

AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTE DE FÁBRICA DE CELULOSE KRAFT PELA TÉCNICA DE FT-IR

Autores: Camila Peitz¹, Luiz Henrique Schroeder¹, Claudia Regina Xavier¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Paraná, Brasil

RESUMO

O efluente gerado na indústria de polpa celulósica tem como características altas concentrações de matéria orgânica, cor e toxicidade. O presente trabalho visa apresentar a remoção de DQO, DBO₅, cor e compostos derivados da lignina e analisá-los por FT-IR durante tratamento por reator de leito móvel (MBBR) com e sem adição dos fitoesteróis β -sitoesterol e estigmasterol. O tratamento biológico ocorreu durante 78 dias, em três etapas relativas às cargas 0,6; 1,2 e 1,2 kg m⁻³ d⁻¹ com adição de fitoesteróis. O efluente foi avaliado segundo a remoção de DQO, DBO₅, cor, compostos aromáticos, lignossulfônicos, lignínicos e análise por FT-IR. A remoção de matéria orgânica foi maior para as cargas 1,2 kg m⁻³ d⁻¹ alcançando em média 40% e 90% de remoção de DQO e DBO₅, respectivamente. Remoções menores que 10% de cor e compostos lignínicos foram observadas nas cargas 1,2 kg m⁻³ d⁻¹. Com relação aos demais parâmetros, estes apresentaram baixos perfis de remoção nas três etapas. Sobre os espectros FT-IR não se observou mudança nas espécies absorvedoras antes e depois do tratamento biológico, o que indica que este tratamento não remove especificamente cor e compostos recalcitrantes derivados de lignina, assim como a presença de fitoesteróis *não afetou o desempenho do reator*.

Palavras-chave: Fitoesteróis. Lignina. Compostos específicos. FT-IR. MBBR

INTRODUÇÃO

No segmento da indústria de celulose, em 2017, o Brasil já despontava na segunda posição do ranking mundial, atrás apenas dos Estados Unidos. Naquele ano, a produção nacional superou 18 milhões de toneladas/ano (IBÁ, 2018). Entre as características das indústrias de celulose, tem-se o alto consumo de água em seus processos, onde são consumidos valores superiores a 20 m³ de água por tonelada de celulose

produzida, o que, conseqüentemente, acaba por gerar grandes volumes de efluentes (Bachmann, 2009; Buyukkamaci e Koken, 2010; Kamali e Khodaparast, 2015; IBÁ, 2019). Em geral, esse efluente é abundante em matéria orgânica oriunda de elevadas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO₅), além de apresentar alto teor de sólidos suspensos (SS), ácidos resínicos, cor, fitoesteróis (principalmente β -sitoesterol e estigmasterol), lignina e seus derivados (Kreetachat *et al.*, 2007; Toczyłowska-Mamińska, 2017).

A lignina e seus derivados são extraídos da madeira durante o processo de fabricação de celulose Kraft, sendo uma das responsáveis principais pela cor e pela recalcitrância do efluente gerado (Singh e Thakur, 2006). Nesse processo, as condições são alcalinas e a lignina é fragmentada e dissolvida, apresentando-se na forma coloidal junto com as fibras de polpa que são predominantemente compostas de celulose e hemicelulose (Perissotto, 2005). Apesar de ser extraída durante a polpação e ser recuperada juntamente com os demais compostos utilizados no processo (Almeida *et al.*, 2004), parte importante desta é arrastada para o efluente durante a lavagem das fibras de celulose (Rodrigues, 2004). Os derivados de lignina gerados durante o processo de polpação incluem: os compostos aromáticos, lignossulfônicos e lignínicos. Estes podem absorver radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda (Chamorro *et al.*, 2005).

Para o tratamento de efluentes industriais, os sistemas desenvolvidos têm como objetivo a remoção de matéria orgânica. Para tanto, os tratamentos biológicos, como lodos ativados, reatores de leito móvel e lagoas são comumente utilizados, sendo eficientes não apenas nas remoções de matéria orgânica, mas também de ecotoxicidade (Xavier *et al.*, 2011; Kamali e Khodaparast, 2015).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de DQO, DBO₅, compostos aromáticos, lignossulfônicos, ligníni-

Autores correspondentes: Camila Peitz, Luiz Henrique Schroeder, Claudia Regina Xavier (cxavier.ufpr@gmail.com) Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Paraná, Brasil

cos, cor e analisar por infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) grupamentos funcionais característicos da estrutura da lignina e seus derivados em efluente de um reator de leito móvel com biofilme (MBBR) tratando efluente de celulose com e sem adição dos fitoesteróis β -sitoesterol e estigmasterol.

MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente utilizado para o tratamento por reator de leito móvel (MBBR) foi gentilmente cedido por uma indústria de celulose Kraft da região de Curitiba, onde foi coletado antes do tratamento biológico. Após coleta, este foi armazenado ao abrigo da luz e mantido a 4 °C em galões de 20 L (ABNT, 1987).

O tratamento biológico ocorreu em um reator de fluxo contínuo com volume útil de 1 L, com 30% de preenchimento, por meios de suporte plásticos AMB[®] para crescimento dos microorganismos. O tratamento deu-se em 3 etapas, em que foram variadas a carga orgânica volumétrica (COV), 0,6 a 1,2 kg m⁻³ d⁻¹ (etapas 1 e 2), e a adição dos fitoesteróis β -sitoesterol e estigmasterol, em concentração de 2 mg L⁻¹ de cada, por meio de solução sonicada (etapa 3), conforme mostrado na Tabela 1.

Cabe apresentar que a alteração de carga orgânica volumétrica foi feita após o sistema atingir o estado estacionário da carga anterior.

A análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi realizada por meio do método de refluxo fechado colorimétrico e leitura da absorbância em espectrofotômetro em comprimento de onda de 600 nm com amostras do efluente filtrado em membrana 0,45 μ m (SARTORIUS). As análises

de Demanda Biológica de Oxigênio (DBO₅) foram realizadas por método de incubação de 5 (cinco) dias a 20 °C, por diluições das amostras do efluente filtrado em membrana 0,45 μ m (APHA, 2012).

A cor foi analisada por método de cor aparente. Sendo determinada espectrofotometricamente (Espectrofotômetro UV-VIS Cary-50, da Varian), medida a 440 nm, pH 9,0 e cubeta de quartzo de 1cm x1 cm (Chamorro *et al.*, 2005).

Os compostos aromáticos (UV_{254nm}), lignossulfônicos (UV_{346nm}) e lignínicos (UV_{280nm}) foram determinados espectrofotometricamente (Espectrofotômetro UV-VIS Cary-50, da Varian), em pH 7,0 e cubeta de quartzo de 1cm x1 cm (Çeçen, 2003).

As análises anteriormente descritas foram feitas para o afluente e efluente do MBBR para avaliar o desempenho do reator no tratamento de efluente de celulose Kraft.

Para as análises de FT-IR, os espectros vibracionais foram obtidos por meio do espectrofotômetro Bomem Michelson MB100, na região de IR médio (4500-400 cm⁻¹), em pastilha de KBr. Foram feitas acumulações de 32 varreduras na faixa dos 4000 aos 400 cm⁻¹ e resolução de 2 cm⁻¹.

O preparo das amostras para análise de FT-IR foi por extração em fase sólida (SPE) do afluente (efluente bruto) e efluente (efluente tratado do MBBR) nas três etapas do tratamento. No processo de extração, para cada amostra, foram utilizados três cartuchos para obter os extratos com os solventes: hexano, acetato de etila metanol, conforme esquematizado na Figura 1, para avaliar o efeito da polaridade na extração dos derivados de lignina. O procedimento foi o mesmo para todos os cartuchos.

Primeiro, fez-se o condicionamento dos cartuchos em que se passou 12 mL de água deionizada, 6 mL de metanol,

Tabela 1 – Etapas aplicadas durante tratamento por MBBR

Etapa	COV (kg m ⁻³ d ⁻¹)	Tempo de operação (d)	TDH (h)
1	0,6	31	23
2	1,2	25	12
3*	1,2F	22	9

Nota: COV: Carga orgânica volumétrica. TDH: Tempo de detenção hidráulico.

*Carga com a adição dos fitoesteróis β -sitoesterol e estigmasterol em concentração de 2 mg L⁻¹ de cada.

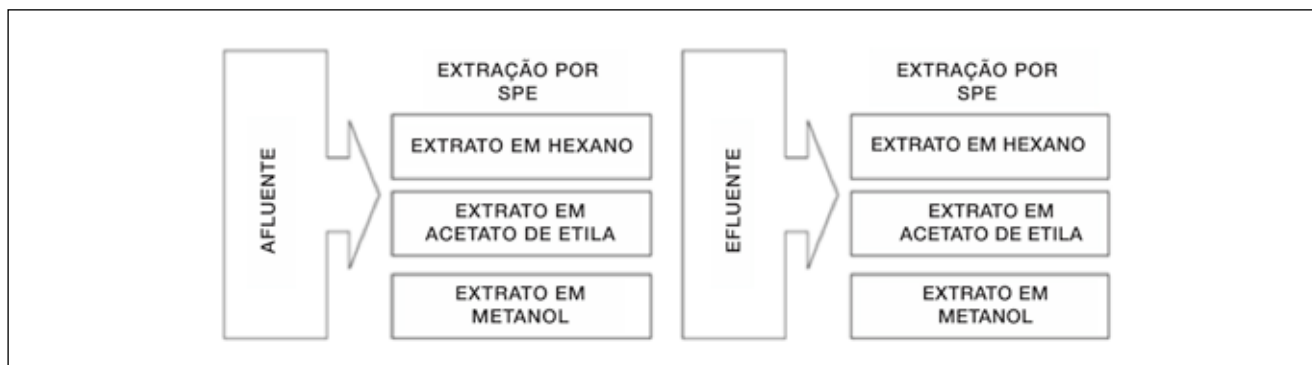


Figura 1. Esquema de preparo de amostra para análise em FT-IR

6 mL de acetato de etila e 6 mL de hexano sequencialmente. Em seguida, passou-se 500 mL de amostra previamente filtrada em membrana de 0,45 μm . Na etapa seguinte, fez-se a eluição dos cartuchos, em que se colocou os tubos para a coleta dos eluatos (solvente que passou pelo cartucho, contendo a amostra de interesse) no suporte, dentro do Manifold (Agilent Technologies). Utilizou-se 10 mL de solvente na eluição e um solvente diferente para cada cartucho. As amostras eluídas em cada um dos solventes foram secas separadamente em fluxo de $\text{N}_2(\text{g})$ e analisadas em pastilhas de KBr (Chamorro *et al.*, 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 é apresentada a caracterização do afluente do MBBR nas diferentes cargas orgânicas volumétricas aplicadas. Observa-se que o afluente utilizado em cada etapa apresentava cor, compostos derivados de lignina, além de razão DBO_5/DQO maior que 0,23 sendo propício para tratamento biológico.

Percebe-se, pela Tabela 2, que a caracterização do efluente durante o tratamento não foi afetada pela adição dos fitoesteróis por cauda de os mesmos serem insolúveis em água ($\log K_{ow} = 9,65 - 10,20$ para β -sitoesterol e $\log K_{ow} = 10,20$ para estigmasterol) e, provavelmente, terem ficado retidos nas membranas filtrantes 0,45 μm (Fernandes; Cabral, 2007).

Na Figura 2, são apresentados os resultados das remoções de DQO e DBO_5 pelo tratamento do efluente de celulose Kraft sem adição na carga 0,6 $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ e com e sem a adição dos fitoesteróis β -sitoesterol e estigmasterol na carga 1,2 $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$. Em média, estes valores foram de 25%, 37% e 40%, Figura 2a, sendo maior para a COV 1,2 $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ com e sem fitoesteróis em comparação com a carga 0,6 $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ (25%). Já entre as cargas com e sem a adição dos fitoesteróis, 1,2 $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$, não foi verificada diferenças nos valores de remoção de matéria orgânica.

Na Figura 2b, tem-se a remoção de DBO_5 , em que, na carga 0,6 $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$, foi alcançada remoção média de 81,5%, mantendo-se superior a 90% nas etapas seguintes, mesmo na presença dos fitoesteróis, como observado em outros estudos (Vanzetto *et al.*, 2014).

Tabela 2 – Caracterização de efluente Kraft tratado por MBBR

Parâmetro/COV ($\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$)	0,6	1,2	1,2F*
DQO (mg L^{-1})	467 \pm 36	559 \pm 70	490 \pm 75
DBO_5 (mg L^{-1})	110 \pm 20	132 \pm 27	157 \pm 45
DBO_5/DQO	0,23	0,23	0,32
Cor ($\text{Vis}_{440\text{nm}}$)	0,56 \pm 0,07	0,47 \pm 0,04	0,49 \pm 0,11
Compostos aromáticos ($\text{UV}_{254\text{nm}}$)	4,42 \pm 0,07	4,36 \pm 0,07	4,42 \pm 0,37
Compostos lignínicos ($\text{UV}_{280\text{nm}}$)	4,47 \pm 0,06	4,28 \pm 0,18	4,32 \pm 0,62
Compostos lignossulfônicos ($\text{UV}_{346\text{nm}}$)	2,06 \pm 0,23	1,82 \pm 0,15	1,98 \pm 0,43

*Carga com a adição dos fitoesteróis β -sitoesterol e estigmasterol em concentração de 2 mg L^{-1} de cada

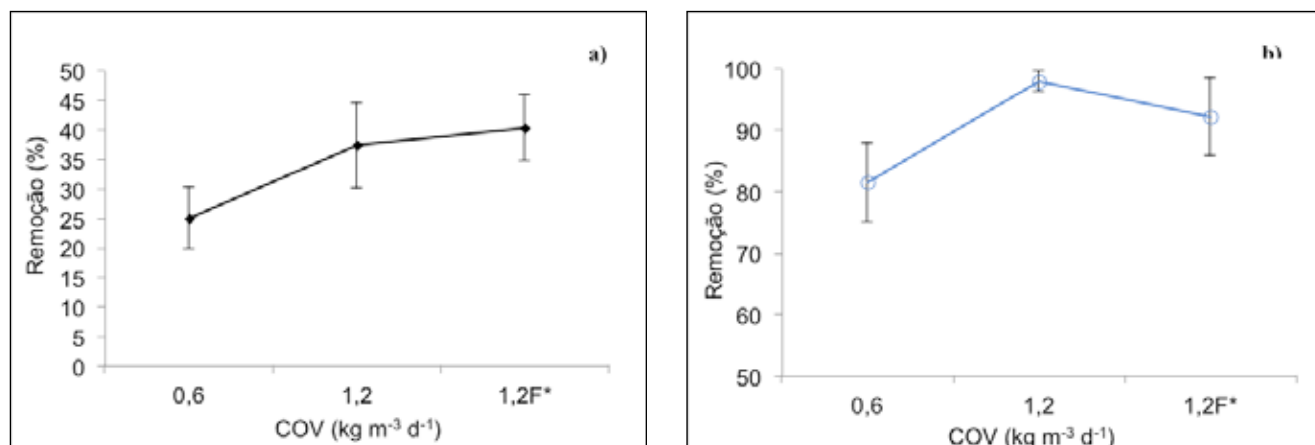


Figura 2 – a) remoção de DQO e b) remoção de DBO_5 por carga aplicada. Nota: * Carga aplicada com adição de fitoesteróis

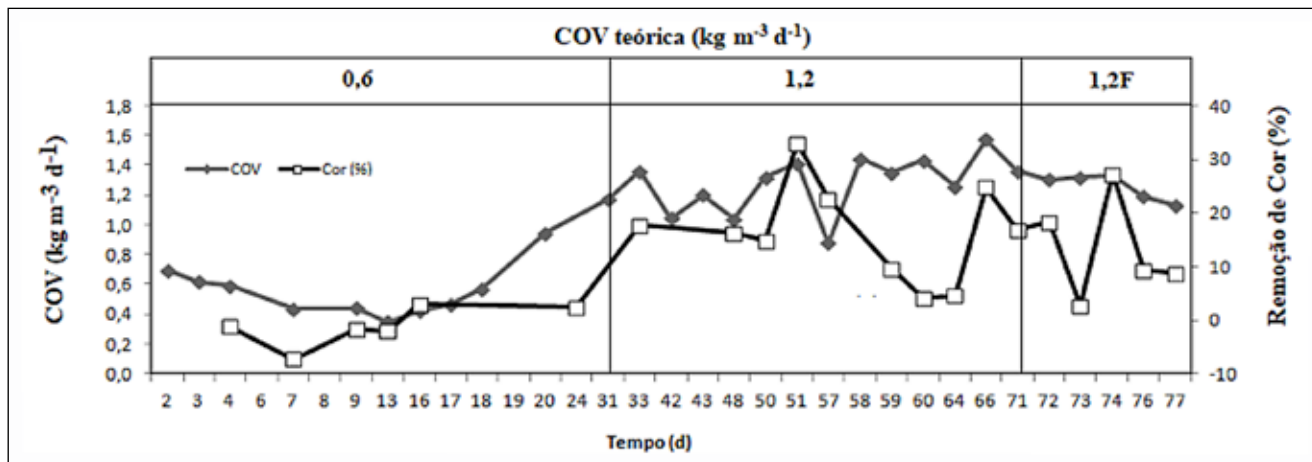


Figura 3. Remoção de cor durante tratamento por MBBR

Na Figura 3 apresenta a remoção de cor durante o tratamento por MBBR, em que não foi verificado um perfil homogêneo para remoção nas três etapas aplicadas. Para a carga mais baixa, não houve remoção de cor, o que já era esperado, pois é conhecido que tratamentos biológicos não são eficientes para reduzir este parâmetro em efluente de celulose Kraft (Xavier *et al.*, 2011; Kamali; Khodaparast, 2015).

Contudo, para a carga de 1,2 kg m⁻³ d⁻¹ na ausência e presença de fitoesteróis, houve remoção representativa de cor.

Na segunda etapa, a média esteve de acordo com a literatura (Vanzetto *et al.*, 2014), alcançando 17% de remoção e na terceira etapa, com a adição dos fitoesteróis, houve remoção em torno de 10%. Esse comportamento poderia ser explicado devido à biotransformação das macromoléculas de lignina a compostos menores e mais estáveis com natureza aromática como derivados lignínicos (Wahyudiono *et al.*, 2008).

Na Figura 4 são mostrados os perfis de remoção dos compostos derivados de lignina durante o tratamento por

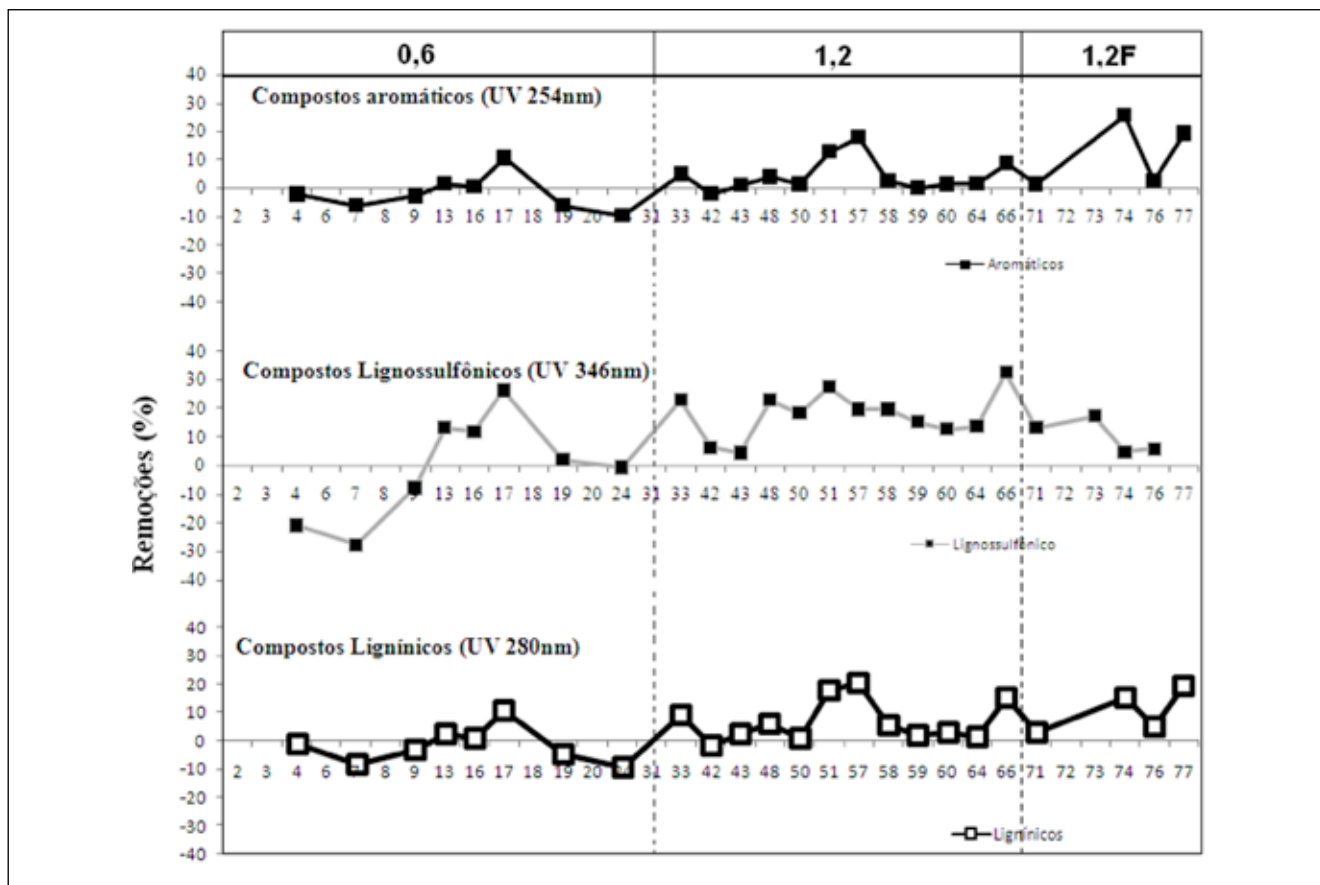


Figura 4. Remoção de compostos derivados de lignina durante tratamento por MBBR

MBBR. Para a primeira etapa, COV $0,6 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, as remoções desses compostos foram inferiores a 1%, em média, tendo algumas vezes valores negativos, o que implica em produção ou geração desses compostos no meio. Principalmente com relação aos compostos aromáticos ($UV_{254 \text{ nm}}$) e lignossulfônicos ($UV_{346 \text{ nm}}$).

Também foram obtidas remoções negativas de compostos lignínicos e aromáticos em Chamorro (2009) em um sistema de lagoa aerada tratando efluente de celulose Kraft. Esse incremento de compostos derivados de lignina possivelmente ocorre em virtude da polimerização de moléculas de menor peso molecular presentes no efluente tratado (Milestone *et al.*, 2004).

Nas COV's $1,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, com e sem a adição de fitoesteróis, foram verificadas remoções dos parâmetros analisados, mesmo não apresentando um desempenho regular. Com relação aos compostos lignínicos e aromáticos, foram obtidos remoções médias superiores a 15%. Para os compostos lignossulfônicos obtiveram-se remoções médias, no geral, de até 5% na COV $1,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$.

Para avaliar a relação entre compostos aromáticos e compostos lignínicos antes e após o tratamento por MBBR, foi analisada a razão $UV_{254 \text{ nm}}/UV_{280 \text{ nm}}$ nos efluentes MBBR. Valores da razão $UV_{254 \text{ nm}}/UV_{280 \text{ nm}} < 1,0$ indicam maior

quantidade de compostos lignínicos ($UV_{280 \text{ nm}}$) na amostra em comparação com os compostos aromáticos ($UV_{254 \text{ nm}}$) (Çeçen, 2003; Chamorro *et al.*, 2005).

Os valores obtidos foram entre 1,05 – 1,08 em todas as cargas aplicadas, indicando maior presença de compostos aromáticos que lignínicos após o tratamento, o que remete a biotransformação dos compostos lignínicos. Esses valores foram próximos aos medidos por Çeçen (2003) (1,10 – 1,13) e Chamorro *et al.* (2009) (1,26 – 1,28)

A presença destes compostos derivados de lignina foi constatada também por FT-IR, onde os grupos funcionais característicos dos compostos lignínicos foram identificados como apresentado a seguir.

Nas Figuras 5 a 7, são apresentados os espectros das amostras do afluente e efluente do tratamento biológico por MBBR nas cargas $0,6 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (— COV 0,6), $1,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (— COV 1,2) e $1,2 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ com adição de fitoesteróis (— COV 1,2F), extraídos em hexano, acetato de etila e metanol, respectivamente, com subtração do espectro de cada solvente para seus respectivos extratos e suas respectivas atribuições constatadas pelas bandas identificadas no espectro FT-IR.

Na Figura 5, foram observadas bandas em 2920 cm^{-1} em todos os extratos dos efluentes do reator MBBR, decorren-

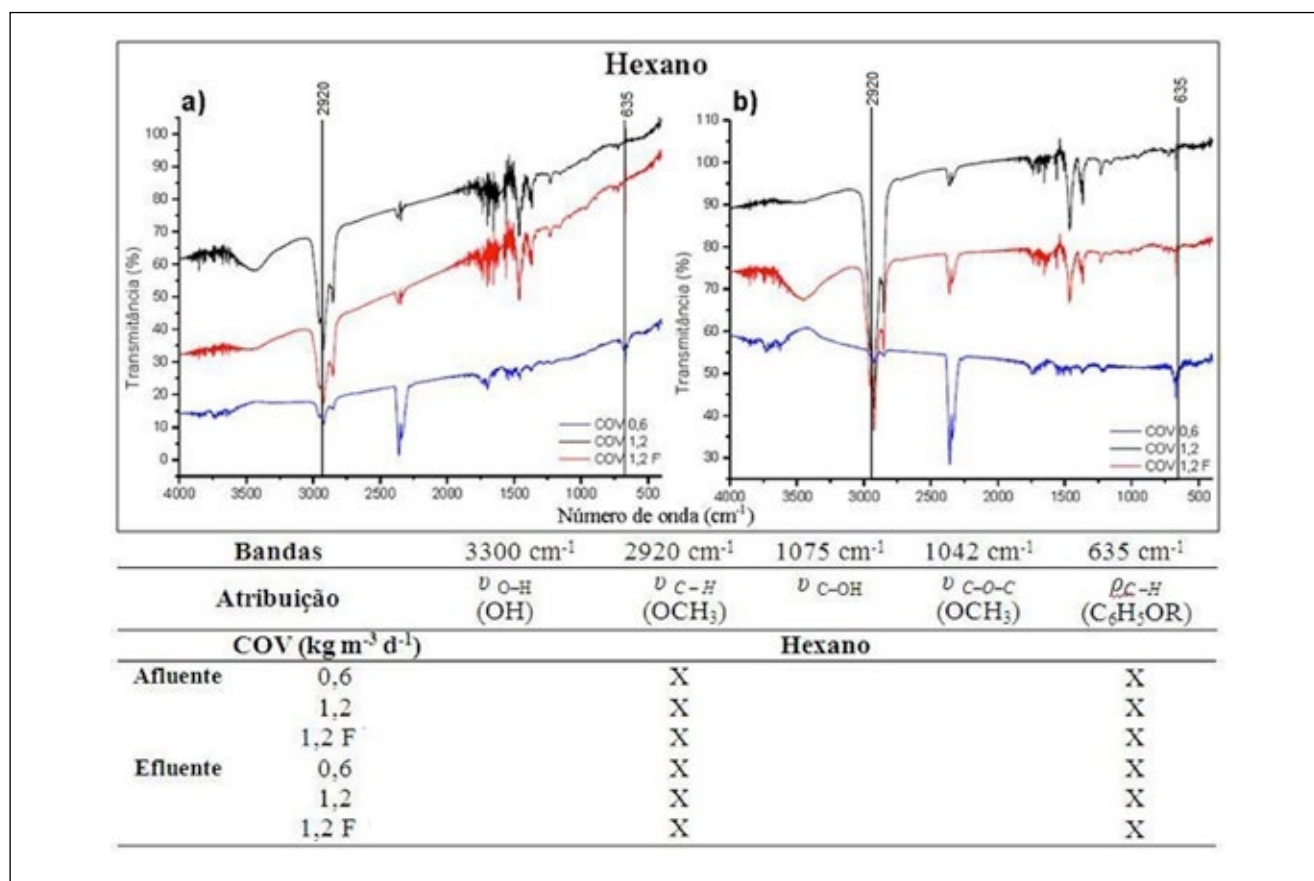


Figura 5. Espectros de FT-IR e suas respectivas bandas e atribuições do extrato em hexano do a) afluente e b) efluente do tratamento por MBBR nas cargas aplicadas

te do estiramento dos grupos C-H presentes nos grupos: (i) -OCH₃ ligados aos anéis de fenol da lignina; (ii) em grupos metileno e metil, ambos de cadeias laterais (Reyes *et al.*, 2009).

Na Figura 6, uma banda média de 1075 cm⁻¹ foi verificada nos extratos do afluente e efluente em acetato de etila e pode estar relacionada ao estiramento de ligação alcoólica C-OH, e outra em 1042 cm⁻¹ devido ao estiramento da ligação C-O-C característico do grupo -OCH₃ (Diez *et al.*, 2007).

Na Figura 7, empregando-se metanol, foi observada uma banda forte e larga em 3300 cm⁻¹ que consiste na sobreposição da absorção dos grupos OH (Diez *et al.*, 2007), presente com maior intensidade nos efluentes das cargas mais altas aplicadas ao MBBR e que pode estar relacionada à presença de grupamento -OH em compostos lignínicos.

Foi determinado em todos os extratos de efluente, uma banda larga no espectro FT-IR centrada a 635 cm⁻¹, devido à torção dos grupos C-H dos anéis fenólicos presentes na lignina (Diez *et al.*, 2007; Silverstein *et al.*, 2007).

Embora o tratamento biológico empregado tenha possibilitado a remoção de matéria orgânica (DQO e DBO₅), presente no efluente Kraft, o mesmo não ocorreu com os grupos funcionais, onde, no geral, se verificou a manutenção dos grupos funcionais típicos de compostos lignínicos tanto em meio apolar (hexano), mediamente polar (acetato de etila) quanto nos extratos polares em metanol.

Isso indica que o reator MBBR nas cargas operadas e mesmo na presença de fitoesteróis não remove especificamente

compostos recalcitrantes e, por consequência, temos baixa remoção de cor (Xavier *et al.*, 2011).

Sistemas de tratamento aeróbico são eficazes na redução da matéria orgânica (DQO e DBO₅), no entanto, não alteraram os espectros FT-IR, quanto aos grupos absorvedores ou funcionais, que permaneceram no meio após o tratamento biológico por MBBR. Corroborando assim com a baixa remoção da cor em efluente de celulose. Nas amostras das cargas orgânicas maiores se verificou certa alteração nos espectros de FT-IR, porém, as principais bandas e seus grupos funcionais absorvedores seguem presentes no efluente tratado. Larrea *et al.* (1989) observaram que a oxidação bioquímica da lignina em sistemas aeróbios de tratamento afetou principalmente os grupos metoxil e álcool benzílico, sem rompimento do anel aromático. Nesse trabalho, no entanto, estes grupamentos químicos ainda são identificados no efluente tratado por MBBR.

CONCLUSÃO

A remoção de matéria orgânica não foi afetada negativamente pela presença de fitoesteróis, alcançando valores semelhantes aos encontrados na literatura para sistemas de tratamento MBBR. Com relação à cor, mesmo não sendo comum em tratamento biológico, foi verificada remoção, entre 10 e 17%, desse parâmetro para a carga 1,2 kg m⁻³ d⁻¹, tanto na ausência como na presença de fitoesteróis. Sobre a análise

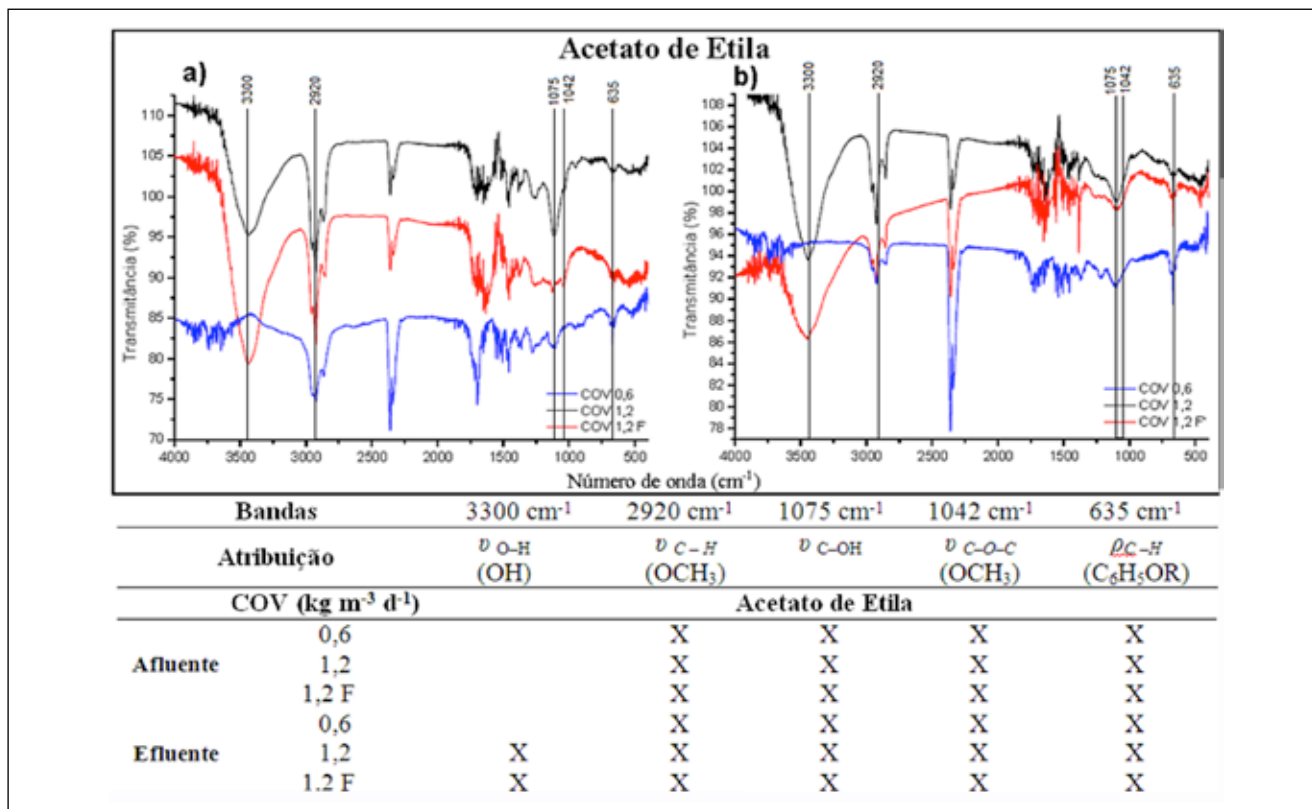


Figura 6. Espectros de FT-IR e suas respectivas bandas e atribuições do extrato em acetato de etila do a) afluente e b) efluente do tratamento por MBBR nas cargas aplicadas

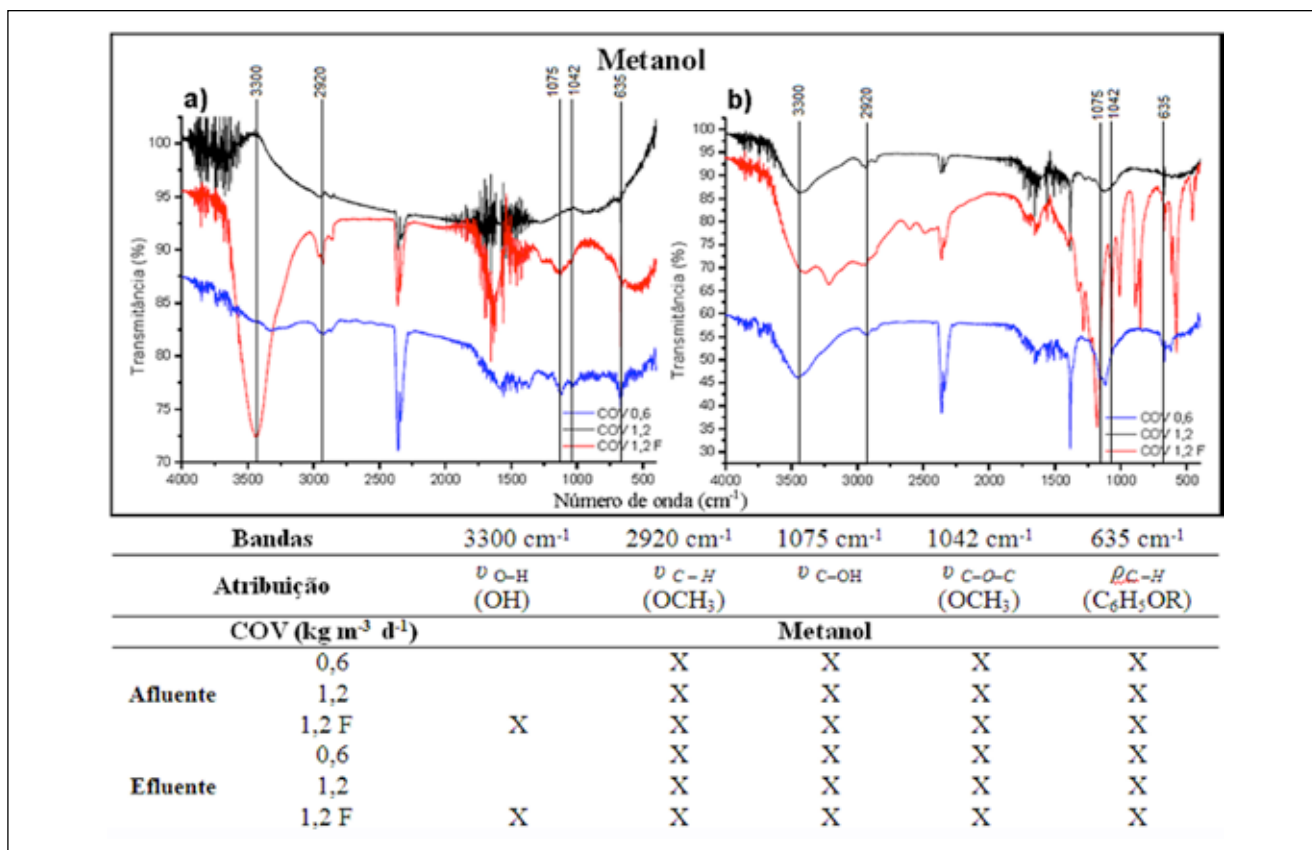


Figura 7. Espectros de FT-IR e suas respectivas atribuições das bandas do extrato em metanol do a) afluente e b) efluente do tratamento por MBBR nas cargas aplicadas

dos compostos derivados da lignina, esses apresentaram remoções pouco significativas (<5%) nessa carga mais elevada.

A identificação de grupamentos funcionais de lignina por FT-IR nas amostras do tratamento por MBBR, estão de acordo com a remoção de cor (<20%) e de compostos aromáticos e lignossulfônicos (<10%), pois se observou que houve pouca mudança no perfil do espectro, verificando-se, assim, que mesmo sendo modificada a molécula de lignina, os grupos químicos típicos ou funcionais permaneceram em seus derivados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, Fundação Araucária, a indústria de celulose por fornecer o efluente para o tratamento, ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental e demais colaboradores.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. 2004. *Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio*. Química Nova, 27(5): 818-824. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500023>
- APHA. American Public Health Association. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22.º ed. Washington: American Public Health Association.
- BACHMANN, D. L. 2009. *Benchmarking ambiental na indústria de celulose e papel*. O Papel, 70(6): 57-61. http://www.revistaopapel.org.br/noticia-anexos/1251302938_d9dd1703fb7ee71abcc8e5c37473a806_27356785.pdf
- BUYUKKAMACI, N.; KOKEN, E. 2010. *Economic evaluation of alternative wastewater treatment plant options for*

- pulp and paper industry*. Science of the Total Environment, 408(24): 6070–6078. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.045>
- ÇEÇEN, F. 2003. 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.
- CHAMORRO, S.; XAVIER, C. R.; HERNÁNDEZ, V.; BECERRA, J.; VIDAL, G. 2009. *Aerobic removal of stigmaterol contained in kraft mill effluents*. Electronic Journal of Biotechnology, 12(2): 1-7. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-34582009000200001>.
- CHAMORRO, S.; XAVIER, C. R.; VIDAL, G. 2005. *Behavior of aromatic compounds contained in kraft mill effluents treated by an aerated lagoon*. Biotechnology Progress, 21(5): 1567-71. DOI: <https://doi.org/10.1021/bp040040x>
- DIEZ, M. C.; RUBILAR, O.; CEA, M.; NAVIA, R.; MARTINO, A. de; CAPASSO, R. 2007. *Recovery and characterization of the humate-like salified polymeric organic fraction (lignimerin) from Kraft cellulose mill wastewater*. Chemosphere, 68 (9): 1798 – 1805. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.013>
- FERNANDES, P.; CABRAL, J.M. (2007). *Phytosterols: applications and recovery methods*. Bioresour Technol. 98(12):2335-50. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.006>
- IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores – CENÁRIOS. Disponível em: http://iba.org/images/shared/Cenarios/44_PDF_cenarios.pdf. Acesso em: 10 fev. 2018.
- IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores – Árvores plantadas e recursos hídricos. Disponível em: https://iba.org/images/shared/Info_agua_PDF_interativo.pdf Acesso em: 10 fev. 2018.
- KAMALI, M.; KHODAPARAST, Z. 2015. *Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment*. Ecotoxicology Environmental Safe, 114: 326-342. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.05.005>.
- KREETACHAT, T.; DAMRONGSRI, M.; PUNSUWON, V.; VAITHANOMSAT, P.; CHIEMCHAISRI, C.; CHOM-SURIN, C. 2007. *Effects of ozonation process on lignin-derived compounds in pulp and paper mill effluents*. Journal of Hazardous Materials, 142(1–2): 250–257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.011>.
- LARREA, L.; FORSTER, C.F.; MELÉ, D. 1989. *Changes in lignin during diffused air activated sludge treatment of kraft effluents*. Water Research, 23(9):1073–1080. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(89\)90150-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90150-4).
- MILESTONE, C.; STUHRIDGE, T.; FULTHORPE, R. 2004. *The formation of color during biological treatment of pulp and paper process*. Water Science and Technology, 50(3), 87–94. <http://wst.iwaponline.com/content/50/3/87.article-info>.
- PERISSOTTO, D. O. 2005. *Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas kraft convencionais e mcc de eucalipto*. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Química. p.127. <http://hdl.handle.net/1884/16262>.
- REYES, I.; VILLARROEL, M.; DIEZ, M. C.; NAVIA, R. 2009. *Using lignimerin (a recovered organic material from Kraft cellulose mill wastewater) as sorbent for Cu and Zn retention from aqueous solutions*. Bioresource Technology, 100(20): 4676-4682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.03.080>.
- RODRIGUES, C. M. 2004. *Efeito da Aplicação de Resíduo da Indústria de Papel e Celulose nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na nutrição e biomassa do Pinus Taeda L*. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em agronomia. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. <http://hdl.handle.net/1884/1637>.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. 2007. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, xiv, 490 p. ISBN 9788521615217.
- SINGH, P.; THAKUR, I. S. 2006. *Colour removal of anaerobically treated pulp and paper mill effluent by microorganisms in two steps bioreactor*. Bioresource Technology, 97(2): 218-223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.022>.
- TOCZYŁOWSKA-MAMIŃSKA, R. 2017. *Limits and perspectives of pulp and paper industry wastewater treatment - A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78: 764-772. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.021>.
- VANZETTO, S. C.; KLENK, M.; ROSA, S. M. C.; XAVIER, C. R. 2014. *Tratamento de efluente de indústria de papel e celulose por reator MBBR*. Hydro. Aranda editora, ano VIII(89): 42-45. <http://www.arandanet.com.br/assets/revistas/hydro/2014/marco/index.php>.
- XAVIER C. R.; OÑATE, E.; MONDACA, A. M.; CAMPOS, L. J.; VIDAL, G. 2011. *Genotoxic effects of kraft pulp mill effluents treated by biological aerobic systems*. Interciencia, 36(6): 412 – 416. <https://www.interciencia.net/wp-content/uploads/2018/01/412-c-1%C2%BA-VIDAL-5.pdf>.