

TRATAMENTO DE EFLUENTE KRAFT CONTENDO FITOESTERÓIS POR REATOR DE LEITO MÓVEL MBBR

Camila Peitz e Claudia R. Xavier

RESUMO

A indústria brasileira de celulose é a quarta no ranking mundial. Utiliza de 30 a 60m³ de água por tonelada de celulose produzida, o que gera efluente. O efluente apresenta altas concentrações de demanda química (DQO) e biológica (DBO₅) de oxigênio, cor e toxicidade. O presente trabalho objetivou avaliar o tratamento de efluente Kraft contendo fitoesteróis por reator MBBR e também as remoções de matéria orgânica, compostos específicos e ecotoxicidade aguda e crônica em *Daphnia magna*. O tratamento biológico ocorreu durante 125 dias, com a adição dos fitoesteróis β -sitoesterol e estigmasterol em 2mg·l⁻¹ de cada no efluente Kraft. Este foi caracterizado segundo: DBO₅, DQO, cor, compostos fenólicos totais e ecotoxicidade inicial. A remoção de matéria orgânica

foi maior para cargas menores (0,6 e 1,2kg·m⁻³/dia) alcançando em média 41,6% e 93,2% de remoção de DQO e DBO₅, respectivamente. Para cargas maiores (4,0 e 9,0kg·m⁻³/dia) a remoção de DQO e DBO₅ global teve variação média de 3%, apresentando o reator MBBR como um sistema estável. O máximo de remoção de cor foi de 4,6%, na carga de 0,6 kg·m⁻³/dia. A remoção dos compostos fenólicos foi crescente durante o tratamento até 36,2% para a carga 9,0kg·m⁻³/dia. Também verificou-se que o efluente tratado não apresentou toxicidade aguda. Com relação aos efeitos crônicos, os ensaios determinaram concentração de efeito observado foi superior à 40% no efluente tratado, valor superior ao afluente que foi de 5% para as cargas mais altas.

Introdução

O Brasil é o quarto maior produtor de celulose no mundo, atrás de EUA, China e Canadá, com produção de 18,77×10⁶t 2016 (Ibá, 2016). Dentre as características das indústrias de celulose tem-se o alto consumo de água em seus processos, onde são consumidos entre 30 a 60m³ de água por tonelada de celulose produzida em sistemas de alta eficiência, o que, consequentemente, acaba por gerar grandes volumes de efluentes (Vepsäläinen *et al.*, 2011).

Em geral, esse efluente é abundante em matéria orgânica oriunda das altas demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO₅), além de apresentar alto teor de sólidos suspensos (SS), compostos recalcitrantes como ácidos resínicos, compostos lignínicos, tani-

nos e cor que podem ser prejudiciais ao meio ambiente e causar efeitos como mutagenicidade, genotoxicidade e atividade estrogênica (Xavier; Chamorro e Vidal, 2005; Kreetachat *et al.*, 2007; Chamorro *et al.*, 2010; Ratia *et al.*, 2012; Lindholm-Lehto *et al.*, 2015). Dentre os compostos encontrados nesse tipo de efluente, também se encontram os fitoesteróis: β -sitoesterol e estigmasterol em concentrações que vão de 0,3 a 3,2mg·l⁻¹ (Chamorro *et al.*, 2009; Orrego *et al.*, 2010). Estes compostos apresentam efeitos reconhecidamente genotóxicos em bactéria *Bacillus subtilis* (Xavier *et al.*, 2011) e crônicos em *Daphnia magna* (Xavier, Chamorro e Vidal, 2005).

Para o tratamento desses efluentes, diversas técnicas têm sido aplicadas com o objetivo de remover estes com-

postos, além da matéria orgânica (Furley *et al.*, 2015). Dentre estas técnicas têm-se os tratamentos biológicos com sistemas de aeração, como lodos ativados e reatores de leito móvel (MBBR), que têm se destacado, sendo eficientes para as remoções de matéria orgânica e ecotoxicidade, mas não para cor aparente (Xavier *et al.*, 2011; Kamali e Khodaparast, 2015).

Mesmo após o tratamento do efluente, ainda é necessário o monitoramento deste com relação aos seus efeitos no meio ambiente, para isso tem-se os testes ecotoxicológicos. Estes testes são ferramentas úteis para avaliar a toxicidade dos efluentes, uma vez que somente as análises físico-químicas tradicionalmente realizadas (DQO, DBO₅, entre outras) não são capazes de distinguir, entre as substâncias, seus efeitos sobre os ecossis-

temas dos corpos receptores (Mendonça *et al.*, 2009).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o tratamento de efluente Kraft contendo fitoesteróis através do reator biológico de leito móvel (MBBR) e as remoções de matéria orgânica, compostos fenólicos totais e ecotoxicidade em *Daphnia magna*, além da avaliação de correlação entre os parâmetros estudados.

Materiais e Métodos

O efluente utilizado para o tratamento com reator MBBR foi gentilmente cedido por uma indústria de celulose Kraft da região de Curitiba, Paraná, Brasil. Três amostras foram coletadas no período de quatro meses, sendo retiradas antes do tratamento biológico, transportadas, armazenadas ao abrigo da luz e mantidas a 4°C em galões de 30 litros,

PALAVRAS CHAVE / Celulose / *Daphnia magna* / Ecotoxicidade / Matéria Orgânica / MBBR / Tratamento de Águas Residuais /

Recebido: 06/10/2016. Modificado: 08/08/2017. Aceito: 14/08/2017.

Camila Peitz. Bacharel em Química com Habilitação em Química Tecnológica e Ênfase Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Brasil.

Endereço: UTFPR, Sede Eco-ville. Rua Deputado Heitor de Alencar Furtado, 5000 - Bloco C - Curitiba, Brasil. e-mail: camilapeitz@gmail.com

Claudia R. Xavier. Licenciada em Química e Mestre em Química Inorgânica, Universidade Federal do Paraná, Brasil. Doutora em Ciências

Ambientais, Universidad de Concepción, Chile. Professora, UTFPR, Brasil.

TREATMENT BY MOVING BED BIOFILM REACTOR OF KRAFT EFFLUENT CONTAINING PHYTOSTEROLS

Camila Peitz and Claudia R. Xavier

SUMMARY

The Brazilian pulp industry ranks fourth in the world; it uses 30 to 60m³ of water per ton of produced pulp, which generates effluent. The effluent has high concentrations of chemical and biological demand of oxygen (COD and BOD₅), color and toxicity. This study aimed to evaluate the treatment of Kraft effluent containing phytosterols by an MBBR reactor and also the removal of organic matter and specific compounds, and acute and chronic ecotoxicity on *Daphnia magna*. The biological treatment took place for 125 days with the addition of β -sitosterol and stigmasterol 2mg·l⁻¹ of each in the Kraft effluent. This was characterized by: BOD₅, COD, color, total phenolic compounds and initial ecotoxicity. The removal of or-

ganic matter was higher for a low organic load rate (0.6 and 1.2kg·m⁻³/day) reaching on average 41.6% and 93.2% removal of COD and BOD₅, respectively. For high organic load rates (4.0 and 9.0kg·m⁻³/day) the removal of COD and BOD₅ diminished 3% on average, with the MBBR reactor as a stable system. The maximum color removal was 4.6% and the OLR 0.6kg·m⁻³/day. The removal of phenolic compounds increased during the treatment reaching 36.2% for 9.0 kg·m⁻³/day. No effect of acute toxicity was found in the treated effluent. Regarding chronic effects, the tests determined no observed effect concentration above 40% in the treated effluent whereas it was about 5% before MBBR treatment.

TRATAMIENTO DE EFLUENTE KRAFT CONTENIENDO FITOSTEROLES POR BIORREACTOR DE BIOMASA ADHERIDA MBBR

Camila Peitz y Claudia R. Xavier

RESUMEN

La industria brasilera de celulosa es la cuarta productora mundial de. Entre sus características está el uso de 30 a 60m³ de agua por tonelada de pulpa producida, lo que genera efluentes. El efluente tiene altas concentraciones de demanda química (DQO) y biológica (DBO₅) de oxígeno, color y toxicidad. Este estudio tuvo como objetivo evaluar el tratamiento de efluentes Kraft que contienen fitoesteroles por reactor MBBR y también la remoción de materia orgánica, compuestos específicos, y ecotoxicidad aguda y crónica en *Daphnia magna*. El tratamiento biológico se produjo durante 125 días, con la adición de fitoesteroles β -sitosterol y estigmasterol (2mg·l⁻¹ de cada uno) en el efluente Kraft en el que se determinó DBO₅, DQO, color, compuestos fenólicos totales y ecotoxicidad inicial. La

eliminación de la materia orgánica fue mayor para cargas menores (0,6 y 1,2kg·m⁻³/día) alcanzando en promedio 41,6% y el 93,2% de eliminación de DQO y DBO₅, respectivamente. Para cargas más altas (4,0 y 9,0kg·m⁻³/día) la eliminación de DQO y DBO₅ tuvo una variación promedio del 3%, mostrando al reactor MBBR como un sistema estable. La eliminación de color llegó hasta 4,6% con carga de 0,6kg·m⁻³/día. La eliminación de compuestos fenólicos aumentó durante el tratamiento hasta 36,2% para una carga de 9,0kg·m⁻³/día. El efluente tratado no presentó toxicidad aguda. En relación a los efectos crónicos, los ensayos determinaron un efecto en la concentración observada superior a 40% en el efluente tratado, mayor que en el afluente, de 5% para cargas más altas.

sendo caracterizadas pelos parâmetros: DBO₅, DQO (APHA, 2005), cor, compostos fenólicos totais (CFT) (Chamorro *et al.*, 2005) e ecotoxicidade inicial (ABNT, 2009). O tratamento ocorreu em reator MBBR de fluxo contínuo, com 1 litro de capacidade, meios suportes AMB para biomassa microbiana com preenchimento de 30% do reator e a adição dos fitoesteróis β -sitosterol e estigmasterol em 2mg·l⁻¹ de cada um no efluente. Esta quantidade de fitoesteróis serviria para favorecer as análises de sua remoção por Cromatografia Gasosa com Espectrômetro de Massa (CG-MS), o que não foi possível realizar neste trabalho.

A operação do reator MBBR ocorreu em quatro estágios

contínuos, relativos à carga orgânica volumétrica (COV) aplicada de 0,6; 1,2; 4,0 e 9,0kg·m⁻³/día. O tempo relativo de cada estágio foi definido quando o sistema de tratamento atingiu variações <5% na remoção de matéria orgânica (DQO e DBO₅) nas cargas experimentais.

As amostras dos testes de ecotoxicidade aguda final e crônica foram obtidas do tratamento por MBBR. Utilizou-se efluente bruto (afluente) e efluente tratado por MBBR (efluente). As avaliações dos efeitos de ecotoxicidade aguda e crônica foram feitas para os quatro estágios relativos às COVs aplicadas no tratamento biológico. Os efeitos agudos foram avaliados de acordo com a norma NBR 12713 de ecoto-

xicologia aquática com o organismo *Daphnia magna*, sendo estimados pelo fator de toxicidade (FT) (ABNT, 2009). Os efeitos crônicos foram avaliados também empregando *D. magna*, por exposição de 21 dias em concentrações abaixo da concentração efetiva média para 50% da população (CE₅₀) utilizando-se de três parâmetros: longevidade, crescimento e reprodução (CENO: concentração de efeito não observado e CEO: concentração de efeito observado) de acordo com o guia da OECD N° 211 (OECD, 2012) e o guia para testes de toxicidade e ciclo de vida da *D. magna* (ASTM, 1988). Para os resultados dos ensaios de ecotoxicidade aguda, foi aplicado o Teste t, usando o programa

BioStat 2008. No teste crônico foram aplicados, para os dados paramétricos, os testes de ANOVA e Dunnett e para dados não paramétricos, os testes Kruskal-Wallis usando o programa ASSISTAT (Silva *et al.*, 2016) e o Teste Tukey (2015) para estimar os valores de CENO e CEO, junto a uma avaliação do número de neonatos gerados nos ensaios com intervalo de confiança de 95%. O crescimento de *D. magna* também foi avaliado através da medição do comprimento dos organismos (da cabeça até o final da carapaça) ao final do ensaio (ASTM, 1988). A longevidade foi avaliada pela sobrevivência dos organismos-teste até o final do ensaio, expressando o parâmetro em número

de *Daphniae* sobreviventes após 21 dias (ASTM, 1988). Foi realizada análise de correlação de Pearson, para avaliar as relações da DQO, DBO₅, cor e CFT, com os valores de FT e CEO determinados.

Resultados

O efluente foi caracterizado em relação aos parâmetros: DBO₅, DQO (APHA, 2005) cor e compostos fenólicos totais (Chamorro *et al.*, 2005). A caracterização média relativa a três coletas de efluente bruto está apresentada na Tabela I.

A operação do reator MBBR deu-se em quatro estágios, relativos as cargas orgânicas volumétricas (COV) aplicadas e o tratamento ocorreu durante 125 dias, distribuídos como apresentado na Tabela II.

Remoção de matéria orgânica

Na Figura 1 são apresentados as eficiências de remoção de DQO e DBO₅ ao longo do tratamento. Na figura se observa que o reator MBBR mostrou eficiência média de 40% para remoção de DQO ao longo da operação e de 92% de DBO₅.

Em Villamar *et al.* (2009) e em Vanzetto (2012) foram encontrados valores semelhantes para remoção de DBO₅, apre-

TABELA I
CARACTERIZAÇÃO DO
EFLUENTE DE CELULOSE
KRAFT*

| Parâmetros | Valores |
|--|--------------|
| DQO (mg·l ⁻¹) | 1050 ±429,2 |
| DBO ₅ (mg·l ⁻¹) | 219 ±56,3 |
| Cor (VIS _{440nm}) | 0,58 ±0,16 |
| CFT (mg·l ⁻¹) | 277,26 ±51,2 |

*n=3 amostras. DQO: demanda química de oxigênio, DBO: demanda biológica de oxigênio, CFT: compostos fenólicos totais.

sentando uma diferença <3% nas COV aplicadas, o que condiz com um sistema estável frente as diferentes cargas.

Remoção de compostos específicos

Na Figura 2 tem-se a remoção de cor aparente ao longo da operação do reator MBBR. Na maioria das cargas aplicadas houve remoção de cor <10%, e na maior carga aplicada se observou um incremento da cor que foi em média de 0,8%. Isso era esperado, pois, tratamentos biológicos não são eficientes para remoção de cor (Xavier *et al.*, 2011; Kamali e Khodaparast, 2015).

Segundo Larrea *et al.* (1989) um mecanismo para o aumento de cor seria pela policondens-

TABELA II
ESTÁGIOS DE OPERAÇÃO DO REATOR
MBBR, TEMPO DE OPERAÇÃO E TDH

| Estágio | 1 | 2 | 3 | 4 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| COV (kg·m ⁻³ /día) | 0,6 | 1,2 | 4,0 | 9,0 |
| Tempo de Operação (días) | 20 | 55 | 42 | 8 |
| TDH (h) | 20 | 10 | 5 | 3 |

COV: carga orgânica volumétrica, TDH: tempo de detenção hidráulico.

ação-adsorção das estruturas da lignina, que ocorreria simultaneamente com um mecanismo de formação de cor filtrável devido à oxidação bioquímica de alguns grupos funcionais a lignina.

Sobre a remoção para compostos fenólicos totais (CFT), as quais foram bastante variáveis durante o tratamento, as maiores remoções foram obtidas na COV mais alta, em média 36,4%. A melhora na remoção de CFT na COV 9,0kg·m⁻³/día foi ~10% superior às demais cargas. Considerando que o afluente utilizado apresentava maior concentração de fenóis que os demais, seu perfil de remoção demonstra o potencial desse sistema para redução destes compostos considerados tóxicos, ainda em baixos tempos de detenção (3h). Em Nakhli *et al.* (2014) foram obtidos valores de remoção de compostos fenólicos de efluente salino de até 99% (TDH de 24-18h) para tratamento com MBBR; para tempo de detenção de (12-8h), as remoções reduziram-se para 75%. Em Villamar *et al.* (2009) encontram-se valores de remoção de compostos fenólicos de até 18,6% em efluente de celulose por tratamento com MBBR, também para tempos de detenção mais altos (39-84h).

Análise de remoções de matéria orgânica e compostos específicos

Na Tabela III são apresentadas as remoções médias durante o tratamento por MBBR, junto com seus respectivos valores de TDH, conforme suas cargas orgânicas.

Observou-se uma tendência de 40% de remoção de DQO e de mais de 91% de remoção de DBO₅. Para remoção de cor, não houve um perfil homogêneo com o aumento da COV, o que já se esperava para um tratamento biológico. Com relação aos compostos fenólicos, houve um aumento no perfil de remoção de até 36,4%.

Com isso pôde-se inferir como condição mais favorável para o tratamento a COV de 9,0kg·m⁻³/día, com TDH de 3h, onde ficou evidenciado que o aumento da carga não afetou o desempenho do reator. Isso corrobora com sua estabilidade frente a diferentes cargas. A comparação destes resultados com de outros trabalhos sem a adição de fitoesteróis permite afirmar que estes não interferiram no desempenho do MBBR (Villamar *et al.*, 2009; Vanzetto, 2012).

Ecotoxicidade

Os testes de ecotoxicidade aguda e crônica foram reali-

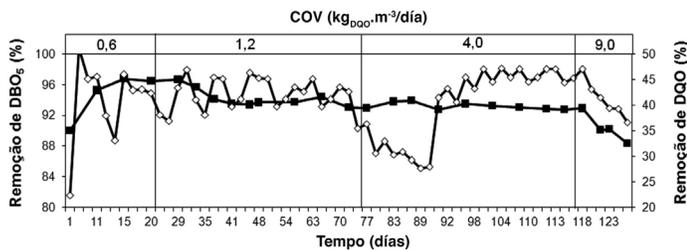


Figura 1. Remoção de DBO₅ (—■) e DQO (—◇).

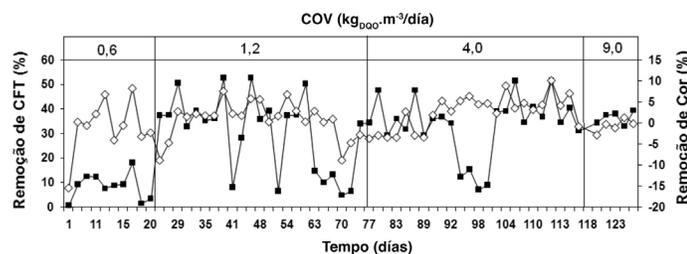


Figura 2. Remoção de CFT (—■) e Cor (—◇).

TABELA III
COMPORTAMENTO DURANTE O
TRATAMENTO POR MBBR

| Parâmetro | | | | | |
|-------------------------------|-----------|-----------------------|----------|-------------|---------|
| COV (kg·m ⁻³ /día) | DQO (%)* | DBO ₅ (%)* | Cor (%)* | CFT (%)* | TDH (h) |
| 0,6 | 41,0 ±8,1 | 93,54 ±3,55 | 4,6 ±5,6 | 8,80 ±5,42 | 20 |
| 1,2 | 41,6 ±3,1 | 92,93 ±3,24 | 0 | 30,11 ±16,4 | 10 |
| 4,0 | 40,6 ±5,0 | 91,70 ±4,25 | 5,8 ±2,6 | 32,50 ±12,8 | 5 |
| 9,0 | 40,0 ±2,1 | 88,40 ±2,28 | 3,0 ±3,2 | 36,41 ±2,69 | 3 |

* Porcentagem de remoção.

zados para todas as cargas e seus respectivos afluentes e efluentes. Todos os organismos testados foram provenientes de cultivo controlado segundo as normas da ABNT (2009) e a sensibilidade, monitorada utilizando-se $K_2Cr_2O_7$, foi de $0,88 \pm 0,17 mg \cdot l^{-1}$. Dentre os testes realizados houve efeito agudo apenas para o afluente da COV $9,0 kg \cdot m^{-3}/dia$, (FT= 2). O efeito crônico foi avaliado através de três parâmetros: reprodução, crescimento e longevidade. Para estes utilizaram-se concentrações inferiores a CE_{50} , variando entre 5% e 40%. Os ensaios crônicos foram validados, pois apresentaram mortalidade <20% em geral, e o número de neonatos >60 nos controles, como mostra a Figura 3.

Dentre os parâmetros avaliados, verificou-se o efeito de hormese, na reprodução, para o afluente das cargas 4,0 e $9,0 kg \cdot m^{-3}/dia$, ou seja, ocorreu um estímulo na reprodução para as concentrações mais baixas (5%), seguido por um decréscimo nas concentrações mais elevadas (Calabrese, 2010).

Para a reprodução foram aplicados testes estatísticos dos dados obtidos durante os testes crônicos segundo a produção de neonatos (Figura 3), permitindo estabelecer os valores de CENO e CEO, apresentados na Tabela IV, junto aos seus valores de FT, para cada estágio do tratamento por MBBR.

Com isto, foi possível verificar que os valores de CENO e CEO aumentaram após o tratamento por MBBR, mesmo para cargas mais altas, indicando redução da ecotoxicidade crônica de reprodução em *D. magna*.

A Figura 4 mostra o resultado do crescimento da *D. magna* exposta a afluente e efluente, onde se compara o comprimento médio dos organismos. Para o afluente a média de comprimento para os controles foi de $4,68 \pm 0,15 mm$ e para o efluente de $4,65 \pm 0,15 mm$, valores superiores aos descritos em Xavier *et al.* (2005), onde estes foram <3mm, tanto nos controles como para organismos expostos a efluentes de tratamento por lodos ativados e lagoa aerada em cargas similares as deste trabalho.

Não foram verificadas diferenças significativas no crescimento para o afluente com o controle em todas as cargas aplicadas. O efluente apresentou efeito significativo no crescimento dos organismos expostos ao efluente na COV $9,0 kg \cdot m^{-3}/dia$ na concentração de 40%, tendo uma diminuição

significativa comparada ao controle, diferentemente do descrito em Xavier, Chamorro e Vidal (2005), no qual foi verificado um incremento no crescimento dos organismos comparados ao controle. Sobre a longevidade, em todos os testes foi alcançado sobrevivência de, no mínimo, 80% dos

organismos-teste em 21 dias (OECD, 2012).

Correlação de Pearson dos parâmetros físico-químicos e ecotoxicológicos

Levando em conta os dados apresentados anteriormente na Tabela IV, onde valores de

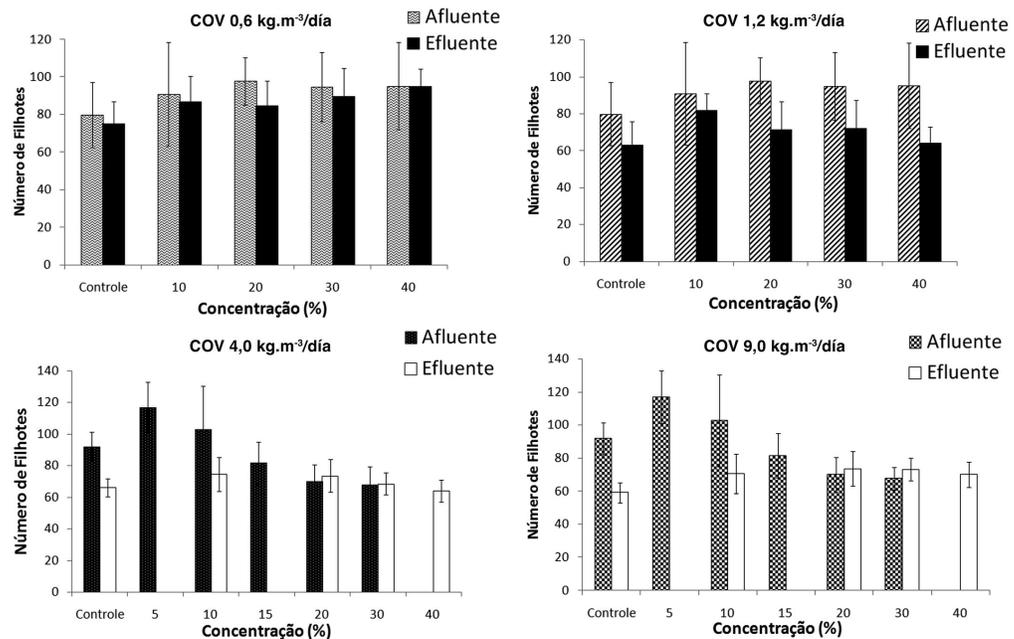


Figura 3. Média de reprodução de *D. magna* em afluente e efluente Kraft em todas as COV. * $p < 0,05$ com relação aos controles.

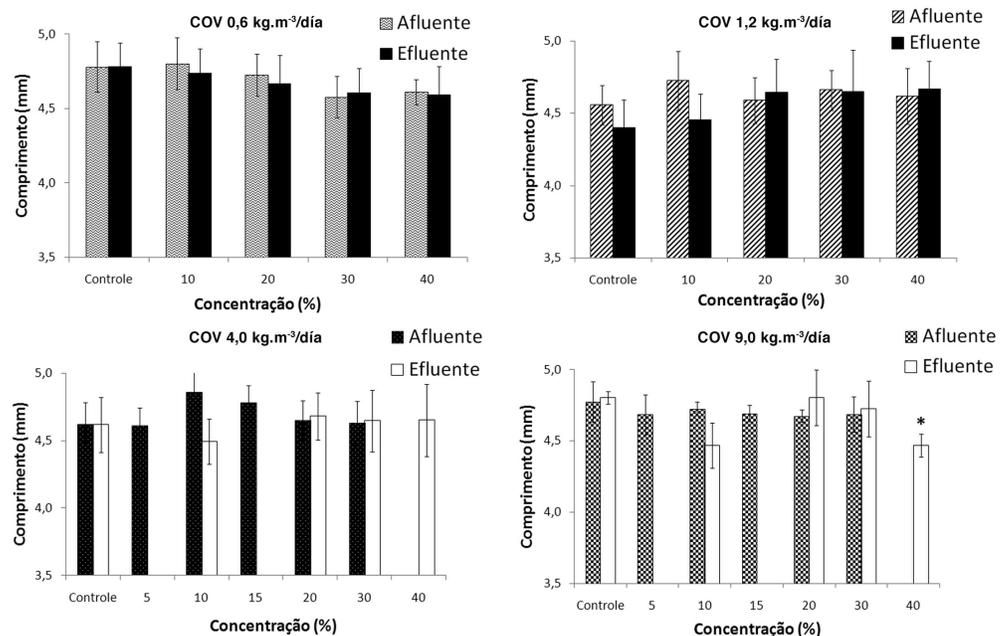


Figura 4. Média de crescimento de *D. magna* em afluente e efluente Kraft em todas as COV. *Efeito observado sobre o crescimento. * $p < 0,05$ com relação ao controle.

TABELA IV
VALORES DO FATOR DE TOXICIDADE (FT), CENO* E CEO**
PARA REPRODUÇÃO EM EFLUENTE KRAFT TRATADO POR REATOR MBBR

| Estágio | COV (kg·m ⁻³ /dia) | FT | | CEO (%) | | CENO (%) | |
|---------|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | Afluente | Efluente | Afluente | Efluente | Afluente | Efluente |
| 1 | 0,6 | 1 | 1 | 40 | >40 | 30 | 40 |
| 2 | 1,2 | 1 | 1 | 40 | >40 | 30 | 40 |
| 3 | 4,0 | 1 | 1 | 5 | >40 | 30 | 40 |
| 4 | 9,0 | 2 | 1 | 5 | >40 | 30 | 40 |

* Concentração de efeito não observado. ** Concentração de efeito observado. (Todo efeito é considerado negativo).

CEO para as cargas mais altas foram consideravelmente baixos (afluente com maior ecotoxicidade), a caracterização do efluente bruto das diferentes amostragens aplicadas nas distintas COV's tem os valores médios dos parâmetros apresentados na Tabela V.

A caracterização dos afluentes das diferentes cargas evidencia a diferença de concentração média dos parâmetros, assim como acontece na indústria frente às variações nos processos (Maria *et al.*, 2014). Na Tabela V observa-se que a razão DBO₅/DQO indica que as amostras (afluente) das COV 4,0 e 9,0kg·m⁻³/dia, são mais recalitrantes, logo, mais difíceis de degradar biologicamente e com potencial de ecotoxicidade se liberados no meio aquático (Lindholm-Lehto *et al.*, 2015). Essa recalitrância foi devido a maior presença de compostos derivados de lignina, compostos aromáticos e fenólicos com elevada cor (Almeida *et al.*, 2004; Xavier, *et al.*, 2009). Indo de encontro com o observado aos CFT e a cor aparente, em que suas concentrações foram quase o dobro entre os afluentes das cargas aplicadas, corroborando com a toxicidade inicial na carga mais alta (Kamali e Khodaparast, 2015).

As amostras com menor fator de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) apresentaram maior efeito de ecotoxicidade em *Daphnia magna*, devido à maior presença de compostos específicos recalitrantes no efluente de celulose Kraft (Almeida *et al.*, 2004; Maria *et al.*, 2014). Assim pode-se prever que a redução de ecotoxicidade poderia ter alcançado

valores de CENO e CEO ainda superiores (com menor ecotoxicidade) se o afluente do tratamento por MBBR tivesse maior fator de biodegradabilidade (DBO₅/DQO) (Furley *et al.*, 2015).

A análise da correlação de Pearson, considerando os dados da Tabela V, apresentou valor de -0,99 para o efeito da DQO-CEO e 0,64 para efeito da DQO-FT. Isso indicou uma forte relação da matéria orgânica como DQO e os efeitos crônicos do efluente nas *D. magna*. O menor nível de correlação com a toxicidade aguda mostrou que a DQO afeta muito mais o desenvolvimento e a reprodução do organismo (efeitos crônicos) do que a imobilização destes (efeitos agudos). No geral se observa que o aumento na concentração de DQO causou uma diminuição nos valores de CEO e um aumento no FT, implicando em incremento nos efeitos tóxicos nos organismos expostos. Esta mesma observação foi possível para as correlações CFT-CEO (-0,70) e os CFT-FT (0,59). No caso da cor, esse fator foi de -0,97 com a CEO e 0,55 com o FT. Em Raptis *et al.* (2014), utilizando o organismo *P. subca-*

pitata, foi constatado que a presença de compostos não biodegradáveis inibiram o crescimento do mesmo. Portanto, a concentração de DQO, CFT e a cor nas amostras utilizadas tem um impacto importante no efeito de toxicidade aguda, mas este é ainda maior na toxicidade crônica avaliada como CEO. Quanto a DBO₅, a correlação de Pearson se mostrou fraca com valores de 0,19 para interação DBO₅-CEO e 0,30 para interação DBO₅-FT, indicando que a matéria orgânica biodegradável impactou muito pouco nos efeitos de toxicidade.

Apesar da amostra da COV 9,0kg·m⁻³/dia ser a mais tóxica, se mantém como sugestão o emprego da mesma no tratamento de efluente de celulose Kraft por reator MBBR, pois seu desempenho na remoção de ecotoxicidade aguda foi satisfatória e na ecotoxicidade crônica foram similares aos obtidos na COV 4,0kg·m⁻³/dia, resultando assim em um reator mais compacto, estável e com baixo TDH.

Considerações Finais

A eficiência de remoção de DQO e DBO₅ foi de 40 e 92%

em média, respectivamente. O maior valor de remoção de cor foi de 4,6%, obtido na menor COV aplicada, 0,6kg·m⁻³/dia. A eficiência de remoção dos compostos fenólicos foi melhor para as cargas mais altas, sendo que as remoções foram crescentes, partindo de 8,8 até 36,4% para as COV (0,6-9,0kg·m⁻³/dia). Após o tratamento por MBBR o efluente não apresentou efeito agudo. Com relação aos efeitos crônicos, os ensaios permitiram determinar CEO de mais de 40% no efluente tratado. Pela correlação de Pearson, observou-se que a matéria orgânica recalitrante (DQO, CFT e cor) tem maior impacto nos efeitos crônicos, que nos efeitos agudos.

No presente trabalho foram obtidos níveis significativos de remoções de matéria orgânica, compostos específicos e ecotoxicidade em efluentes de celulose Kraft tratado por MBBR. Portanto se afirma a COV 9,0kg·m⁻³/dia como melhor condição para o tratamento de efluente de celulose Kraft por MBBR, atentando para a biodegradabilidade do afluente tratado, a presença dos compostos fenólicos totais e seus níveis de remoção.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem ao apoio do CNPq, UTFPR, Fundação Araucária, a indústria de celulose, por ceder o efluente para estudos e demais colaboradores.

REFERÊNCIAS

- ABNT (2009) *NBR 12.713: Ecotoxicologia Aquática - Toxicidade Aguda - Método de Ensaio com Daphnia spp. (Cladocera, Crustacea)*. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, Brasil. 16 pp.
- Almeida E, Assalian MR, Rosa MA, Duran N (2004) Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quím. Nova* 27: 818-824.
- APHA (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19ª ed. N° 211. American Public Health Association. Washington, DC, EUA.
- ASTM (1988) *Standard Guide for Conducting Life-Cycle Toxicity*

TABELA V
CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE KRAFT POR
CARGA ORGÂNICA VOLUMÉTRICA APLICADA

| Parâmetros | COV (kg·m ⁻³ /dia) | | | |
|--|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| | 0,6 | 1,2 | 4,0 | 9,0 |
| DQO (mg·l ⁻¹) | 524 ±165 | 569 ±41,8 | 1389 ±124 | 922 ±62,5 |
| DBO ₅ (mg·l ⁻¹) | 296,5 ±38,7 | 215,8 ±20,4 | 215,0 ±17,4 | 255,8 ±68,5 |
| CFT (mg·l ⁻¹) | 173,8 ±6,8 | 252,7 ±46 | 274,9 ±41 | 307,2 ±28 |
| Cor (UV ₄₄₀) | 0,443 ±0,02 | 0,465 ±0,03 | 0,720 ±0,09 | 0,763 ±0,01 |
| DBO ₅ /DQO | 0,57 | 0,38 | 0,15 | 0,28 |
| FT | 1 | 1 | 1 | 2 |
| CEO (%) | 40 | 40 | 5 | 5 |

- Tests with Daphnia (Crustacea, Daphnidae)*. American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, EUA. 17 pp.
- Buyukkamaci N, Koken E (2010) Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for pulp and paper industry. *Sci. Total Environ.* 408(24): 6070-6078.
- Calabrese EJ (2010) Hormesis is central to toxicology, pharmacology and risk assessment. *Human Exper. Toxicol.* 29: 249-261.
- Chamorro S, Xavier CR, Hernández V, Becerra J, Vidal G (2009) Aerobic removal of stigmaterol contained in kraft mill effluents. *E- J. Biotechnol.* 12(2): 1-7.
- Chamorro S, Hernández V, Monsalvez E, Becerra J, Mondaca MA, Piña B, Vidal G (2010) Detection of estrogenic activity from kraft mill effluents by yeast estrogen screen. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 84: 165-169.
- Furley TH, Lombardi JB, Gomes ASdeS (2015) Principais fontes de impactos da ecotoxicidade de efluentes de celulose e papel. *O Papel* 76(3): 51-56.
- Ibá (2016) *Relatório Anual*. Indústria Brasileira de Árvores. Brasília, Brasil. http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_Relatorio Anual 2016_.pdf (Cons. 25/07/2017).
- Kamali M, Khodaparast Z (2015) Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 114: 326-342.
- Larrea L, Forster CF, Melé D (1989) Changes in lignin during diffused air activated sludge treatment of kraft effluents. *Water Res.* 9: 1073-1080.
- Lindholm-Lehto PC, Knuutinen JS, Ahkola HSJ, Herve SH (2015) Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22: 6473-6499.
- Maria MA, Lange LC, Amaral M (2014) Avaliação da toxicidade de efluentes de branqueamento de pasta celulósica pré e pós-degradação biológica. *Eng. Sanit. Ambient.* 19: 417-422.
- Mendonça E, Picado A, Paixão SM, Silva L, Cunha MA, Leitão S, Moura I, Cortez C, Brito F (2009) Ecotoxicity tests in the environmental analysis of wastewater. Treatment plants: Case study in Portugal. *J. Haz. Mat.* 163(2-3): 665-670.
- Nakhli SAA, Ahmadizadeh K, Fereshtehnejad M, Rostami MH, Safari M, Borghei SM (2014) Biological removal of phenol from saline wastewater using a moving bed biofilm reactor containing acclimated mixed consortia. *Springerplus* 3: 1-10.
- OECD (2012) *Guidelines for the Testing of Chemicals. N° 211*. *Daphnia magna Reproduction Test*. Organization for Economic Co-operation and Development. Paris, França.
- Orrego R, Guchardi J, Krause R, Holdway D (2010) Estrogenic and anti-estrogenic effects of wood extractives present in pulp and paper mill effluents on rainbow trout. *Aquat. Toxicol.* 99: 160-167.
- Raptis CE, Juraske R, Hellweg S (2014) Investigating the relationship between toxicity and organic sum-parameters in kraft mill effluents. *Water Res.* 66: 180-189.
- Ratia H, Vuori KM, Oikari A (2012). Caddis larvae (Trichoptera, Hydropsychidae) indicate delaying recovery of a watercourse polluted by pulp and paper industry. *Ecol. Indicat.* 15: 217-226.
- Silva FAS (2016) *The Assisat Software*. Version 7.7. www.assisat.com/indexp.html
- Teste Tukey (2015) Departamento de Tecnologia Agroindustrial e Socioeconomia Rural. Universidade Federal de San Carlos, Brasil. www.cca.ufscar.br/servicos/teste-de-tukey/ (Cons. 14/11/2015).
- Vanzetto SC (2012) Estudos de viabilidade de tratamento de efluente de indústria de celulose kraft por reator biológico com leito móvel (MBBR). Tese. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Brasil. 53 pp.
- Vepsäläinen M, Kivisaari H, Puhliainen M, Oikari A, Sillanpää M (2011) Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.* 81: 141-150.
- Villamar CA, Jarpa M, Decap J, Vidal G (2009). Aerobic moving bed bioreactor performance: a comparative study of removal efficiencies of Kraft mill effluents from *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus* as raw material. *Water Sci. Technol.* 59: 507-514.
- Xavier CR, Mosquera-Corral A, Becerra J, Hernández V, Vidal G (2009). Activated sludge versus aerated lagoon treatment of kraft mill effluents containing β -sitosterol and stigmaterol. *J. Environ. Sci. Health, A-Tox./Haz. Subst. Environ. Eng.* 44: 327-335.
- Xavier CR, Oñate E, Mondaca MA, Campos JL, Vidal G (2011). Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems. *Interciencia* 36: 412-416.