem precisar fazer a integração regional e usando somente a intensidade máxima de cada pico (Cooper *et al.*, 2019).

Sendo assim, os dados de intensidade da MEEF das amostras representativas para cada fase com variação da oxigenação também foram normalizados pelo seu respectivo valor de COT, para verificar a intensidade relativa a cada mg de COT presente na amostra.

Após a construção das MEEF foram estabelecidas as regiões de interesse para análise e interpretação de cada matriz pelo método de seleção de picos (Chen *et al.*, 2003; Carstea *et al.*, 2016). Na **Figura 6** é apresentado um exemplo usado na delimitação das regiões de interesse dentro da MEEF.

Figura 6: Regiões de intensidade máximas de fluorescência denominadas A, B₁, B₂, C, M, T₁ e T₂.



Fonte: Adaptado de Chen *et al.* (2003) e Carstea *et al.* (2016).

De acordo com Carstea *et al.* (2016), os principais picos de MEEF encontrados em águas naturais podem ser classificados em dois grandes grupos: Picos semelhantes a proteínas (predominantemente de matéria orgânica lábil) e Picos do tipo húmico (matéria orgânica recalcitrante). No primeiro grupo estão os picos $\lambda_{EX}275-285/\lambda_{EM}320-350$ (T₁) e $m\lambda_{EX}215-237/\lambda_{EM}340-381$ (T₂), ambos semelhantes ao triptofano, os picos $\lambda_{EX}275-310/\lambda_{EM}305-320$ (B₁) e $\lambda_{EX} 220-237/\lambda_{EM}305-320$ (B₂), ambos semelhantes a tirosina. Já no segundo grupo se encontra o pico $\lambda_{EX}230-260/\lambda_{EM}400-480$ (A) semelhante a ácidos fúlvicos, o pico $\lambda_{EX}320-360/\lambda_{EM}420-460$ (C), semelhante a ácidos húmicos, e o pico $\lambda_{EX}290-310/\lambda_{EM}370-420$ (M) característico de produto microbiano solúvel.

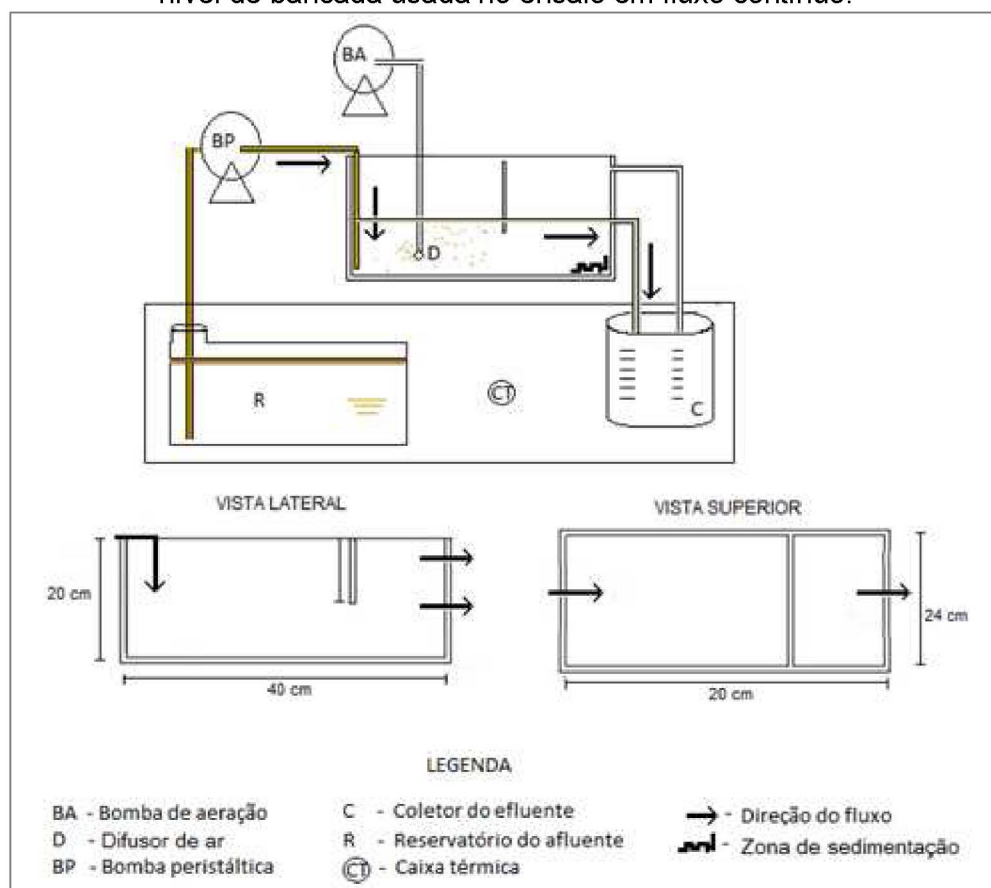
Uma vez que a maioria dos componentes que influenciam na intensidade de fluorescência das amostras até agora não podem ser atribuídos a compostos orgânicos específicos, as pontuações não podem ser convertidas em concentrações, mas as diferenças nas pontuações de cada pico podem ser usadas para ilustrar variações na composição da matéria orgânica das amostras de água dentro de um determinado conjunto de dados (Carstea *et al.*, 2016).

Por conta disso, considerando a influência da polaridade e temperatura no potencial de fluorescência dos compostos presentes na amostra, buscou-se realizar as medições de fluorescência no mesmo pH ($7,0 \pm 0,5$) e temperatura (15 ± 1 °C). Dessa forma foi possível, a partir dos valores de intensidade máxima de fluorescência para os picos encontrados, ilustrar diferenças qualitativas e semiquantitativas entre as amostras (Li *et al.*, 2020).

4.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE *KRAFT*

Após coleta e caracterização do efluente de celulose e papel *kraft*, foi montado um protótipo de Lagoa Aerada Facultativa (LAF) em fluxo contínuo. O protótipo foi construído em acrílico transparente com dimensões de 20 cm de comprimento, 15 cm de largura e 10 cm de altura, e volume útil de aproximadamente 1 L (**Figura 7**). O reservatório de entrada, assim como o reservatório de saída de efluente na LAF, foram mantidos numa caixa térmica com gelo, para conservação das características das amostras de entrada e saída do sistema de tratamento.

Figura 7: Esquema da Lagoa Aerada Facultativa (LAF) nível de bancada usada no ensaio em fluxo contínuo.



A princípio, a LAF foi operada com Carga Orgânica Volumétrica (COV) em torno de $0,2 \text{ kg DQO m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. Esta COV representa a carga média empregada na indústria de origem do efluente. Já o tempo de detenção hidráulica (TDH) foi calculado usando a **Equação (1)** $\text{TDH} = \frac{S}{\text{cov}}$, onde a concentração do efluente (S) é dada em kg m^{-3} , mediante medição da DQO do efluente no dia, e a COV fixada em $0,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

$$(1) \text{TDH} = \frac{S}{\text{cov}}$$

A alimentação do sistema em fluxo contínuo se deu por meio de bomba peristáltica (modelo Milan - Mod.BP 600). Alguns autores sugerem inoculação com biomassa, afim dar partida no tratamento com concentração de ao menos 60 mg SSV L^{-1} (Von Sperling, 2005; Nunes, 2012). Entretanto, considerando o pequeno volume do protótipo e o objetivo do trabalho de analisar o particionamento dos compostos

específicos entre as fases líquida e sólida do sistema, optou-se por não fazer a inoculação prévia, já que esta poderia contaminar o experimento com uma quantidade desproporcional de compostos específicos acumulados na origem do lodo, tornando difícil analisar os resultados ao fim do experimento. Por conta disso o sistema precisou trabalhar por um período maior de aclimação (aproximadamente 3 meses) até que se observasse deposição de lodo de fundo, com consequente crescimento de biomassa associado.

O pH do efluente foi corrigido para 7,0, neutralizando-o com solução de H_2SO_4 antes da entrada nos sistemas de tratamento. Já a correção de nutrientes na entrada do tratamento se deu utilizando solução contendo NH_4Cl e K_2HPO_4 , resultando numa proporção de 100:0,7:0,1 de $\text{DBO}_5\text{:N:P}$, em concordância com os valores usados por Pazda (2022) que, ao testar diferentes dosagens de nutrientes no tratamento de EIPC em LAF, conseguiu maior eficiência usando essa mesma proporção.

Quanto a aeração do sistema de tratamento, utilizou-se de compressores de ar (modelo Boyu – S510 com potência de 2,8 W) acoplados em temporizadores automáticos. Durante o período de aclimação e da primeira fase do experimento, o sistema de aeração foi mantido ligado todo o tempo e, por conta do pequeno volume do protótipo, essa condição de aeração garantiu uma oxigenação $> 5 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$, o que favoreceu maior turbulência e aumento da tensão de cisalhamento entre as partículas de sólidos em suspensão possibilitando o surgimento de lodo aeróbio granular com maior facilidade de sedimentação (Rollemberg *et al.*, 2020). Nas fases posteriores foi testado o uso de aeração intermitente em dois níveis diferentes. Na **Tabela 6** são apresentadas as condições de contorno e tempo de operação da LAF em cada fase do experimento.

Tabela 6: Condições de contorno e tempo de operação da LAF em cada fase do experimento.

Condições de contorno	Fase de aclimação (4 meses)	Fase I - Aeração contínua (7 meses)	Fase II - Aeração 1/2 de tempo (3 meses)	Fase III - Aeração 1/3 de tempo (3 meses)
TDH	3 d*	3 d*	1 – 5 d	1 – 5 d
OD	> 5 mg O ₂ /L	> 5 mg O ₂ /L	3 < O ₂ < 5 mg/L	< 3 mg O ₂ /L **
COV	0,2 mg DQO/m ³ d	0,2 mg DQO/m ³ d	0,2 mg DQO/m ³ d	0,2 mg DQO/m ³ d
DBO ₅ /DQO	> 0,30	> 0,25 e < 0,50	> 0,25 e < 0,50	> 0,25 e < 0,50
pH	7, 00±0,05	7,00±0,05	7,00±0,05	7,00±0,05
Temperatura	Ambiente	Ambiente	Ambiente	Ambiente

Nota: *Para um efluente com DQO média de aproximadamente 600 mg O₂/L (valor sujeito a variação da DQO do efluente). ** Variação de OD obtida por meio de temporização do sistema de aeração com potência de 2,8 W.

Como pode ser visto na **Tabela 6**, após a aclimação iniciou-se a fase de testes com três níveis diferentes de oxigenação na LAF, com o intuito de compreender a influência desse parâmetro na degradação da matéria orgânica do efluente. O primeiro nível com oxigenação em tempo integral, o segundo com oxigenação intermitente, passando metade do tempo desligada, e por último, a aeração intermitente passando apenas um terço do tempo ligada.

Durante o ensaio com a LAF, a Temperatura, pH e Oxigênio Dissolvido (OD) dentro do sistema foram monitorados por meio de medição direta realizadas no dia do abastecimento dos reservatórios (ao menos duas vezes na semana). Já os parâmetros de DQO, DBO₅, Cor, Compostos Lignínicos (CL), Compostos Fenólicos Totais (CFTs), Área Espectral (AE), Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência (MEEF) e Turbidez, foram analisados somente depois da formação da biomassa e estabilização da eficiência de remoção de DBO₅ (aproximadamente 3 meses), a partir de então estes parâmetros foram analisados a cada 15 dias (aproximadamente) e usados para monitorar a eficiência do sistema.

As análises cromatográficas para verificação dos compostos específicos também foram usadas como parâmetros de eficiência do sistema, no momento que o sistema de tratamento demonstrou estabilidade da eficiência de remoção de DBO₅ maior que 80%.

A eficiência de Remoção de todos os parâmetros analisados durante o ensaio com a LAF foi calculada de acordo com a **Equação 2**. Em que ER é a eficiência de

remoção, C_e é a concentração de entrada e C_s é a concentração da saída da LAF. Quando ER tiver valor negativo considera-se o resultado como porcentagem de incremento do parâmetro.

$$(2) \text{ ER (\%)} = \frac{C_e - C_s}{C_e} \cdot 100$$

Todos as análises utilizadas como parâmetros de eficiência da LAF, seguiram a mesma metodologia usada na caracterização do efluente industrial bruto.

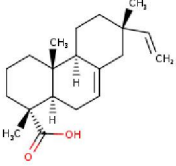
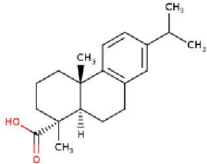
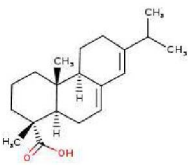
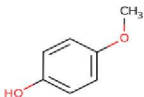
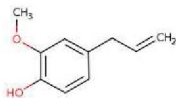
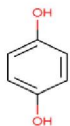
4.4. MÉTODO PARA CROMATOGRAFIA

Para as análises dos compostos específicos por meio de cromatografia, foi coletada amostras de aproximadamente 100 mL, da entrada e da saída do protótipo de tratamento nível de bancada (LAF). As amostras foram filtradas em membranas de 0,45 μm e armazenadas em freezer até o momento da realização das análises. Todos os materiais e vidrarias utilizados nas análises e armazenamento de amostras foram descontaminados com lavagem ácida a 5%. As amostras do lodo gerado durante o todo o experimento com a LAF, após secagem por liofilização, também serão armazenadas em freezer, para posterior análise.

4.4.1. Preparação da amostra

Na **Tabela 7** são apresentados compostos específicos analisados, assim como suas principais características.

Tabela 7: Características químicas dos compostos estudados.

Composto	Estrutura química	Fórmula molecular	Peso Molecular	LogKow	pKa
Ácido isopimárico		$C_{20}H_{30}O_2$	302,45	6,45	$4,0 \pm 0,6$
Ácido dehidroabiético		$C_{20}H_{30}O_2$	302,45	6,46	$7,6 \pm 0,2$
Ácido abiético		$C_{20}H_{30}O_2$	302,45	6,46	$7,6 \pm 0,2$
Mequinol		$C_7H_8O_2$	124,14	2,27	10,21
Eugenol		$C_{10}H_{12}O_2$	164,20	1,58	9,8
Catecol		$C_6H_6O_2$	110,11	0,59	10,35

Nota: PM: Peso molecular ($g\ mol^{-1}$). LogKow: Coeficiente de partição octanol-água.

Fonte: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/name>.

A preparação das amostras para as análises cromatográficas realizada por meio de Extração em Fase Sólida (*Solid Phase Extraction* - SPE) precisou antes de uma fase de testes para adaptação da metodologia. Nesta etapa, foram realizados

testes de recuperação com soluções padrão, testando diferentes pHs (5, 7 e 9), volumes (50, 100 e 200 mL) e solventes diferentes (Metanol, acetonitrila, Diclorometano, Acetato de etila e Metanol 3:1). O método que apresentou melhor resultado de recuperação foi adotado para análise das amostras.

O método adotado para análise dos compostos fenólicos (Mequinol, Eugenol e Catecol) consistiu em usar cartuchos HyperSep C18 (fase reversa) com volume de 6 mL e previamente condicionados com acetonitrila (10 mL), seguido de água ultrapura (10 mL), para passar um volume de 300 mL de amostra em pH 7 e previamente filtrada em membrana de acetato de celulose (0,45 μm), em uma velocidade de 8 a 10 mL min⁻¹. Depois de esgotar a umidade nos cartuchos as amostras foram eluidas com 10 mL de acetonitrila e transferidas para *vial*s de 1,5 mL para serem injetadas no HPLC.

Já o método usado para análise dos ácidos resínicos consistiu em condicionar previamente cartuchos C18 com hexano, acetato de etila, metanol e água ultrapura com pH corrigido (6 mL de cada solvente), e na sequência passar 500 mL das amostras filtradas pelos cartuchos em uma velocidade de 8 a 10 mL min⁻¹. Depois de esgotar a umidade nos cartuchos as amostras foram eluidas com uma mistura de 12 mL de solução acetonitrila e acetona (v/v 1:1), o extrato secou totalmente em condições de temperatura ambiente e então o conteúdo foi novamente dissolvido em 1 mL de acetonitrila, resultando numa concentração de 500 vezes a amostra original. Por fim, as amostras foram transferidas para frascos *vial*s de 2 mL com e congelados para posterior derivatização antes da leitura no CG-MS/MS (**Figura 8 e 9**).

Figura 8: Esquema ilustrativo básico do preparo da amostra por meio do método de SPE.

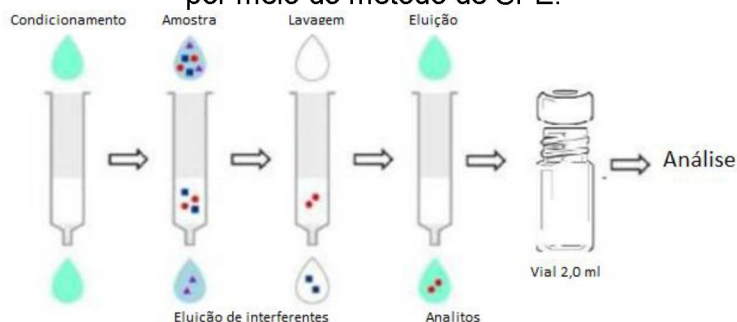


Figura 9: Sistema *Manyfold* para condicionamento, extração e eluição dos cartuchos SPE.



A derivatização foi realizada por meio de reação de sililação com adição de 100 μL de N,O-Bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) + 1% trimetilclorosilano (TMCS) à 300 μL de amostra seca em *inserts* de vidro. Os *vials* com os *inserts* foram mantidos em estufa a 70 °C por 30 minutos e em seguida foram adicionados 200 μL de diclorometano, para posterior injeção no CG-MS/MS.

4.4.2. Validação do método cromatográfico

Em análise instrumental normalmente é necessário calibrar o equipamento para se determinar as melhores condições analíticas. No caso das análises cromatográficas realizadas no CG-MS/MS, foram monitorados os parâmetros de fragmentações, energia de colisão e tempo de retenção cromatográfico para cada composto analisado. Já a otimização da leitura no HPLC-DAD foi realizada por meio da manipulação das variáveis analíticas e instrumentais:

- Teste de eluição isocrática variando as concentrações de acetonitrila;
- Teste das vazões da fase móvel (0,6 a 1,0 mL/min);
- Teste de acidificação da fase móvel;
- Testes da ordem da injeção dos padrões e do comprimento de onda de maior absorção para cada analito.

Determinado os parâmetros ótimos para medição, é necessário realizar validação do método por meio da curva de calibração. A maneira mais usual de construir a curva de calibração é por meio do método de ‘padronização externa’ que consiste no preparo de amostras de soluções com diferentes porções conhecidas do analito de interesse (reagente padrão analítico) para então submetê-las ao processo de medição. A partir do qual se pode obter uma curva de calibração analítica e sua respectiva equação de ajuste linear. Na tabela **Tabela 8** são apresentados os reagentes padrões utilizados na construção da curva de calibração durante padronização dos métodos cromatográficos.

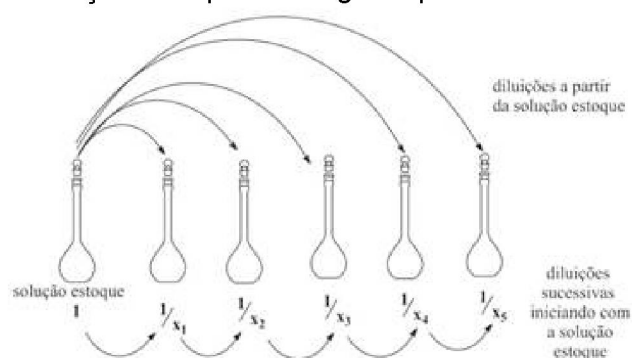
Tabela 8: Reagentes utilizados na construção das curvas de calibração.

Reagente padrão (Pureza)	Código Merck	CAS
Ácido isopimárico ($\geq 95\%$)	16783	5835-26-7
Ácido dehidroabiético ($\geq 95\%$)	30740	520-45-6
Ácido abiético ($\geq 95\%$)	00010	514-10-3
4-Metoxifenol (Mequinol $\geq 95\%$)	54050	150-76-5
4-Alil-2-Metoxifenol (Eugenol $\geq 95\%$)	W246719	97-53-0
1,4-Dihidroxibenzeno (Catecol $\geq 95\%$)	135011	123-31-9

Nota: CAS - *Chemical Abstracts Servic.*

Na **Figura 10** é apresentado método de diluições para preparo da curva analítica de ‘padrão externo’ a partir de uma solução estoque contendo porção conhecida do analito padrão de interesse.

Figura 10: Diluições para preparo dos pontos da curva analítica a partir de uma solução estoque de reagente padrão analítico.



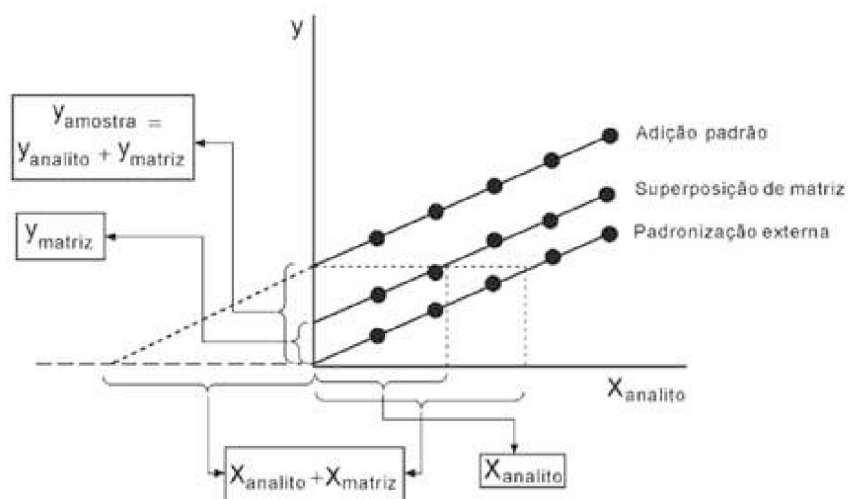
Fonte: Adaptado de Ribani *et al.* (2004).

Quando se está trabalhando com uma matriz em que é possível conseguir uma amostra totalmente isenta da substância de interesse, o método mais indicado é o de 'superposição de matriz'. Nesse método são preparadas soluções em que diferentes porções conhecidas do analito padrão são adicionadas a um volume conhecido da matriz totalmente isenta do analito de interesse. As amostras dessas soluções passam pelo processo de Extração em Fase Sólida (**subitem 4.4.1**) para então serem submetidas à medição no equipamento possibilitando a construção da curva de calibração (Ribani *et al*, 2004).

Contudo, quando se está trabalhando com amostras de matriz complexa (como é o caso do efluente de celulose e papel *kraft*), o mais indicado é a utilização do método de calibração chamado 'adição de padrão'. O método de adição padrão é trabalhoso, mas é especialmente importante quando as interações do analito com a matriz são significativas e quando houver dificuldade de encontrar um padrão interno adequado ou uma matriz isenta da substância de interesse. Nesse método são preparadas soluções em que diferentes porções conhecidas do analito padrão são adicionadas a um volume conhecido da matriz. As amostras dessas soluções também devem passar pelo processo de SPE (**subitem 4.4.1**) para então serem submetidas à medição no cromatógrafo (Ribani *et al*, 2004).

Após a leitura dessas amostras no equipamento, constrói-se uma curva analítica relacionando as quantidades da substância adicionada à amostra com os respectivos sinais obtidos do equipamento. Na **Figura 11** é apresentada a interrelação entre os métodos de construção da curva de calibração por padronização externa, superposição de matriz e adição de padrão.

Figura 11: Interrelação entre os diferentes métodos de construção da curva analítica.



Fonte: Adaptado de Ribani *et al.* (2004).

Como pode-se observar na **Figura 11**, para o método de adição de padrão, o ponto onde a reta corta o eixo das ordenadas (Y) corresponde à intensidade do sinal da substância que está sendo determinada, sem qualquer adição do padrão. Portanto, a extrapolação da reta define, no eixo das abscissas (X), a concentração da substância na amostra analisada (módulo do valor).

De posse da curva analítica para os compostos de interesse, pode-se obter a linearidade e a sensibilidade do método, sendo que a primeira é representada pelo coeficiente de correlação linear (r), enquanto a segunda é dada pelo coeficiente angular da curva analítica (R^2). De acordo com as normas vigentes, a validação de método de calibração de equipamento para análises com amostras de matriz complexa, está condicionada a obtenção de coeficientes de correlação linear acima de 0,90 (Inmetro, 2016) e 0,95 (Anvisa, 2002). Já para a Sensibilidade (R^2), que mede a capacidade de um método de diferenciar duas concentrações próximas de um mesmo analito, o ideal é encontrar um R^2 o mais próximo possível de 1.

O processo de validação também inclui a determinação da faixa linear de concentração do analito em que a resposta do equipamento é proporcional ao sinal analítico (intervalo de trabalho), com a finalidade de verificar os parâmetros analíticos que exprimem o menor valor detectável de uma amostra (LD) e o menor valor quantificável (LQ). Esses limites de detecção e quantificação (LD e LQ) serão calculados através das **Equações 3 e 4**, respectivamente, em que o termo “s” se

refere ao desvio padrão da amostra do branco analisado e o termo “S” é a sensibilidade do composto.

$$(3) LD = \frac{3 \times s}{S}$$

$$(4) LQ = \frac{10 \times s}{S}$$

Já a exatidão do método é avaliada numericamente por meio da tendência, que pode ser expressa em termos de recuperação analítica como a diferença entre o valor medido e o valor real esperado. Para tal, foram realizados ensaios de recuperação com adição de uma concentração conhecida na amostra, a fim de mostrar o quanto é posteriormente recuperado da amostra usando o método em avaliação.

5. RESULTADOS

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Na **Tabela 9** são apresentados os valores obtidos da caracterização do efluente da indústria de celulose e papel *kraft* plenamente ativa, coletado antes desse chegar no sistema de tratamento (Coleta I, II e III).

Tabela 9: Caracterização de amostras do efluente homogeneizado da indústria de celulose e papel *kraft* do tratamento.

Parâmetros	Coleta I	Coleta II	Coleta III	Literatura*
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	624,1 ± 1,8	537,7 ± 1,9	454,3 ± 0,4	770,9 – 2367,9
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	149 ± 8	186 ± 22	116 ± 25	156 – 565
DBO ₅ /DQO	0,29 ± 0,01	0,32 ± 0,03	0,48 ± 0,05	0,20 – 0,34
CFT (UV ₂₁₅) (mg L ⁻¹)	200,97 ± 1,47	349,72 ± 2,91	109,91 ± 2,11	234,5 – 831,3
Cor (VIS ₄₄₀) (UA)	0,37 ± 0,12	0,27 ± 0,03	0,18 ± 0,02	0,40 – 0,89
CL (UV ₂₈₀) (UA)	4,03 ± 0,20	6,02 ± 0,22	2,41 ± 0,03	0,67 – 5,45
AE (UV ₂₀₀ -VIS ₈₀₀) (UA)	776,23 ± 10,39	1040,47 ± 9,64	461,54 ± 9,69	–
pH	8,35 ± 0,10	7,29 ± 0,08	7,51 ± 0,09	3,2 – 11,3
Turbidez (UNT)	51,2 ± 5,5	38,3 ± 2,6	99,9 ± 0,8	–

Nota: Coleta I, II e III, realizada em 08/2022, 05/23 e 08/2023, respectivamente. *Faixa que engloba valores de caracterização encontrados nos trabalhos de Villamar *et al.* (2009), Lagos *et al.* (2009), Chamorro *et al.* (2010), Xavier *et al.* (2011) e Machado *et al.* (2018).

Como pode ser visto na **Tabela 9**, apenas uma das coletas de efluente homogeneizado apresentou pH mais alcalino, que seria um vestígio da polpação com sulfeto e hidróxido, entretanto as outras coletas apresentaram efluente mais neutro, possivelmente pela junção de maior quantidade de água de lavagem ao efluente final ocasionando maior diluição do licor da prensa. As concentrações de DBO₅ e DQO observadas nessas coletas também se mostraram abaixo dos valores de referência para esse efluente, corroborando com a possibilidade de diluição. Com relação a biodegradabilidade do efluente, todas as coletas apresentaram uma relação DBO₅/DQO superior a 0,25, o que viabiliza o tratamento biológico, mesmo na presença de compostos lignínicos e fenólicos.

Na são apresentados os valores obtidos da caracterização do licor coletado diretamente na saída da prensa e da água de lavagem, bem como as características das misturas utilizadas no experimento.

Tabela 10: Caracterização do licor da prensa e da água de lavagem da indústria de celulose e papel *kraft*.

Parâmetros	Licor Prensa	Efluente fraco	Mistura I*	Mistura II**
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	1727,0 ± 12,8	703,6 ± 15,1	626,8 ± 0,3	808,2 ± 0,3
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	378 ± 17	334 ± 14	163 ± 22	259 ± 22
DBO ₅ /DQO	0,22 ± 0,01	0,47 ± 0,01	0,26 ± 0,05	0,32 ± 0,03
CFT (UV ₂₁₅) (mg L ⁻¹)	908,52 ± 11,07	90,77 ± 9,99	198,65 ± 0,97	350,32 ± 2,83
Cor (VIS ₄₄₀) (UA)	1,28 ± 0,1	0,06 ± 0,01	1,09 ± 0,12	0,73 ± 0,03
CL (UV ₂₈₀) (UA)	29,15 ± 3,87	0,93 ± 0,01	4,59 ± 0,41	4,87 ± 0,24
AE (UV ₂₀₀ -VIS ₈₀₀) (UA)	628,30 ± 91,37	63,70 ± 0,09	569,34 ± 18,41	428,24 ± 36,85
pH	9,97 ± 0,01	6,43 ± 0,02	7,52 ± 0,09	7,34 ± 0,05
Turbidez (UNT)	79,0 ± 0,8	18,9 ± 0,2	58,4 ± 0,5	25,4 ± 0,5

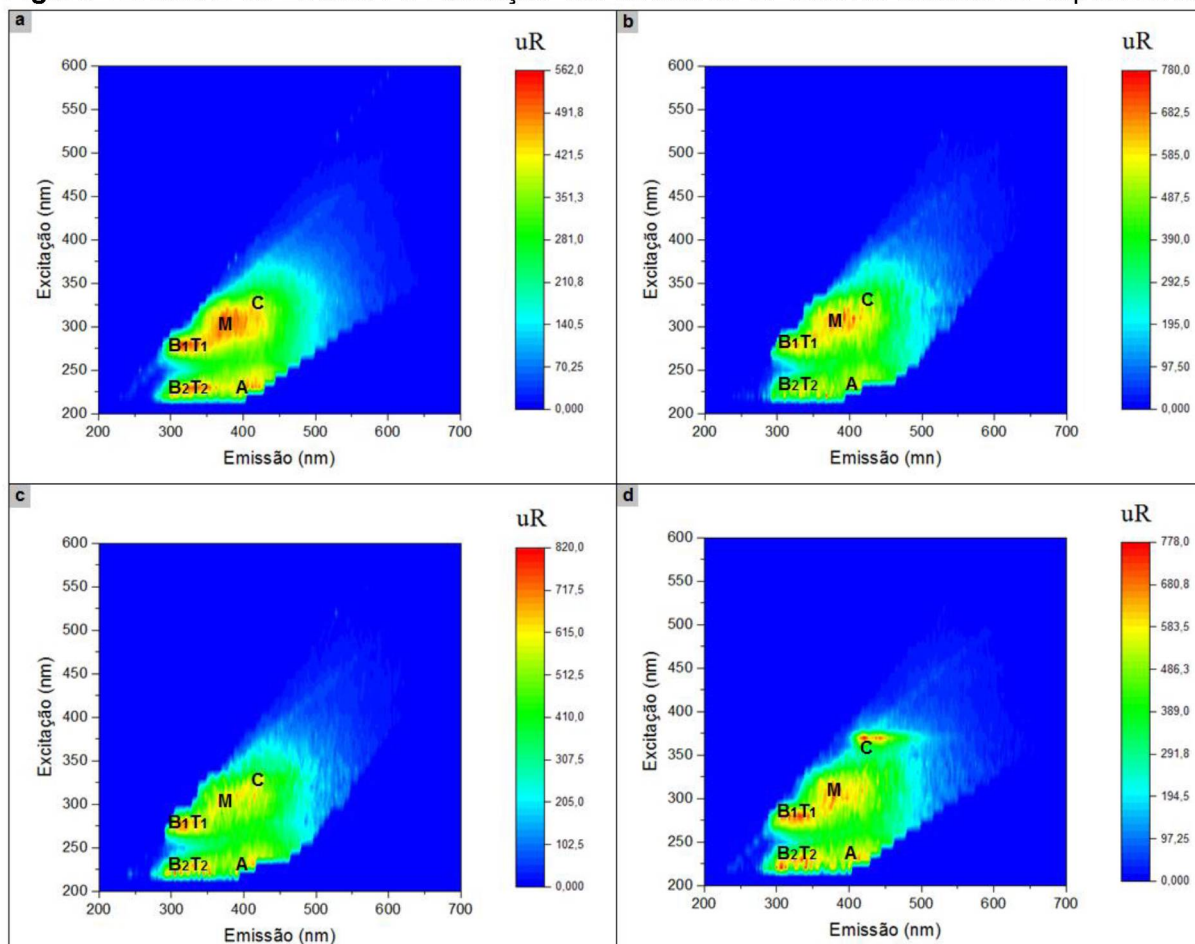
Nota: Coleta de licor da prensa e água de lavagem realizadas em 05/2023 e 01/2024, respectivamente. *Mistura I com proporção de 7:1 para efluente da Coleta III e licor da prensa; **Mistura II com proporção de 1:1:1 para efluente da água de lavagem, licor da prensa e água filtrada.

Na **Tabela 10** observa-se que o efluente da prensa é o principal responsável pela carga orgânica mais recalcitrante, com maior quantidade de compostos fenólicos e lignínicos, enquanto a água de lavagem, apesar de apresentar DQO alta, os valores de CL e CFT são reduzidos, mostrando que a carga orgânica presente não é proveniente da prensagem da madeira e sim de outras atividades eventuais da indústria que podem gerar um efluente com característica de maior biodegradabilidade.

5.2. MATRIZ DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA

Na **Figura 12** são apresentadas as MEEF das amostras de efluente usadas no experimento referente as Coletas I e II e as misturas I e II.

Figura 12: Matriz de Emissão e Excitação das amostras de efluente usadas no experimento.



Nota: Coleta I (a), Coleta II (b), Mistura I (c) e Mistura II (d). A, M, C, B₁, B₂, T₁ e T₂ equivalem a diferentes picos de intensidade de fluorescência em unidades Raman (UR). Diluição de 20 vezes.

Como se pôde observar na **Figura 12** as amostras de efluente usadas durante o experimento apresentaram os sete picos de fluorescência esperados (T₁, T₂, B₁, B₂, M, A e C), mas apesar dessas regiões terem sido amplamente documentadas a partir de estudos em águas naturais, as substâncias fluorescentes relacionadas a esses cinco picos no efluente de celulose e papel podem ser bastante diferentes daquelas encontradas nas águas superficiais naturais (Carstea *et al.*, 2016).

Com relação a intensidade de absorbância essa também se mostrou uniforme entre as amostras, com exceção da amostra da Coleta I que apresentou menor intensidade comparada as outras três amostras, no entanto isso não deve ser considerado como diferenciação na composição de origem da amostra, e sim da organização molecular influenciada pela salinização da amostra devido ao pH mais alcalino (**Tabela 10**) ou ainda pelo estágio de degradação da amostra. De acordo com Carstea *et al.* (2016), os mesmos compostos podem exibir picos de emissão máximos diferentes, dependendo de variações nos grupos químicos dos compostos presentes em cada amostra.

Com exceção do pico C, que apareceu num comprimento de onda maior de excitação na amostra da Mistura II (**Figura 12 d**), as demais amostras mostraram picos de fluorescência em regiões muito parecidas. Isso pode-se dar pelo fato de haver uma maior proporção de efluente da prensa nessa mistura, mas ainda assim ela ainda se mantém muito parecida com as outras amostras. De acordo com Ciputra *et al.* (2010), em efluente de celulose e papel o pico C (tipo húmico) pode ter maior intensidade de fluorescência no espectro do que o pico A (tipo fúlvico), o que é bastante incomum em águas naturais, pois substâncias do tipo fúlvico tende a ser a maioria nessas circunstâncias. Isso ocorre por conta da contribuição de outras substâncias não húmicas para o pico C, provenientes do processamento da celulose e não da água natural utilizada como água de processo (Ciputra *et al.*, 2010).

De acordo com Carstea *et al.* (2016), os picos T₁, T₂, B₁ e B₂, situados na região de $\lambda_{EM} < 380$ nm, são comuns a diversas MEEF obtidas em análises de águas residuárias. Murphy *et al.* (2011) afirma que as substâncias indicadas por esses picos não são consideradas refratárias e que podem estar relacionadas a constituintes proteináceos ligados a substâncias húmicas, apresentando-se menos resistentes ao tratamento biológico.

O pico T₁ e M aparecem dentro da região de λ_{EX} 250-400/ λ_{EM} 280-380 nm apresentada por Santos *et al.* (2000) como uma região característica para fluoróforos comuns ao efluente de indústria de celulose e papel. Já a fração em λ_{EX} 255-300/ λ_{EM} 405-460 nm, de acordo com Antony *et al.* (2012) pode estar relacionado à lignina e seus derivados ou a produtos químicos usados em processos de polpação e fabricação de papel.

A região do pico T₁ observado na Figura 12a, 12b, 12,c e 12d também se aproxima do pico λ_{EX} 290/ λ_{EM} 340 nm por apresentado Baker (2002), em que o autor

explica o pico como resultante da lignina e dos açúcares produzidos no processo de polpação, que possivelmente apresentam maior quantidade de proteínas aromáticas. Picos em regiões próximas também foram observados por outros autores em efluentes de indústrias de papel (Ciputra *et al.*, 2010; Cawley *et al.*, 2012; Bassandeh *et al.*, 2013).

5.3. MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Os testes de recuperação realizados com solução padrão contendo os três compostos fenólico estudados (Catecol, Mequinol e Eugenol) diluídos em água, levaram as seguintes condições ótimas para os parâmetros instrumentais de medição em HPLC-DAD, apresentadas no **Quadro 1**.

Quadro 1: Parâmetros instrumentais para análise dos compostos fenólicos em HPLC-DAD.

Coluna: Zorbax Eclipse Plus C18 4,6x250 nm 5 µm;
Vazão de 1,0 mL/min;
Temperatura forno: 40 °C;
DAD: 280 nm e 300 nm;
Tempo de corrida: 50 min;
Fase móvel: Fase A: H ₂ O acidificada com H ₃ PO ₄ 0,1% pH=3,0 e Fase B': ACN;
Volume de injeção: 50 µL;
Gradiente de 0-12 min 25% B; 35 min 50% B; 38 min 95% B; 40 min 95% B; 42 min 2% B; 50 min 2% de B;
Comprimento de onda: Catecol 300 nm e Mequinol/Eugenol 280 nm;
Tempo de retenção: Catecol 10,08 min, Mequinol 7,45 min e Eugenol 18,22 min.

Na **Figura 13** são apresentadas as curvas de calibração com padrões usados como referência enquanto na **Tabela 11** é apresentado o nível de precisão e exatidão do método.

Figura 13: Curvas analíticas com padrão de Catecol, Mequinol e Eugenol em água.

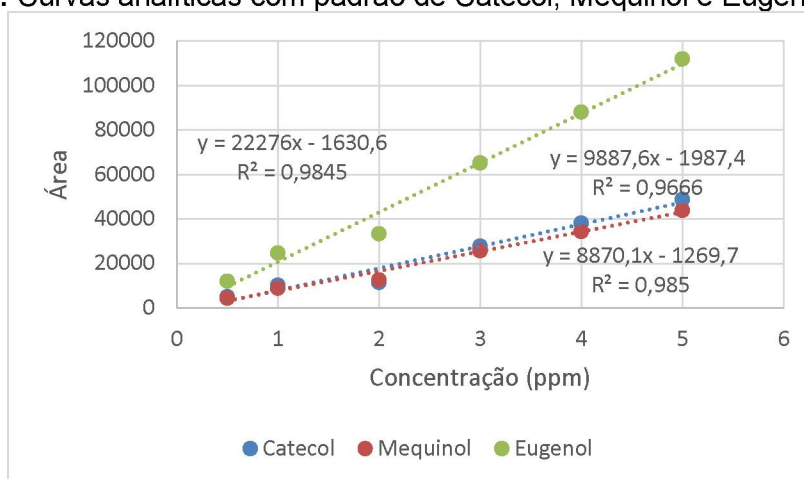


Tabela 11: Precisão e exatidão em testes de recuperação em água.

Composto	[] / ppm	Área	[] / ppm	Média	Desvio	CV (%)	Exatidão	Média Exatidão
Mequinol	0,75	53,4	0,72	0,72	0,010	1,36	95,58	95,75
		52,8	0,71				94,55	
		54,3	0,73				97,13	
	5	385,5	5,01	5,01	0,011	0,22	100,27	100,24
		384,5	5,00				100,01	
		386,2	5,02				100,45	
	9	692,3	8,98	8,98	0,003	0,03	99,81	99,81
		692,2	8,98				99,79	
		692,6	8,99				99,85	
Eugenol	0,75	97,2	0,65	0,70	0,047	6,79	86,37	93,19
		105,4	0,71				94,32	
		110,1	0,74				98,88	
	5	689,9	4,96	4,96	0,005	0,11	99,15	99,27
		690,8	4,96				99,29	
		691,4	4,97				99,37	
	9	1239,7	8,96	8,95	0,026	0,29	99,51	99,46
		1235,3	8,92				99,15	
		1242,5	8,98				99,73	
Catecol	0,75	54,6	0,76	0,76	0,005	0,62	101,49	101,43
		54,2	0,76				100,78	
		54,9	0,77				102,03	
	5	369,9	4,98	4,98	0,006	0,13	99,60	99,56
		369,2	4,97				99,41	
		370,1	4,98				99,66	
	9	701,5	9,42	9,13	0,249	2,73	104,63	101,44
		668,2	8,97				99,68	
		670,4	9,00				100,01	

Apesar da validação do método de extração em água apresentar bons resultados, os testes de recuperação em amostras com adição de padrão no efluente não obtiveram o mesmo sucesso, sendo que a porcentagem de recuperação foi menor que 60%. Ainda assim, as amostras de entrada e saída do tratamento na LAF obtidas durante as três diferentes condições de aeração foram analisadas, mas não foi possível identificar os picos característicos dos compostos Catecol e Mequinol, e o único composto fenólico identificado tanto na entrada quanto na saída do tratamento foi o Eugenol.

Considerando que o mesmo método foi utilizado para análise de amostras da entrada e saída do sistema de tratamento montado, pode se dizer que, mesmo que a concentração encontrada esteja subestimada, por conta da margem de erro do método na quantificação desses compostos, esse é subtraído no cálculo da eficiência de remoção desses compostos na LAF, sendo possível compará-la com os resultados dos demais parâmetros analisados.

Foram realizados diversos testes para tentar melhorar o método e obter melhor índice de recuperação para os compostos Catecol e Mequinol, variando membrana filtrante, marcas do cartucho SPE, solventes e condições de pH da amostra, mas a maioria desses testes não apresentaram resultados satisfatório de recuperação do padrão.

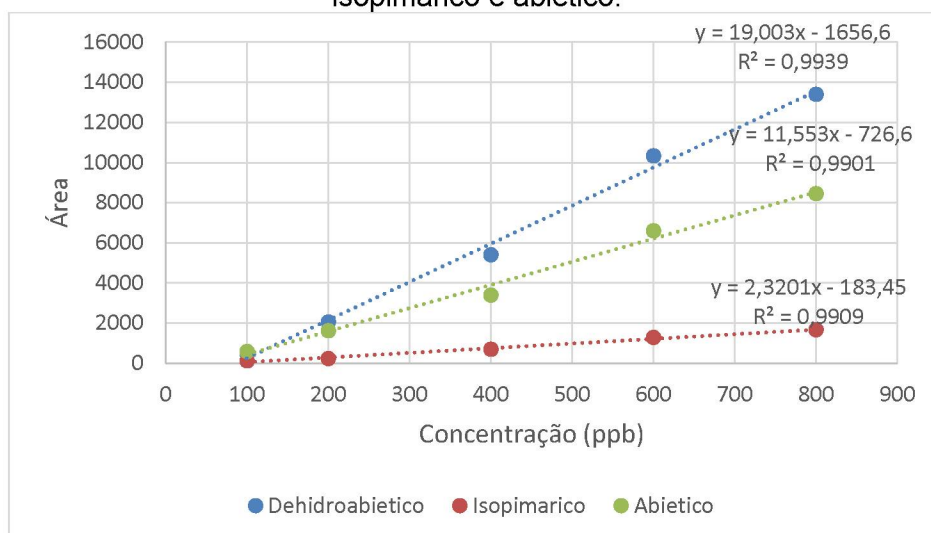
Com relação a análise cromatográfica dos ácidos resínicos, os resultados dos testes de recuperação realizados com solução padrão contendo os três ácidos resínicos estudados (Dehidroabiético, Isopimárico e Abiético) diluídos em água, resultaram em condições ótimas para os parâmetros instrumentais de medição destes compostos em CG-MS/MS, conforme apresentado no **Quadro 2**.

Quadro 2: Parâmetros instrumentais de medição para análise dos ácidos resínicos em CG-MS/MS.

Tipo de injeção: Líquida				
Volume injetado (µL): 1				
Solvente de diluição: Metanol				
Transfer line 250 °C				
Inlet 250 °C				
Modo: Splitless				
Fluxo de He: 1,0 mL/min				
Rampa: 50°C por 1 min, 200 °C (10 °C/min) por 1 min, 220 °C (20 °C/min) por 1 min				
Tempo de corrida: 19 minutos				
MS: 230 °C na fonte Electron energy -70 ev MS1 150 °C MS2 150 °C				
Coluna: DB-5 30m X 0,25 um X 0,25 mm;				
Gain: 10				
Composto	Tempo de retenção (min)	Precursor (m/z)	Íon do produto (m/z)	CE (V)
Ácido Isopimárico	19,067	374,6	241	2
			73	2
Ácido Dehidroabiético	19,438	372,6	239	2
			73	2
Ácido Abiético	19,732	374,6	256	2
			185	2

Na **Figura 14** pode-se observar as curvas de calibração com padrões usados como referência.

Figura 14: Curvas analíticas com padrão de ácido dehidroabiético, isopimárico e abiético.

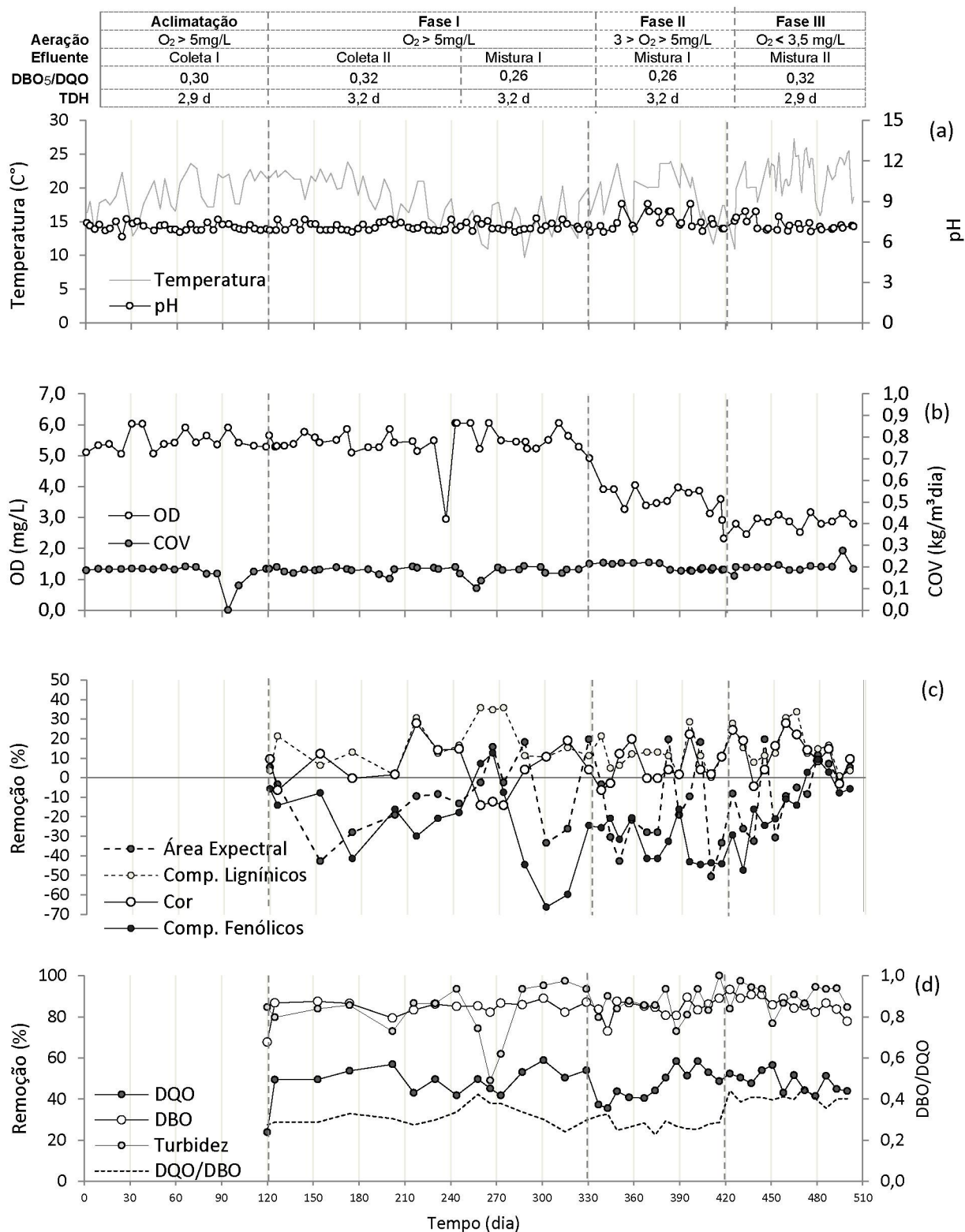


Durante as Fases I, II e III em que houve variação da oxigenação dentro da LAF, foram reservadas amostras da entrada e saída do sistema nos momentos de maior eficiência de cada fase. Após validação do método para determinação dos ácidos resínicos as amostras devidamente armazenadas foram descongeladas para realização das análises. A curva usando a matriz de efluente com solução padrão interno foi realizada novamente no mesmo dia da leitura destas amostras para evitar interferência de instabilidade do equipamento de acordo com as condições ambiente.

5.4. EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO

Na **Figura 15 (a, b, c e d)** são apresentados os parâmetros de controle da LAF e os parâmetros de eficiência, analisados ao longo dos 510 dias de funcionamento do sistema de tratamento.

Figura 15: Parâmetros de controle e valores de eficiência de remoção, medidos da Lagoa Aerada Facultativa (LAF) durante o período de funcionamento experimental.

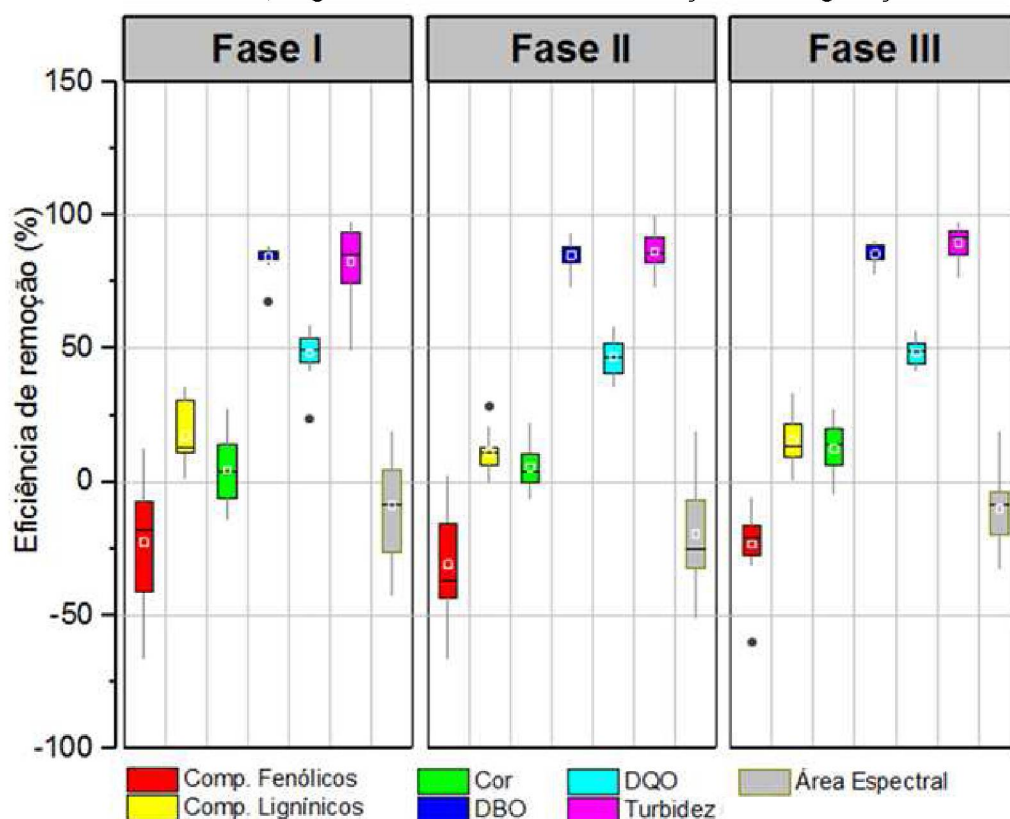


Nota: O resultado das análises laboratoriais das amostras de entrada e saída da LAF realizadas durante todo o período que durou o experimento foram inseridas na tabela apresentada no ANEXO 1.

Durante os 506 dias de experimento a temperatura ambiente teve uma média de $17,9 \pm 1,2$ °C, justificada por esse período incluir dois invernos e apenas um verão. Já o pH médio na saída da LAF foi de $7,23 \pm 0,39$, mostrando uma leve tendência a alcalinização possivelmente devido a presença de grande quantidade de sais orgânicos derivados do processo de polpação alcalina. A COV média ficou muito próxima de $0,2 \text{ kg DQO m}^{-3}\text{d}^{-1}$ ao excluir dois eventos isolados. No primeiro evento houve paralização total da vazão da bomba, que apresentou problemas técnicos foi substituída dois dias depois, no segundo evento a mangueira de abastecimento do sistema foi danificada e o vazamento comprometeu a vazão de entrada por três dias. Os dois eventos ocorreram com mais de 100 dias de distância um do outro e não causaram abalo significativo no sistema.

O oxigênio Dissolvido (OD) médio foi de $5,54 \pm 0,29 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ na Fase I, $3,85 \pm 0,52 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ na Fase II e $2,82 \pm 0,76 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ na Fase III. É importante ressaltar que os valores de OD mostrados pela **Figura 15** representam os valores mais altos, medidos próximo ao difusor de ar dentro das lagoas, sendo que a quantidade de O_2 diminuía nas extremidades mais distantes do ponto de aplicação, propiciando o surgimento de zonas de sedimentação nessas regiões. Na **Figura 16** tem-se a eficiência média do tratamento obtida na saída da LAF durante a Fase I com aeração contínua, a Fase II com aeração em metade do tempo e Fase III com aeração em um terço do tempo.

Figura 16: Valores médios de remoção dos parâmetros de monitoramento da LAF durante tratamento com COV=0,2 kgDQO/m³d nas diferentes condições de oxigenação.



Nota: Fase I - Aeração contínua (15 amostras distribuídas num período de 7 meses); Fase II - Aeração 1/2 de tempo (12 amostras distribuídas num período de 3 meses); Fase III - Aeração 1/3 de tempo (12 amostras distribuídas num período de 3 meses).

Como pode ser observado na **Figura 16**, comparando os dados das Fases I, II e III, houve melhora apenas na remoção da Cor durante a Fase III, para os demais parâmetros a diferença entre o grupo de dados de cada fase não foi considerado significativo pelo Teste de Friedman. A mudança não foi considerada significativa, principalmente por conta da grande variação ocorrida durante a Fase I que durou mais tempo, pois o sistema de tratamento se mostrou mais estável durante a Fase II, principalmente em relação à remoção do parâmetro de CL e também em relação ao incremento de CFT que foi menor na Fase III, indicando que monitorar a aeração para o mínimo suficiente para a biodegradação, além de propiciar economia de energia, também melhora a estabilidade ao sistema, facilitando a exploração de formas operacionais diferentes. Por conta da grande variação no comportamento dos parâmetros no início do experimento (como observado na **Figura 15**) optou-se por comparar os parâmetros de cada fase usando uma amostra representativa do

momento de maior eficiência da LAF em cada fase do experimento. Nessas amostras também foram realizadas análises cromatográficas e de MEEF, dessa forma os resultados puderam ser avaliados em conjunto, imprimindo um instante do sistema para cada fase de teste de oxigenação, e os resultados serão apresentados na sequência no **subitem 5.4**.

5.5. TESTES DE OXIGENAÇÃO NA LAF

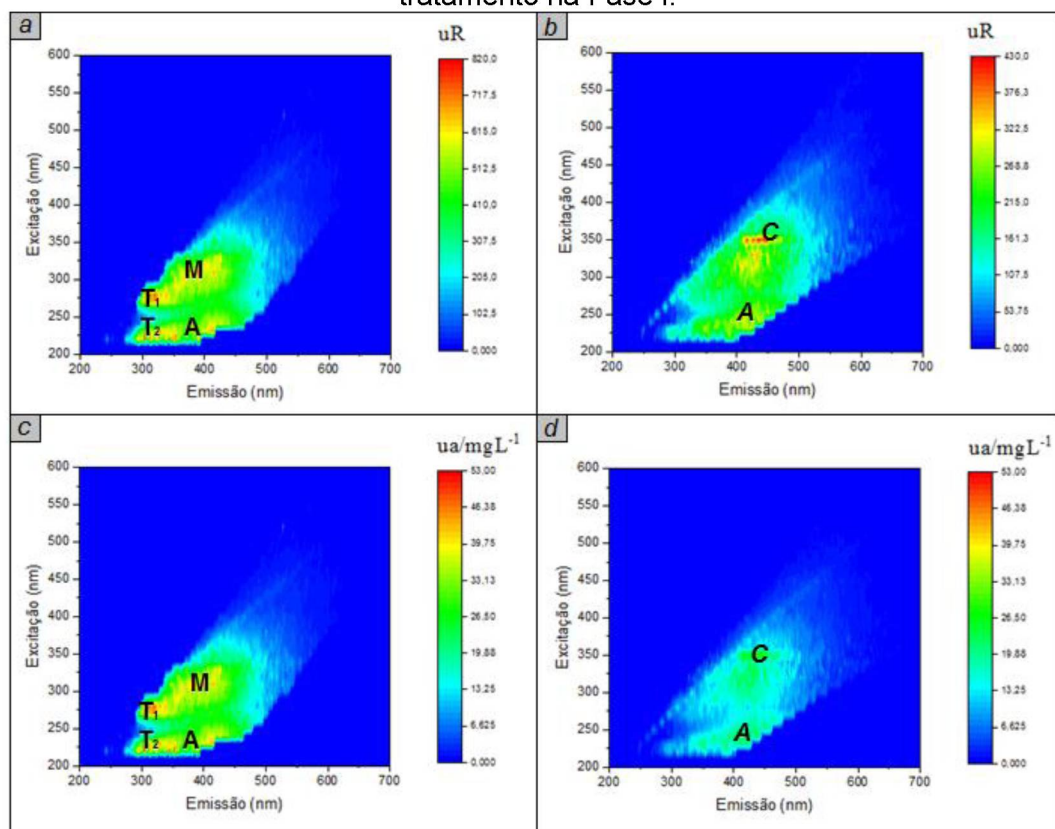
Na **Tabela 12** são apresentadas as concentrações de DBO₅, DQO, COT, CL, CFT, Cor e AE, além dos parâmetros eugenol, ácido dehidroabiético, isopimárico e abiético, medidos por cromatografia em uma amostra de entrada e outra da saída do sistema de tratamento no momento de maior eficiência da Fase I, com aeração em tempo integral ($O_2 > 5 \text{ mg L}^{-1}$). Enquanto na **Figura 17** são apresentadas as MEEFs dessas mesmas duas amostras de entrada e saída na Fase I, imprimindo um instante do sistema para essa fase, além da indicação dos principais picos localizados nas matrizes, tanto em unidade Raman (UR) quanto normalizadas pelo valor de COT medido de cada amostra (UA/mg L^{-1}).

Tabela 12: Eficiência de remoção da LAF durante Fase I.

Parâmetro	Entrada	Saída	Remoção (%)
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	613,4	298,8	51,3
DBO ₅ ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	158,8	16,9	89,4
COT (mg L^{-1})	219,1	197,0	48,4
CFT (UV215) (mg L^{-1})	209,7	279,3	-33,2
Cor (VIS440) (UA)	0,3	0,3	22,1
CL (UV280) (UA)	5,8	4,1	28,5
AE (UV200-VIS800) (UA)	482,4	529,4	-9,7
Turbidez (UNT)	97,3	25,5	73,8
Ácido dehidroabiético ($\mu\text{g L}^{-1}$)	258	276	-7,0
Ácido isopimárico ($\mu\text{g L}^{-1}$)	128	399	-211,7
Ácido abiético ($\mu\text{g L}^{-1}$)	109	384	-252,3
Eugenol (mg L^{-1})	13,2	21,4	-62,1

Nota: Condições de tratamento: OD $> 5 \text{ mg/L}$; COV = $0,2 \text{ kgDQO/m}^3\text{d}$; TDH = $3,2 \text{ d}$; DBO₅/DQO = $0,26$.

Figura 17: Matriz de Emissão e Excitação da amostra de entrada e saída da LAF durante tratamento na Fase I.



Nota Amostra de entrada (a), saída (b) do tratamento. Amostras de entrada normalizadas pelo COT (c) e saída normalizadas pelo COT (d). A, M, C, T₁ e T₂ equivalem a diferentes picos de intensidade de fluorescência em unidades Raman (UR) e unidade arbitrária por mgCOT/L. Condições de tratamento: OD >5mg/L; COV = 0,2 kgDQO/m³d; TDH = 3,2 d; DBO₅/DQO = 0,26; e eficiência de remoção de COT = 48,4 %. Diluição de 20 vezes.

Conforme apresentado na **Figura 17**, comparando os dados da MEEF da entrada e saída normalizados pelo resultado da análise de COT obtido da mesma amostra (**Figura 17c e 17d**), observa-se que houve significativa redução da intensidade dos compostos fluoróforos na saída do tratamento durante a Fase I, o que corrobora com os valores de remoção dos parâmetros de DBO₅, DQO, CL, e Cor obtidos nessa mesma amostra (**Tabela 12**). No entanto, a MEEF em UR (**Figura 17a e 17b**) permite observar que na saída do tratamento durante a Fase I, o pico C se sobressai em relação ao pico A, mostrando maior quantidade de substâncias com característica húmicas, peso molecular menor e mais recalcitrantes, o que corrobora com os incrementos dos parâmetros de CFT e da AE. Além disso o incremento do eugenol, obtido por análise cromatográfica dessas mesmas amostras de entrada e saída (**Tabela 12**), também reforça a dinâmica de formação de compostos a partir da despolimerização da lignina.

O deslocamento ou aparecimento de novos picos nas regiões de $\lambda_{EM} > 380$ nm, como aconteceu na Fase I (**Figura 17b**) já foram observados por outros autores durante tratamentos de águas residuárias. Yu *et al.* (2014) apresentou incremento de 6 % de um composto fluorogênico de $\lambda_{EM} > 380$ nm após tratamento primário e 19 % após o tratamento biológico. Ou *et al.* (2014) também relata incremento em pico C após tratamentos aeróbios e anóxicos. Dessa forma incremento dos compostos fenólicos, incluindo o eugenol (**Tabela 12**) confirma os dados apresentados na literatura, mostrando que durante tratamento em ambientes fortemente aerados como ocorreu na Fase I ($O_2 > 5$ mg/L), a incompleta degradação dos compostos lignínicos presente no efluente de celulose e papel, propicia a despolimerização possibilitando formação de novos compostos fenólicos de menor massa molecular (MM).

Yu *et al.* (2015) percebeu que com o aumento de TDH de um reator de batelada sequencial (RBS), também foi registrado aumento na intensidade dos picos nessa região. Em geral, discute-se que os componentes fluorogênicos de $\lambda_{EM} > 380$ nm podem ser compostos recalcitrantes ou compostos produzidos durante o tratamento (CARSTEADT, *et al.*, 2016). Uma análise de MEEF com integração regional de fluorescência (FRI) feita por Poojamnong *et al.* (2020) revelou que, durante o tratamento com MBR, as substâncias semelhantes a proteínas na água permeada diminuíram significativamente, mas também houve aumento nas proporções de substâncias semelhantes ao ácido húmico (pico C) e semelhantes ao ácido fúlvico (pico A).

Segundo Riopel *et al.* (2014), a maioria dos materiais húmicos são moléculas grandes, mais instáveis e susceptíveis a degradação biológica ou precipitação dentro de sistemas de tratamento. Na degradação biológica essas moléculas maiores se rompem dando surgimento a compostos húmicos de menor peso molecular com intensidade fluorescente semelhantes aos ácidos fúlvicos. Este processo já é bem reconhecido na literatura, fazendo parte de um postulado sobre degradação de polifenóis para formação de substâncias húmicas, publicado no início da década de 80 (Stevenson, 1982 *apud* Riopel *et al.*, 2014).

Devido à atividade microbiana dentro da LAF, enzimas excretadas pelos microrganismos iniciam o processo de oxidação de compostos lignínicos e fenólicos em quinonas, essas quinonas se condensam através de compostos com grupos aminas, e a aglomeração das quinonas com outros metabólitos, leva à formação dos primeiros polímeros húmicos no efluente, isso explicaria a eficiência de remoção dos

Compostos Lignínicos (CL) na LAF (**Tabela 12** e **Figura 17**) e o fato das MEEF normalizada pelo COT, apresentada nas (**Figuras 17c** e **17d**), apresentar redução na intensidade de absorção dos picos de fluorescência e remoção dos picos relativos a matéria orgânica lábil (picos B e T) (Yu *et al.*, 2013).

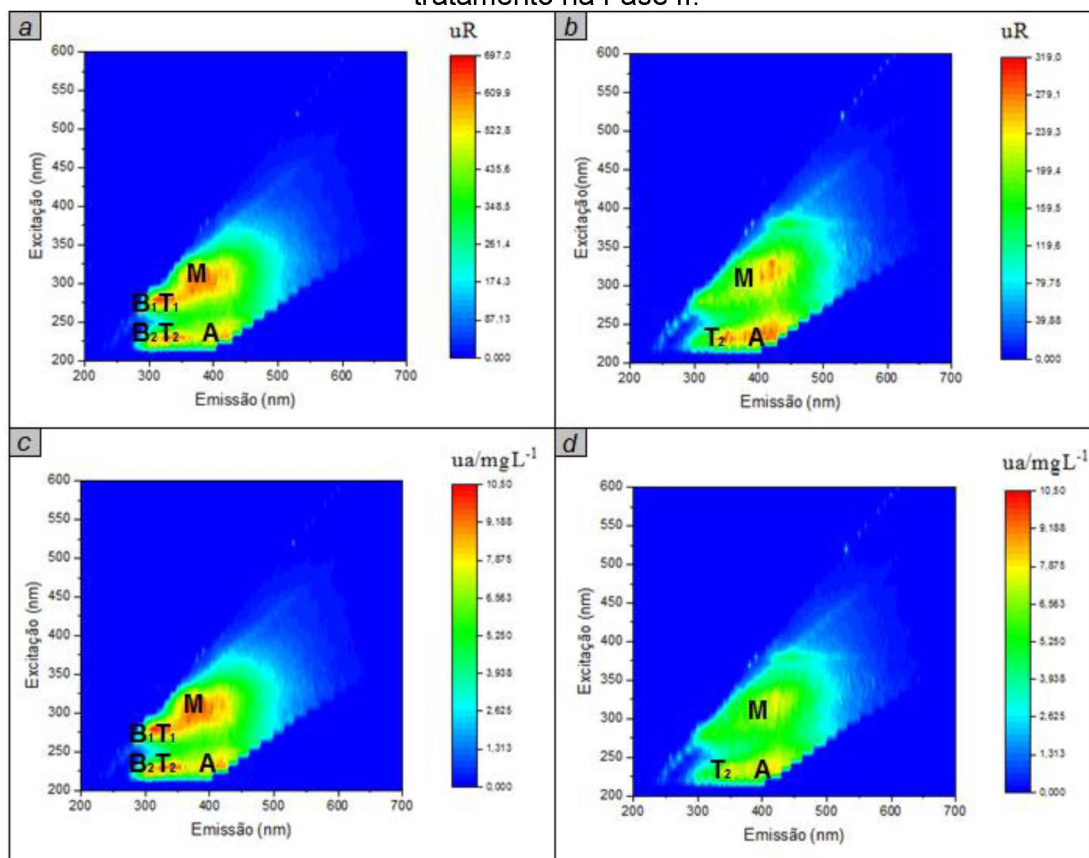
Na sequência é apresentada a **Tabela 13** com as concentrações de DBO₅, DQO, COT, CL, CFT, Cor, AE, Eugenol, Ácido Dehidroabiético, Isopimárico e Abiético das amostras de entrada e saída do sistema de tratamento durante a Fase II, com aeração em metade do tempo ($3 < O_2 < 5 \text{ mg L}^{-1}$). Seguido pela **Figura 18** onde são apresentadas as MEEF dessas mesmas amostras da Fase II, imprimindo um instante do sistema para essa fase, com indicação dos principais picos localizados nas matrizes, tanto em unidade Raman (UR) quanto normalizadas pelo valor de COT medido de cada amostra (UA/mg L^{-1}).

Tabela 13: Eficiência de remoção da LAF durante Fase II.

Parâmetro	Entrada	Saída	Remoção (%)
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	810,2	467,1	42,35
DBO ₅ ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	211	38	82,0
COT (mg L^{-1})	176,5	159,7	29,7
CFT (UV215) (mg L^{-1})	333,1	410,7	-23,3
Cor (VIS440) (UA)	0,5	0,3	25,1
CL (UV280) (UA)	10,0	6,8	32,4
AE (UV200-VIS800) (UA)	230,7	218,6	5,2
Turbidez (UNT)	32,6	7,7	76,6
Ácido dehidroabiético ($\mu\text{g L}^{-1}$)	273	334	-22,3
Ácido isopimárico ($\mu\text{g L}^{-1}$)	350	834	-138,3
Ácido abiético ($\mu\text{g L}^{-1}$)	156	413	-164,7
Eugenol ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12,4	9,3	25,0

Nota: Condições de tratamento: $3 < OD < 5 \text{ mg/L}$; $COV = 0,2 \text{ kgDQO/m}^3\text{d}$; $TDH = 3,2 \text{ d}$; $DBO_5/DQO = 0,26$.

Figura 18: Matriz de Emissão e Excitação da amostra de entrada e saída da LAF durante tratamento na Fase II.



Nota: Amostra de entrada (a), saída (b) do tratamento. Amostras de entrada normalizadas pelo COT (c) e saída normalizadas pelo COT (d). A, M, C, B₁, B₂, T₁ e T₂ equivalem a diferentes picos de intensidade de fluorescência em unidades Raman (UR) e unidade arbitrária por mgCOT/L. Condições de tratamento: $3 > OD > 5$ mg/L; COV = 0,2 kgDQO/m³d; TDH = 3,2 d; DBO₅/DQO = 0,26; e eficiência de remoção de COT = 29,7 %. Diluição de 20 vezes.

Conforme apresentado na **Figura 18**, comparando os dados da MEEF da entrada e saída normalizados pelo resultado da análise de COT obtido da mesma amostra (**Figura 18c e 18d**), observa-se que houve significativa redução da intensidade dos compostos fluoróforos na saída do tratamento da Fase II, o que corrobora com os valores de remoção dos parâmetros de DBO₅, DQO, CL, e Cor obtidos nessa mesma amostra (**Tabela 13**). No entanto, diferente do que ocorreu na Fase I, a MEEF em UR permite observar que na saída do tratamento da Fase II o pico C foi praticamente eliminado (**Figura 17b**), mostrando vestígio apenas do pico A.

Apesar da região do pico C, em ambientes naturais, representar substâncias húmicas de maior peso molecular, contendo estruturas semelhantes a proteínas aromáticas e bases hidrofílicas (Antony *et al.* 2012; Shi *et al.*, 2016), alguns autores sugerem que, em efluente de celulose e papel, compostos orgânicos derivados de

lignina com menor peso molecular relativo, também podem contribuir para o pico de C e A (Cawley *et al.*, 2012 ; Ciputra *et al.*, 2010). Nesses casos, a região do pico A apresenta material mais solúvel, normalmente com peso molecular médio maior e maior teor de oxigênio, além de maior concentração de ácido carboxílico (COOH) e menor teor de aromáticos de hidroxila (ArOH) (Matilainen *et al.* 2002) tornando essas moléculas mais instáveis e biodisponíveis.

A ausência de pico C e predominância do Pico A durante o tratamento com oxigenação reduzida pela metade, mostra que o sistema se adaptou bem a essa nova condição de oxigenação, que possivelmente favoreceu a atividade microbiana anóxica presente na LAF, auxiliando na degradação dos compostos mais biodegradáveis, diminuindo a AE e o incremento dos CFT. O valor de remoção do eugenol, obtido por análise cromatográfica dessas mesmas amostras da Fase II (**Tabela 13**), também reforça a dinâmica de otimização da LAF na degradação dos compostos mais recalcitrantes do efluente.

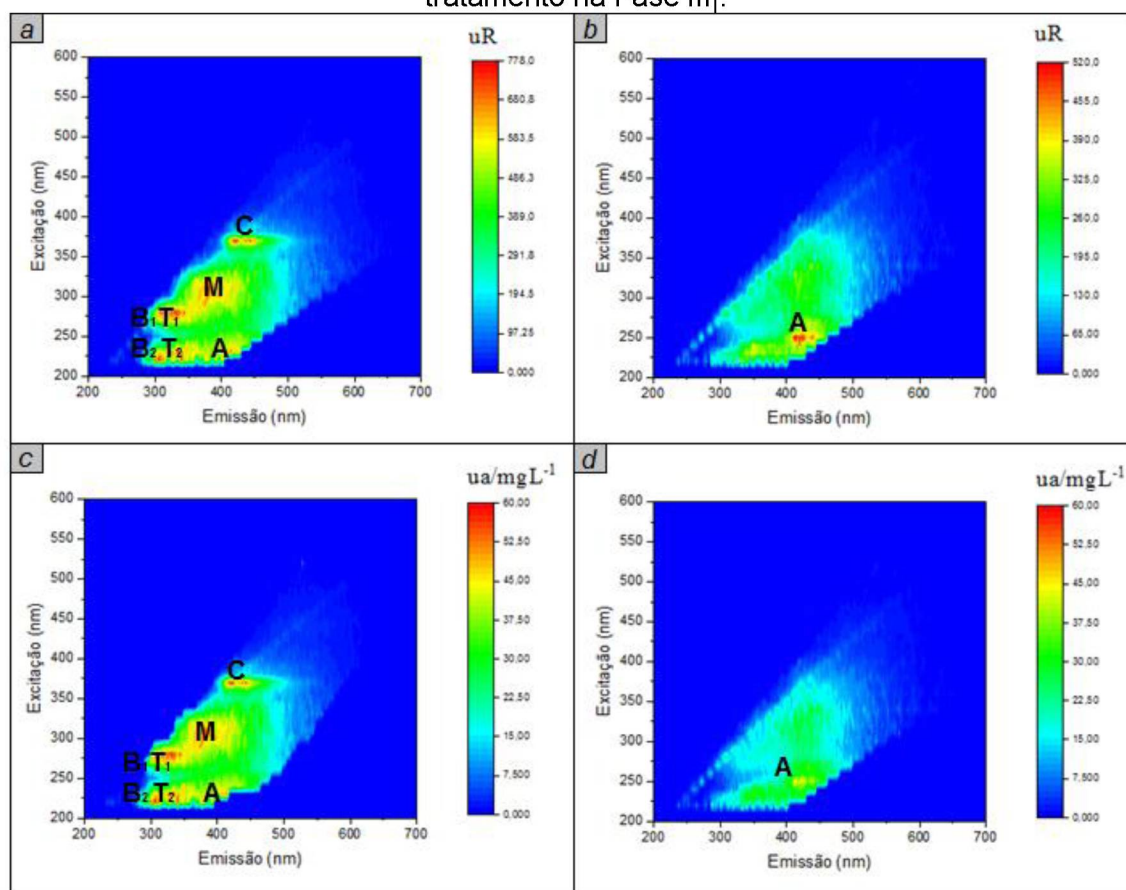
A Fase II apresentou também o diferencial da presença do pico M evidenciado na saída do tratamento. Apesar do pico M eventualmente ser atribuído a outras formas de matéria orgânica recalcitrante, a depender do tipo de amostra analisada, como é o caso da fração em $255-\lambda_E300/405-460\lambda_{EM}$ nm encontrada no efluente de celulose e papel por Antony *et al.* (2012), considerando que houveram remoções significativas dos parâmetros de monitoramento da qualidade do tratamento, existe também a possibilidade desse pico indicar a formação de compostos orgânicos como produto de atividade biológica recente ou produto microbiano solúvel, como relatado por Yu *et al.* (2015) e Shi *et al.* (2016).

Na **Tabela 14** são apresentadas as concentrações de DBO₅, DQO, COT, CL, CFT, Cor e AE, além dos parâmetros eugenol, ácido dehidroabiético, isopimárico e abiético das amostras de entrada e saída do sistema de tratamento durante a Fases III, com aeração em um terço do tempo ($O_2 < 3,5 \text{ mg L}^{-1}$). Enquanto na **Figura 19** são apresentadas as MEEF dessas mesmas amostras da Fase III, imprimindo um instante do sistema para essa fase, com indicação dos principais picos localizados nas matrizes, tanto em unidade Raman (UR) quanto normalizadas pelo valor de COT medido dessas mesmas amostras (UA/mgL^{-1}).

Tabela 14: Eficiência de remoção da LAF durante Fase III.

Parâmetro	Entrada	Saída	Remoção (%)
DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	621,8	337,27	45,76
DBO ₅ ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	199	30	84,9
COT (mg L^{-1})	148,8	128,2	31,0
CFT (UV215) (mg L^{-1})	242,1	212,1	12,4
Cor (VIS440) (UA)	0,4	0,3	19,2
CL (UV280) (UA)	4,3	2,7	35,9
AE (UV200-VIS800) (UA)	976,7	857,7	12,2
Turbidez (UNT)	86,3	2,1	97,6
Ácido dehidroabiético ($\mu\text{g L}^{-1}$)	297	278	6,4
Ácido isopimárico ($\mu\text{g L}^{-1}$)	207	199	3,9
Ácido abiético ($\mu\text{g L}^{-1}$)	202	244	-20,8
Eugenol ($\mu\text{g L}^{-1}$)	27	15	45,3

Nota: Condições de tratamento: $\text{OD} < 3,5 \text{ mg/L}$; $\text{COV} = 0,2 \text{ kgDQO/m}^3\text{d}$; $\text{TDH} = 2,9 \text{ d}$; $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,32$;

Figura 19: Matriz de Emissão e Excitação da amostra de entrada e saída da LAF durante tratamento na Fase III|.

Nota: Amostra de entrada (a) e saída (b) do tratamento, amostras da entrada normalizadas pelo COT (c) e saída normalizadas pelo COT (d). A, M, C, B₁, B₂, T₁ e T₂ equivalem a diferentes picos de intensidade de fluorescência em unidades Raman (UR) e unidade arbitrária por mgCOT/L. Condições de tratamento: $\text{OD} < 3,5 \text{ mg/L}$; $\text{COV} = 0,2 \text{ kgDQO/m}^3\text{d}$; $\text{TDH} = 2,9 \text{ d}$; $\text{DBO}_5/\text{DQO} = 0,32$; e eficiência de remoção de COT = 31,0 %. Diluição de 20 vezes.

Conforme apresentado na **Figura 19**, comparando os dados da MEEF da entrada e saída normalizados pelo resultado da análise de COT obtido da mesma amostra (**Figura 19c e 19d**), observa-se que também houve significativa redução da intensidade dos compostos fluoróforos na saída do tratamento durante a Fase III, o que corrobora com os valores de remoção dos parâmetros de DBO₅, DQO, CL, CFT, Cor e AE obtidos nessa mesma amostra (**Tabela 14**). Isso mostra que a diminuição da oxigenação mais uma vez não causou efeitos negativos no sistema de tratamento e chegando a valores de remoção para os CFT de 12 %.

Com relação ao pico M que não foi observado nas MEEF das amostras da saída do tratamento durante as Fases I e III, é importante reforçar que a proximidade da região do pico M ao pico C, pode mesclar essas regiões favorecendo padrões de pico duplo presentes em MEEF, que também já foram relatados em efluentes de polpação celulósica, associados à componentes que permanecem mesmo após tratamento secundário (Bassandeh *et al.* 2013).

Sobre a ausência do pico B na MEEF da Fase I (**Figura 17**), estes picos do tipo tirosina (B) são menos abundantes que os picos tipo triptofano (T), tanto em águas naturais como em águas residuais. O pico B₂ pode não aparecer quando se tratar de proteínas de alto peso molecular devido à transferência de energia de ressonância que é frequentemente transferida para os resíduos de triptofano na mesma proteína em detrimento de ser absorvida pela tirosina. Além disso, o pico B₁ também pode ser obscurecido pela linha de água Raman (Bridgeman *et al.*, 2013).

Vale ressaltar que ácidos carboxílicos presentes em efluentes industriais também podem ocultar o pico B₂ (Reynolds, 2002), assim, deve-se ter cuidado para admitir que esses tipos cromóforos não estão presentes ou que foram degradados após o tratamento, como aconteceu na Fase II e III (**Figura 18 e 19**). Por isso a importância de se analisar a MEEF juntamente com outros parâmetros para conhecimento prévio das principais características do efluente (Yu *et al.*, 2014). Os parâmetros de CFT, CL, AE e Cor, por serem baseados basicamente em leituras espectroscópicas (UV-Vis) são facilmente executáveis no ambiente industrial, e se mostraram uma boa referência na interpretação da MEEF durante alterações no sistema operacional do tratamento.

Sobre as análises a avaliação do método *Peak-Picking*, observou-se facilidade no procedimento, apesar da necessidade de rigor na metodologia para garantir repetibilidade e confiança na interpretação dos dados, sendo recomendável

mais estudos em escalas maiores de tratamento, e por um período maior gerando maior volume de dados para aprimoramento da técnica. Também é recomendável que estudos futuros incorporem ao método *Peak-Picking* de interpretação da MEEF outras técnicas quimiométricas e estatísticas (PARAFAC, PCA ou FRI), com o intuito de usá-las como suporte na aplicação desse método para monitoramento da eficiência da estação de tratamento de efluentes de celulose e papel em escala real, a fim de se chegar a identificação de pares específicos de comprimento de onda de excitação/emissão de fluorescência característicos do efluente de celulose e papel *kraf*.

Com relação aos valores de incremento dos ácidos resínicos observados na saída do tratamento durante as Fases I e II por meio das análises por CG-MS, não se encontrou precedentes na literatura que justificasse a influência do processo de degradação biológica no incremento desses parâmetros. Considerando que se trata de moléculas hidrofóbicas com propensão a se acumular no lodo de fundo da LAF, é possível que esses compostos tenham sido adsorvidos nos grânulos de lodo ao longo dos meses de experimento e por fim, após saturação do lodo, tenham passado para o processo de dessorção, sendo soltos na coluna d'água e posteriormente quantificados como incremento nas análises cromatográficas.

Outra possibilidade de explicação envolve a suspensão desses compostos juntamente com partículas coloidais presentes na coluna d'água do tratamento, uma vez que durante as Fases I e II foi observada turbidez mais alta na saída do tratamento, indicando presença de sólidos em suspensão dentro do sistema de tratamento. A turbidez, por sua vez, pode ter sido causada pelo excesso de movimentação causada pela potência do sistema de aeração, uma vez que durante as Fases I e II houve aeração intensa principalmente na entrada da FAF. A redução da turbidez na saída do tratamento durante a Fase III mostra a influência da intensidade de oxigenação nesse parâmetro.

Com relação a associação das análises cromatográficas dos ácidos resínicos com a interpretação das MEEF, apesar do ácido dehidroabiético apresentar fluorescência natural devido à presença de anéis aromáticos conjugados (com duplas ligações) e grupos funcionais que permitem absorção/emissão na região UV, sua intensidade de fluorescência é fraca, não sendo possível associar sua presença com nenhuma região específica de fluorescência, no entanto o composto estava presente e contribuindo para a formação do espectro da MEEF das amostras analisadas.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu avaliar de forma detalhada o comportamento da matéria orgânica recalcitrante presente no efluente da indústria de celulose e papel *Kraft* durante o tratamento em sistema de Lagoa Aerada Facultativa (LAF). Os resultados da caracterização do efluente industrial mostraram um efluente com DQO variando de 454 a 704 mgO₂/L, DBO₅ variando de 116 a 334 mgO₂/L, CFT variando de 91 a 350 mg/L, Cor variando de 0,06 a 0,37 UA, CL variando de 0,93 a 6,02 UA, AE variando de 64 a 1040 UA/nm, Turbidez variando de 18 a 99 UNT e pH variando de 6,4 a 8,4. Isso mostra o desafio de trabalhar com efluente real, uma vez que pode sofrer grandes variações tanto na carga orgânica lábil quanto de compostos específicos.

Após a caracterização do efluente industrial o protótipo de LAF, com volume de 1 L, foi operado por 510 dias em fluxo contínuo com Carga Orgânica Volumétrica (COV) média de 0,2 kgDQO/m³d e Tempo de Detenção Hidráulico (TDH) médio de 3 dias. Foram testadas diferentes condições de oxigenação na LAF (Fase I com aeração média de aproximadamente 6 mgO₂/L, Fase II com aeração média de aproximadamente 4 mgO₂/L e Fase III com aeração média de aproximadamente 3 mgO₂/L), utilizando a Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência como ferramenta de monitoramento associada à análise de parâmetros convencionais (DQO, DBO₅, CL, CFT, AE e turbidez) e à análise cromatográfica para detecção de ácidos resínicos (Ácidos Isopimárico, Dehidroabiético e Abiético) e compostos fenólicos (Catecol, Mequinol e Eugenol).

A combinação da MEEF com análises cromatográficas e outros indicadores orgânicos possibilitou melhor compreensão dos processos de degradação e formação de compostos intermediários. Essa abordagem permitiu avaliar o efeito de diferentes condições operacionais de níveis de oxigenação, na eficiência do sistema. Embora o sistema de tratamento usado tenha se mostrado eficiente na remoção da carga orgânica biodegradável, compostos derivados da lignina e dos extrativos da madeira, como fenóis e ácidos resínicos, tendem a persistir ou se transformar em subprodutos com características recalcitrantes. Isso foi confirmado também pelo incremento de

Eugenol na saída do tratamento durante a Fase I e II, obtido por meio de análises cromatográficas.

O incremento dos ácidos resínicos, observados nas análises realizadas por meio de CG-MS, confirmaram a presença e acúmulo desses compostos dentro do sistema de tratamento, por conta das características hidrofóbicas desses compostos que possivelmente sofreram adsorção no lodo da LAF e, após saturação, foram dessorvidos para a lâmina d'água do sistema, afetando a eficiência durante as Fases I e II do tratamento, possivelmente devido à movimentação ocasionada pela oxigenação do sistema. Também foi observado que a redução nos níveis de oxigenação durante a Fase III, para o mínimo necessário ao favorecimento de zonas aeróbias e anóxicas, ocasionou redução significativa desses compostos na saída do tratamento.

Os melhores resultados de eficiência foram obtidos durante a Fase III com aproximadamente 3 mgO₂/L, onde se obteve remoções de 46 % da DQO, 85 % da DBO₅, 12 % dos Compostos Fenólicos Totais, 19% da Cor, 36% dos Compostos Lignínicos, 12% da Área Espectral, 6% do Ácido Dehidroabiético, 4% do Ácido Isopimárico e 45% do Eugenol. Mostrando que além de não comprometer a eficiência do tratamento na remoção da matéria orgânica lábil, a redução na oxigenação ainda propiciou maior remoção dos compostos fenólicos e ácidos resínicos no efluente do tratamento. Durante o experimento a técnica de MEEF revelou-se eficaz para identificar a melhor condição de aeração, além de mostrar as alterações qualitativas na matéria orgânica dissolvida, reforçando a presença de biotransformações ocorridas durante o experimento.

Com relação aos compostos fenólicos, a dificuldade de validação do método de leitura em HPLC-DAD, confirmou a influência da complexidade de uma matriz real na validação de métodos cromatográficos, mostrando que trabalhar em sistemas contínuos de tratamento fazendo uso de efluente real, esbarra no uso de métodos restritos a condições específicas. Por esse motivo fica clara a importância da ampliação de estudos que aumentem a confiança em testes que, apesar de apresentarem resultados mais simplificados, possuem maior facilidade de aplicação em situações mais próximas da realizada da indústria, como é o caso da Matriz de Emissão e Excitação de Fluorescência (MEEF).

O presente trabalho mostrou a MEEF como uma ferramenta eficiente para identificar mudanças qualitativas e semiquantitativas na composição da matéria orgânica dissolvida. A técnica demonstrou capacidade de detectar variações nos perfis de fluorescência entre entrada e saída do sistema, indicando biotransformações que não seriam evidenciadas pelos parâmetros tradicionais como DQO e DBO₅. As MEEF apresentaram resultados qualitativos, permitindo reforçar as observações de biotransformações ocorridas durante tratamento na LAF, e semiquantitativos, ao possibilitar a comparação entre a intensidade de fluorescência da amostra de entrada e saída da LAF e o rigor no método de construção das MEEF foi primordial para garantir repetibilidade e confiança na interpretação dos dados por meio do método *Peak-Picking*. Sendo assim, o uso da MEEF se mostrou promissor como método complementar de monitoramento de sistemas biológicos aerados, contribuindo para um controle mais preciso da geração e remoção de compostos orgânicos potencialmente tóxicos. A adoção dessa ferramenta pode favorecer o ajuste operacional de sistemas reais, com potencial de melhorar o desempenho ambiental do tratamento.

Para pesquisas futuras visando o aprofundamento do tema aqui discutido, recomenda-se monitoramento da ecotoxicidade juntamente das análises por MEEF, tanto na entrada quanto na saída do tratamento, a fim de verificar presença de correlação entre esses dois parâmetros. Também seria interessante aprofundar os estudos investigando melhor o processo de particionamento dos compostos específicos mais hidrofóbicos, para encontrar soluções operacionais que resolvam a questão da dessorção e consequente incremento dos ácidos resínicos, como observado nos testes realizados no presente estudo.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores**. Rio de Janeiro, 1987.
- AGAPITO, M. S. Tratamento de efluente da indústria de papel e celulose por *Trametes versicolor*. **Dissertação**. Programa de Mestrado de Gestão Ambiental, Materiais e Valorização de Resíduos. Universidade de Aveiro. 2007.
- ANVISA. **Resolução - RE nº 475**, de 19 de março. ANVISA 2002.
- APHA - American Public Health Association. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. Washington, USA, 2005.
- BAHAMONDE, P., BERROCAL, C., BARRA, R., MCMASTER, M. E., MUNKITTRICK, K. R., CHIANG, G. Mucus phosphoproteins as an indirect measure of endocrine disruption in native small-bodied freshwater fish, exposed to wastewater treatment plant and pulp and paper mill effluents. **Gayana**, v. 83, p. 10-20, 2019.
- BAJPAI, P. **Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper**. New Jersey, USA: John Wiley & Sons; 2010.
- BAKER, A. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Characterization of River Waters Impacted by a Tissue Mill Effluent. **Environmental. Science Technology**, v. 36, n. 7, p. 1377-1382, 2002.
- BALABANIČ, D., FILIPIČ, M., KLEMENČIČ, A. K., ŽEGURA, B. Raw and biologically treated paper mill wastewater effluents and the recipient surface waters: Cytotoxic and genotoxic activity and the presence of endocrine disrupting compounds. **Science of the Total. Environment**, v. 574, p. 78-89, 2017.
- BANDELJ, E., VAN DEN HEUVEL, M. R., LEUSCH, F. D. L., SHANNON, N., TAYLOR, S., MCCARTHY, L. H. Determination of the androgenic potency of whole effluents using mosquitofish and trout bioassays. **Aquatic Toxicology**, v. 80, n. 3, p. 237-248, 2006.
- BARKER, D. J. e STUCKEY, D. C. Uma revisão de produtos microbianos solúveis (SMP) em sistemas de tratamento de águas residuais. **Pesquisa da água**, v. 33, n. 14, p. 3063-3082, 1999.
- BARRON, M. A. Toxicological Review of Phenol, **US Environmental Protection Agency Washington**. DC EPA/635/R-02/006, 2002.
- BASSANDEH, M., ANTONY, A., LE-CLECH, P., RICHARDSON, D., LESLIE, G. Evaluation of ion exchange resins for the removal of dissolved organic matter from biologically treated paper mill effluent. **Chemosphere**, v. 90(4), p. 1461-1469, 2013.

BOYD, E., KILLHAM, K., MEHARG, A. Toxicity of mono-, di- and tri-chlorophenols to lux marked terrestrial. bacteria *Burkholderia* species Rasc C2 and *Pseudomonas fluorescens*. **Microbiological Letters**, v. 43, n. 2, p. 157-166, 2001.

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. **Diário Oficial da União**. Brasília, maio de 2011.

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

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

CARVALHO, S. I., OTERO, M., DUARTE, A. C., SANTOS, E. B. H. Photodegradation of kraft pulp mill effluent: fluorescence and solar radiation studies. **Chemosphere**, v. 71, n. 8, p. 1539–1546, 2008

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

CAWLEY, K. M., COOPER, W. J., MORRIS, J. T. Identification of pulp mill effluent fluorescence in estuarine waters. **Marine Pollution Bulletin**, v. 64, n. 8, p. 1678-1687, 2012.

ÇEÇEN, F. The use of UV-VIS measurements in the determination of biological treatability of pulp bleaching effluents. In Conference Proceedings – **7th International Water Association Symposium on Forest Industry Wastewaters**, Seattle-Washington, USA, 2003, p. 135-142.

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

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

CHEN, W., WESTERHOFF, P., LEENHEER, J. A., BOOKSH, K. Fluorescence excitation–emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. **Environmental Science e Technology**, v. 37, n. 24, p. 5701-5710, 2003.

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

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

COOPER, J., ANTONY, A., LUIZ, A., KAVANAGH, J., RAZMJOU, A., CHEN, V., LESLIE, G. Characterisation of dissolved organic matter in fermentation industry effluents and comparison with model compounds. **Chemosphere**, v. 234, p. 630-639, 2019.

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

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

DIXIT, M., GUPTA, G. K., LIU, H., SHUKLA, P. Pulp and paper industry based pollutants, their health hazards and environmental risks. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 12, p. 48-56, 2019.

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

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

ELLIS, R. J., VAN DEN HEUVEL, M. R., BANDELJ, E., SMITH, M. A., MCCARTHY, L. H., STUTHRIDGE, T. R., DIETRICH, D. R. In vivo and in vitro assessment of the androgenic potential of a pulp and paper mill effluent. **Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal**, v. 22, n. 7, p. 1448-1456, 2003.

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

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

FERRARA, R., HARLEMAN, D. Hydraulic modelling for waste stabilization ponds. **Journal of the Environmental Engineering Division**, ASCE, v. 107, n. EE4, p. 817-830, 1981.

FONSECA, D., COSTA, A. A. DA; BARBOSA, M. A. G. Evolução da evidênciação de custos ambientais: um estudo em empresas do setor de papel e celulose - integrantes do Índice de Sustentabilidade Empresarial. – ISE. **Anais do XXII Congresso Brasileiro de Custos** – Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 11 a 13 de novembro de 2015.

GONÇALVES, L. F. e MARTINS, J. S. Avaliação dos parâmetros operacionais em lagoas aeradas facultativas. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 3, p. 610–618, 2017.

GUTIÉRREZ, A., DEL RIO, J. C., MARTÍNEZ, A. T. Microbial and enzymatic control of pitch in the pulp and paper industry. **Applied Microbiololy Biotechnololy**, n. 82, p. 1005-1018, 2009.

HAYASHI, M., NAKAMURA, Y., HIGASHI, K., KATO, H., KISHIDA, F., KANEKO, H. A quantitative structure-activity relationship study of the skin irritation potential of phenols. **Toxicology in vitro**, v. 13, n. 6, p. 915-922, 1999.

HO, L. T., VAN ECHELPOEL, W., GOETHALS, P. L. DESIGN of waste stabilization pond systems: A review. **Water Research**, v. 123, p. 236-248, 2017.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Cenários, Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores**, 61º edição. 2022a. Acessado em: 06/06/22. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/61-cenarios.pdf>>

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Cenários, Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores**, 61º edição. 2022b. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/cenarios/cenarios-iba-edicao-71-3o-trim-2022.pdf>. Acesso em: 6 jun. 2022.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial; **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos**; DOQ-CGCRE-008, março de 2003.

IPPC – INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board Industrial**. Emissions Directive 2010/75/EU Joint Research Centre: Institute for Prospective Technological. Studies. Unit European Commission Bureau. Seville, Spain. 2015.

ISHII, S. K. L., BOYER, T. H. Behavior of PARAFAC components in dissolved organic matter from natural and engineered systems. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 4, p. 2006-2017, 2012.

JOBLING, S., TYLER, C. R. Introduction: the relevance of chemically induced endocrine disruption in wildlife. **Environmental Health Perspectives**, v 114, n. suppl., p. 7-8, 2006.

JORDÃO, E. P., PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos domésticos**. 7. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2014.

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

KHAN, Z. M., HALL, E. R., ASCE, M., KHAN, M. Role of Secondary Sludge in the Removal. of Phytosterols during Secondary Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Engineering**, v. 5, p. 141, 2015.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B., HERNANDEZ, J. A., ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3. ed. rev. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

KULANDAIVELU, Jayalakshmi; SANTHOSH, M., KARTHIKEYAN, S., RAMESH, R. Application of artificial neural networks for dissolved organic carbon prediction using fluorescence and UV spectroscopy in pulp and paper mill wastewater. **Chemosphere**, v. 317, p.137-928, 2023.

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

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. New York: Springer, 2006.

LAPWORTH, D. J., KINNIBURGH, D. An R script for visualising and analysing fluorescence excitation–emission matrices (MEEFs). **Computers and Geosciences**, v. 35, n. 10, p. 2160-2163, 2009.

LAWAETZ, A. J., STEDMON, C. A. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. **Applied Spectroscopy**, v. 63, n. 8, p. 936-940, 2009.

LEWIS R., VAN LEEUWEN, J. A., CHOW, C. W.K., EVERSON, A., LEWIS, D. M. Assessment of coagulated and non-coagulated ASB performance used to treat *Pinus 81adiate* sulfite pulp and paper mill effluent by resin fractionation and HPSEC techniques. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, n. 2013, p. 109-117, 2012.

LI, L., WANG, Y., ZHANG, W., YU, S., WANG, X., & GAO, N. NEW. Advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122-676, 2020.

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

LIAO, Shao Wei; LI, Jianhua; XU, Yuan; CHENG, Xianliang; WANG, Pei. Application of MEEF–PARAFAC to pulp mill effluent characterization. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 7, p. 1447-1453, 2013.

LINDHOLM-LEHTO, P. C., KNUUTINEN, J. S., AHKOLA, H. S. J., HERVE, S. H. Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewater. **Environmental Science Pollutants Research**. v. 22, p. 6473-6499, 2015.

LOBATO-RODRÍGUEZ, Á., GULLÓN, B., ROMANÍ, A., FERREIRA-SANTOS, P., GARROTE, G., DEL-RÍO, P. G. Recent advances in biorefineries based on lignin extraction using deep eutectic solvents: A review. **Bioresource Technology**, v. 388, p. 129744, 2023.

LOCAS, A., MARTINEZ, V., PAYMENT, P. Removal of human enteric viruses and indicator microorganisms from domestic wastewater by aerated lagoons. **Canadian Journal of Microbiology**, v. 56, n. 2, p. 188-194, 2010.

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

MAHMOOD-KHAN, Z. e HALL, E. R. Biological removal of phytosterols in pulp mill effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 131, p. 407-414, 2013.

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

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

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

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

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

MORIDANI, M.Y., SIRAKI, A., CHEVALDINA, T., SCOBIE, H., OBRIEN, P.J. Quantitative structure toxicity relationship for catechols in isolated rat hepatocytes. **Chemical Biological Interaction**, v. 147, n. 3, p. 297-307, 2004.

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

MURPHY, K. R., STEDMON, C. A., WAITE, T. D., RYDER, D. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 863-881, 2009.

NAMOUR, Ph. e MÜLLER, M. C. Fracionamento de matéria orgânica de estações de tratamento de efluentes antes e após teste de biodegradabilidade de 21 dias: método físico-químico para medição da parte refratária de efluentes. **Pesquisa da água**, v. 32, n. 7, p. 2224-2231, 1998.

NEBBIOSO, A. e PICCOLO, A. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 405, n. 1, p. 109-124, 2013.

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

ORREGO, R., HEWITT, L. M., MCMASTER, M., CHIANG, G., QUIROZ, M., MUNKITTRICK, K., GAVILÁN, J. F., Barra, R. Assessing wild fish exposure to ligands for sex steroid receptors from pulp and paper mill effluents in the Biobio River Basin, Central. Chile. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, p. 256–263, 2019.

OU, H. S., WEI, C. H., MO, C. H., WU, H. Z., REN, Y., FENG, C. H. Novel insights into anoxic/aerobic1/aerobic2 biological fluidized-bed system for coke wastewater treatment by fluorescence excitation–emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis. **Chemosphere**, v. 113, p. 158-164, 2014.

PARANÁ (Estado). Conselho Estadual. do Meio Ambiente – CEMA. Resolução nº 081 de 16 de outubro de 2010. Dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o controle de efluentes líquidos lançados nas águas superficiais no Estado do Paraná. **Diário Oficial**. Paraná, Curitiba – PR, 2010.

PAZDA, A. P. Avaliação da dosagem de nutrientes em sistema de lagoa aerada facultativa tratando efluente kraft. 62 f. **Dissertação**. Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, março de 2022.

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

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

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

POOJAMNONG, K., TUNGSUDJAWONG, K., KHONGNAKORN, W., JUTAPORN, P. Characterization of reversible and irreversible foulants in membrane bioreactor (MBR) for eucalyptus pulp and paper mill wastewater treatment using fluorescence regional integration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 5, p. 104231, 2020.

RÉVEILLÉ, V., MANSUY, L., JARDÉ, É., GARNIER-SILLAM, É. Characterisation of sewage sludge-derived organic matter: lipids and humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 4, p. 615-627, 2003.

REYNOLDS, D. M. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in wastewaters using fluorescence spectroscopy. **Journal of**

Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology, v. 77, n. 8, p. 965-972, 2002.

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RIOPEL, R., CARON, F., SIEMANN, S. Fluorescence characterization of natural organic matter at a northern Ontario wastewater treatment plant. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 225, p. 1-17, 2014.

RODRÍGUEZ-VIDAL, F. J., GARCÍA-VALVERDE, M., ORTEGA-AZABACHE, B., GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, Á., BELLIDO-FERNÁNDEZ, A. Characterization of urban and industrial wastewaters using excitation-emission matrix (MEEF) fluorescence: Searching for specific fingerprints. **Journal of environmental management**, v. 263, p. 110396, 2020.

ROLLEMBERG, S. L. D. S., OLIVEIRA, L. Q. D., FIRMINO, P. I. M., SANTOS, A. B. D. Tecnologia de lodo granular aeróbio no tratamento de esgoto doméstico: oportunidades e desafios. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 25, p. 439-449, 2020.

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

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

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

SANTOS, Eduarda B. H., DE SOUZA, Maria C., PINTO, M. F. F. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of pulp mill effluents. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 123-130, 2001.

SILVA FILHO, P. A. Diagnóstico operacional de Lagoas de estabilização. 169 f. **Dissertação**. Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, Maio de 2007.

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

VIDAL, G., GONZÁLEZ, Y., PIÑA, B., JARPA, M., GÓMEZ, G. Minimization of environmental impact of kraft pulp mill effluents: Current practices and future perspectives towards sustainability. **Sustainability**, v. 13, n. 16, p. 9288, 2021.

VILLAMAR, C. A., JARPA, M., DECAP, J., VIDAL, G. Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of kraft mill effluents from

Pinus adiate and *Eucalyptus globulus* as raw material. **Water Science Technology**, v. 59, p. 507-514, 2009

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. In: **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 1, 4º ed., 452 p, 2005.

VON SPERLING, M. Lagoas de estabilização. In: **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, v. 3, 2º ed., 196 p, 2002.

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

XU, Z., YANG, Q., ZHOU, Q., XU, R. Comprehensive characterization of industrial wastewaters using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy coupled with NMR and FT-IR techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, 123847, 2021

YU, H., QU, F., SUN, L., LIANG, H., HAN, Z., CHANG, H., SHAO, S., LI, G. Relationship between soluble microbial products (SMP) and effluent organic matter (EfOM): characterized by fluorescence excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis. **Chemosphere**, v. 121, p. 101-109, 2015.

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

YU, H., SONG, Y., TU, X., DU, E., LIU, R., PENG, J. Assessing removal efficiency of dissolved organic matter in wastewater treatment using fluorescence excitation emission matrices with parallel factor analysis and second derivative synchronous fluorescence. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 595-601, 2013.

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

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

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

ZHOU, X., CHEN, Y., LI, J., HUANG, B., YAN, Z. Characterization of fulvic and humic acids in coagulated pulp mill effluent using fluorescence spectroscopy. **Science of the Total Environment**, v. 759, 143493, 2021.

ANEXO 1

Tabela 15: Dados dos parâmetros de controle, monitorados ao longo dos 500 dias de funcionamento do experimento com a LAF

Data	pH		T (°C)		OD (mg/L)		Q (L/d)	TDH (d)	DQO (mg/L)	COV (kg/m³d)
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Max	Mín				
05/10/2022	7,40	7,41	15,0	16,0	5,10	1,93	0,340	2,94	537,68	0,18
07/10/2022	7,00	7,20	15,0	18,0						
10/10/2022	7,00	6,93	14,0	13,0						
13/10/2022	7,00	7,27	14,0	18,0	5,33	0,10	0,350	2,86	542,69	0,19
17/10/2022	7,00	6,84	14,0	18,0						
20/10/2022	6,90	6,98	14,0	17,0	5,37	0,10	0,360	2,78	522,64	0,19
24/10/2022	7,00	7,52	15,0	19,0						
28/10/2022	7,00	6,37	15,0	22,0	5,05	0,08	0,350	2,86	538,90	0,19
31/10/2022	7,00	7,69	14,0	18,0						
04/11/2022	7,00	7,35	14,0	13,0	6,02	0,10	0,350	2,86	546,75	0,19
07/11/2022	7,00	7,51	14,0	14,0						
11/11/2022	7,00	7,18	15,0	18,0	6,02	0,10	0,350	2,86	546,75	0,19
18/11/2022	7,00	6,83	18,0	21,0	5,06	0,10	0,350	2,86	536,07	0,19
22/11/2022	7,00	7,19	17,0	17,0						
25/11/2022	7,00	7,23	17,0	21,0	5,37	0,10	0,350	2,86	559,04	0,20
29/11/2022	6,90	6,92	15,0	17,0						
02/12/2022	7,00	6,91	15,0	17,0	5,41	0,08	0,350	2,86	534,93	0,19
05/12/2022	7,00	6,70	14,0	21,0						
09/12/2022	7,00	6,87	14,0	22,0	5,90	0,10	0,350	2,86	573,79	0,20
12/12/2022	7,00	7,30	14,0	24,0						
16/12/2022	7,00	6,85	14,0	23,0	5,42	0,10	0,350	2,86	566,13	0,20
19/12/2022	6,90	6,88	14,0	19,0						
23/12/2022	7,00	7,43	15,0	17,0	5,64	0,08	0,300	3,33	556,20	0,17
27/12/2022	7,00	6,87	15,0	17,0						
30/12/2022	7,00	7,64	14,0	22,0	5,35	0,06	0,300	3,33	560,18	0,17
02/01/2023	7,00	7,28	14,0	21,0						
06/01/2023	7,00	7,31	14,0	22,0	5,90	0,10	0,10	100,00	563,29	0,01
10/01/2023	7,00	7,07	15,0	18,0						
13/01/2023	7,00	6,95	18,0	18,0	5,41	0,10	0,200	5,00	565,66	0,11
16/01/2023	7,00	6,87	18,0	21,0						
20/01/2023	7,00	7,25	17,0	23,0						
23/01/2023	7,00	6,97	14,0	21,0	5,31	0,10	0,340	2,94	522,64	0,18
27/01/2023	7,00	6,86	15,0	22,0						
31/01/2023	7,00	6,95	15,0	21,0	5,28	0,10	0,350	2,86	542,69	0,19
01/02/2023	6,80	6,86	14,0	22,0	5,65	0,08	0,350	2,86	544,37	0,19
05/02/2023	7,00	6,85	14,0	23,0	5,28	0,10	0,350			
06/02/2023	7,00	7,64	14,0	22,0	5,30	0,10	0,350	2,86	567,36	0,20
11/02/2023	6,90	6,88	14,0	23,0	5,31	0,10	0,340	2,94	522,64	0,18
17/02/2023	7,00	7,43	15,0	21,0	5,37	0,08	0,300	3,33	567,36	0,17
21/02/2023	7,00	6,87	15,0	21,0						

Data	pH		T (°C)		OD (mg/L)		Q (L/d)	TDH (d)	DQO (mg/L)	COV (kg/m³d)
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Max	Mín				
24/02/2023	7,00	7,64	14,0	18,0	5,76	0,06	0,350	2,86	533,99	0,19
28/02/2023	7,00	7,30	14,0	22,0						
03/03/2023	7,00	7,31	14,0	21,0	5,58	0,10	0,350	2,86	522,64	0,18
06/03/2023	7,00	6,88	15,0	23,0	5,42	0,10	0,350	2,86	533,99	0,19
10/03/2023	7,00	6,87	18,0	21,0						
13/03/2023	7,00	6,87	18,0	22,0						
17/03/2023	7,00	7,25	17,0	20,0	5,50	0,10	0,350	2,86	563,39	0,20
20/03/2023	6,80	6,89	14,0	20,0						
24/03/2023	7,00	6,86	15,0	24,0	5,85	0,08	0,350	2,86	538,90	0,19
27/03/2023	7,00	6,73	14,0	23,0	5,09	0,10	0,340	2,94	538,90	0,18
31/03/2023	7,00	6,97	14,0	19,0						
03/04/2023	7,00	7,28	14,0	22,0						
07/04/2023	7,00	6,85	14,0	18,0	5,26	0,10	0,350	2,86	536,07	0,19
11/04/2023	7,00	7,03	14,0	17,0						
14/04/2023	7,00	7,43	15,0	18,0	5,26	0,08	0,300	3,33	546,75	0,16
17/04/2023	7,00	7,48	16,0	21,0						
21/04/2023	7,00	7,64	14,0	19,0	5,85	0,06	0,270	3,70	536,07	0,14
24/04/2023	7,00	7,28	14,0	14,0	5,42	0,10	0,350	2,86	536,07	0,19
28/04/2023	7,00	7,42	14,0	18,0						
02/05/2023	7,00	7,07	15,0	16,0						
05/05/2023	7,00	6,95	18,0	18,0	5,46	0,10	0,350	2,86	573,79	0,20
08/05/2023	7,00	7,02	18,0	21,0	5,14	0,10	0,350	2,86	525,76	0,18
12/05/2023	7,00	7,25	17,0	21,0						
15/05/2023	6,80	6,86	14,0	15,0						
19/05/2023	7,00	6,86	15,0	15,0	5,48	0,10	0,350	2,86	556,20	0,19
22/05/2023	7,00	6,80	14,0	14,0			0,330	3,03	579,08	0,19
26/05/2023	7,00	6,90	14,0	17,0	2,94	0,1				
30/05/2023	7,00	7,64	14,0	18,0						
02/06/2023	7,00	6,85	14,0	14,0	6,05	0,10	0,350	2,86	565,66	0,20
05/06/2023	7,00	7,14	14,0	14,0	6,05	0,10	0,300	3,33	571,71	0,17
09/06/2023	7,00	7,43	15,0	15,0						
13/06/2023	7,00	6,78	15,0	17,0	6,05	0,10				
16/06/2023	7,00	7,69	14,0				0,180	5,56	560,18	0,10
19/06/2023	7,00	7,30	14,0	12,0	5,21	0,08	0,240	4,17	579,08	0,14
23/06/2023	7,00	7,54	14,0	11,0						
26/06/2023	7,00	6,97	15,0	17,0	6,05	0,10				
30/06/2023	7,00	6,99	18,0	18,0	5,48	0,10	0,350	2,86	560,18	0,20
03/07/2023	7,00	6,87	18,0	14,0			0,350	2,86		
07/07/2023	7,00	7,25	17,0	14,0						
11/07/2023	6,90	6,72	15,0	17,0						
14/07/2023	7,00	6,86	15,0	16,0	5,44	0,10	0,350	2,86	533,99	0,19
17/07/2023	7,00	6,95	15,0	10,0	5,44	0,10	0,350	2,86		
21/07/2023	7,00	6,97	14,0	13,0	5,22	0,10				
25/07/2023	7,00	7,74	14,0	15,0	5,22	0,10				

Data	pH		T (°C)		OD (mg/L)		Q (L/d)	TDH (d)	DQO (mg/L)	COV (kg/m³d)
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Max	Mín				
28/07/2023	7,00	6,85	14,0	19,0			0,350	2,86	565,66	0,20
31/07/2023	7,00	7,15	14,0	15,0	5,50	0,10	0,300	3,33		
04/08/2023	7,00	7,37	15,0	13,0						
08/08/2023	7,00	6,96	15,0	16,0	6,05	0,08				
11/08/2023	7,00	7,67	14,0	20,0			0,300	3,33	567,36	0,17
14/08/2023	7,00	7,33	14,0	15,0	5,63	0,08	0,350	2,86		
21/08/2023	7,00	7,12	14,0	13,0						
22/08/2023	7,00	6,94	18,0	18,0	5,28	0,06	0,350	2,86		
28/08/2023	7,00	7,25	17,0	20,0			0,350	2,86	566,13	
29/08/2023	6,90	6,72	15,0	16,0	4,91	0,10	0,350	2,86	565,66	0,20
04/09/2023	7,00	7,17	15,0	21,0						
06/09/2023	6,90	6,72	15,0	16,0	3,91	0,10	0,350	2,86	785,36	0,27
12/09/2023	7,00	6,95	15,0	21,0	3,91	0,10	0,350	2,86	544,37	0,19
15/09/2023	7,00	7,40	15,0	23,6						
18/09/2023	7,01	8,80	15,0	20,0	3,26	0,1	0,350	2,86	619,07	0,22
25/09/2023	7,00	7,19	17,0	13,0						
26/09/2023	7,00	6,95	15,0	21,0	4,04	0,10	0,350	2,86	620,11	0,22
05/10/2023	6,00	8,80	15,0	20,0	3,38	0,1				
06/10/2023	6,40	8,25	14,0	20,1			0,350	2,86	625,59	0,22
12/10/2023	6,80	8,25	14,0	20,1	3,46	0,1	0,350	2,86		
13/10/2023	7,00	7,40	15,0	23,6			0,350	2,86	616,99	0,22
19/10/2023	7,00	8,25	14,0	23,6	3,52	0,1	0,300	3,33	679,08	
20/10/2023	7,00	8,27	14,0	23,9			0,290	3,45	639,40	0,19
26/10/2023	7,00	7,25	17,0	20,0	3,96	0,10				
27/10/2023	7,00	7,40	15,0	23,6			0,280	3,57	646,81	0,18
02/11/2023	6,80	8,80	15,0	20,0	3,79	0,1	0,290	3,45	630,39	0,18
03/11/2023	7,00	7,14	14,0	21,6			0,290	3,45	621,81	0,18
09/11/2023	7,00	7,43	15,0	15,0	3,86	0,1	0,300	3,33	627,56	0,19
10/11/2023	7,00	6,78	15,0	17,0			0,310	3,23	625,97	0,19
16/11/2023	7,00	7,69	14,0	15,0			0,310	3,23	596,13	0,18
17/11/2023	7,00	7,30	14,0	12,0	3,12	0,1	0,310	3,23	623,51	0,19
23/11/2023	7,00	6,97	15,0	17,0	3,59	0,10	0,300	3,33	618,76	0,19
24/11/2023	7,00	6,97	15,0	17,0	2,91	0,10	0,310	3,23	604,04	0,19
30/11/2023	7,00	7,54	14,0	11,0	2,31	0,10	0,300	3,33	524,12	0,16
01/12/2023	7,00	7,80	15,0	20,0	2,79	0,10	0,350	2,86	566,13	0,20
07/12/2023	6,90	8,27	14,0	23,9						
08/12/2023	6,90	7,50	15,0	20,0	2,45	0,10	0,350	2,86	560,18	0,20
14/12/2023	6,78	8,25	14,0	20,1			0,230			
15/12/2023	7,00	6,99	18,0	18,0	2,96	0,10	0,350	2,86	563,29	0,20
22/12/2023	6,98	6,98	18,0	24,4	2,84	0,10	0,350	2,86	565,66	0,20
29/12/2023	6,87	7,87	18,0	25,2	3,08	0,10	0,350	2,86	594,40	0,21
05/01/2024	6,81	7,20	18,0	20,4	2,86	0,10	0,350	2,86	525,76	0,18
12/01/2024	6,95	6,95	18,0	21,2	2,52	0,10	0,350	2,86	530,30	0,19
18/01/2024	7,45	7,41	18,0	23,0						

Data	pH		T (°C)		OD (mg/L)		Q (L/d)	TDH (d)	DQO (mg/L)	COV (kg/m³d)
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Max	Mín				
19/01/2024	6,62	6,76	18,0	24,4	3,16	0,10	0,350	2,86	533,14	0,19
26/01/2024	6,89	7,12	18,0	16,5	2,79	0,10	0,350	2,86	537,68	0,19
02/02/2024	6,93	7,03	18,0	21,2	2,86	0,10	0,350	2,86	608,77	0,21
09/02/2024	7,02	7,02	18,0	24,1	3,12	0,10	0,350	2,86	624,08	0,22
16/02/2024	7,13	7,13	18,0	18,6	2,79	0,10	0,350	2,86	538,02	0,19

Tabela 16: Dados dos parâmetros de monitoramento ao longo dos 500 dias de funcionamento do experimento com a LAF

Data	Turbidez (NTU)		Cor (abs)		Comp. Lignínicos (abs)		Comp. Fenólicos (mg/l)		Área Espectral (abs)		DQO (mg/L)		DBO ₅ (mg/L)		DBO ₅ /DQO
	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	
01/02/2023	56,07	8,60	0,49	0,45	2,45	2,37	235,01	248,75	1446,00	1371,60	544,37	414,83	148,80	48,00	0,27
06/02/2023	51,20	10,37	0,37	0,39	4,03	3,18	200,97	229,68	776,23	803,37	567,36	287,35	163,20	21,60	0,29
06/03/2023	45,73	7,35	0,37	0,33	3,96	3,72	401,96	433,72	852,30	1217,64	533,99	269,67	153,60	19,20	0,29
27/03/2023	49,20	7,09	0,35	0,35	4,19	3,64	322,22	455,87	960,20	1229,39	538,90	249,91	177,60	24,00	0,33
24/04/2023	34,60	9,37	0,34	0,34	3,39	3,36	337,60	392,50	923,22	1099,79	536,07	231,48	163,20	33,60	0,30
08/05/2023	22,63	3,03	0,52	0,38	5,61	3,90	304,93	396,69	1267,06	1388,12	525,76	300,02	144,00	24,00	0,27
22/05/2023	30,00	4,05	0,48	0,42	5,16	4,52	298,45	361,18	1223,52	1327,43	579,08	291,60	172,80	24,00	0,30
05/06/2023	73,03	4,77	0,53	0,45	5,33	4,45	519,56	612,81	1236,20	1400,87	571,71	332,72	192,00	28,80	0,34
19/06/2023	37,77	9,70	0,36	0,41	6,26	4,02	233,53	217,09	923,87	948,33	579,08	291,60	244,80	36,00	0,42
27/06/2023	38,33	19,53	0,27	0,30	6,02	3,93	349,72	306,03	1040,47	878,20	570,86	313,72	216,00	38,40	0,38
04/07/2023	37,77	14,37	0,36	0,41	6,26	4,02	233,53	251,28	923,87	948,33	571,71	332,72	216,00	28,80	0,38
18/07/2023	145,67	9,47	0,36	0,35	4,10	3,65	303,39	438,92	1109,30	909,13	556,20	260,97	187,20	26,40	0,34
01/08/2023	101,87	4,93	0,28	0,25	3,14	2,81	259,80	432,11	733,24	979,22	573,79	236,02	172,80	19,20	0,30
15/08/2023	178,00	4,51	0,45	0,36	4,44	3,76	264,64	423,25	996,33	1257,97	560,18	277,99	134,40	24,00	0,24
29/08/2023	145,67	9,47	0,36	0,35	4,10	3,65	352,23	438,92	1129,33	909,13	565,66	260,97	168,00	21,60	0,30
06/09/2023	51,20	10,37	0,37	0,39	4,03	3,18	296,75	373,33	776,23	803,37	785,36	493,43	249,60	40,80	0,32
12/09/2023	38,27	3,80	0,40	0,41	4,34	4,13	298,45	361,18	1009,42	1317,67	544,37	351,32	177,60	48,00	0,33
18/09/2023	45,73	7,35	0,37	0,33	3,96	3,72	298,38	392,94	852,30	1217,64	619,07	348,23	153,60	19,20	0,25
26/09/2023	73,27	9,04	0,45	0,36	4,15	3,65	343,83	414,99	972,18	1183,02	620,11	367,23	163,20	21,60	0,26
06/10/2023	49,20	7,09	0,35	0,35	4,19	3,64	322,22	455,87	960,20	1229,39	625,59	372,81	177,60	26,40	0,28
13/10/2023	49,20	7,09	0,35	0,35	4,19	3,64	322,22	455,87	960,20	1229,39	616,99	344,64	139,20	21,60	0,23
20/10/2023	145,67	9,47	0,36	0,35	4,10	3,65	330,57	438,92	1129,30	909,13	639,40	317,69	187,20	36,00	0,29
27/10/2023	34,60	9,37	0,34	0,34	3,39	3,36	337,60	392,50	923,22	1099,79	646,81	269,29	172,80	33,60	0,27
03/11/2023	86,30	16,40	0,42	0,33	4,25	3,04	242,07	346,57	976,73	1071,73	621,81	302,95	158,40	16,80	0,25
10/11/2023	145,67	9,47	0,36	0,35	4,10	3,65	303,39	438,92	1109,30	909,13	625,97	260,97	158,40	26,40	0,25

Data	Turbidez (NTU)		Cor (abs)		Comp. Lignínicos (abs)		Comp. Fenólicos (mg/l)		Área Espectral (abs)		DQO (mg/L)		DBO ₅ (mg/L)		DBO ₅ /DQO
	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	E	S	
17/11/2023	51,27	8,64	0,36	0,35	3,42	3,42	325,05	467,42	793,61	1196,14	623,51	293,30	172,80	24,00	0,28
24/11/2023	101,87	0,00	0,28	0,25	3,14	2,81	259,80	374,76	733,24	979,22	604,04	310,51	172,80	19,20	0,29
01/12/2023	39,53	6,39	0,42	0,32	4,81	3,48	322,05	417,14	1103,44	1195,10	566,13	269,76	249,60	16,80	0,44
08/12/2023	178,00	4,51	0,45	0,36	4,44	3,76	264,64	390,40	996,33	1257,97	560,18	277,99	216,00	24,00	0,39
15/12/2023	27,53	1,55	0,40	0,42	4,44	4,09	414,31	481,66	995,03	1319,26	563,29	294,63	230,40	21,60	0,41
22/12/2023	145,67	9,47	0,36	0,35	4,10	3,65	352,23	438,92	1129,33	909,13	565,66	260,97	230,40	21,60	0,41
29/12/2023	10,47	2,43	0,49	0,41	5,05	4,42	312,48	378,98	1159,95	1517,86	594,40	258,33	235,20	33,60	0,40
05/01/2024	22,63	3,03	0,52	0,38	5,61	3,90	304,93	338,79	1267,06	1388,12	525,76	300,02	216,00	24,00	0,41
12/01/2024	30,33	2,79	0,47	0,37	5,36	3,55	200,9744	229,68	1217,25	1280,76	530,30	256,72	211,20	33,60	0,40
19/01/2024	30,00	4,05	0,48	0,42	5,16	4,52	411,3284	400,571	1223,52	1327,43	533,14	297,18	244,80	36,00	0,46
26/01/2024	63,33	3,50	0,47	0,43	5,19	4,43	297,84	270,46	1196,93	1058,84	537,68	315,05	216,00	38,40	0,40
02/02/2024	73,03	4,77	0,53	0,45	5,33	4,45	519,56	505,43	1236,20	1150,77	608,77	297,18	216,00	28,80	0,35
09/02/2024	73,33	4,50	1,13	1,16	5,49	5,45	401,9634	433,722	2578,40	2613,80	624,08	344,07	249,60	40,80	0,40
16/02/2024	56,07	8,60	0,49	0,45	2,45	2,37	235,01	248,75	1446,00	1371,60	538,02	302,22	216,00	48,00	0,40

Obs.: E=Entrada e S=Saída.