

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Carvão ativado no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica kraft

Nelson Rubens Nascimento Del'Antonio
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

NELSON RUBENS NASCIMENTO DEL'ANTONIO

Carvão ativado no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica kraft

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Claudio Mudadu Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2025**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

D337c
2025 Del'Antonio, Nelson Rubens Nascimento, 1981-
Carvão ativado no tratamento de efluentes de fábricas de
polpa celulósica kraft / Nelson Rubens Nascimento Del'Antonio.
– Viçosa, MG, 2025.

1 tese eletrônica (163 f.): il. (algumas color.).

Texto em português e inglês.

Inclui apêndices.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Florestal, 2025.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.220>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Carbono ativado. 2. Celulose - Indústria - Eliminação de
resíduos. 3. Poluição industrial - Efeito do carbono ativado.
I. Silva, Cláudio Mudadu, 1960-. II. Universidade Federal de
Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-Graduação em Ciência Florestal. III. Título.

GDFC adapt. CDD 634.98675

NELSON RUBENS NASCIMENTO DEL'ANTONIO

Carvão ativado no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica kraft

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 27 de fevereiro de 2025.

Assentimento:

Nelson Rubens Nascimento Del'Antonio
Autor

Claudio Mudadu Silva
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 14/05/2025 às 08:04:53 e pelo orientador em 14/05/2025 às 08:13:25. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **5KAI.DYQT.RC21** e clique no botão 'Validar documento'.

À Santíssima Trindade e à família pelo infinito amor. Dedico!

AGRADECIMENTOS

À Santíssima Trindade por me amar por primeiro e permitir que pudesse estar nesse mundo para conhecer, amar e servir a Deus. À Sagrada Família de Nazaré, por serem meus amparos no caminho para o céu. Ao meu Santo Anjo da Guarda por me guardar e auxiliar em todos os momentos. À Santa Terezinha do Menino Jesus e ao São Padre Pio de Pietrelcina, por suas contantes intercessões.

Aos meus Pais, Nelson e Héliida, pelo dom da vida, pelo batismo católico e pela forma amiga, humilde e fraterna com que ensinaram os valores da justiça, trabalho, honestidade, retidão, lealdade e gratidão. A minha irmã, Ana Cláudia, pelo carinho e amizade.

À minha esposa Marcela, por todo amor, dedicação ao matrimônio e a família. Obrigado por ser meu amor e rocha de nossa casa.

Aos nossos filhos, Davi, Samuel, Isaac, Gabriel e aqueles que o Senhor nos confiar por serem minha fonte diária de inspiração.

Aos meus sogros, Luiz e Odete, meus cunhados e compadres, Bruno e Myrela, Rafael e Camila, meu sobrinho (Eduardo) e minhas afilhadas (Clarice, Júlia, Lívia e Beatriz) por sempre me apoiarem e incentivar.

Ao Professor Cláudio Mudadu Silva por sua orientação, amizade, paciência e fraterno auxílio. E por seu exemplo de profissionalismo durante toda minha jornada acadêmica, desde os tempos de graduação até hoje.

À Professora Ann Honor Munteer pelo auxílio durante toda a jornada acadêmica desde a graduação até agora. Aos Professores Aníbal da Fonseca Santiago e André Pereira Rosa pela amizade e auxílio na participação da banca e contribuições na tese. À Dra. Tatiana Heid Furley pelo aceite em participar da banca e contribuir com a tese.

Aos professores e colaboradores do Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da UFV, em especial os funcionários Luís Eduardo, Sandra e Carlinhos e aos estagiários Bernardo Albuquerque e João Pedro Amaral que auxiliaram nos trabalhos de laboratório.

Agradeço aos colaboradores do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA) em especial a Priscila Romana, Marcelo e Keivison Almeida Monteiro que foram imprescindíveis para realização dos ensaios de laboratório da tese.

À Cenibra pelo auxílio na disponibilização das amostras, em especial ao Leandro Dalvi, Luciana Cerqueira e Divino.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Em especial a Kátia Dionísio Oliveira por todo auxílio na confecção da tese.

À equipe da Aplysia Soluções Ambientais, em especial a Dra. Tatiana Heid

Fuley, Katherine e Mariana pelo apoio na confecção da tese.

Às Irmãs Oblatas de Nazaré. Irmã Geraldinha, Irmã Delza e Irmã Bibiana por vários momentos de acolhida em Viçosa durante a fase experimental da tese.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo (IFES), pelo auxílio e incentivo na realização da pós-graduação.

A todos os professores e colaboradores da Universidade Federal de Viçosa por toda a formação desde a graduação. Em especial aos docentes, funcionários e colaboradores do programa de pós-graduação em Ciência Florestal da UFV. Por fim, agradeço aos demais amigos e familiares que sempre estiveram na torcida e incentivaram esse desafio.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“De que serve ao homem conquistar o mundo inteiro se perder a alma?”
(Jesus Cristo - Marcos 8:36)

RESUMO

DEL'ANTONIO, Nelson Rubens Nascimento, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2025. **Carvão ativado no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica kraft**. Orientador: Claudio Mudadu Silva.

A indústria de celulose possui relevância em muitos países com considerável impacto econômico, social e ambiental. O processo fabril possui um elevado consumo de água e geração de efluentes que passam por tratamento preliminar, primário e secundário. Mesmo após o tratamento, os efluentes ainda permanecem com matéria orgânica recalcitrante, cor, ecotoxicidade crônica e efeitos de desregulação endócrina. A permanência dessas características ainda são um desafio para as fábricas do setor e são temas de discussão frequente entre os órgãos de regulação ambiental e academia. Estudos têm apontado que a adição do carvão ativado (CA) no tratamento dos efluentes das fábricas melhora a eficiência do tratamento de forma a reduzir os aspectos negativos que permanecem nos efluentes. O desafio da aplicação do CA está em seu custo elevado de aquisição e forma de aplicação no sistema de tratamento das fábricas. Como o CA pode ser produzido na própria fábrica a partir de matérias primas ou resíduos gerados no processo, acredita-se que isso possa contribuir para a redução do custo de aquisição e facilitar seu uso. O CA pode ser um novo produto das fábricas que almejam se tornar biorrefinarias. Outro desafio de uso do CA está na sua forma de aplicação, fato que é discutido na tese. Ao longo dos capítulos são discutidas: as características tecnológicas do CA para uso no tratamento; o potencial de reutilização do CA com vistas a redução dos custos de aplicação; as formas de aplicação do CA no sistema de tratamento de efluentes das fábricas; e os benefícios da adição do CA na qualidade final dos efluentes, nos lodos produzidos e no desempenho do sistema de tratamento. Os resultados demonstraram que a adição do carvão ativado em pó (CAP) no reator de lodos ativados é uma alternativa promissora e melhorou o desempenho do sistema de tratamento, a qualidade final dos efluentes e as características dos lodos biológicos produzidos. O uso da tecnologia permitiu a redução do teor de matéria orgânica recalcitrante, cor, efeitos ecotoxicológicos e estrogênicos nos efluentes tratados e melhorou a sedimentabilidade e drenabilidade dos lodos biológicos. Espera-se que os resultados estimulem pesquisas futuras para a produção e uso do CA nas fábricas de polpa celulósica e isso propicie melhoria dos aspectos ambientais das fábricas.

Palavras-chave: carvão ativado em pó; desregulação endócrina; efeitos crônicos; processo PACT; reator aeróbico em batelada sequencial; tratamento avançado

ABSTRACT

DEL'ANTONIO, Nelson Rubens Nascimento, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2025. **Activated carbon in the treatment of effluents from kraft pulp mills**. Adviser: Claudio Mudadu Silva.

The pulp and paper industry holds significant relevance in many countries, with considerable economic, social and environmental impacts. The industrial process consumes large amounts of water and generates effluents that undergo preliminary, primary, and secondary treatment. Despite these treatments, effluents still contain recalcitrant organic matter, color, chronic ecotoxicity, and endocrine-disrupting effects. These persistent characteristics remain a challenge for mills in the sector and are frequent topics of discussion between environmental regulatory agencies and academia. Studies have shown that the addition of activated carbon (AC) to the effluent treatment process improves treatment efficiency by mitigating the negative aspects that persist in effluents. However, the challenge of using AC lies in its high acquisition cost and the complexity of its integration into factory treatment systems. Since AC can be produced onsite using raw materials or waste generated in the process, it is believed that this approach could reduce acquisition costs and facilitate its use. Additionally, AC could become a new product for mills aiming to transition into biorefineries. Another challenge in using AC is its method of application, which is explored in this thesis. The chapters discuss: the technological characteristics of AC for treatment purposes; the potential for AC reuse to reduce application costs; methods for applying AC in effluent treatment systems; and the benefits of AC addition in improving effluent quality, sludge characteristics, and treatment system performance. The results demonstrate that adding powdered activated carbon (PAC) to activated sludge reactors is a promising alternative to enhance treatment system performance, improve final effluent quality, and optimize the characteristics of the biological sludge produced. This technology reduced the levels of recalcitrant organic matter, color, ecotoxicological effects, and estrogenic compounds in the treated effluents and improved the sedimentability and drainability of the biological sludge. It is hoped that the findings will stimulate future research into the production and use of AC in pulp mills, contributing to improved environmental performance across the industry.

Keywords: advanced treatment; aerobic sequencing batch reactor; chronic effects; endocrine disruption; PACT process; powdered activated carbon

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1

Figura 1.1: Fluxograma simplificado do processo de produção de polpa celulósica kraft branqueada e pontos de emissão de efluentes.....	27
Figura 1.2: Fluxograma das etapas de tratamento aplicáveis no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica.....	31
Figura 1.3: Representação esquemática da estrutura do carvão ativado.....	32
Figura 1.4: Fluxograma de aplicação do CAP em unidades de tratamento físico-químico.....	35
Figura 1.5: Fluxograma de aplicação do CAP em reatores de lodos ativados.....	40

CAPÍTULO 2

Figure 2.1: Flowchart of the two phases performed in this study.....	70
Figure 2.2: Description of the procedure adopted in the physicalchemical tests (Phase 1).....	73
Figure 2.3: Illustration of the procedure adopted in Phase 2.....	74
Figure 2.4: N ₂ Adsorption/desorption isotherms of PAC1 and PAC2.....	77
Figure 2.5: SEM images of chemically activated PAC1 (A) and physically activated PAC2 (B).....	78
Figure 2.6: EDS spectra of PAC1 (A) and PAC2 (B).....	79
Figure 2.7: Comparison of the COD results of PAC1 and PAC2 with the control (PAC-free treatment) after physicochemical treatment across cycles.....	80
Figure 2.8: Comparison of the color results for PAC1 and PAC2 with the control (PAC-free treatment) after physicochemical treatment across cycles.....	81
Figure 2.9: Comparison of COD and color removal efficiencies between control biological treatment and treatment with PAC1.....	87

CAPÍTULO 3

Figure 3.1: Flowchart of the experimental approach employed in the study.....	99
Figure 3.2: MLSS, MLSSB, and F/M ratio results in biological reactors throughout treatment cycles.....	103
Figure 3.3: COD results and their removal in treated effluents from biological reactors	104
Figure 3.4: Color and its removal results in treated effluents from biological reactors.....	106
Figure 3.5: SVI results of biological sludges from different treatments	111
Figure 3.6: SSV ₃₀ results of the biological sludge from different treatments.....	112
Figure 3.7: TTF Results for biological sludges across different treatments.....	113
Figure 3.8: Photomicrographs of microbial flocs from the studied reactors	114
Figure 3.9: COD Removal Throughout the Biological Treatment Cycles	116
Figure 3.10: Color Removal Throughout the Biological Treatment Cycles.....	116
Figure 3.11: COD and color values in the treated effluents during the first treatment cycle of the SBR reactors without and with PAC addition	118
Figure 3.12: COD and color removal in the first treatment cycle of the SBR reactors without and with PAC addition	118

CAPÍTULO 4

Figure 4.1: Flowchart of the experimental design used in the research.....	133
Figure 4.2: Chronic toxicity for the algae.....	137
Figure 4.3: Average total number of neonates found in each concentration tested for <i>Ceriodaphnia dubia</i>	138
Figure 4.4: Comparison of the impact on <i>C. dubia</i> reproduction in treatments with and without the addition of PAC.....	139
Figure 4.5: Average number of living organisms at each tested concentration of zebrafish larvae <i>Danio rerio</i>	141
Figure 4.6: Lethality of zebrafish larvae (<i>Danio rerio</i>) found in the assay.....	141

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1: Características típicas dos efluentes de fábricas de produção de polpa celulósica branqueada.....	29
Tabela 1.2: Resumo das características dos ensaios e principais resultados apresentados pelos autores.....	36
Tabela 1.3: Referências utilizadas no trabalho, principais tipos de testes e organismos utilizados para avaliação dos efeitos DE em efluentes de fábricas de polpa celulósica.....	52

CAPÍTULO 2

Table 2.1: Physicochemical characteristics of the raw effluent.....	76
Table 2.2: Comparison of the characteristics of the activated carbons used.....	76
Table 2.3: Comparison of COD and color in the effluent after physicochemical tests.....	82
Table 2.4: Comparison of effluent COD and color results after physicochemical tests at different dosages of PAC1.....	83
Table 2.5: Comparison of COD and color removal rates per amount of adsorbent applied after the physicochemical tests for the different PAC1 dosages.....	85
Table 2.6: Comparison of physicochemical characteristics of effluents after biological treatment.....	86

CAPÍTULO 3

Table 3.1: Physicochemical characteristics of raw pulp mill effluents.....	103
Table 3.2: Physicochemical characteristics of treated effluents and their removal in biological treatment.....	108

CAPÍTULO 4

Table 4.1: Physicochemical characteristics of raw and treated effluents.....	135
Table 4.2: Results of the toxicity assay for zebrafish larvae (<i>Danio rerio</i>).....	140

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância / Analysis of Variance
AOX	Halógenos Orgânicos Adsorvíveis / Adsorbable Organic Halogens
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Brunauer-Joyner-Halenda
CA / AC	Carvão Ativado / Activated Carbon.
CAP / PAC	Carvão Ativado em Pó / Powdered Activated Carbon.
CAG / GAC	Carvão Ativado Granular / Granular Activated Carbon
CE	Concentração Efetiva
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CEO	Concentração de Efeito Observado
CL / LC	Concentração Letal / Lethal Concentration
CPRG	Chlorophenol red- β -D-galactopyranoside
DBO / BOD	Demanda Bioquímica de Oxigênio / Biochemical Oxygen Demand
DE	Desreguladores Endócrinos / Endocrine disruptors
DQO / COD	Demanda Química de Oxigênio / Chemical Oxygen Demand
D _{pore}	Mean Pore Diameter
ECF	Livre de Cloro Elementar / Elemental Chlorine Free
EDS	Espectros Dispersivos de Energia / Energy Dispersive Spectroscopy
ETE / ETP	Estação de Tratamento de Efluentes / Effluent Treatment Plant
F/M	Food Microorganism ratio
HPLC	High Efficiency Liquid Chromatography
IAM / MBI	Índice de Azul de Metileno / Methylene Blue Index
IC	Índice Crônico / Chronic Index
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV / SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura / Scanning Electron Microscope
MLBSS	Microbial Biomass
MLSS	Mixed Liquor Suspended Solids
NI / IN	Número de Iodo / Iodine Number
PACT	Powdered Activated Carbon Treatment
pH	Potencial Hidrogeniônico / Potential Hydrogen
pH _{zcp}	Potencial Hidrogeniônico no ponto de carga zero / Potential Hydrogen at point of zero charge
POA / AOP	Processos Oxidativos Avançados / Advanced Oxidative Processes
Pré-O ₂	Deslignificação com Oxigênio
RBS / SBR	Reatores em Batelada Sequenciais / Sequential Batch Reactors
S _{BET}	Specific Surface Area
SPE	Solid Phase Extraction
SSV ₃₀	Settled Sludge Volume
STP	Standard Temperature Pressure
SVI	Sludge Volumetric Index
TCF	Totalmente Livre de Cloro / Totally Chlorine Free
TSS	Total Suspended Solids
TTF	Time-to-filter
VC	Valor Crônico
V _{Cest}	Chronic Estimated Value
V _{pore}	Total Pore Volume
YAS	Yeast Androgen Screen
YES	Yeast Estrogen Screen

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	18
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral.....	22
2.2 Objetivos Específicos	22
REFERÊNCIAS	23
CAPÍTULO 1	25
REFERENCIAL TEÓRICO – CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA	25
1 INTRODUÇÃO	25
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	27
2.1 Processo de produção de polpa kraft branqueada e principais fontes de geração de efluentes.....	27
2.2 Características típicas dos efluentes das fábricas de produção de polpa celulósica	29
2.3 Tipos de tratamentos aplicados nos efluentes das fábricas de produção de polpa celulósica	30
2.4 Fabricação e características do carvão ativado	31
2.5 Tratamento de efluentes de fábricas de celulose com carvão ativado	34
2.5.1 Uso do CAP no tratamento físico-químico de efluentes de fábricas de celulose	35
2.5.2 Uso do CAG no tratamento de efluentes de fábricas de celulose	37
2.5.3. Processo PACT no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica..	40
2.6 Processo PACT no tratamento de outros tipos de efluentes	43
2.7 Ecotoxicidade em efluentes de fábricas de polpa celulósica	45
2.8 Legislação brasileira sobre ecotoxicidade	48
2.9 Desreguladores endócrinos em efluentes de fábricas de celulose.....	49
2.10 Carvão ativado na redução de ecotoxicidade e efeitos de desregulação endócrina	55
CONCLUSÕES	57
REFERÊNCIAS	58
CAPÍTULO 2	67
EVALUATION OF THE POTENTIAL USE OF POWDERED ACTIVATED CARBON IN THE TREATMENT OF EFFLUENTS FROM BLEACHED KRAFT PULP MILLS	67
ABSTRACT	67
KEYWORDS	67
1 INTRODUCTION	68
2 MATERIAL AND METHODS	70
2.1 Characterization of the raw effluent and the PACs	71
2.2 Physicochemical tests with PAC (Phase 1)	72
2.3 Addition of PAC to the biological treatment (Phase 2)	74

2.4 Statistical Analyses.....	75
3 RESULTS AND DISCUSSION.....	75
3.1 Effluent and PAC characteristics.....	75
3.2 Physicochemical tests (Phase 1).....	79
3.3 Addition of PAC to the biological treatment (Phase 2).....	85
CONCLUSIONS.....	89
REFERENCES.....	90
CAPÍTULO 3.....	95
EFFECT OF ADDING POWDERED ACTIVATED CARBON IN SEQUENCING BATCH ACTIVATED SLUDGE REACTORS FOR TREATING KRAFT PULP MILL EFFLUENTS.....	95
ABSTRACT.....	95
KEYWORDS.....	95
1 INTRODUCTION.....	96
2 MATERIALS AND METHODS.....	99
2.1 Effluent and PAC characterization.....	99
2.2 Assessment of reactor performance, treated Effluent Quality, and biological sludge with PAC addition to SBR.....	100
2.3 Influence of virgin PAC dosage on COD and Color for intermittent applications in mill activated sludge systems.....	102
3 RESULTS AND DISCUSSION.....	102
3.1 Raw effluent characterization.....	102
3.2 Assessment of PAC incorporation in SBR for system performance and effluent quality.....	103
3.3 Effects of PAC addition to SBR on the properties of generated biological sludges.....	110
3.4 Effect of virgin PAC replacement on the stability of PAC-SBR performance	115
3.5 Effect of virgin PAC dosing on COD and Color for sporadic applications in activated sludge reactors in mills.....	117
CONCLUSIONS.....	120
REFERENCES.....	121
CAPÍTULO 4.....	127
REDUCTION OF CHRONIC TOXICITY AND ESTROGENICITY IN KRAFT PULP MILL EFFLUENTS THROUGH THE ADDITION OF POWDERED ACTIVATED CARBON IN SEQUENCING BATCH ACTIVATED SLUDGE REACTORS.....	127
GRAPHICAL ABSTRACT.....	127
ABSTRACT.....	128
KEYWORDS.....	128
1 INTRODUCTION.....	129
2 MATERIAL AND METHODS.....	133
2.2 PAC addition to SBR and effluent characteristics.....	134

2.3 Evaluation of Toxic Effects.....	135
2.4 Evaluation of Estrogenic Activity	136
3 RESULTS AND DISCUSSION.....	136
3.1 Ecotoxicological Effects	136
3.1.1 Chronic Ecotoxicity in Algae	136
3.1.2 Chronic Toxicity in Microcrustaceans	138
3.1.3 Chronic ecotoxicity in zebrafish	139
3.2 Estrogenic Effects	142
CONCLUSIONS.....	144
REFERENCES.....	145
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	156
APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO 2.....	158
APÊNDICE B – MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO 3.....	160

1 INTRODUÇÃO GERAL

O setor de produção de polpa celulósica brasileiro é um dos mais importantes do mundo com relevante papel no desenvolvimento econômico, social e ambiental do país. Atualmente, o Brasil ocupa a 2ª posição mundial na produção de polpa celulósica com uma produção anual de aproximadamente 25 milhões de toneladas (IBA, 2023).

Em função da pujança econômica do setor e da elevada produtividade das plantas de produção instaladas no país, as discussões de caráter ambiental dessa tipologia industrial são fundamentais. Não é incomum, plantas industriais brasileiras com nível de produção acima das 1500 toneladas de polpa por dia, e tal nível de produção implica numa elevada utilização de recursos e geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos que tem de ser gerenciados adequadamente de forma a não comprometer o ambiente.

Atualmente, o uso de água numa fábrica de polpa celulósica kraft branqueada está entre 20 e 35 m³ por tonelada de polpa produzida (Sousa et al., 2023) e tal uso, associado à elevada produtividade dessas plantas industriais leva a um montante considerável de água a ser gerenciado. Uma parcela da água de processo acaba por gerar efluentes que tem de ser tratados antes de serem devolvidas ao ambiente, uma vez que o fechamento total dos circuitos ainda é limitado pelo acúmulo de elementos na água de processo que podem prejudicar a operação da fábrica ou afetar a qualidade da polpa celulósica produzida (Hubbe et al., 2016).

Os efluentes das fábricas de polpa celulósica são conhecidos por possuírem uma composição diversificada, influenciada pelo tipo de madeira utilizada e pelo processo de fabricação da polpa e acabam por conter resíduos de constituintes da madeira e compostos modificados ao longo do processo de produção. Os sistemas de tratamento de efluentes comumente utilizados removem boa parte desses constituintes. Entretanto, alguns compostos podem ser recalcitrantes aos processos de tratamento convencionais sendo devolvidos aos corpos de água receptores (Castro e Xavier, 2020; Condezo Castro et al., 2023; Vidal et al., 2021).

Embora o setor de produção de celulose aplique ações de controle preventivo de poluição e busque a redução das emissões nas fontes de geração, mediante à modificação dos processos produtivos e substituição de insumos, ainda há questões nos efluentes tratados que são devolvidos ao ambiente que são temas de discussão no setor produtivo, na academia e pelos órgãos de regulação ambiental. Os principais

parâmetros de discussão atuais nos efluentes tratados de fábricas de celulose kraft versam sobre a existência matéria orgânica recalcitrante, cor, ecotoxicidade crônica e compostos com potencial de conduzir a efeitos de desregulação endócrina (Orrego et al., 2017 e 2019; Vidal et al., 2021).

A presente pesquisa avalia a utilização do carvão ativado no sistema de tratamento como alternativa de melhorar as características dos efluentes finais das fábricas.

O carvão ativado é apontado como um produto capaz de proporcionar melhoria no tratamento dos efluentes de fábricas de celulose (Bender, Souza e Vidal, 2020; Castro e Xavier, 2020; Condezo Castro et al., 2023; Follman, 2017; Hinojosa e Xavier, 2016). Apresenta a vantagem de poder ser originado de matérias primas do próprio setor (produtos de origem florestal ou resíduos orgânicos da fábrica) com potencial de produção dentro da própria fábrica, aderente ao conceito de biorrefinaria, que propicia uma maior diversificação da produção com aumento do leque de produtos das fábricas (Condezo Castro et al., 2023; Oda et al., 2021)

A discussão sobre as formas de uso e aplicação otimizadas do carvão ativado nos sistemas de tratamento das fábricas tem sido negligenciada, sobretudo com proposições de uso como tratamento terciário, que demandam a implementação de novas estruturas físicas, em detrimento, de soluções de aplicação que podem ser adaptadas ou acopladas aos processos de tratamento existentes. Drenkova-Tuhtan et al. (2024) afirmam que os principais desafios do uso dos carvões ativados nos sistemas de tratamento de efluentes são o elevado custo de aquisição do adsorvente, o seu curto ciclo de vida e sua difícil remoção/separação do meio líquido.

O processo denominado *Powdered Activated Carbon Treatment* (PACT) é atrativo pois propõe a utilização do carvão ativado em pó (CAP) com aplicação dentro do reator biológico de lodos ativados, sistema de tratamento biológico amplamente utilizado em fábricas dessa tipologia industrial (Hubbe et al., 2016). Essa configuração pode ser proposta com um baixo investimento em novas estruturas e a aplicação do CAP pode se dar de forma contínua ou esporádica no sistema de tratamento das fábricas. A recirculação do lodo biológico no reator de lodos ativados proporciona um maior aproveitamento do potencial de uso e aplicação de menores as doses de reposição do carvão ativado que ocorrem de acordo com o período de retenção do lodo no sistema de tratamento. Tal fato reduz sobremaneira os custos de aplicação contínua de grandes doses de carvão ativado (Metcalf e Eddy, 2014).

O uso do carvão ativado também pode auxiliar os sistemas de tratamento das fábricas na redução dos recorrentes problemas de sedimentabilidade e dificuldade de desaguamento do lodo biológico proveniente dos reatores de lodos ativados instalados nas fábricas do setor, pois o carvão ativado é apontado como um produto capaz de auxiliar nesses quesitos quando agregado ao lodo biológico (Çeçen, Erdinçler e Kiliç, 2003; Metcalf e Eddy, 2014).

Estudos têm apresentado como viável o uso do lodo biológico como fonte de energia para queima nas caldeiras de biomassa das fábricas de celulose (Borges et al., 2016; Costa et al., 2020), sendo o uso do carvão ativado aderente a esse conceito, pois sua utilização pode facilitar a preparação do lodo para essa finalidade.

Na literatura, os estudos que trataram da utilização do processo PACT em efluentes do setor de celulose não discutiram temas como o efeito do uso do carvão ativado no desaguamento do lodo biológico e avaliação do potencial de remoção de efeitos de desregulação endócrina. Nas pesquisas não foram discutidas de forma aprofundada como o tipo de ativação do carvão ativado pode influenciar na capacidade de adsorção e como seriam as estratégias de reposição de carvão virgem para manutenção da eficiência do tratamento (Castro e Xavier, 2020; Çeçen, 1993; Kennedy et al., 2000; Narbaitz et al., 1997).

A tese está disposta em 4 capítulos e apresenta uma avaliação integrada do uso do carvão ativado no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica. A tese avalia de forma inédita a aplicação do CAP em reatores biológicos de lodos ativados para a remoção de efeitos estrogênicos nos efluentes das fábricas dessa tipologia industrial.

No Capítulo 1, apresenta-se um referencial teórico com os conceitos e as principais referências de pesquisa que subsidiaram a discussão da tese. Foi descrito o processo de produção de polpa celulósica kraft branqueada, as principais características dos efluentes, fontes de geração e as formas de tratamento comumente utilizadas nas fábricas. As formas de fabricação e as características tecnológicas mais relevantes dos carvões ativados foi apresentada. Foram descritos os principais desafios das fábricas para melhoria da qualidade final de seus efluentes, sobretudo apontando quais características físico-químicas e toxicológicas devem ser melhoradas. Além disso, foram apresentadas justificativas e discutidas as melhores alternativas para aplicação do carvão ativado no sistema de tratamento das fábricas de polpa celulósica.

No Capítulo 2 foi apresentado o artigo intitulado – *Avaliação do potencial de uso de carvão ativado em pó (CAP) no tratamento de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada* (publicado em 2024 na revista Nordic Pulp & Paper Research Journal) – que avaliou o potencial de uso do CAP no tratamento de efluentes da indústria de polpa celulósica. No trabalho, dois tipos de CAP comerciais com diferentes formas de ativação (física e química) foram caracterizados e utilizados para avaliar a redução de matéria orgânica e cor dos efluentes das fábricas. Na Fase 1 do estudo, foram realizados ensaios físico-químicos para identificar o melhor CAP, dosagem e máximo de ciclos possíveis de reutilização dos adsorventes. Na Fase 2, foram apresentados resultados da adição do CAP em reatores sequenciais em batelada de lodos ativados.

O Capítulo 3 apresenta o artigo intitulado – *Efeito da adição de carvão ativado em pó em reatores em batelada sequenciais de lodos ativados no tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada* – que apresentou uma avaliação do potencial de uso do CAP no tratamento biológico de efluentes da indústria de polpa celulósica. Foram utilizados reatores em batelada sequenciais de lodos ativados (RBS) com e sem aplicação de CAP para o tratamento dos efluentes de uma fábrica de polpa celulósica branqueada kraft. Foram avaliados os desempenhos dos tratamentos com e sem aplicação do CAP, bem como a qualidade final dos efluentes e dos lodos biológicos gerados. Também foram discutidas as estratégias de uso esporádico ou contínuo do CAP no tratamento de efluentes das fábricas.

O Capítulo 4 apresenta o artigo intitulado – *Redução de ecotoxicidade crônica e estrogenicidade em efluentes da indústria de celulose kraft com adição de carvão ativado em pó em reatores sequenciais em batelada de lodos ativados* – que avaliou a adição do CAP nos reatores RBS para redução dos efeitos de toxicidade crônica e estrogenicidade nos efluentes das fábricas.

Espera-se que os resultados apresentados estimulem pesquisas futuras para a produção de carvões ativados nas fábricas de produção de polpa celulósica e propiciem que o setor seja um dos usuários desse insumo em seus sistemas de tratamento de efluentes e que com isso sejam melhorados os aspectos ambientais das fábricas e a qualidade do ambiente em que as plantas industriais estão inseridas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho foi estudar o uso do carvão ativado como alternativa para melhorar o tratamento de efluentes de fábricas de produção de polpa celulósica kraft branqueada.

2.2 Objetivos Específicos

- Apontar os principais desafios de qualidade dos efluentes das fábricas de produção de polpa celulósica kraft branqueada, identificar as principais características tecnológicas dos carvões ativados e avaliar as estratégias de uso do carvão ativado para enfrentamento desses desafios nas fábricas do setor.
- Avaliar de forma integrada, o efeito da adição de carvão ativado em pó em reatores biológicos de lodos ativados no desempenho do sistema de tratamento, nos efluentes tratados e nos lodos biológicos produzidos.
- Estudar o potencial da adição de carvão ativado em pó em reatores biológicos de lodos ativados para redução de efeitos de toxicidade crônica e estrogênicos nos efluentes das fábricas.

REFERÊNCIAS

- BENDER, A. F.; SOUZA, J. B. DE; VIDAL, C. M. DE S. Tecnologias Avançadas de Tratamento Visando à Remoção de Cor e Fenol de Efluente de Indústria de Celulose e Papel. **Ciência Florestal**, 29 (2), 571–582, 2019. <https://doi.org/10.5902/1980509832503>.
- BORGES, M. T.; SIGAKI, C. K.; CINQUE, U. C.; CONTESSOTO, V. C. Valorização econômica e ambiental dos resíduos: um estudo de caso da fibria-MS celulose mato-grossense. **O Papel**, v. 77 (12), p. 92-97, 2016.
- CASTRO, K. C.; XAVIER, C. R. Tratamento de Efluente Kraft Por Sistema de Lodos Ativados Com Adição de Carvão Ativado Como Meio Suporte. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**, 55 (4), 510–524, 2020. <https://doi.org/10.5327/z2176-947820200652>.
- ÇEÇEN, F. Activated carbon addition to activated sludge in the treatment of kraft pulp bleaching wastes. **Water Sci. Technol.**, 30 (3), 183–192, 1993.
- ÇEÇEN, F.; ERDİNÇLER, A.; KILIÇ, E. Effect of powdered activated carbon addition on sludge dewaterability and substrate removal in landfill leachate treatment. **Advances in Environmental Research**, 7(3), 707–713, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00033-3)
- CONDEZO CASTRO, T.; CARDOSO, M.; PASSOS REZENDE, A.; OLIVEIRA C. A.; QUARTAROLI, L.; MUDADU SILVA, C.; Possible alternatives for using kraft lignin as activated carbon in pulp mills – a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 38(2): 209-228, 2023. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0099>
- COSTA, D. S., CRISTELLI, F. P., PATROCÍNIO, A. B. 2020. A new conception to Biosludge treatment and destination in Kraft pulp mills. *In*: 53rd Pulp and Paper International Congress and Exhibition and 9th International Colloquium on Eucalyptus Pulp, October 06 to 08, 2020, São Paulo, Brazil.
- DRENKOVA-TUHTAN, A., INSKEEP, C. S., LUTHARDT, L., DEUSO, S. LI, BALLWEG, T. HANSELMANN, D., BÉALU, Z., MEYER, C., SCHUG, B., STEINMETZ, H., MANDEL, K. Reusable and inductively regenerable magnetic activated carbon for removal of organic micropollutants from secondary wastewater effluents, **Water Research**, 255: 121525, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121525>.
- FOLLMANN, H. V. D. M. **Avaliação da ultrafiltração e da adsorção em carvão ativado no tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose**. 2017. Dissertação de Mestrado. 79 p. Universidade Estadual de Centro-Oeste, Irati, PR, 2017.
- HINOJOSA, E. A. L.; XAVIER, C. R. Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado e argila. **Hydro**, v. 121, p. 26-31, 2016.
- HUBBE, M. A. et al. Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities. **Bioresources**. v. 11, p. 7953-8091, 2016.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBA). Relatório anual 2023. Brasília, DF, 91 p. 2023. Disponível em: <https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2024.

KENNEDY, K. J.; GRAHAM, B.; DROSTE, R. L.; FERNANDES, L.; NARBAITZ, R. Microtox™ and Ceriodaphnia dubia toxicity of BKME with powdered activated carbon treatment™. **Water AS.**, v. 26. n.º. 2, p. 205-216, 2000.

METCALF, L.; EDDY, H. Wastewater Engineering - Treatment and resource recovery. 5. ed., McGraw Hill, 2014.

NARBAITZ, R. M.; DROSTE, R. L.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J., BALL, D. PACT™ process for treatment of kraft mill effluent. **Water Sci Technol**, 1; 35 (2-3), p. 283–290, 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0539>

ODA, T. Y. R; REZENDE, A. A. P.; SOUSA, R. C. S.; SILVA, C. L. Produção e caracterização de adsorventes derivados de lodo biológico industrial. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.6, p. 57081-57092, 2021. DOI:10.34117/bjdv7n6-218

ORREGO, R.; MILESTONE, C.B.; HEWITT, L.M.; GUCHARDI, J.; HEID-FURLEY, T.; SLADE, A.; MACLATCHY, D. L.; HOLDWAY, D. Evaluating the potential of effluent extracts from pulp and paper mills in Canada, Brazil, and New Zealand to affect fish reproduction: Estrogenic effects in fish. **Environ Toxicol Chem.**, v. 36(6), p. 1547-1555, 2017. doi: 10.1002/etc.3675.

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. **Ecotoxicol Environ Saf.**, v. 171: p. 256-263, 2019. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.12.092.

SOUSA, A.M., PINTO, I.S.S., MACHADO, L., GANDO-FERREIRA, L., QUINA, M.J. Sustainability of kraft pulp mills: Bleaching technologies and sequences with reduced water use, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 125, p. 58-70, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.033>.

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**, 13, 9288, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13169288>

CAPÍTULO 1

REFERENCIAL TEÓRICO – CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA

1 INTRODUÇÃO

O processo de transformação da madeira em polpa celulósica kraft branqueada envolve uma série de etapas de produção que vão desde o descascamento das toras de madeira, formação dos cavacos, cozimento, deslignificação com oxigênio, branqueamento e secagem. Em quase todas as etapas, o uso de água é indispensável para o transporte da polpa e remoção de compostos indesejáveis (Dixit et al., 2021; Kamali e Khodaparast, 2015; Patel et Al., 2021; Ramos et al., 2022).

Quando a água utilizada é removida do processo de produção são gerados os efluentes que passam por tratamento antes de serem devolvidos ao ambiente. Mesmo após os tratamentos comumente empregados nas fábricas, alguns compostos indesejáveis podem permanecer nos efluentes sendo devolvidos ao ambiente (Hubbe et al., 2016; Mainardis et al., 2020; Vidal et al., 2021).

Na literatura especializada são propostas várias tecnologias de tratamento avançado para remoção desses compostos. Entretanto, o emprego em escala real esbarra em elevados custos de implementação e operação (Patel et al., 2021; Ramos et al., 2022; Vidal et al., 2021).

Quando o tratamento avançado é aplicado nas fábricas, o usual é a utilização de tratamentos físico-químicos com estabelecimento de unidades de coagulação, floculação e remoção dos sólidos. No entanto, essa tecnologia exige a instalação de novas unidades de tratamento, custo com químicos e gera grande quantidade de lodo de difícil tratamento e disposição final (Haq e Raj, 2020; Kumar et al., 2020).

Outros tipos de tratamentos avançados são propostos, como por exemplo, os processos oxidativos avançados (POA), mas essas tecnologias esbarram no elevado custo de instalação e operação, sobretudo, o custo de energia e dos químicos utilizados (Kamali et al., 2019).

Nesse contexto é que as proposições de tratamento avançado com o uso de adsorventes como os carvões ativados são atrativos para as fábricas do setor de celulose por permitir a redução do potencial de poluição, com redução dos custos na aquisição do adsorvente, pois o carvão ativado é um produto com potencial de ser

produzido na própria fábrica a partir de uma vasta diversidade de matérias primas, inclusive com uso de resíduos do próprio processo de produção (Condezo Castro et al., 2023; Oda et al., 2021; Yupin et al., 2022).

Vários autores reportam os carvões ativados (CA) como um dos principais agentes para o tratamento de efluentes devido à sua simplicidade de aplicação, flexibilidade de uso e ausência de formação de subprodutos nocivos (Adegoke et al., 2022; Azizi et al., 2022; Vieira et al. 2020; Woermann e Sures, 2020).

Nas fábricas de polpa celulósica, os estudos de tratamento avançado com o uso de CA estão concentrados na aplicação nos efluentes finais, como forma de tratamento físico-químico (Diez et al., 1999; Hou et al., 2020; Kapatel et al., 2022; Malik et al., 2018). Entretanto, o uso dos carvões ativos como tratamento físico-químico implica em instalação de novas unidades, fato que eleva os custos de implantação do tratamento. Nesse tipo de tratamento, a separação e remoção do residual de carvão em pó aplicado é um desafio, que só é alcançado com uma etapa adicional de filtração após as unidades de separação dos sólidos (Condezo Castro et al., 2023).

Por isso, a adição do carvão ativado em pó (CAP) em unidades de tratamento existentes pode ser atrativa por não ensejar grandes investimentos em novas estruturas de tratamento e ocupação de espaço no interior das fábricas, e por poder ser aplicado tanto de forma contínua quanto esporádica no sistema de tratamento. Além disso, a aplicação da tecnologia apresenta potencial para redução de efeitos de toxicidade crônica e de desregulação endócrina presentes em efluentes tratados das fábricas do setor. Essa temática tem sido objeto de maior atenção dos órgãos ambientais em função das recentes regulamentações da legislação ambiental sobre o assunto. No entanto, a tecnologia ainda carece de estudos para identificação dos melhores tipos, dosagens, características tecnológicas dos carvões ativados e estratégias de aplicação que podem ser empregados em escala real para melhoria do desempenho dos sistemas de tratamento de efluentes das fábricas de produção de polpa celulósica.

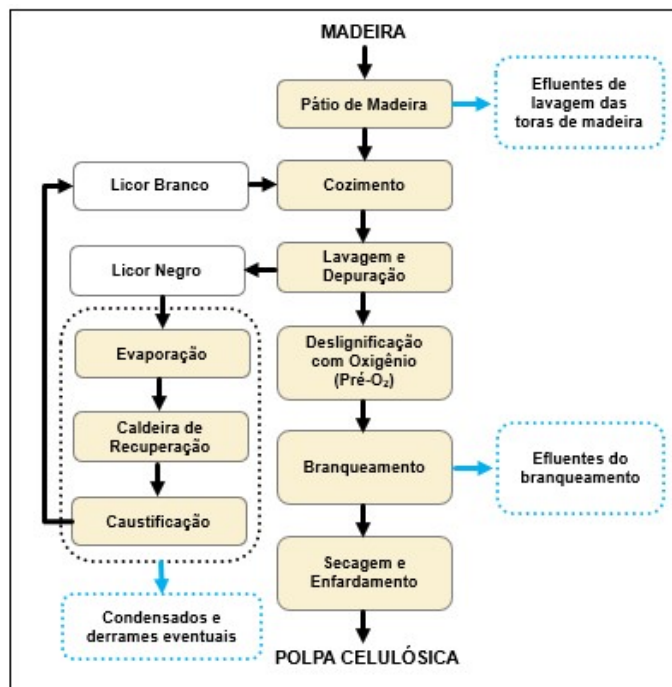
É nesse contexto que o Capítulo 1 apresenta um referencial teórico com os conceitos e as principais referências de pesquisa que subsidiaram a discussão dos capítulos posteriores e permitiram discutir sobre a melhor forma de aplicação do carvão ativado no tratamento de efluentes das fábricas do setor de produção de polpa celulósica. Além de apontar os caminhos para utilização do carvão ativado para

melhoria da qualidade final dos efluentes das fábricas, sobretudo para a redução dos efeitos de toxicidade e desregulação endócrina.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Processo de produção de polpa kraft branqueada e principais fontes de geração de efluentes

O processo de produção de polpa celulósica está apresentado de forma simplificada no fluxograma da Figura 1.1. O processo inicia-se no pátio de madeira com o descascamento das toras de madeira e posterior transformação das toras em cavacos, que são armazenados e transportados para a linha de polpação, também denominada de cozimento. No cozimento, os cavacos são dispostos em reatores chamados de digestores e há o contato da madeira com os agentes químicos da polpação que com auxílio de pressão e temperatura, proporcionam a individualização das fibras da madeira de seus compostos ligantes (Cabrera, 2017; Ramos et al., 2022; Vidal et al., 2021).



Fonte: Adaptado Ramos et al., 2022.

Figura 1.1 – Fluxograma simplificado do processo de produção de polpa celulósica kraft branqueada. As caixas em azul representam os principais pontos de emissão de efluentes da fábrica.

Os principais constituintes de interesse da madeira no processo de produção de polpa são a celulose, hemiceluloses, ligninas e extrativos, sendo que a produção de polpa kraft branqueada de mercado visa remover ligninas e extrativos, na tentativa de preservar o máximo possível as fibras de celulose com as hemiceluloses (Hubbe et al., 2016; Vidal et al., 2021)

A polpação kraft é um processo reconhecido pelo seu desempenho produtivo e ambiental, pois propicia recuperação de energia, químicos e a redução de carga orgânica nas águas residuárias da fábrica, já que o licor gerado no cozimento, rico em compostos orgânicos, é utilizado como combustível na caldeira de recuperação para a geração de vapor e energia para a fábrica (Cabrera, 2017).

Na etapa de polpação kraft, os carboidratos (celulose e hemicelulose) são separados da maior parte da lignina e dos extrativos da madeira a partir do cozimento dos cavacos em uma solução aquosa com hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), denominado licor branco ou de cozimento. Após o cozimento da madeira, duas correntes são separadas, aquelas com as fibras de celulose (polpa marrom) que é encaminhada para a lavagem e depuração e posteriormente para a deslignificação com oxigênio (Pré-O₂), e a outra corrente líquida, denominada licor negro, rica em compostos orgânicos, que é concentrada na etapa de evaporação e serve de combustível para alimentar uma caldeira de recuperação. Os inorgânicos resultantes da queima do licor negro, ricos em sódio e enxofre são caustificados e recuperados como licor de cozimento (licor branco) que retorna ao digestor num ciclo de recuperação dos reagentes químicos (Kamali e Khodaparast, 2015).

A polpa marrom produzida possui ainda um pequeno residual de compostos que lhe conferem coloração e os esforços para a remoção desses residuais são realizados com o uso de agentes químicos seletivos para limpar, branquear e preservar a polpa celulósica de forma que ela apresente qualidade necessária para a fabricação do papel (Kamali e Khodaparast, 2015).

O primeiro estágio de remoção desses compostos residuais que conferem cor à polpa após o cozimento da madeira ocorre numa etapa denominada de deslignificação com o uso de oxigênio (Pré-O₂). Essa etapa auxilia sobremaneira, na redução da carga de compostos orgânicos e inorgânicos, nos efluentes da fábrica, pois os filtrados gerados na lavagem da polpa desse estágio são direcionados para lavagem da polpa marrom e ao ciclo de recuperação química onde a parcela orgânica é utilizada para a

geração de vapor e energia, sem comprometer o sistema de tratamento de efluentes da fábrica (Hubbe et al., 2016).

A etapa posterior (após a Pré-O₂) é denominada de branqueamento da polpa, processo tecnológico que vai gerar a maior quantidade e carga de compostos orgânicos presentes no efluente da fábrica que serão tratadas e devolvidas aos cursos de água receptores. Após o branqueamento, a polpa celulósica é secada e enfardada para comercialização (Cabrera, 2017).

Como mencionado, o maior gerador de efluentes em uma fábrica de celulose kraft branqueada, em termos quantitativos é o setor de branqueamento, entretanto, podem ser gerados efluentes no pátio de madeira, eventuais derrames no ciclo de recuperação, descarte de condensados provenientes da etapa de evaporação de licor negro e até mesmo os esgotos sanitários gerados pelos funcionários (Cabrera, 2017; Ramos et al., 2022).

2.2 Características típicas dos efluentes das fábricas de produção de polpa celulósica

A Tabela 1.1 apresenta as características típicas de efluentes brutos e tratados (até o nível de tratamento secundário) de fábricas de produção de polpa celulósica kraft branqueada. Conforme apresentado, os efluentes tratados ainda possuem uma parcela considerável de material orgânico recalcitrante (expresso pela DQO) e cor.

Tabela 1.1 – Características típicas dos efluentes de fábricas de produção de polpa celulósica branqueada

Tipo de Efluente	DQO (mg/L ⁻¹)	DBO (mg/L ⁻¹)	Cor (uc)	pH	Referências
Bruto	860-7000	142-1090	660-2538	6,4-8,2	Cabrera, 2017; Patel et al., 2021; Ramos et al., 2022; Vidal et al., 2021
Tratado	132-948	10-96	544-2963	7-7,9	Ramos et al., 2022; Surh et al., 2015

A discussão sobre a DQO recalcitrante nos efluentes tratados das fábricas tem apresentado destaque pois pesquisas que tem correlacionado a presença de efeitos de toxicidade com esse indicador (Huang et al. 2025). A cor, além de causar problemas estéticos, também contribui para a redução da produtividade de algas no

ambiente devido à redução da penetração da radiação solar (Lindholm-Lehto et al., 2015). Com isso, é de se esperar o aumento de pressões da legislação ambiental para a redução da DQO e da cor nos efluentes tratados das fábricas. Daí a importância do emprego de novas tecnologias no tratamento de efluentes que permitam a redução desses indicadores nos efluentes tratados e com isso melhorar o desempenho ambiental das fábricas.

2.3 Tipos de tratamentos aplicados nos efluentes das fábricas de produção de polpa celulósica

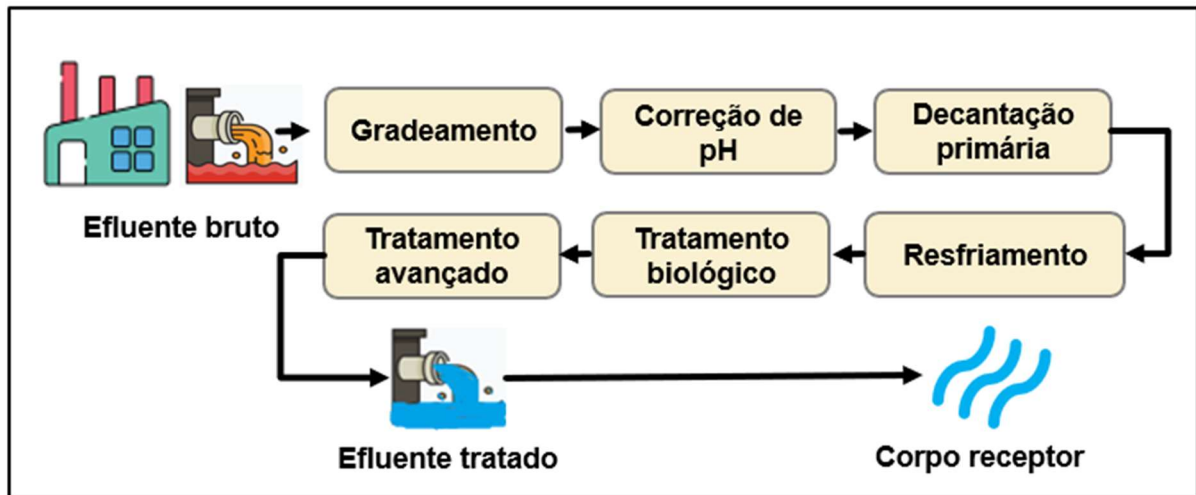
Os processos de tratamento usualmente utilizados nas fábricas brasileiras e internacionais dessa tipologia industrial costumam conter os níveis de tratamento preliminar, primário e secundário, que são quase sempre suficientes para os atendimentos dos padrões de lançamentos estabelecidos nas legislações ambientais atuais (Ramos et al., 2022).

O tratamento preliminar é constituído por unidades de gradeamento para remoção de sólidos grosseiros que porventura aportem a estação de tratamento de efluentes (ETE), por etapas de correção do potencial de hidrogeniônico (pH) e resfriamento dos efluentes a níveis compatíveis com o tratamento biológico e padrões legais de lançamento. A correção de pH também protege as estruturas dos sistemas de tratamento de corrosões. O tratamento primário visa à remoção de sólidos em suspensão e é geralmente constituído por decantadores primários que promovem a sedimentação dos sólidos por gravidade. Nas fábricas, as unidades de decantação primária são dispostas antes do resfriamento para evitar que os sólidos em suspensão atrapalhem o funcionamento dos resfriadores. O tratamento secundário (biológico) normalmente empregado é do tipo aeróbio, sendo mais comum, a utilização do processo de lodos ativados ou de sistemas de lagoas aeradas (Cabrera, 2017; Hubbe et al., 2016; Ramos et al., 2022; Vidal et al., 2021). O sistema de lodos ativados é o mais prevalente nas fábricas do setor dentre as tecnologias de tratamento de nível secundário (Surh et al., 2015).

As raras fábricas no mundo que possuem o tratamento terciário (avançado), o utilizam com o objetivo de polimento dos efluentes secundários para atender legislações ambientais específicas, sobretudo para a remoção de matéria orgânica

recalcitrante ou não biodegradável (representada pela demanda química de oxigênio - DQO) e da cor residual dos efluentes (Cabrera, 2017; Ramos et al., 2022).

A Figura 1.2 apresenta um fluxograma das unidades de tratamento aplicáveis aos sistemas de tratamento de fábricas de polpa celulósica.



Fonte: Autor.

Figura 1.2 – Fluxograma das etapas de tratamento aplicáveis no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica.

2.4 Fabricação e características do carvão ativado

Os carvões ativados são adsorventes porosos de elevada área superficial ($500 - 1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e são comumente produzidos na forma em pó (CAP) ou granular (CAG) sendo preparados a partir de materiais de alto teor de carbono (produtos madeireiros, resíduos orgânicos, carvão mineral, dentre outros) (Çeçen e Aktas, 2011).

O processo de fabricação compreende as fases de carbonização e ativação. A carbonização inclui secagem e pirólise com temperaturas entre 400 e 600°C em uma atmosfera deficiente de oxigênio para eliminação dos produtos voláteis. A ativação pode ser feita fisicamente (com o uso de gases de oxidação, como vapor ou dióxido de carbono em temperaturas acima de 800°C), ou quimicamente (envolve a impregnação da matéria-prima com produtos químicos como ácido fosfórico, hidróxido de potássio, e cloreto de zinco) (Condezo Castro et al., 2023; Zeghioud et al., 2022).

Em geral, a ativação química resulta em carvões ativos com propriedades adsorptivas superiores quando comparada à ativação física, devido ao menor tempo e

No processo de adsorção há o acúmulo ou concentração de substâncias (adsorvato) na área de superfície interna dos poros e externa do carvão ativado (adsorvente). A adsorção promovida pelas forças de Van der Waals é denominada de sorção física, geralmente reversível. A adsorção química, derivada de ligações covalentes e/ou iônicas entre o adsorvato e o adsorvente podem ser irreversíveis, pois provém de ligações mais fortes quando comparadas a sorção física (Ullah et al., 2024).

A capacidade e a taxa de adsorção do carvão são determinadas pela distribuição dos poros, área superficial e a estrutura química da superfície. A maioria dos adsorventes possuem uma estrutura complexa que consiste em poros de diferentes tamanhos e formas (Çeçen e Aktas, 2011).

Os carvões ativados apresentam baixa solubilidade em água, alta estabilidade e resistência a decomposição física, química e biológica. Suas propriedades tecnológicas podem ser determinadas por meio de parâmetros padronizados tais como: área superficial, diâmetro médio dos poros (porosidade), volume de poros, umidade, pH, teor de cinzas, número de iodo, índice de azul de metileno, número de melaço, dentre outros (Florido, 2011; Qiu et al., 2022).

A porosidade é classificada em três grupos; microporos (poros menores que 2 nm), mesoporos (poros entre 2 e 50 nm) e macroporos (poros com tamanho superior a 50 nm). Os indicadores: número de iodo, índice de azul de metileno e número de melaço são os mais utilizados para relacionar a capacidade de adsorção conforme o tamanho de seus poros. O número de iodo representa a capacidade de adsorção de compostos na região de microporos, o índice de azul de metileno é utilizado para verificar adsorção em nível de mesoporos e o número de melaço para adsorção de compostos em nível de macroporos (Marsh e Reinoso, 2006; Florido, 2011).

A visualização da morfologia dos carvões ativados por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a identificação do material precursor, a visualização da estrutura do adsorvente e o arranjo dos poros na superfície. Enquanto o acoplamento da microscopia eletrônica com espectros dispersivos de energia (EDS) propicia a identificação da composição química elementar da superfície do carvão ativado (Ullah et al., 2024; Zeghioud et al., 2022).

As características do carvão ativado dependem do material de origem, da metodologia de fabricação, da forma de ativação e do tipo de granulometria produzida. Cada tipo de carvão ativado possui uma aplicação e as capacidades de adsorção para

contaminantes específicos deve ser avaliada a partir da realização de testes prévios (Condezo Castro et al., 2023).

A eliminação de poluentes e a capacidade de adsorção dos carvões ativados são muito afetados por suas propriedades físico-químicas, pela natureza dos poluentes alvo e pelas condições do tratamento. As principais características que influenciam seu desempenho na remoção dos poluentes são: dose inicial, concentração inicial de poluente; pH inicial da solução, tempo de contato e temperatura (Zeghioud et al., 2022).

2.5 Tratamento de efluentes de fábricas de celulose com carvão ativado

No tratamento de efluentes, a adsorção é uma operação de transferência de massa para remoção de substâncias que estão em solução para uma fase sólida e é geralmente usada como uma alternativa de tratamento avançado e polimento de efluentes previamente tratados que ainda possuem constituintes refratários aos tratamentos convencionais. Geralmente os carvões granulares são usados em processos de tratamento por filtração por pressão ou gravidade e o carvão ativado em pó é adicionado diretamente ao processo de lodos ativados ou em processos de tratamento unitários do tipo físico-químico onde ocorre o contato direto do efluente a ser tratado com o carvão (Metcalf e Eddy, 2014).

As questões mais importantes do uso dos carvões ativados em plantas de tratamento de efluentes estão relacionadas ao custo de utilização de um novo insumo, sua forma de aplicação, o potencial de reutilização/regeneração do adsorvente e os gastos com o gerenciamento dos resíduos gerados (Ullah et al., 2024).

Os efluentes das fábricas de polpa celulósica, mesmo após o tratamento comumente empregado (tratamento preliminar, primário e secundário), apresentam material orgânico recalcitrante, cor e toxicidade, por isso, tem sido proposto a utilização de tratamentos avançados para melhoria desses efluentes (Vidal et al., 2021). No entanto, processos de tratamento avançados têm sido pouco utilizados nessa tipologia em escala industrial em função de seus elevados custos de implementação e operação, além de alguns tipos de tratamento gerarem resíduos de difícil gerenciamento, tratamento e destinação final. Por isso, as pesquisas têm buscado alternativas que busquem minimizar esses custos (Patel et al., 2021; Vidal et al., 2021).

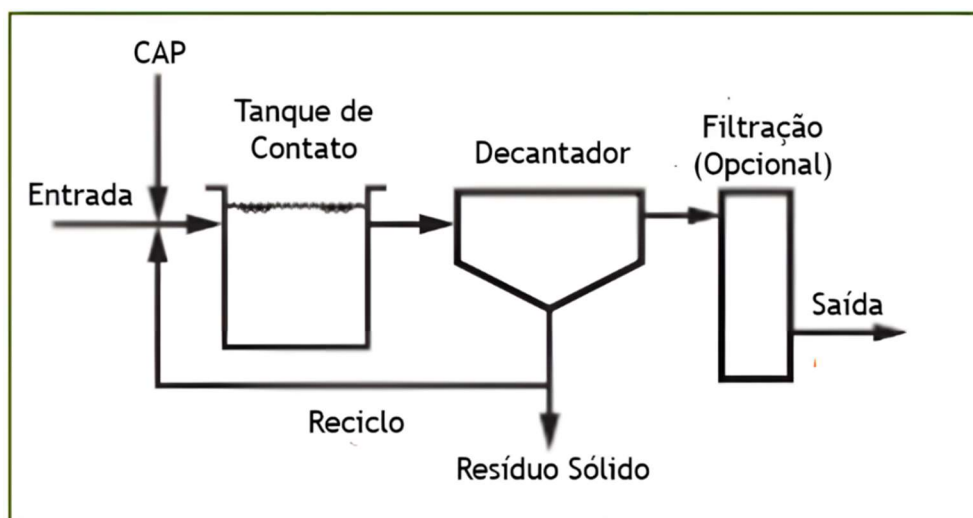
A seguir são abordados estudos com a utilização do carvão ativado em efluentes de fábricas de celulose com aplicação do carvão em pó (CAP) em unidades de tratamento físico-químico e acoplados com o tratamento de lodos ativados (PACT), além do uso do carvão granular (CAG) em unidades de filtração

2.5.1 Uso do CAP no tratamento físico-químico de efluentes de fábricas de celulose

Nos efluentes de fábricas de celulose, o tratamento físico-químico com o uso de carvões ativados tem sido estudado em escala laboratorial, sendo comum a aplicação dos carvões ativos nos efluentes finais, ou seja, após a etapas de tratamento biológico. (Çeçen, 1993; Diez et al., 1999; Hinojosa e Xavier, 2016; Follman, 2017; Hou et al., 2020).

Shawwa et al. (2001) aplicaram o carvão ativado nos efluentes gerais antes do tratamento biológico e Zhang e Chuang (2001) estudaram a aplicação do CAP em um efluente setorial proveniente do estágio ácido de branqueamento. Malik et al. (2018) estudaram a aplicação em um efluente setorial do estágio alcalino do branqueamento.

A Figura 1.4 apresenta um fluxograma esquemático da aplicação do CAP como tratamento físico-químico. Como pode ser observado são necessárias novas unidades de tratamento para o uso do CAP nessa configuração tecnológica.



Fonte: Adaptado Metcalf e Eddy, 2014.

Figura 1.4 – Fluxograma de aplicação do CAP em unidades de tratamento físico-químico.

Um resumo das características dos ensaios realizados pelos autores estudados e os principais resultados encontrados são apresentados na Tabela 1.2. O foco dos estudos estava em avaliar a aplicação do carvão ativado na melhoria de propriedades físico-químicas dos efluentes e os principais indicadores utilizados foram demanda química de oxigênio (DQO), cor, halógenos orgânicos adsorvíveis (AOX) e fenóis.

Tabela 1.2 – Resumo das características dos ensaios e principais resultados apresentados pelos autores

Autores	Tipo de Carvão ativado	Tipo de ensaio	Aplicação	Dosagem	Principais Resultados
Çeçen (1993)	Comercial	Batelada com agitação – Frascos com 1 L de amostra.	Efluente de branqueamento após tratamento biológico	0,2 a 2 g.L ⁻¹ 10 g.L ⁻¹	Remoção de cor, DQO e AOX < 45% Remoção de cor, DQO e AOX > 90%
Diez et al. a (1999)	Comercial	Batelada com agitação - Erlemeyer (100 mL de amostra)	Efluente após tratamento biológico	6 g.L ⁻¹	Remoção de cor e fenol > 90%
Shawaa et al. (2001)	Coque de Petróleo	Batelada com agitação - Erlemeyer (100 mL de amostra)	Efluente antes do tratamento biológico	15 g.L ⁻¹	Remoção de cor, DQO e AOX > 90%
Zhang e Chuang (2001)	Comercial	Batelada com agitação - Volume de amostra não especificado	Efluente ácido do branqueamento	10 g.L ⁻¹	Remoção de cor > 80%
Hinojosa e Xavier (2016)	Comercial	Batelada com agitação – Erlemeyers (120 mL de amostra)	Efluente após tratamento biológico	12,5 g.L ⁻¹	Remoção de cor e DQO > 90%
Folmann (2017)	Comercial	Batelada com agitação – Béqueres (200 mL de amostra)	Efluente após tratamento biológico	10 g.L ⁻¹	Remoção de cor, DQO e fenol > 90%
Malik et al (2018)	Comercial	Batelada com agitação – Erlemeyers (100 mL de amostra)	Efluente alcalino do branqueamento	5 g.L ⁻¹	Remoção de cor > 64%
Hou et al. (2020)	Comercial	Batelada com agitação – Frascos (50 mL de amostra)	Efluente após tratamento biológico	1.2 g.L ⁻¹	Remoção de DQO > 75%

Esses trabalhos propõem o uso do carvão numa via de tratamento físico-químico, onde há o contato direto do efluente a ser tratado com o adsorvente em um determinado tempo de contato e posterior remoção do carvão saturado via separação física. As pesquisas demonstram alcance de remoções de matéria orgânica e cor acima de 75% em doses de carvão ativado entre 1,2 e 12,5 g.L⁻¹.

Tal condição implica em investimentos em novas estruturas de tratamento, custos para aplicação desse novo insumo e gerenciamento dos resíduos sólidos produzidos no processo de tratamento. Há também o desafio de separação do carvão ativado do meio líquido com o uso em tratamentos físico-químicos, que geralmente necessita de uma unidade de filtração adicional para remoção do residual de carvão ativado aplicado no tratamento (Condezo Castro et al., 2013; Drenkova-Tuhtan et al., 2024).

Como exemplo, a aplicação de uma dosagem contínua de 1,2 g.L⁻¹ de carvão ativado para o tratamento de efluentes numa fábrica com geração de efluentes de 20 m³ por tonelada de polpa e produção de celulose de 1500 toneladas por dia, haveria um consumo de 36 toneladas de carvão ativado por dia e geração de resíduos base seca da mesma magnitude, caso o montante de carvão utilizado não possa ser regenerado e reutilizado.

2.5.2 Uso do CAG no tratamento de efluentes de fábricas de celulose

Nessa revisão de literatura, dois estudos (Antony et al. (2012) e Bender et al. (2019)) foram encontrados com abordagem de utilização de filtros CAG em efluentes de fábricas de polpa celulósica kraft, embora o tema seja extensamente estudado com apontamento de bons resultados para a remoção de micropoluentes em águas de abastecimento e águas residuárias domésticas.

O CAG quando aplicado no tratamento terciário é usado principalmente para adsorver moléculas orgânicas que não são removidos no tratamento biológico em unidades de filtração, oferecendo possibilidade dos efeitos combinados da filtração e adsorção, a depender da configuração do filtro (Metcalf e Eddy, 2014).

Os filtros CAG podem ser aplicados com fluxo descendentes ou ascendentes. Os filtros descendentes são de leito fixo e podem ser operados sob pressão ou por gravidade, com indicação para águas com baixo teor de sólidos. Estruturas de retrolavagem são necessárias para evitar os entupimentos e aumento da perda de carga no leito em função do acúmulo de sólidos. Nos filtros ascendentes, podem ser

aplicadas velocidades suficientes para expandir o leito e minimizar os problemas decorrentes dos entupimentos, nessa configuração, sistemas de leito expandido ou fluidizados podem ser usados. No sistema de leito fluidizado, o carvão usado é continuamente substituído e não há problemas de perda de carga, entretanto, há consumo excessivo do material filtrante. Nos sistemas de leito expandido esse efeito é minimizado, uma vez que a maior parte do carvão permanece no reator com reposição apenas do carvão perdido (Çeçen e Aktas, 2011).

No dimensionamento das colunas de filtro CAG de leito fixo, os seguintes fatores são levados em consideração: tempo de contato com leito vazio, taxa de aplicação hidráulica, profundidade do leito de carvão, taxa de utilização de carvão e volume de leito tratável até a linha de ruptura (Metcalf e Eddy, 2014). As características tecnológicas do carvão utilizado também são importantes, pois influenciam no processo de adsorção dos poluentes (Benstoem e Pinnekamp, 2017).

Como a capacidade de adsorção dos carvões ativados, nos filtros, se deteriora gradualmente com o uso, atingindo um grau de saturação, nesse momento, o carvão esgotado deve ser regenerado, reativado ou descartado. No entanto, a regeneração de adsorventes é a parte mais difícil e cara da tecnologia sendo responsável por cerca de 75% do custo total de operação e manutenção de um filtro CAG de leito fixo (Çeçen e Aktas, 2011).

Bender et al. (2019) utilizaram filtro CAG para estudar a remoção de cor e fenol em efluentes tratados biologicamente de uma fábrica brasileira de celulose kraft comparando o tratamento do filtro CAG com um sistema físico-químico convencional. O carvão granular possuía densidade de $1,27 \text{ g/cm}^3$ e número de iodo de 666 mg de iodo/g de carvão. A taxa de aplicação hidráulica utilizada no ensaio ficou entre 71 e $81 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, com tempo de filtração de 20 minutos. No efluente tratado biologicamente com características iniciais (DQO de 141 mg.L^{-1} ; Cor de 707 UC ; Fenol de $7,8 \text{ mg.L}^{-1}$; pH de $8,3$), a filtração com 15 cm de leito de CAG alcançou remoções de fenol, cor e DQO da ordem de 47 , 45 e 38% , respectivamente. Nesse estudo não foram apresentados parâmetros operacionais comumente utilizados para avaliação de filtros CAG, tais como: volume do leito filtrante, tempo de contato de leito vazio, taxa de utilização de carvão e volumes de leito tratável até a linha de ruptura. A discussão desses parâmetros é importante para a avaliação de viabilidade de aplicação do carvão nesse tipo de tratamento e do momento de saturação do meio filtrante. O tempo de filtração de 20 minutos utilizado no estudo pode não refletir a capacidade de

adsorção do carvão quando ele for utilizado por tempos mais prolongados, como é o que ocorre na prática.

A avaliação da efetividade de absorvedores CAG pode ser realizada em testes de contato em batelada com produção de isotermas de adsorção com uso do CAG pulverizado, entretanto, essa abordagem não leva em conta processos de transferência de massa importantes para a determinação da curva de ruptura, por isso, os testes mais indicados para avaliação dos filtros CAG envolvem a utilização de colunas, sendo que os testes rápidos de laboratório em colunas de pequena escala são os que tem mais sido utilizados em função de sua boa correlação com a aplicação em escala piloto ou real e o menor consumo de amostra e tempo para a realização dos ensaios (Zietzschmann et al., 2014).

Antony et al. (2012) estudaram o uso de filtro CAG para tratamento de efluentes tratados biologicamente de uma fábrica australiana de polpa celulósica kraft. Na simulação de bancada utilizando teste rápido de coluna em pequena escala (EBCT de 3,8 min, carvão com diâmetro médio de 0,2 mm) para simular um sistema de escala piloto/real (EBCT de 30 min, carvão com diâmetro médio de 1,5-1,7 mm) encontraram taxa de utilização de carvão da ordem de 3,6 g de carvão/litro de efluente tratado, ao tratar os efluentes da fábrica com as seguintes características: DQO de 240 mg.L⁻¹; cor de 1070 UC; e carbono orgânico dissolvido de 70 mg.L⁻¹. O estudo sugere que seja aplicado o filtro CAG em efluentes com essas características somente se houver alternativa para a regeneração do carvão, em virtude da elevada taxa de utilização encontrada no estudo. As taxas de utilização de carvão nesse estudo (3,6 g carvão/L de efluente) estão cerca de 15 vezes acima das faixas recomendadas por Metcalf e Eddy (2014) para o tratamento terciário com filtros CAG em esgotos sanitários (0,12 a 0,23 g carvão/L de efluente).

Os resultados desse estudo talvez expliquem por que o uso de filtros CAG não seja amplamente empregado como alternativa de tratamento em efluentes de fábricas de polpa de celulose kraft. As taxas de utilização de carvão indicadas implicariam em custos consideráveis com a aquisição do carvão ativado e com o gerenciamento do CAG que é rapidamente saturado.

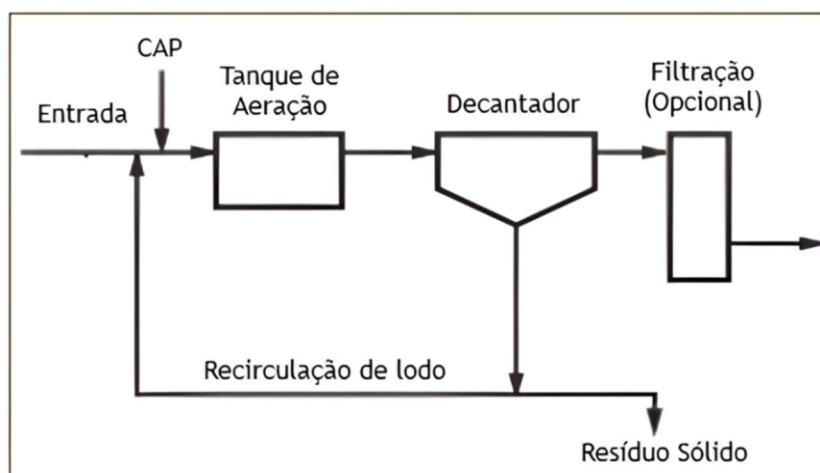
Além disso, vale considerar que a utilização de filtros CAG em escala industrial demandariam a construção de novas estruturas físicas no sistema de tratamento e que os sistemas de filtração CAG de leito fixo, que são os mais utilizados, sofrem com efluentes com maiores teores de sólidos, como é o caso dos efluentes secundários do

setor de celulose. Nesse cenário, embora se considere a escassez de estudos sobre essa abordagem em efluentes de fábricas de celulose, a indicação do uso de filtros CAG para o tratamento terciários dos efluentes gerais das fábricas com base nessa revisão de literatura não parece atrativa.

2.5.3. Processo PACT no tratamento de efluentes de fábricas de polpa celulósica

Com vistas a minimizar os custos de implantação de novas estruturas na aplicação do carvão ativado em efluentes de fábricas de celulose, as pesquisas de Narbaitz et al. (1997), Kennedy et al. (2000) e Castro e Xavier (2020) utilizaram a estratégia de realizar a adição de CAP no sistema de tratamento biológico do tipo lodos ativados, num processo tecnológico denominado de PACT e obtiveram bons resultados de remoção de cor e material orgânico recalcitrante. Machado (2010) afirmou que nesse sistema há um efeito combinado da biodegradação pelo lodo biológico e adsorção no carvão ativo.

A Figura 1.5 apresenta um fluxograma de aplicação do processo PACT em escala real. Como apresentado, nas fábricas que já possuem sistemas de tratamento biológico de lodos ativados, a única unidade adicional a ser instalada seria a de filtração, após o decantador secundário. Entretanto, a depender da estratégia de aplicação do CAP pode ser que essa unidade de filtração não seja necessária.



Fonte: Metcalf e Eddy, 2014.

Figura 1.5 – Fluxograma de aplicação do CAP em reatores de lodos ativados (processo PACT).

A vantagem desse processo de tratamento é que pode ser realizado com menor custo, auxiliando na estabilidade do reator biológico no momento de cargas de choque, redução de poluentes refratários e cor, e melhora a sedimentabilidade e desaguamento do lodo biológico (Metcalf e Eddy 2014; Narbaitz et al. 1997).

Narbaitz et al. (1997) indicaram redução no índice volumétrico do lodo (IVL) nos tratamentos de lodos ativados que utilizaram carvão ativado, e demonstrou aumento da remoção de DQO dos efluentes de celulose kraft em 6 e 16%, nas dosagens contínuas de carvão de 0,2 e 1 g.L⁻¹, quando comparado ao reator de lodos ativados controle.

Kennedy et al. (2000) estudaram o efeito do uso do processo PACT na toxicidade aguda e crônica de efluentes de gerais de uma fábrica de celulose kraft branqueada. Os sistemas de tratamento por lodos ativados controle e PACT removeram a toxicidade aguda e a toxicidade crônica. Entretanto, a toxicidade crônica dos efluentes do processo PACT foram superiores à dos lodos ativados sem o uso do carvão ativado, e os pesquisadores atribuíram essa toxicidade à ingestão de partículas do carvão pelo organismo do teste. O trabalho também investigou o uso do carvão ativado na remoção de DQO. No tratamento com tempo de residência hidráulica de aproximadamente 8 horas e idade do lodo de 5 dias, a média de remoção de DQO do reator sem adição de CAP foi de 62,5%, enquanto os reatores com doses de 0,5 e 1,0 g.L⁻¹ de CAP, resultaram em remoções de 76,8% e 88%, respectivamente. Esses resultados indicam que a dose de CAP empregada no processo PACT podem influenciar no desempenho do sistema.

Com vistas ao tratamento de efluentes de uma fábrica brasileira de produção de polpa celulósica kraft, Castro e Xavier (2020) aplicaram dosagens de 2, 4 e 6 g.L⁻¹ de CAP dentro do reator biológico de lodos ativados sem reposição contínua do carvão. O tratamento biológico foi desenvolvido em quatro fases com ciclo de 30 dias de tratamento cada. Na primeira fase foi realizado o tratamento somente com lodo ativado, e as fases seguintes foram realizadas com a incorporação das doses de 2, 4 e 6 g.L⁻¹ de carvão dentro do reator biológico. O uso do carvão ativado melhorou a eficiência da remoção de matéria orgânica e cor quando comparados os resultados de desempenho do reator de lodos ativados controle. O aumento da dosagem de 2 para 6 g.L⁻¹ não propiciou melhora no desempenho do tratamento indicando que doses de até 2 g.L⁻¹ seriam suficientes para boa efetividade do tratamento. Nesse trabalho não houve reposição contínua do carvão ativado ao longo dos ciclos de tratamento. O

desempenho do tratamento melhorava nos primeiros ciclos de aplicação do carvão ativado e à medida que os ciclos de tratamento ocorriam o desempenho do tratamento era reduzido. Com isso, é de se esperar que a reposição do carvão ativado descartado com o lodo biológico excedente, em menores doses, possa gerar uma manutenção da performance do tratamento.

Metcalff e Eddy (2014) apontam que o maior tempo de residência do carvão ativado no processo PACT, ou seja, tempo similar à idade do lodo, pode propiciar a degradação de compostos aderidos que não seriam degradados no sistema de lodos ativados sem uso do carvão, pois permaneceriam no sistema em tempos próximos ao tempo de residência hidráulica. Portanto, é esperado aumento de remoção dos compostos em relação a quantidade de carvão aplicada em função da maior permanência dos compostos adsorvidos pelo carvão ativado dentro do reator biológico. Por outro lado, em menores idades do lodo, a taxa de reposição de carvão no sistema se ampliaria e isso poderia influenciar positivamente no desempenho global do tratamento.

De acordo com os trabalhos de Narbaitz et al. (1997), Kennedy et al. (2000) e Castro e Xavier (2020), um carregamento inicial do reator biológico com dosagens de até 2 g.L^{-1} de carvão ativo conseguiria refletir em melhorias no desempenho do sistema de tratamento. Somado a isso, a reposição de perdas conforme a retirada do lodo excedente no sistema de lodos ativados poderia ampliar esse desempenho. Como os tempos de residência da biomassa nos sistemas de lodos ativados que tratam efluentes de celulose estão entre 8 e 20 dias, isso implicaria em doses diárias de reposição da ordem de $0,1$ a $0,25 \text{ g.L}^{-1}$ de carvão. Tais valores são menores quando comparados às doses aplicadas em estudos que sugerem a utilização do carvão ativado em um sistema de tratamento físico-químico isolado ($1,2$ a 15 g.L^{-1}) e refletem em menores custos operacionais.

Além disso, é possível que as estruturas de gerenciamento de lodo existentes nos sistemas de lodos ativados suportem essas doses de carvão sem maiores impactos, já que a melhoria de sedimentabilidade e desaguamento esperadas, podem compensar o efeito da dose de reposição do carvão. Nesse cenário, a proposição de uso do CAP acoplado aos lodos ativados parece validar a hipótese levantada nessa pesquisa de que o uso do processo PACT pode ser uma opção tecnológica que permite o uso do carvão em escala industrial com menores custos envolvidos.

2.6 Processo PACT no tratamento de outros tipos de efluentes

O processo PACT tem sido proposto para o tratamento de águas residuárias domésticas e de outras tipologias industriais e pode ser uma alternativa para a otimização do uso do carvão ativado com menores custos de instalação e operação, sobretudo pela possibilidade de recirculação do CAP no sistema em conjunto com o lodo ativado. Meinel et al. (2016) afirmam que tempos de residência típicos do CAP em tratamentos avançados estão na faixa de minutos e horas até a separação, e não são suficientes para explorar plenamente sua capacidade de adsorção, por isso, opções como recirculação do CAP podem ser utilizadas do sentido de melhorar a eficiência de sua utilização.

Çeçen e Aktas (2001) estudaram a aplicação do CAP em sistema de lodos ativados de bancada para o tratamento de efluentes de uma indústria farmacêutica turca. Observaram que a adição de CAP removeu matéria orgânica não biodegradável e cor. Nesses efluentes a taxa de utilização de oxigênio (indicador da atividade microbiológica do lodo) foi melhorado com a adição do carvão.

Çeçen et al. (2003) realizaram avaliação do efeito da adição de CAP no desaguamento do lodo e remoção de compostos, no tratamento de lixiviados de aterros sanitários combinado com águas residuárias domésticas. Os resultados indicaram que a adição de CAP nas dosagens de 1 a 3 g.L⁻¹ ao lodo ativado teve impacto positivo na remoção de matéria orgânica e no desaguamento do lodo com a aplicação do teste de resistência específica à filtração.

Pala e Tokat (2003) aplicaram tratamento por lodos ativados em escala laboratorial com e sem adição de carvão ativado em pó proveniente de casca de coco para estudar a remoção de cor em efluentes de indústria têxtil. A adição de CAP com reposição de acordo com a idade do lodo do sistema, na dosagem de 0,1 g.L⁻¹ aumentou a remoção de cor de 25% para 90% quando comparados com o reator sem adição de CAP. No entanto, a remoção de DQO permaneceu inalterada. A atividade microbiana foi avaliada com a medição da taxa de utilização de oxigênio, sendo que a adição do CAP não alterou esse parâmetro. O estudo apresentou a redução da toxicidade aguda do efluente com a adição do CAP.

Machado (2010) estudou a adição de carvão ativado em pó ao processo de lodos ativados no tratamento de efluente de refinaria de petróleo, visando à remoção de substâncias resistentes ao tratamento biológico e redução de toxicidade. A seleção

dos carvões ativos em pó a serem aplicados nos bioensaios partiu da avaliação de desempenho em testes em batelada com a utilização de efluentes tratados biologicamente. Um carvão de origem betuminosa e outro vegetal foram selecionados para adição ao reator de lodos ativados. A aplicação de CAP de diferentes origens nas dosagens de 1, 2 e 5 g.L⁻¹ sem reposição em reatores de lodos ativados em batelada demonstrou melhor eficiência de remoção de DQO quando comparado ao reator controle sem adição de CAP. Em testes com reatores biológicos de fluxo contínuo com reposição de CAP (tempo de residência hidráulica de 24 horas, idade do lodo de 30 dias, reposição de CAP de 0,3 g.L⁻¹, e manutenção de 4,5 g.L⁻¹ de CAP dentro do reator), o estudo demonstrou melhor desempenho dos sistemas operados com CAP em relação aos lodos ativados controle com eficiências de remoção acima de 98% de DQO e de compostos fenólicos. O carvão betuminoso apresentou melhores desempenhos em comparação com o carvão de origem vegetal. Em relação a toxicidade, somente o carvão betuminoso apresentou bom desempenho em sua redução. Esses resultados demonstram que as características tecnológicas do carvão ativado escolhido para o uso no processo PACT podem influenciar de forma significativa nos resultados de desempenho do sistema.

Hu et al. (2015) estudaram a influência de aplicação de CAP em sistema de lodos ativados tratando efluentes de um parque industrial chinês com DQO entre 800 e 1000 mg.L⁻¹. A dosagem de CAP aplicada no reator biológico foi de 1 g.L⁻¹ com reposição de 0,1 g.L⁻¹ a cada 3 dias. O desempenho do reator PACT foi comparado com um sistema de lodos ativados controle após uma operação de 70 dias. A eficiência de remoção de DQO do sistema PACT foi quase o dobro do lodo ativado controle. A aplicação do CAP também melhorou a sedimentabilidade do lodo e taxa de utilização de oxigênio, indicando uma maior atividade microbológica nos reatores com CAP.

Campinas et al. (2022), adicionaram CAP em um reator de biológico de escala real tratando esgotos sanitários por 3 semanas e observaram melhorias no desempenho do tratamento durante o período de uso do adsorvente para remoção de cor, matéria orgânica, fósforo e fármacos. A suspensão do uso do CAP indicou que a estação de tratamento retornou ao mesmo desempenho de antes da aplicação. Isso demonstra que tanto o uso contínuo quanto esporádico do CAP no reator de lodos ativados pode ser aplicado sem prejuízos ao sistema de tratamento biológico.

Os estudos acima demonstram o potencial do processo PACT na remoção de material orgânico recalcitrante, cor e toxicidade, tanto utilizado de forma contínua quanto esporádica. Entretanto, vale destacar a importância da seleção e utilização de carvões ativados compatíveis com as características dos efluentes a serem tratados e os objetivos requeridos para o tratamento, pois há carvões ativados de diversas variedades e características tecnológicas. Portanto é sempre recomendável a realização de ensaios prévios para a seleção do melhor tipo de adsorvente a ser aplicado.

2.7 Ecotoxicidade em efluentes de fábricas de polpa celulósica

A ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos das substâncias químicas sobre organismos vivos, a partir da avaliação de efeitos de curta exposição (agudos) ou de longo prazo (crônicos) em relação ao organismo-teste utilizado (Walker, 2006).

Inicialmente, os ensaios ecotoxicológicos tinham como objetivo avaliar o efeito de substâncias químicas individuais em grupos de organismos específicos, e atualmente tem sido utilizada também em matrizes complexas, como é o caso de efluentes de fábricas de polpa celulósica. São normalmente aplicados em ensaios padronizados em três diferentes níveis tróficos, de forma a representar efeitos na cadeia alimentar (Lindholm-Lehto et al., 2015; Nour et al., 2014).

Entretanto, a dificuldade de uso em matrizes complexas está na identificação do composto causador do efeito tóxico. O impacto toxicológico das substâncias depende principalmente de sua concentração, biodisponibilidade, duração da exposição, janelas críticas de exposição e sensibilidade específica da espécie (Prasse et al., 2015).

Outra questão relevante refere-se à escolha do organismo a ser testado, que deve ser adequada, devido à dificuldade de se correlacionar ou extrapolar os efeitos de toxicidade para diferentes espécies (Costa et al., 2008). O uso da alga (*Raphidocelis subcapitata*), do microcrustáceo (*Ceriodadaphnia dubia*) e do peixe-zebra (*Danio rerio*), têm sido utilizados para representar as classes dos organismos produtores, consumidores primários e secundários, respectivamente (Castro et al., 2018; Lopes et al., 2013; Maria et al., 2014; Monteiro et al., 2024; Silva et al., 2021; Vepsäläinen et al., 2011).

Mesmo diante das dificuldades de realização dos bioensaios ecotoxicológicos, o seu uso tem sido justificado, sobretudo devido à possibilidade de se avaliar o efeito de interações entre os compostos presentes em matrizes complexas e difíceis de serem identificadas nas avaliações ambientais de parâmetros físicos e químicos convencionais. Os ensaios ecotoxicológicos são comumente utilizados como instrumento complementar para auxiliar na gestão de efluentes de diferentes processos (Lindholm-Lehto et al., 2015).

Para a aplicabilidade, a reprodutibilidade e a possibilidade de comparação dos bioensaios que são realizados em diversos laboratórios, tem-se utilizado testes ecotoxicológicos padronizados (Nour et al., 2014).

Os testes agudos medem os efeitos de agentes tóxicos na espécie teste durante um curto período de exposição em relação ao seu ciclo de vida. O efeito medido é a letalidade ou outra manifestação que a antecede, como a imobilidade. Os resultados são reportados como Concentração Letal Média (CL₅₀) e Concentração Efetiva Média (CE₅₀), que são as concentrações da amostra que causam efeito agudo a 50% dos organismos expostos (Costa et al., 2008; Martins, 2008).

Para toxicidade crônica são realizados testes para medir os efeitos tóxicos sobre organismos por um período que pode abranger parte ou todo o ciclo de vida da espécie, em condições de exposições mais prolongadas, em concentrações sub-letais, que permitem a sobrevivência dos organismos, e que podem afetar suas funções biológicas, tais como reprodução, desenvolvimento de ovos, crescimento e maturação, dentre outras. Os resultados são reportados como Concentração de Efeito Não Observado (CENO), Concentração de Efeito Observado (CEO), Índice Crônico (IC) e Valor Crônico (VC) (Costa et al., 2008; Martins, 2008).

O estudo de Martel et al. (2017) é um dos exemplos de pesquisa que demonstra a importância da realização dos testes ecotoxicológicos na gestão de efluentes em fábricas de polpa celulósica. O trabalho relacionou a carga orgânica dos efluentes tratados de fábricas de produção de celulose no Canadá com os efeitos na produção de ovos peixe *Pimephales promelas*. Vinte fábricas utilizando diferentes tecnologias de produção foram avaliadas. Desse montante, oito eram fábricas de produção de polpa kraft branqueada utilizando diferentes madeiras e diferentes sequências de branqueamento. Os efluentes foram testados em concentração de 100% na exposição aos peixes no ensaio durante 5 dias. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) de trinta e cinco amostras de efluentes provenientes dessas fábricas estavam entre 3 e

73 mg.L⁻¹. Onze amostras não apresentaram efeito na produção de ovos do peixe exposto e possuíam DBO entre 3 e 24 mg.L⁻¹ sugerindo que efluentes com DBO inferiores a 20 mg.L⁻¹ apresentam efeito de toxicidade reduzido em relação a produção de ovos. O estudo ressalta a importância da redução da carga orgânica dos efluentes com um controle rigoroso dessas cargas na recuperação de licor, nos condensados e operação dos sistemas de tratamento com elevados níveis de eficiência.

Embora alguns estudos apontem que o tratamento biológico dos efluentes em fábricas do setor de celulose é capaz de reduzir a ecotoxicidade dos efluentes do setor quando esse aspecto está presente (Maria et al. 2014; Rosa et al., 2010), nem sempre a ecotoxicidade crônica é plenamente removida após essa etapa de tratamento (Lopes et al., 2013).

Lopes et al. (2013) aplicaram testes de ecotoxicidade aguda (microcrustáceo - *Daphnia similis*) e crônica (alga - *Raphidocelis subcapitata* e microcrustáceo - *Ceriodaphnia dubia*) em efluentes brutos e tratados biologicamente de uma fábrica de celulose kraft branqueada. Não foi encontrada ecotoxicidade aguda nos efluentes brutos e tratados. Entretanto, foi encontrada toxicidade crônica tanto para *Raphidocelis subcapitata* quanto para *Ceriodaphnia dubia* nos efluentes. A toxicidade para algas foi reduzida com o tratamento biológico e não houve alteração da toxicidade para o microcrustáceo entre o efluente bruto e o tratado biologicamente.

Maria et al. (2014) realizaram testes de toxicidade aguda (*Daphnia similis*) e crônica (*Ceriodaphnia dubia*) em efluentes brutos e tratados biologicamente do setor de branqueamento de uma fábrica de polpa de celulose kraft e observaram toxicidade aguda e crônica nos efluentes brutos. Demonstraram que a toxicidade aguda poderia ser anulada com o tratamento biológico, mas que a toxicidade crônica permanecia.

Os estudos apresentados apontam a importância da utilização dos ensaios ecotoxicológicos para a gestão dos efluentes das fábricas de polpa celulósica kraft e que os efeitos ecotoxicológicos, sobretudo crônicos, ainda permanecem nos efluentes após o tratamento biológico. Com isso, o uso do carvão ativado no sistema de tratamento dos efluentes pode ser uma alternativa tecnológica para redução ou até a eliminação desses efeitos.

2.8 Legislação brasileira sobre ecotoxicidade

No Brasil, a Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que trata do padrão de lançamento de efluentes nas águas nacionais, reforçou a importância de utilização dos testes de ecotoxicidade para detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico provocar efeito nocivo, bem como monitorar a qualidade das águas residuárias, utilizando bioindicadores dos grandes grupos de uma cadeia ecológica.

A norma apresenta situações gerais com possibilidade dos órgãos ambientais, a seu critério, estabelecer parâmetros de ecotoxicidade respeitados as exigências mínimas da resolução federal.

A resolução dedicou no Artigo 18, diretrizes mínimas para serem adotadas para o território nacional pelos órgãos ambientais competentes acerca da temática da ecotoxicidade. De acordo esse artigo, “o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente”, além da necessidade de se realizar os bioensaios aceitos pelo órgão ambiental em no mínimo dois níveis tróficos.

E segundo o artigo 19, “cabe ao órgão ambiental competente determinar quais empreendimentos e atividades deverão realizar os ensaios de ecotoxicidade, considerando as características dos efluentes gerados e do corpo receptor.” (BRASIL, 2011).

A diretriz definida na resolução é baseada na relação existente entre a diluição do efluente no curso hídrico, ou seja, Concentração do Efluente no Corpo Receptor (CECR), calculado a partir de vazões de referência do curso d’água receptor e a diluição do efluente que não causa efeito aos organismos aquáticos, seguindo o modelo de avaliação baseado no risco, na intenção de proteger a qualidade do corpo receptor (Mello, 2015). Vale destacar que a lógica desse modelo prevê maior proteção das águas de melhor qualidade e de maiores riscos para águas de menor qualidade.

Diante dessa diretriz, os órgãos ambientais brasileiros têm exigido cada vez mais a avaliação de ecotoxicidade nos efluentes das fábricas do setor de produção de polpa celulósica e evidentemente com a identificação desses efeitos nos efluentes tratados das fábricas são necessárias novas técnicas de tratamento, como por exemplo, a utilização do CAP para reduzir esses efeitos observados.

2.9 Desreguladores endócrinos em efluentes de fábricas de celulose

Os desreguladores endócrinos (DE) são substâncias ou compostos exógenos que alteram uma ou várias funções do sistema endócrino e causam efeitos adversos sobre a saúde dos organismos, sua descendência, ou nas populações (CEC, 1999). Atuam nos receptores hormonais, mimetizando ou bloqueando a ação de hormônios naturais nos seres vivos e podem produzir efeitos adversos em organismos expostos em baixas concentrações no ambiente, na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ e ng.L^{-1} (Bila e Dezotti, 2007).

O sistema endócrino compreende glândulas que secretam hormônios para a ligação em receptores específicos no organismo. A interação do hormônio com o receptor leva à regulação de um vasto conjunto de funções, incluindo: o crescimento, o desenvolvimento, a reprodução, o balanço energético, dentre outros. Os DE podem interferir nesse complexo sistema e causar efeitos adversos à saúde de humanos e animais, sendo o risco aumentado quando as exposições coincidem com a formação e diferenciação dos sistemas de órgãos no início do desenvolvimento (La Merrill et al., 2020).

As questões mais estudadas dos DE estão relacionadas ao comprometimento ao sistema endócrino associado a reprodução e diferenciação das características sexuais dos organismos. Nesse sentido, muitos estudos têm interesse em verificar efeitos denominados de estrogênicos ou androgênicos, relacionadas ao desenvolvimento de características femininas e masculinas, respectivamente.

O foco das pesquisas com compostos DE visa identificar efeitos em humanos. Entretanto, as investigações de causa e efeito nos humanos são difíceis de serem identificadas em função de seu ciclo de vida prolongado e diversidade de possibilidades de exposições aos compostos que podem causar efeitos de desregulação endócrina, além das questões éticas dos estudos com essa população. Assim, é comum o uso de ensaios com outras espécies biológicas no sentido de buscar uma extrapolação para a espécie humana. Dentre os ensaios que têm sido realizados com o objetivo de verificar efeitos de desregulação endócrina em humanos, sobretudo com relação ao metabolismo sexual, destacam-se os ensaios realizados “*in vitro*” com leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, geneticamente modificadas com genes de receptores estrogênicos ou androgênicos humanos. Tais ensaios são denominados pelas siglas “YES” (Yeast Estrogen Screen) e “YAS” (Yeast Androgen Screen) e apresentam alta especificidade e sensibilidade para a detecção

de substâncias que desencadeiam a desregulação no metabolismo endócrino sexual humano. Tais testes apresentam a vantagem de conseguirem avaliar os efeitos de desregulação em matrizes complexas, onde compostos podem atuar sinergicamente (Chamorro et al., 2010; Milestone et al., 2012; Örn et al., 2006).

Também podem ser utilizados ensaios “in vivo” sendo comum o uso de espécies de peixes, pois permitem avaliar a exposição em diferentes fases do ciclo de vida dos indivíduos (juvenil, maturidade sexual, reprodução, dentre outros) (Chamorro et al., 2010; Orrego et al., 2017 e 2019).

Além disso, espécies de peixes definem suas características sexuais em função das condições ambientais e, portanto, se houverem desreguladores do metabolismo sexual no ambiente, os efeitos podem ser identificados. Soma-se a isso o fato de a fisiologia de peixes ser semelhante à dos humanos, em particular no nível molecular e o sistema reprodutivo ser regulado por hormônios similares aos dos mamíferos (Fick et al., 2010).

Nas últimas décadas, pesquisas científicas realizadas em diferentes países (Canadá, Chile, Nova Zelândia, Brasil, Suécia) têm apontado os efluentes de fábricas de polpa celulósica como possíveis emissores de compostos denominados desreguladores endócrinos (Castro et al., 2018; Chamorro et al., 2010; Diniz et al., 2010; Ellis et al., 2009; Howell et al., 1980; Milestone et al., 2012; Orrego et al., 2017; Svenson et al., 2004).

Nos efluentes das fábricas, os compostos causadores de desregulação endócrina ainda não estão completamente estabelecidos e podem estar presentes por influência da água de processo, da madeira utilizada, dos insumos químicos do processo, ou surgirem, a partir de modificações dos compostos durante os processos de polpação, branqueamento ou nas etapas de tratamento dos efluentes (Hewitt et al., 2008; Milestone et al., 2012). Alguns autores associam a presença dos DE nos efluentes tratados das fábricas de produção de polpa celulósica a partir de compostos provenientes do processamento da madeira como; extrativos aromáticos, lignina residual e fitoesteróis (Chamorro et al., 2010; Coimbra et al., 2021).

O tema dos DE em efluentes do setor de celulose começou a apresentar destaque no início da década de 1980, com a publicação de um estudo elaborado por Howell et al. (1980), em que foi observado efeito de masculinização e desenvolvimento de uma estrutura gonopodial em fêmeas do peixe-mosquito (*Gambusia affinis*) encontradas a

jusante de uma fábrica de produção de polpa celulósica que processava madeira de fibra longa, na Flórida (EUA).

A Tabela 1.3 apresenta um resumo com as principais características dos ensaios realizados nas pesquisas que avaliaram desreguladores endócrinos em efluentes de fábricas de polpa celulósica e as características de produção da polpa empregadas nas fábricas estudadas.

Tabela 1.3 – Referências utilizadas no trabalho, principais tipos de testes e organismos utilizados para avaliação dos efeitos DE em efluentes de fábricas de polpa celulósica

Referência	Tipo de Produção	Tipo de Teste	Organismos Utilizados
Svenson et al., 2004	Vários Processos	- YAS (Yeast Androgen Screen)	Levedura geneticamente modificada (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)
Örn et al., 2006	Kraft branqueada TCF	- Concentrações de efluente: 0,67, 2,5, 10 e 50%. - Avaliado (contagem de machos e fêmeas) - YAS (Yeast Androgen Screen)	Peixes-zebra juvenil (<i>Danio rerio</i>) Levedura geneticamente modificada (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)
Ellis et al., 2009	Kraft branqueada ECF (Pinus)	- Concentrações de efluente: 15 e 70%.	Peixes mosquitos (<i>Gambusia affinis</i>)
Chamorro et al., 2010	Kraft branqueada ECF (Pinus); Kraft branqueada ECF (Eucalipto); Kraft branqueada ECF (Pinus e Eucalipto).	- YES (Yeast Estrogen Screen).	Levedura geneticamente modificada (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)
Diniz et al., 2010	Kraft branqueada ECF - Eucalipto	- Concentrações de efluente: 10, 25 e 50%.	Peixe dourado (<i>Carassius auratus</i>)
Milestone et al., 2012	Vários processos de produção de polpa	- Ligação aos receptores androgênicos (“in vitro”); - YES (Yeast Estrogen Screen).	- Receptores androgênicos do testículo do peixinho dourado (<i>Carassius auratus</i>); - Levedura geneticamente modificada (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)
Orrego et al., 2017	Vários processos de produção de polpa	- Extrato de Efluentes Intraperitoneal.	Peixe truta arco-íris juvenis (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)
Castro et al., 2018	Kraft branqueada (Pinus).	- Concentração de efluente de 4%.	Peixe-zebra (<i>Danio rerio</i>)

Svenson et al. (2004) estudaram a androgenicidade “in vitro” em efluentes de celulose e papel da Suécia. O estudo avaliou efluentes de seis fábricas com diferentes processos de produção de polpa, branqueamento e tratamento de efluentes. As avaliações utilizaram o ensaio YAS. O estudo avaliou respostas individuais de compostos derivados da madeira e geralmente encontrados nos efluentes das fábricas e não encontraram resposta androgênica a uma série de compostos, que

incluiram guaiacol, vanilina, β -sitosterol, betulina, pinosylvina-O-metil éter e um extrato de madeira enriquecido em ligninas. No estudo, nas fábricas que processavam madeira de folhosas não foram observadas androgenicidade. Entretanto, esse efeito foi encontrado nos efluentes de fábricas que utilizavam madeira de coníferas. Uma das fábricas estudadas apresentava produção de polpa kraft com branqueamento livre de compostos clorados (TCF) com o processamento de diferentes madeiras e demonstrou efeito androgênico nos efluentes com processamento de madeira de coníferas antes e após o tratamento biológico por sistema de lodos ativados, não sendo observado esse efeito para madeira de folhosas.

Örn et al. (2006) estudaram o efeito da exposição de peixes-zebra juvenil (*Danio rerio*) a diferentes concentrações (0,67, 2,5, 10 e 50%) de efluentes tratados biologicamente (lodos ativados) de uma fábrica de celulose kraft branqueada (TCF) da Suécia e, também utilizaram o ensaio YAS (Yeast Androgen Screen) com a levedura recombinante contendo o gene do receptor de andrógeno humano. Uma atividade androgênica equivalente a 5,6 ng.L⁻¹ de dihidrotestosterona foi medida usando com o teste YAS. Não houve diferença na porcentagem média de machos de *Danio rerio* para as concentrações até 10% em relação ao controle, mas houve efeito na concentração de 50%, confirmando a androgenicidade dos efluentes para essa espécie de peixe nessa concentração.

Ellis et al. (2009) demonstraram efeito androgênico em estudo de laboratório, com a exposição de fêmeas de peixe-mosquito numa concentração de 15 e 70% de efluentes tratados de uma fábrica de celulose kraft branqueada na Nova Zelândia que processava madeira de Pinus.

Chamorro et al. (2010) estudaram a aplicação do ensaio YES (Yeast Estrogen Screen) para avaliar a atividade estrogênica de efluentes tratados biologicamente de processos de produção de polpa kraft branqueada no Chile utilizando uma sequência de branqueamento livre de cloro elementar (ECF) em três tipos de madeiras (*Pinus radiata*, *Eucalypto globulus* e uma mistura de 50% *Pinus radiata* e 50% *Eucalypto globulus*). Os efluentes apresentavam valores de DBO entre 16-34 mg/L e DQO de 136 a 214 mg/L. A maior atividade estrogênica foi encontrada nos efluentes do processamento de eucalypto (1,475 ng Eq EE₂/L), seguido das madeiras misturadas (0,845 ng Eq EE₂/L) e do pinus (0,383 ng Eq EE₂/L). Foi apresentada uma boa relação entre a concentração de β -sistosterol com a atividade estrogênica apontada pelo ensaio. Os autores sugerem os esteróis (β -sistosterol, estigmanastol, esqualeno,

dentre outros) como possíveis candidatos ao desencadeamento do efeito estrogênico observado nos efluentes.

Diniz et al. (2010) avaliaram o impacto de um efluente tratado biologicamente numa fábrica de celulose kraft branqueada utilizando madeira de *Eucalypto globulus* em ambos os sexos do peixe dourado (*Carassius auratus*). Foi encontrado a redução da síntese de vitelogenina (proteína sintetizada no fígado dos peixes com função de promover o desenvolvimento dos óvulos) nas fêmeas nas concentrações de efluentes de 10, 25 e 50%.

Milestone et al. (2012) avaliaram os efeitos androgênicos – ligação aos receptores androgênicos do testículo do peixinho dourado (*Carassius auratus*) – e estrogênicos – Yeast Estrogen Screen (YES) com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* – em testes “*in vitro*” utilizando diferentes madeiras e extratos de efluentes tratados de fábricas de produção de celulose no Canadá (4 fábricas), Brasil (5 fábricas) e Nova Zelândia (2 fábricas). Dos 12 efluentes testados, 8 correspondiam a fábricas de produção de polpa Kraft com branqueamento ECF, sendo que 3 utilizavam exclusivamente madeira de Eucalypto. O estudo apontou que todos os efluentes tratados e madeiras continham atividade androgênica para os receptores do peixinho dourado. O estudo não permitiu identificar um padrão claro dos efeitos entre o tipo de madeira utilizada, o tipo de processo de produção e tratamento dos efluentes, mesmo com os níveis de atividade androgênica nas madeiras de folhosas (Eucalypto e Aspen) inferiores às madeiras de coníferas. Atividade estrogênica foi detectada (limite de detecção - 10,4 ng eq. E2/L de efluente) em efluentes tratados em 2 fábricas brasileiras de polpa kraft branqueada que utilizavam madeira de eucalypto.

Orrego et al. (2017) avaliaram o potencial de extratos de efluentes tratados derivados de fábricas de celulose do Canadá, Brasil e Nova Zelândia para afetar a reprodução de peixes. Dos 11 extratos de efluentes testados, 8 correspondiam a fábricas de produção de polpa kraft com branqueamento ECF, sendo que 3 utilizavam exclusivamente madeira de eucalypto, 3 utilizavam mistura de madeiras de eucalypto e pinus e 1 utilizava somente pinus. O estudo aplicou doses do extrato apolar de efluentes tratados dessas fábricas em trutas juvenis (*Oncorhynchus mykiss*) e identificou efeitos estrogênicos nos extratos independentemente do sexo dos peixes através da medição de aumento dos níveis de vitelogenina. O estudo sugere que o aumento do biomarcador vitelogenina parece estar relacionado ao uso da madeira de eucalypto.

Castro et al. (2018) realizaram um estudo no laboratório para verificar os efeitos dos efluentes tratados biologicamente em lagoas aeradas de uma fábrica de polpa kraft brasileira processando madeira de Pinus e branqueamento com uso de cloro elementar na morfologia hepática e testicular no peixe-zebra (*Danio rerio*) exposto por 14 dias ao efluente numa concentração de 4%. O estudo demonstrou que a exposição não afetou o tamanho do testículo medido pelo índice gonadossomático, mas contribuiu para mudanças morfológicas nos túbulos seminíferos e afetou funções hepáticas do peixe estudado.

Os estudos apresentados nesse tópico demonstram a presença de efeitos de desregulação endócrina em efluentes tratados biologicamente de diferentes fábricas, com diferentes matérias primas e processos de fabricação sem uma identificação clara de quais compostos, matérias primas e processos são os causadores desse efeito. Nesse sentido, uma tecnologia de tratamento que apresente o potencial de redução desses efeitos nos efluentes das fábricas, como a adsorção em carvão ativado pode ser promissora para auxiliar o setor a lidar com essa problemática.

2.10 Carvão ativado na redução de ecotoxicidade e efeitos de desregulação endócrina

Diversos autores têm relatado o uso de carvões ativados como um dos principais agentes de tratamento para a redução de poluentes orgânicos emergentes e compostos desreguladores endócrinos (DE) devido à sua simplicidade de operação, flexibilidade de uso e ausência de produção de subprodutos nocivos (Adegoke et al., 2022; Azizi et al., 2022; Jiang et al., 2017; Peiris et al., 2020; Vieira et al., 2020; Wilhelm et al., 2017; Woermann e Sures, 2020). Entretanto, durante a confecção da pesquisa, o uso de carvão ativado para redução de efeitos de desregulação endócrina em fábricas de celulose, ainda não foi reportado na literatura.

Jiang et al. (2017) estudaram a adsorção dos estrógenos (17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol) em diferentes tipos de adsorventes e propriedades físico-químicas utilizando ensaios de adsorção em batelada em água ultrapura e na presença de matéria orgânica. Foi demonstrado que o CAP apresentava melhor desempenho na adsorção dos estrógenos tanto em água pura quanto na presença de matéria orgânica do que os demais adsorventes. A adsorção desses compostos foi associada ao grau de hidrofobicidade dos estrogênios e as características do adsorvente: área de

superfície, a distribuição dos poros e o teor de oxigênio. Segundo o estudo a área de superfície do adsorvente foi o fator que mais influenciou na adsorção.

Wilhelm et al. (2017) estudaram o efeito da adição do carvão ativado em sistemas de tratamento de esgotos sanitários na saúde de peixes com a utilização de diversos biomarcadores. O tratamento adicional com CAP levou a uma redução de produtos químicos potencialmente perigosos no efluente e no rio receptor com consequente melhoria da saúde dos organismos avaliados.

Woermann e Sures (2020) afirmam que para eliminar os micropoluentes das águas residuais, o uso de CAP é uma técnica comum e comprovada. No entanto, ainda é um desafio reter completamente o CAP aplicado no sistema de tratamento (ETE) sem emissão considerável com os efluentes tratados. O trabalho aplicou o CAP como tratamento físico-químico após o tratamento biológico em esgotos sanitários. O estudo investigou possíveis efeitos tóxicos do CAP carregado com micropoluentes de uma ETE em testes agudos e crônicos com o organismo aquático *Daphnia magna*. No teste de ecotoxicidade aguda, o CAP nativo apresentou concentração de imobilização em 48 horas (CE_{50}) de 217 mgL^{-1} , não sendo detectado efeito para o CAP carregado (após o uso no tratamento). Não foi observado efeito de letalidade do organismo nos testes com o CAP nativo e carregado no teste de 24 horas. Nos testes crônicos, o carvão nativo mostrou efeito no crescimento e inibição da reprodução nas maiores concentrações testadas. O efeito na reprodução (CE_{10}) apresentou valores de $0,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para CAP nativo. Para o CAP após uso no tratamento, não foram observados efeitos na reprodução, crescimento e mortalidade durante a exposição de 21 dias, embora o estudo constatasse ingestão do CAP pelo organismo do teste através da observação de seu sistema gastrointestinal.

Peiris et al. e Vieira et al. (2020), Azizi et al. e Adegoke et al. (2022) apresentam estudos de revisão com técnicas de tratamento capazes de remoção de compostos DE e destacam a técnica de adsorção usando carvão ativado como eficaz para a redução desses compostos. Adegoke et al. 2022 destacam o custo do adsorvente como desvantagem e possível limitador ao seu uso.

Monteiro et al. (2024) aplicaram CAP como tratamento terciário em esgotos sanitários tratados biologicamente e removeu a toxicidade crônica para algas com o uso dessa aplicação.

Os estudos nesse tópico apontam o uso do carvão ativado no tratamento de efluentes com uma técnica promissora para a redução de ecotoxicidade e efeitos de

desregulação endócrina. Embora, nos efluentes de fábricas de celulose, a redução de efeitos de desregulação endócrina com o uso da técnica não tenha sido relatada na literatura. O uso do CAP apresenta como desafio o custo do adsorvente e sua remoção eficaz do sistema de tratamento. Nesse cenário, a adição do CAP ao reator biológico de lodos ativados (processo PACT) poderia auxiliar na redução dos efeitos tóxicos presentes nos efluentes das fábricas de polpa celulósica. Além disso, a adição do CAP nos reatores biológicos de lodos ativados pode elevar o potencial de uso do CAP aplicado com sua recirculação no sistema e reduzir os custos de aplicação do adsorvente. A afinidade do CAP com o lodo biológico também possibilita sua separação e posterior retirada do sistema de tratamento mitigando o desafio do lançamento do CAP carregado de compostos indesejáveis no ambiente.

CONCLUSÕES

O trabalho demonstra que o setor de produção de polpa celulósica ainda apresenta desafios ambientais na gestão de seus efluentes, sobretudo a remoção de material orgânico recalcitrante, cor, toxicidade e compostos com potencial de causar efeitos de desregulação endócrina.

A proposição de uso do CAP adicionado aos reatores de lodos ativados é uma opção tecnológica que permite o enfrentamento desses desafios com menores custos envolvidos e com vantagens ambientais numa aplicação de escala industrial quando comparadas com outras técnicas de tratamento avançado.

REFERÊNCIAS

- ADEGOKE, K.A., OLAGUNJU, A.O., ALAGBADA, T.C. *et al.* Adsorptive Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals from Aqueous Solutions: a Review. **Water Air Soil Pollut.**, 233, 38, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05405-8>
- ANTONY, A.; BASSENDEH, M.; RICHARDSON, D.; AQUILINA, S.; HODGKINSON, A.; LAW, I.; LESLIE, G. 2012. Diagnosis of dissolved organic matter removal by GAC treatment in biologically treated papermill effluents using advanced organic characterization techniques. **Chemosphere**, 86(8), 829–836, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.11.059>
- AZIZI, D., ARIF, A., BLAIR, D., DIONNE, J., FILION, Y., OUARDA, Y., PAZMINO, A. G., PULICHARLA, R., RILSTONE, V., TIWARI, B., VIGNALE, L., BRAR, S. K., CHAMPAGNE, P., DROGUI, P., LANGLOIS, V. S., BLAIS, J. A comprehensive review on current technologies for removal of endocrine disrupting chemicals from wastewaters. **Environmental Research**, 207, 112196, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112196>.
- BENDER, A. F.; SOUZA, J. B. DE; VIDAL, C. M. DE S. Tecnologias Avançadas de Tratamento Visando à Remoção de Cor e Fenol de Efluente de Indústria de Celulose e Papel. **Ciência Florestal**, 29 (2), 571–582, 2019. <https://doi.org/10.5902/1980509832503>.
- BENSTOEM, F.; PINNEKAMP, J. Characteristic numbers of granular activated carbon for the elimination of micropollutants from effluents of municipal wastewater treatment plants. **Water Science and Technology**, 76(2), 279–285, 2017. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.199>
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, n.3, p. 651-666, 2007.
- BORGES, M. T.; SIGAKI, C. K.; CINQUE, U. C.; CONTESSOTO, V. C. Valorização econômica e ambiental dos resíduos: um estudo de caso da Fibria-MS celulose mato-grossense. **O Papel**, v. 77 (12), p. 92-97, 2016.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n°. 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, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, 14 mai. 2011.
- CABRERA, M. N. Pulp mill wastewater: Characteristics and treatment. In: Farooq R (ed) Biological wastewater treatment and resource recovery. **IntechOpen**, Rijeka, pp. 119–139, 2017. <https://doi.org/10.5772/67537>
- CAMPINAS, M., VIEGAS, R. M.C., ALMEIDA, C. M.M., MARTINS, A., SILVA, C., MESQUITA, E., COELHO, M. R., SILVA, S., CARDOSO, V. V., BENOLIEL, M. J., ROSA, J. R. Powdered activated carbon full-scale addition to the activated sludge reactor of a municipal wastewater treatment plant: Pharmaceutical compounds control

and overall impact on the process. **Journal of Water Process Engineering**, V. 49, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102975>.

CASTRO, A. J. G.; BAPTISTA, I. E.; MOURA K. R. S.; PADILHA, F.; TONIETO, J.; SOUZA, A. Z. P.; SOARES, C. H. L.; SILVA, F. R. M. B.; KRAAK, G. V. D. Exposure to a Brazilian pulp mill effluent impacts the testis and liver in the zebrafish. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 206–207, 41-47, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2018.02.005>.

CASTRO, K. C.; XAVIER, C. R. Tratamento de Efluente Kraft Por Sistema de Lodos Ativados Com Adição de Carvão Ativado Como Meio Suporte. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)**. 55 (4), 510–524, 2020. <https://doi.org/10.5327/z2176-947820200652>.

CEC. Commission of the European communities. Community strategy for endocrine disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Communication from the commission to the council and the European parliament, Brussels, COM (1999) 706 final, 1999.

ÇEÇEN, F. Activated carbon addition to activated sludge in the treatment of kraft pulp bleaching wastes. **Water Sci. Technol.**, 30 (3), 183–192, 1993.

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. Powdered Activated Carbon-Assisted Biotreatment of a Chemical Synthesis Wastewater. **Journal of Chemical Technology Biotechnology**, 76 (12), 1249–1259, 2001. <https://doi.org/10.1002/jctb.513>.

ÇEÇEN, F.; ERDİNÇLER, A.; KILIÇ, E. Effect of powdered activated carbon addition on sludge dewaterability and substrate removal in landfill leachate treatment. **Advances in Environmental Research**, 7(3), 707–713, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00033-3)

ÇEÇEN, F.; AKTAŞ, Ö. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim. 388 p., 2011.

CHAMORRO, S.; HERNÁNDEZ, V.; MONSALVEZ, E.; BECERRA, J.; MONDACA, M. A.; PIÑA, B.; VIDAL, G. Detection of estrogenic activity from kraft mill effluents by the yeast estrogen screen. **Bull Environ Contam Toxicol**, 84(2):165-9, 2010. doi: 10.1007/s00128-009-9917-z.

COIMBRA, E. C. L., MOUNTEER, A. H., CARMO, A. L. V., MICHELSEN, M. J. F., TÓTOLA, L. A., GUERINO, J. P. F., GONÇALVES, J. G. A. N., SILVA, P. R. S. Electrocoagulation of kraft pulp bleaching filtrates to improve biotreatability. **Process Safety and environmental Protection**, 147, 346-355, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.039>.

CONDEZO CASTRO, T.; CARDOSO, M.; PASSOS REZENDE, A.; OLIVEIRA C. A.; QUARTAROLI, L.; MUDADU SILVA, C.; Possible alternatives for using kraft lignin as activated carbon in pulp mills – a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 38(2): 209-228, 2023. <https://doi.org/10.1515/nppri-2022-0099>

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n.7, p. 1820-1830, 2008.

DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – A critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.

DIEZ, M. C.; MORA, M. L.; VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 125-130, 1999.

DINIZ, M.S.; PERES, I.; CASTRO, L.; FREITAS, A. C.; ROCHA-SANTOS, T. A.; PEREIRA, R.; DUARTE, A.C. Impact of a secondary treated bleached Kraft pulp mill effluent in both sexes of goldfish (*Carassius auratus* L.). **J. Environ. Sci. Health A Tox Hazard Subst. Environ. Eng.**, 45(14):1858-65, 2010. doi: 10.1080/10934529.2010.520517. PMID: 20954041.

DIXIT, M., GUPTA, G. K., USMANI, Z., SHARMA, M., SHUKLA, P. Enhanced bioremediation of pulp effluents through improved enzymatic treatment strategies: A greener approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 152, 111664, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111664>.

DRENKOVA-TUHTAN, A., INSKEEP, C. S., LUTHARDT, L., DEUSO, S. LI, BALLWEG, T. HANSELMANN, D., BÉALU, Z., MEYER, C., SCHUG, B., STEINMETZ, H., MANDEL, K. Reusable and inductively regenerable magnetic activated carbon for removal of organic micropollutants from secondary wastewater effluents. **Water Research**, 255: 121525, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121525>.

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. **Environ Toxicol Chem.**, 22(7):1448-56, 2003.

FICK, J.; LINDBERG, R. H.; TYSKLIND, M.; LARSSON, D. G. Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals. **Regul. Toxicol. Pharmacol.**, 58(3):516-23, 2010. doi: 10.1016/j.yrtph.2010.08.025.

FLORIDO, P. L. **Tratamento do Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas**. 2011. Tese de Doutorado. 173 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2011.

FOLLMANN, H. V. D. M. **Avaliação da ultrafiltração e da adsorção em carvão ativado no tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose**. 2017. Dissertação de Mestrado. 79 p. Universidade Estadual de Centro-Oeste, Irati, PR, 2017.

HAQ, I., RAJ, A. Pulp and Paper Mill Wastewater: Ecotoxicological Effects and Bioremediation Approaches for Environmental Safety. In: Bharagava, R., Saxena, G. (eds) **Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety**. Springer, Singapore, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3426-9_14

HEWITT L. M.; KOVACS, T. G.; DUBÉ, M. G.; MACLATCHY, D. L.; MARTEL, P. H.; MCMASTER, M. E.; PAICE, M. G.; PARROTT, J. L.; VAN DEN HEUVEL, M. R.; VAN DER KRAAK, G. J. Altered reproduction in fish exposed to pulp and paper mill effluents: roles of individual compounds and mill operating conditions. **Environ Toxicol Chem.**, 27(3):682-97, 2008. doi: 10.1897/07-195.1. Erratum in: **Environ Toxicol Chem.** 2008.

HINOJOSA, E. A. L.; XAVIER, C. R. Remoção de matéria orgânica e cor de efluente kraft por adsorção usando carvão ativado e argila. **Hydro**, v. 121, p. 26-31, 2016.

HOU, R.; LI, H.; CHEN, H.; YUAN, R.; WANG, F.; CHEN, Z.; ZHOU, B. Tertiary Treatment of Biologically Treated Effluents from Pulp and Paper Industry by Microwave Modified Activated Carbon Adsorption. **Desalination and water treatment**, v. 182, p. 118–126, 2020. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25220>

HOWELL W. M.; BLACK D. A.; BORTONE S.A. Abnormal expression of secondary sex characters in a population of mosquitofish, *Gambusia affinis holbrooki*: Evidence for environmentally induced masculinization. **Copeia**, 4:676–681, 1980.

HU, Q. Y.; LI, M.; WANG, C.; JI, M. Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater. **Journal of hazardous materials**, 295, 1–8, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.070>

HUANG, M., QI, F., SHI, X., HU, H. COD fractionation and toxicity of pulp and paper mill wastewaters in a tertiary process. **Desalination and Water Treatment**, 56 (3): 615-621, 2015. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940384>

HUBBE, M. A. et al. Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities. **Bioresources**. v. 11, p. 7953-8091, 2016.

JIANG, L., LIU, Y., LIU, S., ZENG, G., HU, X., HU, XI., GUO, Z., TAN, X., WANG, L., WU, Z. Adsorption of Estrogen Contaminants by Graphene Nanomaterials under Natural Organic Matter Preloading: Comparison to Carbon Nanotube, Biochar, and Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, 51, (11), 6352-6359, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00073>

KAMALI M.; KHODAPARAST Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicol Environ Saf.**, 114:326-342, 2015. doi:10.1016/j.ecoenv.2014.05.005

KAMALI, M., ALAVI-BORAZJANI, S. A., KHODAPARAST, Z., KHALAJ, M., JAHANSHAHI, A., COSTA E., CAPELA, I. Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: Advances, challenges and opportunities. **Water Resources and Industry**, 21, 100109, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100109>.

KAPATEL, D. V., ROTLIWALA, Y. C., PATEL, H. J. Co-pyrolysis based activated Bio-char: Characterization and its utilization for secondary treated pulp and paper industry wastewater. **Materials Today: Proceedings**, 57, (4), 1724-1729, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.361>.

KENNEDY, K. J.; GRAHAM, B.; DROSTE, R. L.; FERNANDES, L.; NARBAITZ, R. Microtox™ and Ceriodaphnia dubia toxicity of BKME with powdered activated carbon treatment™. **Water AS**, v. 26. n^o. 2, p. 205-216, 2000.

KUMAR, V., THAKUR, I.S., SHAH, M.P. Bioremediation Approaches for Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater: Recent Advances and Challenges. In: Shah, M. (eds) **Microbial Bioremediation & Biodegradation**. Springer, Singapore, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1812-6_1

LA MERRILL, M.A.; VANDENBERG, L.N.; SMITH, M.T. *et al.* Consensus on the key characteristics of endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification. **Nat Rev Endocrinol.**, 16, 45–57, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41574-019-0273-8>

LEWOYEHU, M. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 159: 105279, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279>.

LINDHOLM-LEHTO, PC, KNUUTINEN, JS, AHKOLA, HSJ *et al.* 2015. Poluentes orgânicos refratários e toxicidade em águas residuais de fábricas de celulose e papel. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 6473–6499. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4163-x>

LOPES, A. C., MOUNTEER, A. H., STOPPA, T. V., & AQUINO, D. S. Biological activity of bleached kraft pulp mill effluents before and after activated sludge and ozone treatments. **Water science and technology**, v. 67 (2), p. 333–339, 2013. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.567>

MACHADO, C. R. A. **Avaliação do processo de lodos ativados combinado com carvão ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo**. 2010. Dissertação de Mestrado. 120 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2010.

MAINARDIS, M., BUTTAZZONI, M., DE BORTOLI, N., MION, M., GOI, D. Evaluation of ozonation applicability to pulp and paper streams for a sustainable wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, 258, 120781, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120781>.

MALIK, A., KAKKAR, S., GUPTA, S. Removal of colour from alkali extracted wastewater of Pulp and paper mill using fly ash as adsorbent. *Journal of Applied and Natural Science* 10(4): 1318-1324, 2018. <https://doi.org/10.31018/jans.v10i4.1836>.

MARIA, M.A., LANGE, L. C., AMARAL, M. Evaluation of the toxicity of effluents from pulp bleaching before and after biological degradation. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19 (4), p. 417- 422, 2014. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522014019000000613>. (In Portuguese).

MARSH, H.; REINOSO, F. R. Activated Carbon. Elsevier Science & Technology Books. 536 p, 2006.

MARTINS, D. V. R. **Avaliação ecotoxicológica de efluentes de celulose branqueada de eucalipto ao longo do tratamento biológico**. 2008. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2008.

MARTEL, P.H.; O'CONNOR, B. I.; KOVACS, T. G.; VAN DEN HEUVEL, M. R.; PARROTT, J. L.; MCMMASTER, M. E.; MACLATCHY, D. L.; VAN DER KRAAK, G. J.; HEWITT, L. M. The Relationship between Organic Loading and Effects on Fish Reproduction for Pulp Mill Effluents across Canada. **Environ Sci Technol.**, 21, 51(6), 3499-3507, 2017. doi: 10.1021/acs.est.6b05572.

MEINEL, F.; ZIETZSCHMANN, F.; RUHL, A. S.; SPERLICH, A.; JEKEL, M. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. **Water research.**, 91, 97–103, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.009>

METCALF, L.; EDDY, H. Wastewater Engineering - Treatment and resource recovery. 5. ed., McGraw Hill, 2014.

MILESTONE, C. B.; ORREGO, R.; SCOTT, P. D.; WAYE, A.; KOHLI, J.; O'CONNOR, B. I.; SMITH, B.; ENGELHARDT, H.; SERVOS, M. R.; MACLATCHY, D.L.; SMITH, D. S.; TRUDEAU, V. L.; ARNASON, J. T.; KOVACS, T.; HEID FURLEY, T.; SLADE, A. H.; HOLDWAY, D. A.; HEWITT, L. M. Evaluating the potential of effluents and wood feedstocks from pulp and paper mills in Brazil, Canada, and New Zealand to affect fish reproduction: chemical profiling and in vitro assessments. **Environ Sci Technol.**, 46(3), p. 1849-58, 2012. doi: 10.1021/es203382c.

MELLO, F. A. Critérios ecotoxicológicos de lançamento de efluentes: Aspectos teóricos e práticos. 66 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia). Universidade Estadual de Campinas. Limeira, 2015.

MONTEIRO, K. A.; SILVA, A. A. S. Removal of aquatic toxicity by activated carbon produced from industrial sludge. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, 15 (1), 9-24, 2024. <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2024.001.0002>

NARBAITZ, R. M.; DROSTE, R. L.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J., BALL, D. PACT™ process for treatment of kraft mill effluent. **Water Sci Technol**, 1; 35 (2-3), p. 283–290, 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0539>

NOUR, E. A. A.; CANDELLO F. P.; SANTOS E. M. R. dos; BARRETO, A. S.; DOMINGUES L. M. Tratamento biológico de formaldeído: toxicidade residual monitorada por bioensaios com *Daphnia similis*. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 09, n. 1, p. 77-85, 2014.

ODA, T. Y. R; REZENDE, A. A. P.; SOUSA, R. C. S.; SILVA, C. L. Produção e caracterização de adsorventes derivados de lodo biológico industrial. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v.7, n.6, p. 57081-57092, 2021. DOI:10.34117/bjdv7n6-218

ÖRN, S.; SVENSON, A.; VIKTOR, T.; HOLBECH, H.; NORRGREN, L. Male-biased sex ratios and vitellogenin induction in zebrafish exposed to effluent water from a Swedish pulp mill. **Arch Environ Contam Toxicol.**, 51(3):445-51, 2006. doi: 10.1007/s00244-005-0199-0. Epub 2006 Jul 3. PMID: 16823521.

ORREGO, R.; MILESTONE, C.B.; HEWITT, L.M.; GUCHARDI, J.; HEID-FURLEY, T.; SLADE, A.; MACLATCHY, D. L.; HOLDWAY, D. Evaluating the potential of effluent extracts from pulp and paper mills in Canada, Brazil, and New Zealand to affect fish reproduction: Estrogenic effects in fish. **Environ Toxicol Chem.**, v. 36(6), p. 1547-1555, 2017. doi: 10.1002/etc.3675.

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. **Ecotoxicol Environ Saf.**, v. 171: p. 256-263, 2019. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.12.092.

PALA, A.; TOKAT, E. Activated Carbon Addition to an Activated Sludge Model Reactor for Color Removal from a Cotton Textile Processing Wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, 129, 1064-1068, 2003. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:11(1064)

PATEL, K., PATEL, N., VAGHAMSHI, N., SHAH, K., DUGGIRALA, S.M., DUDHAGARA, P. Trends and strategies in the effluent treatment of pulp and paper industries: A review highlighting reactor options. **Curr. Res. Microb. Sci.**, 2, 100077, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100077>

PEIRIS, C., NAWALAGE, S., WEWALWELA, J. J., GUNATILAKE, S. R., VITHANAGE, M. Biochar based sorptive remediation of steroidal estrogen contaminated aqueous systems: A critical review. **Environmental Research**, 191, 110183, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110183>.

PRASSE, C.; STALTER, D.; OEHLMANN, U. S.; OEHLMANN, J.; TERNES, T. A. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. **Water Research**, v. 87. p. 237-270, 2015.

QIU, B., SHAO, Q., SHI, J., YANG, C., CHU, H. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms, and challenges. **Separation and Purification Technology**, 300: 121925, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>.

RAMOS, M. D. N.; RANGEL, A. S.; AZEVEDO, K. S.; MELO, M. G. B.; OLIVEIRA, M. C.; WATANABE, C. M. U.; PEREIRA, F. F.; SILVA, C. M.: Aguiar, A. Characteristics and treatment of Brazilian pulp and paper mill effluents: a review. **Environmental monitoring and assessment**, 194(9), 651, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10331-1>

ROSA, R.; SANTOS, M. M.; LOPES, I.; SILVA, L.; REBOLA, J.; MENDONÇA, E.; PICADO, A.; RIBEIRO, R. Comparison of a test battery for assessing the toxicity of a bleached-kraft pulp mill effluent before and after secondary treatment implementation. **Environ Monit Assess.**, v. 161. p. 439-451, 2010.

SILVA, P. R., MOUNTEER, A. H., BENJAMIN, L. A., ALMEIDA, E. R., VITORINO, F. B., ARCANJO, G. S., PETERSEN, V. R. S. Evaluation of toxicity and estrogenicity in UASB - Treated municipal sewage. **Chemosphere**, 268, 128778, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128778>

SHAWWA, A. R.; SMITH, D. W.; SEGO, D.C. Color and chlorinated organics removal from pulp wastewater using activated petroleum coke. **Water Res.**, 35(3):745–749, 2001.

SULTANA, M., ROWNOK, M. H., SABRIN, M., RAHAMAN, M. H., ALAM, S. M. N. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. **Cleaner Engineering and Technology**, 6: 100382, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>

SUHR, M.; KLEIN, G.; KOURTI, I.; GONZALO, M. R.; SANTOJA, G. G.; ROUDIER, S.; SANCHO, L.D. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and control. European Commission. 901 p, 2015.

SVENSON, A.; ALLARD, A. S. In Vitro Androgenicity in Pulp and Paper Mill Effluents. **Wiley Periodicals, Inc. Environ Toxicol**, 19: 510 –517, 2004.

ULLAH, S., SHAH, S. S. A., ALTAF, M., HOSSAIN, I., SAYED, M. E. E., KALLEL, M., EL-BAHY, Z. M. REHMAN, A. U. NAJAM, T., NAZIR, M. A. Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application, and future challenges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 179:106480, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106480>.

VEPSÄLÄINEN, M., KIVISAARI, H., PULLIAINEN, M., OIKARI, A., SILLANPÄÄ, M. Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, 81(2), 141-150, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.017>.

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**, 13, 9288, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13169288>

VIEIRA, WT, DE FARIAS, MB, SPAOLONZI, MP *et al.* Removal of endocrine disruptors in water by adsorption, membrane filtration and biodegradation - A review. **Environ. Chem. Lett.** v. 18, p. 1113–1143, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>. (In Portuguese).

WALKER, C. H. et al. Principles of ecotoxicology. 3. ed. New York: CRC Press, 2006.

WILHELM, S.; HENNEBERG, A.; KÖHLER, H.; RAULT, M.; RICHTER, D.; SCHEURER, M.; SUCHAIL, S.; TRIEBSKORN, R. Does wastewater treatment plant upgrading with activated carbon result in an improvement of fish health? **Aquatic toxicology**, 192, 184-197, 2017.

WOERMANN, M.; SURES, B. Ecotoxicological effects of micropollutant-loaded powdered activated carbon emitted from wastewater treatment plants on *Daphnia magna*. **The Science of the total environment**, v. 746, 2020. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141104

YUPIN, K., NEAMHOM, T., SINGHKANT, C., SREESAI, S., POLPRASERT, S. Color Removal of Pulp and Paper Mill Wastewater Using Residual Eucalyptus Wood. **Env. and Nat. Resour. J.**, v. 20(4): p. 419-425, 2022. <https://doi.org/10.32526/enrj/20/202200038>

ZEGHIOUD, H., FRYDA, L., DJELAL, H., ASSADI, A., KANE, A. A comprehensive review of biochar in removal of organic pollutants from wastewater: characterization, toxicity, activation/functionalization and influencing treatment factors. **Journal of Water Process Engineering**, 47:102801, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102801>

ZIETZSCHMANN, F., MÜLLER, J., SPERLICH, A., RUHL, A. S., MEINEL, F., ALTMANN, J., & JEKEL, M. Rapid small-scale column testing of granular activated carbon for organic micro-pollutant removal in treated domestic wastewater. **Water Science and Technology**, 70(7), 1271–1278, 2014. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.357>

ZHANG, Q.; CHUANG, K. T. Adsorption of Organic Pollutants from Effluents of a Kraft Pulp Mill on Activated Carbon and Polymer Resin. **Advances in Environmental Research**, 5 (3), 251–258, 2001. [https://doi.org/10.1016/s1093-0191\(00\)00059-9](https://doi.org/10.1016/s1093-0191(00)00059-9).

CAPÍTULO 2

EVALUATION OF THE POTENTIAL USE OF POWDERED ACTIVATED CARBON IN THE TREATMENT OF EFFLUENTS FROM BLEACHED KRAFT PULP MILLS

ABSTRACT

Pulp mill effluents contain organic compounds derived from wood processing that resist conventional biological treatment. Studies suggest that powdered activated carbon (PAC) can enhance the quality of these effluents. Two types of PAC, chemically activated (PAC1) and physically activated (PAC2), were characterized and applied in dosages of 1, 2, and 3 g/L to reduce chemical oxygen demand (COD) and color in kraft pulp mill effluent. In Phase 1, physicochemical tests identified the optimal PAC type, dosage, and maximum cycles for effective COD and color reduction. In Phase 2, biological aerobic sequencing batch reactors (SBR) were tested with the optimal PAC from Phase 1. Results indicated PAC1 could be reused for COD reduction for up to 8 cycles and PAC2 for up to 6 cycles. For color reduction, PAC1 was effective for up to 4 cycles, while PAC2 failed to reduce color. The type of activation used by PAC1 proved to be more effective in reducing both COD and color than PAC2. Adding PAC1 (3 g/L) to the SBR increased COD removal from 70.5% to 75.5% and color removal from 26.6% to 43.8%, also improving sludge settling.

KEYWORDS: adsorption, aerobic sequencing batch reactor, advanced treatment, Eucalyptus, hardwood pulp.

1 INTRODUCTION

The pulp mills is a major consumer of natural resources and a source of environmental pollution (Patel et al., 2021). The elevated productivity of these plants requires the management of considerable water volumes. A substantial fraction of the process water results in effluents that necessitate treatment prior to environmental discharge (Hubbe et al., 2016).

The composition of effluents from pulp mills is diverse, influenced by both the species of wood employed and the particularities of the pulp production process. Consequently, these effluents contain residues of wood constituents and compounds that are chemically altered during manufacturing (Vidal et al., 2021).

Typical effluent treatment systems can remove a significant portion of these constituents. However, some compounds are resistant to conventional treatment processes and are discharged into the receiving watercourses (Castro and Xavier, 2020).

The main environmental concerns in treated pulp mill effluents are color, recalcitrant organic matter, chronic ecotoxicity, and compounds with the potential to cause endocrine-disrupting effects (Orrego et al., 2019; Vidal et al., 2021). According to Huang et al. (2015), the genotoxic and toxicity effects of effluents from these mills are correlated with the amount of recalcitrant organic matter represented in terms of chemical oxygen demand (COD). Colored effluents not only cause aesthetic problems in the environment, but also reduce the productivity of algae and aquatic plants due to the reduced penetration of solar radiation (Lindholm-Lehto et al., 2015). Therefore, technologies that enable the reduction of COD and final color of effluents are fundamental to improving the environmental performance of these mills.

In real treatment plants, residual COD and color can be removed using advanced treatment steps. However, advanced tertiary treatment processes are rarely used due to the high costs of implementation and operation, as well as the significant sludge generation associated with conventional coagulation and flocculation physicochemical processes (Patel et al., 2021).

Given this scenario, the application of powdered activated carbon (PAC) in the treatment of effluents from these mills appears as an alternative, since the utilization of PAC has demonstrated efficacy in enhancing the treatment efficiency of pulp mill effluents (Castro and Xavier, 2020). Additionally, PAC can be derived from organic

waste generated internally within these mills (Condezo Castro et al., 2023; Freitas, 2020; Oda et al., 2021).

In addition to the pulp mills, activated carbon, due to its simplicity of application, flexibility of use and lack of formation of harmful by-products, can be used in the treatment of effluents generated in the textile industry, oil refineries and in the treatment of landfill leachates (Campos et al., 2014; Wong et al., 2018). It can also be used in the treatment of sanitary sewage to remove pharmaceuticals, personal care products, emerging organic pollutants, toxic effects and endocrine disruption (Azizi et al., 2022; Monteiro e Silva, 2024; Völker et al., 2019).

Activated carbon has several applications in industry for improving environmental quality by adsorbing various compounds and the form of activation is important for defining the costs of the production process and the quality of the adsorbent (Heidarinejad et al., 2020).

Both physical methods, involving carbon dioxide and/or water vapor, and chemical agents like phosphoric acid, zinc chloride, sodium hydroxide, among others, can be employed for activation (Zeghioud et al., 2022).

In general, chemical activation results PACs with superior adsorptive properties when compared to physical activation, due to the shorter activation time and reduced temperatures required. However, this method may incur higher production costs due to the use of chemical activating agents and the associated environmental expenses, including the need for additional washing procedures to eliminate chemical residues (Ullah et al., 2024).

Some studies using PAC for the treatment of pulp mill effluents consider its application to existing processes, avoiding the need for constructing new facilities (Castro and Xavier, 2020; Çeçen and Aktaş, 2011). Technological solutions that can be integrated or adapted to existing systems are more widely accepted due to their lower implementation costs.

The direct addition of PAC into the activated sludge reactors appears to be advantageous as it circumvents the need for significant investments in new structures. The recirculation of biological sludge in the activated sludge process maximizes the potential use of PAC by allowing for lower replacement dosages. This significantly reduces the costs associated with continuous application of large PAC dosages in the system (Campinas et al., 2022; Metcalf and Eddy, 2014).

Incorporating PAC into the activated sludge reactors enhances the stability of the biological reactor during shock loads, diminishes recalcitrant pollutants, and improves the settleability and dewatering of biological sludge (Çeçen and Aktaş, 2011; Hu et al., 2015; Metcalf and Eddy, 2014). However, existing studies do not present treatment alternatives utilizing PAC with different forms of activation.

The objective of this study was to investigate the application of PAC to enhance the treatment of kraft pulp mill effluents. The main contribution of the work was to demonstrate that the use of PAC can be extended in the treatment of mill effluents by reusing it through recirculation in the treatment system, reducing the costs of purchasing the adsorbent and presenting a form of use that does not involve large investments in new treatment structures at the mills.

The study was conducted in two phases. Phase 1 involved conducting physicochemical tests and testing two commercial types of PAC with different activation methods (chemical and physical) to assess the influence of PAC type, dosage, and the maximum number of use cycles required for reducing COD and color in raw effluents from a bleached kraft pulp mill. Phase 2 evaluated the treatment performance with the addition of PAC to an aerobic sequencing batch reactor (SBR).

2 MATERIAL AND METHODS

Figure 2.1 presents a flowchart detailing the research methodology.

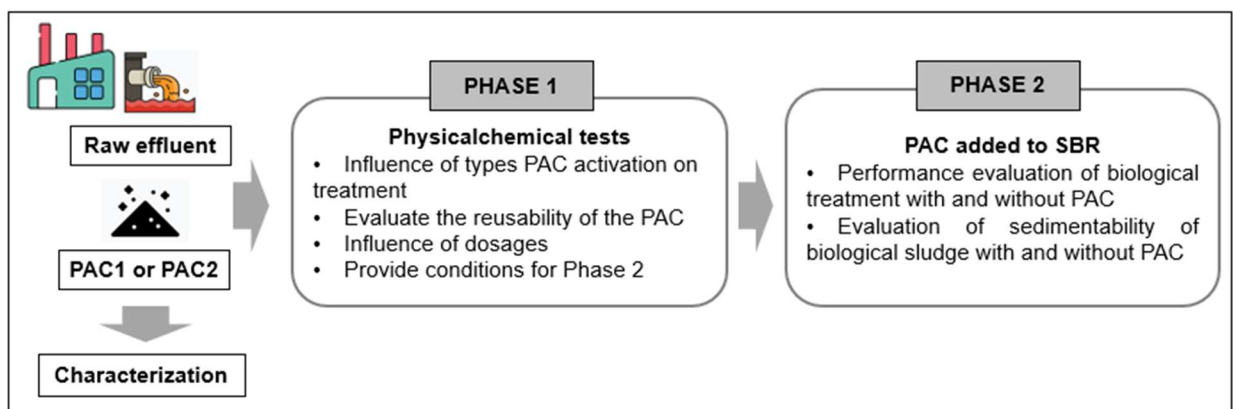


Figure 2.1 – Flowchart of the two phases performed in this study.

2.1 Characterization of the raw effluent and the PACs

The effluent was obtained from a Brazilian eucalyptus bleached kraft pulp mill and was sampled before undergoing biological treatment during regular mill operations. It was preserved, stored, and characterized for COD, biochemical oxygen demand (BOD), color, and pH parameters, following the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA (2012). The effluent was stored in 50-liter bottles and preserved in a cold room at a temperature of approximately 4 °C. The analyses were conducted in duplicate, and the results are presented as mean and standard deviation.

The PACs used in the study are commercially available, of plant origin, and have undergone different forms of activation. PAC1 was chemically activated with phosphoric acid (produced and supplied by Carbonado®), while PAC2 was physically activated with CO₂ (supplied by Shynt®).

The PACs were characterized using the iodine number test (standard NBR 12073/MB - 3410 – ABNT 1991), methylene blue index (JIS standard K 1474 1991), and pH at the point of zero charge, following the methodology used by Christian et al. (2017). The analyses were conducted in duplicate, and the results are presented as mean and standard deviation. The iodine number represents the adsorption capacity of compounds in the micropore region, while the methylene blue index assesses the adsorption capacity at the mesopore level. The zero charge point (pH_{Zcp}) is the pH value at which the surface charge of the PAC is neutral. This means that at pHs below the pH_{Zcp}, the surface of the activated carbon tends to have a positive charge, while at pHs above the pH_{Zcp}, the charge is negative. This concept is important because the surface charge can influence the interaction between the activated carbon and the compounds to be adsorbed.

The textural properties of the PACs were determined through N₂ physisorption using a Quantachrome NOVA 1000 instrument. Samples were degassed under vacuum at 77 K (-196 °C) for 12 hours prior to analysis. Approximately 80 mg of each sample was used and further degassed overnight at 393 K.

The specific surface area (S_{BET}) was estimated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, following the most recent International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) and International Organization for Standardization (ISO) recommendations (Viegas et al., 2020). The parameters of the activated carbons PAC1 and PAC2, total pore volume (V_{pore} - m³/g) and mean pore

diameter (d_{pore} - nm) were determined by BJH (Brunauer-Joyner-Halenda) method (Thommes et al., 2015).

The morphology and elemental compositions of the PAC samples were observed using a TESCAN VEGA3 scanning electron microscope (SEM) operating at 15 kV accelerating voltage, equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) chemical analysis system. The samples were dispersed and coated with a thin layer of evaporated gold.

The PAC characterization tests were used to help explain their performance when applied to effluent treatment.

2.2 Physicochemical tests with PAC (Phase 1)

Physicochemical tests utilizing PAC to assess its ability to reduce COD and color in the effluent were conducted in batch mode using an incubating shaker set at 100 rpm and a controlled temperature of 30°C.

During the experiments, 150 mL samples of the untreated effluent were subjected to contact with varying initial dosages of PAC (1, 2, and 3 g/L) for a duration of 20 hours per cycle. The PAC dosages were chosen using as a reference the optimum dosage ranges (1 - 6 g/L) used in studies using PAC in physicochemical trials in the treatment of pulp mill effluents (Diez et al., 1999; Hou et al., 2020). Following each 20-hour cycle, the effluent samples were filtered through qualitative filter paper to separate the PAC, which was subsequently dried in an oven at 105 °C until constant mass and reused in subsequent batches, completing a total of 10 cycles, as represented in Figure 2.2. Experiments were carried out in parallel under the same conditions as the main experiment in order to replenish the mass of PAC lost between cycles. This methodological condition allowed the PAC dosage applied to be maintained between treatment cycles. This procedure was repeated for each type of PAC and dosage applied. Control tests were also conducted under identical conditions, albeit without the addition of PAC, to assess the efficacy of PAC in reducing COD and color in the effluent.

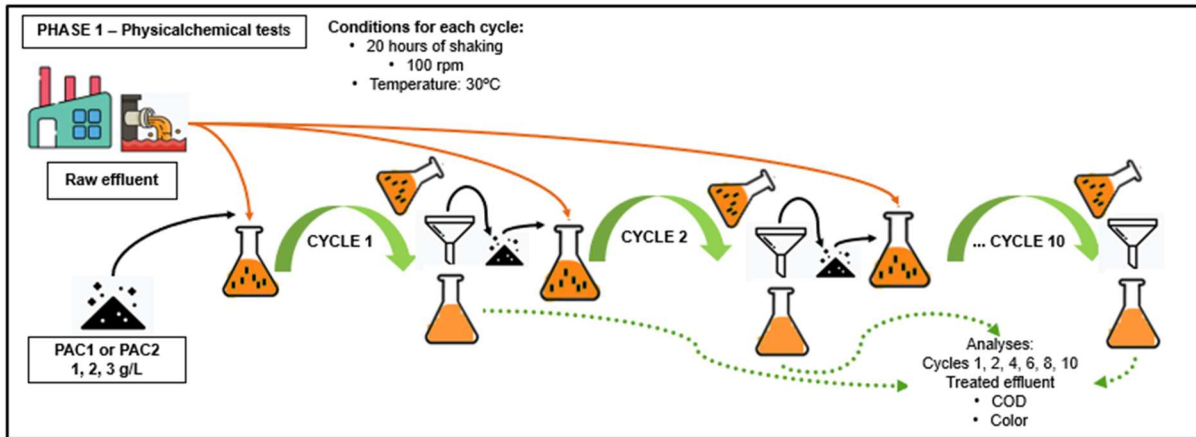


Figure 2.2 – Description of the procedure adopted in the physicalchemical tests (Phase 1).

The analysis of COD and color was conducted on filtered effluent samples after Cycles 1, 2, 4, 6, 8, and 10, in duplicate, following the methodologies outlined in the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA (2012).

The performance of PAC1 and PAC2 throughout the cycles was assessed and compared with the COD and color results measured in the effluent after each physicochemical treatment cycle. Results for each PAC were categorized by dosages of 1, 2, and 3 g/L and compared with both the control treatment (without PAC) and each other.

The impact of dosage on COD and color removal was evaluated when PAC demonstrated significant removal for both parameters. For this assessment, COD and color data were aggregated up to the cycles exhibiting a statistically significant difference compared to the control treatment. Removal efficiencies were calculated using the values of the control treatment and the values of the parameters after the physicochemical tests.

The COD and color removal index was calculated using the amounts of COD and color removed in the treatments with added PAC in relation to the control treatment divided by the PAC dosage applied. The indices were aggregated up to the cycles exhibiting a statistically significant difference and compared between treatments.

For data that showed normality (Shapiro-Wilk test - $p > 0.05$) and homogeneity of variances (Levene test - $p > 0.05$), analysis of variance (ANOVA) was carried out and the data was presented as mean and standard deviation and compared using the Tukey test. When the assumptions of normality and homogeneity of variances were

not met, the non-parametric Kruskal-Wallis test was used, with results presented as median values alongside their respective minimum and maximum values.

2.3 Addition of PAC to the biological treatment (Phase 2)

The simulation of an activated sludge treatment process was conducted in sequential bench batch reactors, built in 2 liters polyethylene containers. These reactors were equipped with air diffusers to ensure adequate aeration and to facilitate the mixing of raw effluent and biomass, as shown in Figure 2.3, which describes the procedure adopted for the operation of the biological reactor in the treatment of effluents with the addition of PAC.

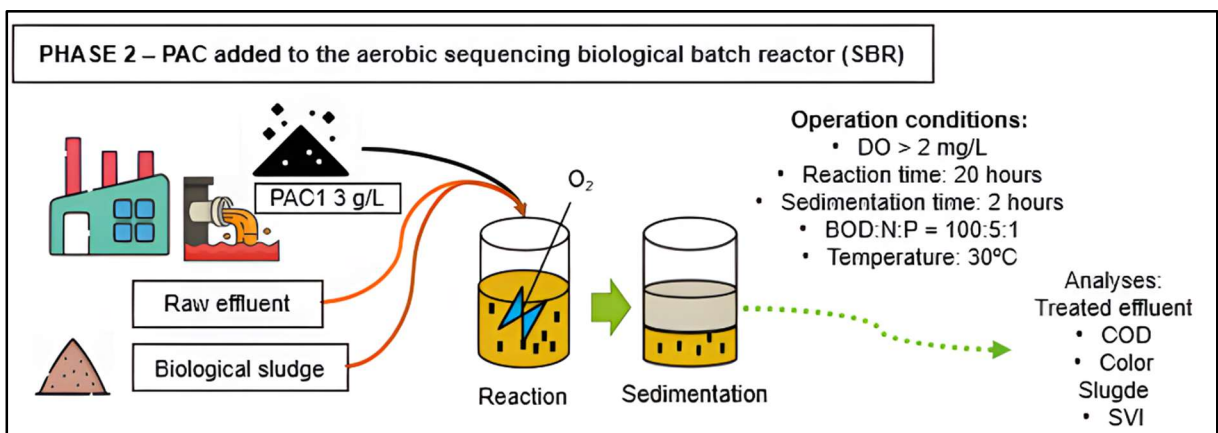


Figure 2.3 – Illustration of the procedure adopted in Phase 2.

The reactors were maintained with dissolved oxygen levels above 2 mg/L, an inlet pH of 7, a temperature of 30°C, a reaction time of 20 hours per cycle, and a sedimentation period of 2 hours. Nitrogen and phosphorus were added as sources of nutrients, maintaining a BOD:N ratio of 100:5:1. Monopotassium phosphate was added as a phosphorus source and urea as a nitrogen source.

The biological sludge inoculated in the treatment was obtained from the same pulp mill that provided the effluent and it was used in the trials after an acclimation period of 15 days, carried out under the same operating conditions as the control reactor.

One of the reactors was operated under controlled conditions, without the addition of PAC, while the other received an initial dosage of 3 g/L of PAC1. This dosage was chosen to follow an application rate of raw effluent COD per amount of PAC applied

(355 mgCOD/gPAC) similar to the optimum application range (321-383 mgCOD/gPAC) found in Castro et al. (2020). During the tests, both biological reactors (with and without PAC) were operated with a microbial biomass solids content of approximately 2500 mg/L.

The performance evaluation of the biological reactor with PAC1 was conducted by comparing the results for COD, color, and sludge volumetric index (SVI) over 8 cycles to the results of the control reactor (the used reference).

The COD, color, pH, and SVI analyses were performed in duplicate, according to the methodologies outlined in the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA (2012).

In the statistical analyses, the data were divided into two independent groups: (1) control (no use of PAC) and (2) 3 g/L application of PAC1. For data that did not meet normality requirements (Shapiro-Wilk test – $p > 0.05$) and or homogeneity of variances by Levene's test ($p > 0.05$), the nonparametric Mann-Whitney U test was applied to compare the median values of the groups. For data that met normality and homogeneity of variances requirements, the Student's t-test was applied.

The COD and color removal efficiencies in the biological treatment cycles were calculated using the values of the initial characteristics of the effluents and those after biological treatment.

2.4 Statistical Analyses

Statistical analyses were performed using Jamovi version 2.6.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effluent and PAC characteristics

The characteristics of the raw effluent are presented in Table 2.1, which shows typical levels of COD (860-7000 mg/L), BOD (142-1090 mg/L), color (660-2538 UC), and pH (6.4-8.2) for raw effluents from bleached kraft pulp mills. (Cabrera, 2017; Patel et al., 2021; Ramos et al., 2022; Vidal et al., 2021).

Table 2.1 – Physicochemical characteristics of the raw effluent

Parameters	Mean (standard deviation)
COD (mg/L)	1165 (\pm 30)
BOD (mg/L)	292 (\pm 31)
color (CU)	1563 (\pm 40)
pH	7.7 (\pm 0.1)

The characteristics of the PAC are presented in Table 2.2. The results for iodine number (IN), methylene blue index (MBI), point of zero-charge pH (pH_{zcp}), specific surface area (S_{BET}), total pore volume (V_{pore}), and mean pore diameter (d_{pore}) are typical of plant-based PAC (Çeçen and Atkas, 2011; Diniz et al., 2022; Grima-Olmedo et al., 2016; Gutiérrez et al., 2021; Morais, 2017).

Table 2.2 – Comparison of the characteristics of the activated carbons used

Parameters	Types of PAC	
	PAC1 (Chemical activation)	PAC2 (Physical activation)
IN (mgI/g)	817.2 (\pm 4.2)	790.4 (\pm 2.1)
MBI (mgMB/g)	85.2 (\pm 0.9)	100.5 (\pm 0.5)
pH _{zcp}	7.5 (\pm 0.2)	7.3 (\pm 0.5)
S_{BET} (m ² /g)	710	706
V_{pore} (cm ³ /g)*	0.19	0.17
d_{pore} (nm)	4.2	4.2

*Estimated using the desorption branch for pores larger than 3.1 nm in diameter.

IN=Iodine Number; MBI= methylene blue index; pH_{zcp} = point of zero-charge pH; S_{BET} = specific surface area; V_{pore} =total pore volume; d_{pore} = mean pore diameter.

The IN results show that PAC1 has a greater capacity to adsorb lower molecular mass compounds in the micropore region compared to PAC2, while the MBI values indicate a greater adsorption capacity of PAC2 for higher molecular mass compounds in the mesopore region compared to PAC1. The textural properties, the specific areas (S_{BET}), total pore volume (V_{pore}), and mean pore diameter (d_{pore}) are consistent with the literature (Grima-Olmedo et al., 2016). The high surface area values for PAC1 (710 m²/g) and PAC2 (706 m²/g) are likely to be due to activations with phosphoric acid and CO₂. Chars without activation demonstrate significantly lower surface areas. The

similar pH_{zpc} , S_{BET} , V_{pore} and d_{pore} values indicate that these parameters do not influence the differences in the adsorption capacities of the studied PAC.

It is possible that the different adsorption capacities of the PAC are related to the type of activation. Studies have reported that chemical activation modifies the adsorption characteristics of PAC and improves their adsorption capacity compared to physical activation (Lewoyehu, 2021; Sultana et al., 2022; Ullah et al., 2024).

The results of Standard Temperature Pressure (STP - cm^3/g) of the activated carbon samples can be viewed in Figure 2.4. The adsorption/desorption isotherms of these samples are similar and exhibit a type II pattern. Standard type II isotherms indicate that the adsorption process occurs favorably and in multiple layers. The presence of multilayers enhances adsorption effectiveness due to the addition of more molecular layers (Thommes et al., 2015).

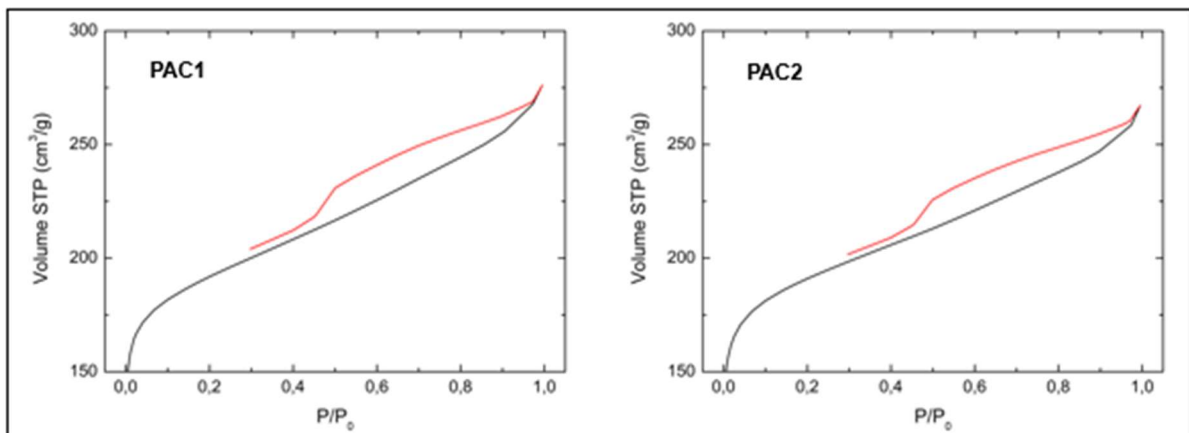


Figure 2.4 – N_2 Adsorption/desorption isotherms of PAC1 and PAC2.

Figure 5 demonstrates the scanning electron micrographs (SEM) depicting the morphology of the studied PAC. The micrographs of both samples reveal a complex network of fibers and particles of various shapes and sizes. The samples exhibit a honeycomb-like structure with adjacent cavities forming a system of large pores. This morphology is highly effective for adsorption processes, as the wide pore dimensions (of similar sizes) act like channels. Similar morphologies have been reported for chars activated with phosphoric acid (Avelar et al., 2010; Yupin et al., 2022) and CO_2 (Avelar et al., 2010; Grima-Olmedo et al., 2016).

The SEM micrograph of PAC1 (Figure 2.5A) shows that even after chemical activation with phosphoric acid, the morphology remained mostly intact. However,

Figure 2.5B indicates that the integrity of PAC2 was partially compromised or damaged after physical activation with CO₂. This morphological difference is likely due to the type of activation used during PAC production. Chemically activated PAC are usually produced at lower temperatures and shorter activation times than physically activated PAC, which helps maintain a more regular structure and higher quality (Lewoyehu, 2021; Ullah et al., 2024).

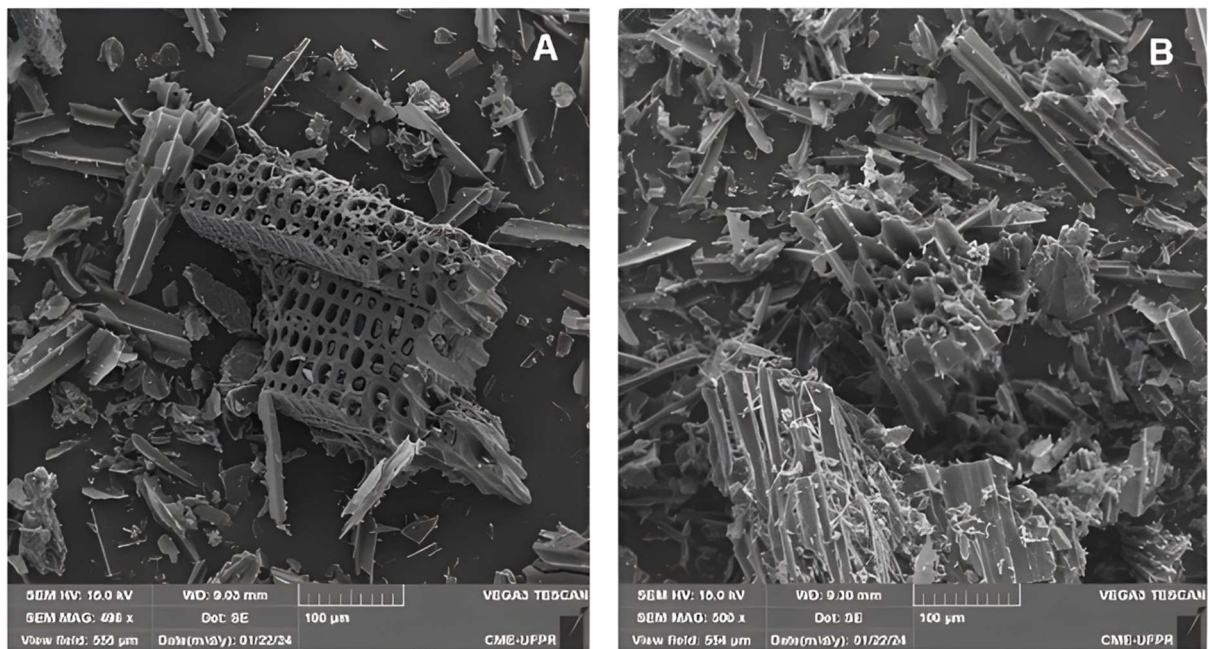


Figure 2.5 – SEM images of chemically activated PAC1 (A) and physically activated PAC2 (B).

Figure 2.6 demonstrates the EDS spectra depicting the elemental compositions of PAC samples. In Figure 6A, PAC1 exhibits the following composition: 86.4% carbon (C), 12.5% oxygen (O), 0.4% silicon (Si), and less than 0.2% of other elements such as calcium (Ca), potassium (K), sulphur (S), aluminium (Al), and magnesium (Mg). In Figure 6B, PAC2 exhibits the following composition: 92.2% carbon, 6.5% oxygen, 0.5% silicon, and less than 0.3% of other elements such as Ca, K, S, Al, and Mg. The higher oxygen content in PAC1 compared to PAC2 suggests that PAC1 likely possesses oxygenated functional groups on the charcoal surface, enhancing its capacity to adsorb certain compounds. Zeghioud et al. (2022) report a positive correlation between oxygen content in charcoal and the presence of functional groups such as hydroxyl, carboxyl, and carbonyl on the PAC surface. Qiu et al. (2022) state that increased

oxygen-containing functional groups promote stronger intermolecular interactions, thereby improving adsorption efficiency.

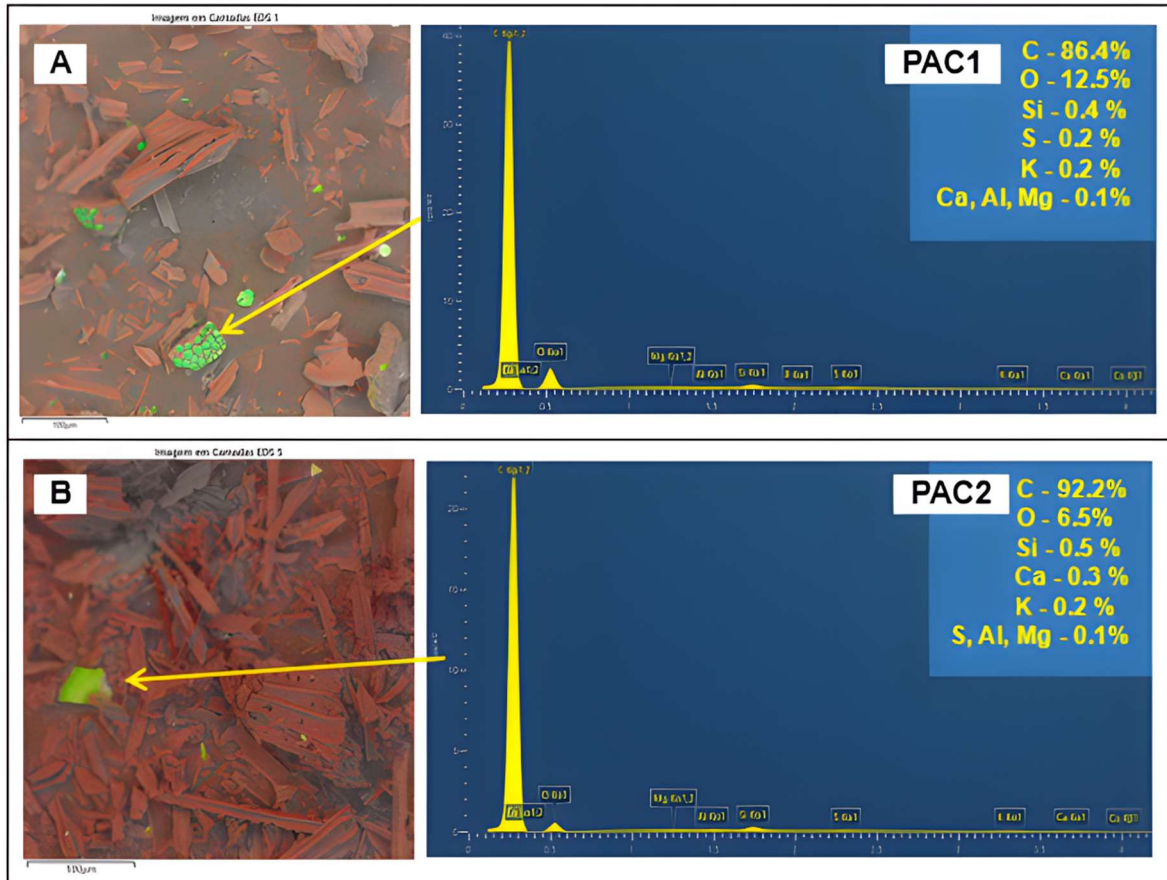
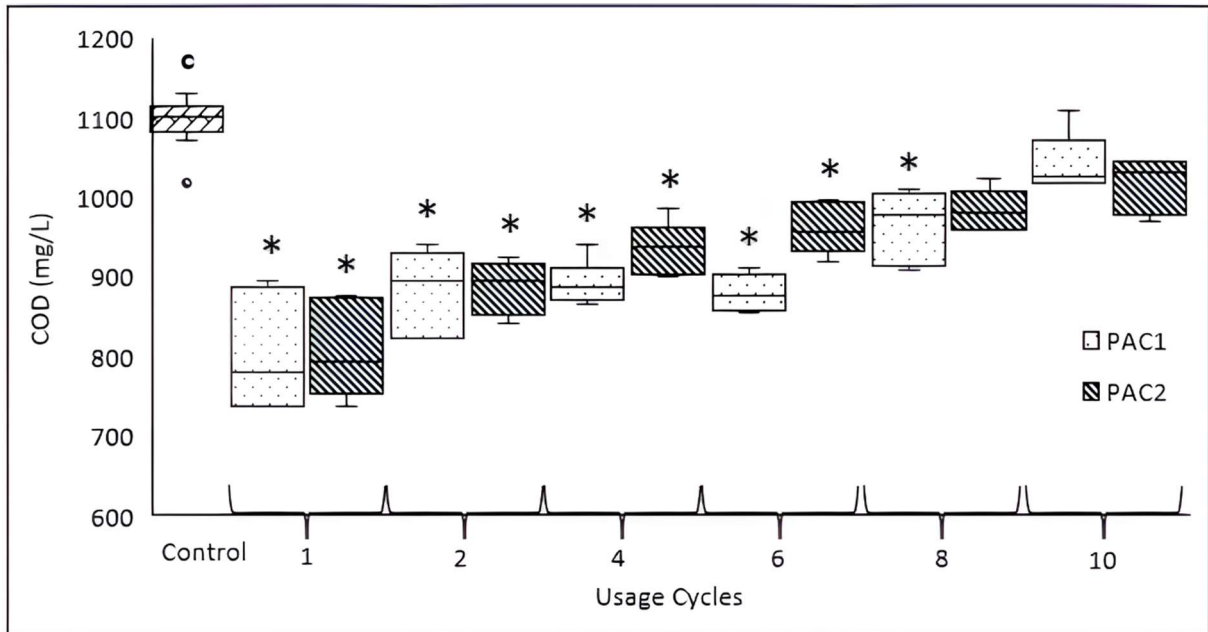


Figure 2.6 – EDS spectra of PAC1 (A) and PAC2 (B)

3.2 Physicochemical tests (Phase 1)

Figure 2.7 compares the effluent COD (PAC-free treatment) with the treated COD values from the physicochemical tests over different cycles of PAC1 and PAC2 at dosages of 1, 2, and 3 g/L, grouped together.



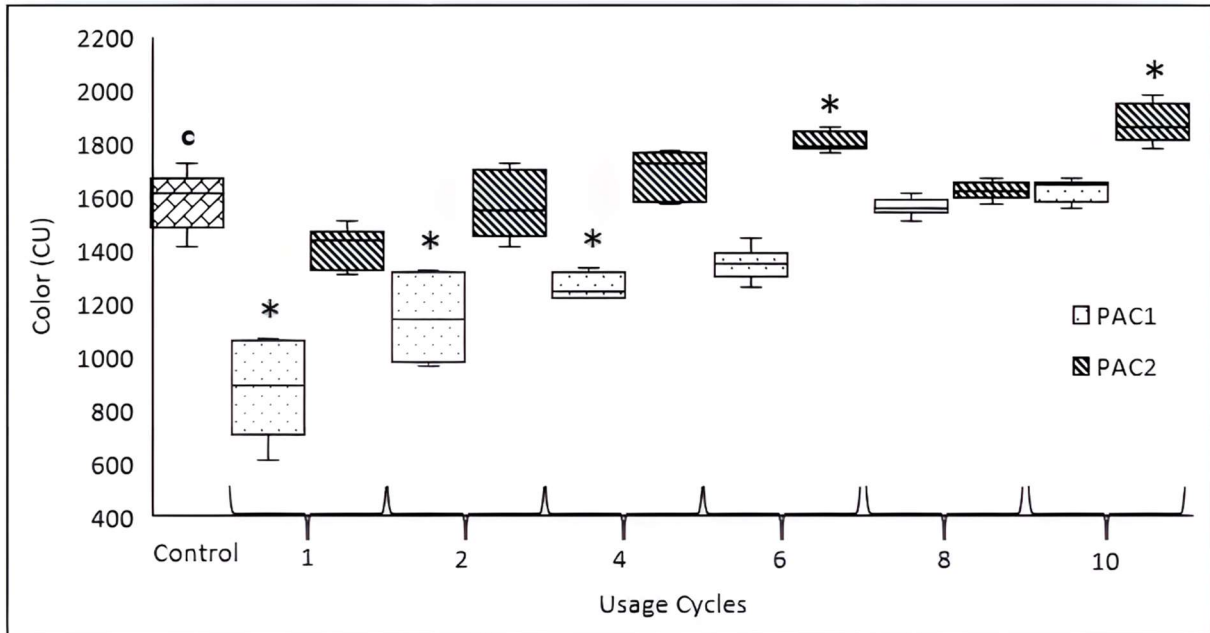
*Significant difference by Kruskal-Wallis test at 0.05 significance when comparing the median COD of each cycle with the control.

^c Control treatment.

Figure 2.7 – Comparison of the COD results of PAC1 and PAC2 with the control (PAC-free treatment) after physicochemical treatment across cycles.

A COD reduction of 29.2% for PAC1 and 27.9% for PAC2 was observed after Cycle 1 compared to the control treatment. The reduction gradually decreased over the cycles, attributed to the occupation and saturation of PAC adsorption sites by compounds in the effluent (Hou et al., 2020). Nevertheless, the results indicate that PAC1 retains potential for reuse with a significant COD reduction compared to the control treatment up to Cycle 8, and PAC2 up to Cycle 6.

Figure 2.8 presents the results comparing the color values of the control sample (PAC-free treatment) with the different cycles of PAC1 and PAC2 at dosages of 1, 2, and 3 g/L, grouped together, after the physicochemical tests.



*Significant difference by Kruskal-Wallis test at 0.05 significance level when comparing the median color of the cycle with the control.

^c Control treatment.

Figure 2.8 – Comparison of the color results for PAC1 and PAC2 with the control (PAC-free treatment) after physicochemical treatment across cycles.

A tendency of efficiency reduction was also observed for color over the cycles. The reduction, compared to the control, occurred up to Cycle 4 for PAC1, remaining statistically equal for the other cycles. For PAC2, the color was not reduced; on the contrary, it increased compared to the control in Cycles 6 and 10. Although the color increase in physicochemical tests using PAC to treat pulp mill effluents has not been reported, most of the research found in literature used treated effluents and exposed them to PAC in only a single cycle (Diez et al., 1999). Physicochemical tests in raw effluents with a greater number of use cycles impose more severe requirements on the adsorption capacity of PAC. Possibly, PAC2, after severe saturation, began to contribute to the effluent color increase.

The results corroborate other studies that demonstrated the potential for reducing COD and color in pulp mill effluents by evaluating the effects of PAC in only a single cycle (Diez et al., 1999; Hou et al., 2020; Malik et al., 2018). The results of using PAC in multiple cycles are crucial because they show the potential for reuse in effluent treatment. This may also lead to treatment systems that use lower dosages of virgin PAC, generate less sludge, and reduce treatment costs.

Table 2.3 presents the results of COD and color in the effluent for PAC1 and PAC2, grouped by applied dosages and cycles (1, 2, 4, 6, 8, and 10), following the physicochemical treatment tests, compared to the control treatment (PAC-free).

Table 2.3 – Comparison of COD and color in the effluent after physicochemical tests

Parameters	Treatment		
	Control (N=12)	PAC1 (N=36)	PAC2 (N=36)
COD (mg/L)	1101 (1018; 1131) a	902 (737; 1108) b	953 (738; 1046) b
color (CU)	1610 (1410; 1723) a	1322 (613; 1670) b	1685 (1310; 1986) a

Values are presented as medians with minimum and maximum values in parentheses.

Lines followed by the same letters do not differ statistically by the Kruskal-Wallis test at the 0.01 significance level.

N = number of samples considered in the analysis.

The results showed a reduction in COD compared to the control treatment with the use of both PAC1 and PAC2, with no significant difference in COD reduction between the two PAC treatments. These findings are consistent with studies that identified organic matter removal in pulp mill effluents using PAC in physicochemical tests (Hou et al., 2020).

Only PAC1 was effective in reducing color. As PAC1 has a higher micropore content compared to PAC2, according to the iodine number (IN) test, it is likely that the compounds responsible for the color in pulp mill effluents are removed more effectively by PAC with a higher level of micropores, i.e., higher IN values. Hou et al. (2020) also found better removal of compounds in pulp mill effluents using modified PAC with higher micropore content. Additionally, the superior morphological structure demonstrated by SEM and the higher oxygen content detected by the EDS spectrum of PAC1 reinforce its greater adsorption capacity compared to PAC2, which was physically activated. Yupin et al. (2022) also found high color removal in physicochemical tests on pulp mill effluents using chemically activated carbon with phosphoric acid.

PAC1, which is chemically activated, demonstrated better potential for use in treating raw effluent from the plant compared to PAC2, which is physically activated, for the combined removal of COD and color. This indicates that chemically activated PAC is more effective at reducing COD and color in the treatment of pulp mill effluents

than physically activated PAC. Sultana et al. (2022) states that chemical activation techniques enhance the adsorptive properties of PAC, particularly through modifications to the functional groups on the surface that increase the affinity of PAC for the adsorbate.

The results comparing the effect of PAC dosage on COD and color are presented in Table 2.4. The evaluation of the optimal application dosage considered the data for PAC1, which showed a reduction in both parameters. COD and color data were collected up to the last cycle of use, with significant differences compared to the control.

Table 2.4 – Comparison of effluent COD and color results after physicochemical tests at different dosages of PAC1

Dosage (g/L)	Parameters	
	COD (mg/L)	color (CU)
0 (Control)	1095 (± 30) a	1585 (± 105) a
1	929 (± 40) b	1235 (± 136) b
2	879 (± 75) bc	1084 (± 156) bc
3	846 (± 64) c	975 (± 257) c

Values are presented as mean and standard deviation in parentheses. Columns followed by the same letters do not differ statistically by the Tukey test at a 0.05 level of significance.

The application of PAC1 at the tested dosages reduced COD by 15.2% to 22.7% and color by 22.1% to 38.5% compared to the control treatment for mill effluents. The reductions in COD and color are lower than those reported in other studies. Hou et al. (2020) demonstrated COD removal of 75% at a dosage of 1.2 g/L. Diez et al. (1999) demonstrated color removal above 90% at a dosage of 6 g/L. However, these authors performed physicochemical tests under more favorable conditions than those applied in this study, using biologically treated effluents and in only a single cycle. The main difference between this work and that of these authors was to assess the possibility of reusing PAC for more cycles in the treatment of these effluents. The results showed that even under severe application conditions, i.e. in raw effluents from the mill, where there is still a high load of organic compounds, the reuse of PAC is possible. This is important for reducing adsorbent purchase costs.

Increasing the PAC1 dosage from 1 to 3 g/L provided a significant reduction in COD and color, while the increase from 2 to 3 g/L did not show a significant difference. Hou et al. (2020) studied the effect of applying PAC as a form of physical-chemical treatment to biologically treated effluents from a pulp mill and used PAC dosages of 0.4 to 1.8 g/L. The authors observed that with dosages of 0.4 to 1.2 g/L there was an increase in COD adsorption, as the PAC adsorption sites were not yet completely saturated. However, increasing the dosage from 1.2 to 1.8 g/L did not result in an increase in adsorption. The authors attributed this to the saturation of adsorption sites and the greater possibility of particle aggregation at higher dosages, which resulted in a decrease in the surface contact area of PAC. It is noteworthy that the dosages applied in the work by Hou et al. (2020) were lower than the dosages in this work, since Hou et al. (2020) studied an effluent that had already been treated biologically with lower COD (115-125 mg/L) and color (50-60 UC) levels than those presented by the raw effluents in this study (COD of 1165 ± 30 and color of 1563 ± 40).

In general, under the adopted conditions, dosages of 2 and 3 g/L of PAC1 were the most effective for the joint reduction of COD and color, with reductions of up to 22.7% for COD and 38.5% for color, respectively.

The results comparing the effects of the COD and color removed in relation to the amount of adsorbent mass applied are shown in Table 2.5. The removal index considered the COD and color data from PAC1 grouped up to the cycles that showed a significant difference in relation to the control treatment.

Table 2.5 – Comparison of COD and color removal rates per amount of adsorbent applied after the physicochemical tests for the different PAC1 dosages

Dosage (g/L)	Parameters	
	COD Removal Index * (mgCOD.gPAC ⁻¹)	Color Removal Index ** (UC.gPAC ⁻¹ .L)
1	190 (9; 217) a	325 (±183) a
2	114 (8; 187) ab	239 (±102) a
3	76 (36; 125) b	198 (±94) a

*Values are presented as median, with minimum and maximum values in parentheses. Columns followed by the same letters do not differ statistically by the Kruskal-Wallis test at a 0.05 level of significance.

**Values are presented as mean and standard deviation in parentheses. Columns followed by the same letters do not differ statistically by ANOVA (Fisher) at a 0.05 level of significance.

There was a significant reduction in the COD removal rate only when the PAC dosage was increased from 1 to 3 g/L, while the increase from 2 to 3 g/L did not show a significant difference. There was no effect of increasing the dosage on the color removal rate. These results reinforce those presented by Hou et al. (2020), that increasing the dosage does not always result in an improvement in the adsorbent's application efficiency, due to the possible formation of PAC aggregates at higher dosages. This reduces the contact surface of the adsorbent and consequently its adsorption effectiveness. Although this loss of adsorption effectiveness does occur, increasing the dosage of PAC can be justified depending on the need to meet more restrictive effluent discharge quality standards in terms of COD and color.

3.3 Addition of PAC to the biological treatment (Phase 2)

In this trial, PAC1 was added at a dosage of 3 g/L to the sequencing batch reactors (SBR), and the treatment was evaluated over eight cycles. PAC1 was chosen for use in biological treatment due to the best results obtained in the previous physicochemical tests (Phase 1).

Table 2.6 presents a comparison of the characteristics of the effluents after biological treatment between the control reactor and the reactor using PAC1 at a dosage of 3 g/L.

Table 2.6 – Comparison of physicochemical characteristics of effluents after biological treatment

Parameters	Treatment (N=8)		p-value
	Control	PAC1	
COD* (mg/L)	344 (325; 359)	286 (218; 307)	<0.001
color* (CU)	1147 (1030; 1170)	879 (707; 930)	<0.001
SVI* (mL/gSST)	72 (67; 88)	52 (48; 63)	<0.001
pH**	8.7 (\pm 0.09)	8.7 (\pm 0.07)	0.391

*Data presented as median with minimum and maximum values in parentheses (Mann-Whitney test).

**Data presented as mean with standard deviation in parentheses (t-test).

N = number of samples considered in the analysis.

The results indicated a significant reduction in COD and color compared to the control treatment, while the pH remained unchanged.

COD and color in the effluents primarily originate from organic compounds resulting from wood processing. The use of an adsorbent agent with a high affinity for organic compounds, such as PAC in the biological reactor, is expected to help remove these parameters, as found in other studies (Castro and Xavier, 2020; Kenedy et al., 2000).

The final COD values found in the study for the control and PAC treatments are close to those found by Castro and Xavier (2020), COD of 347 mg/L in activated sludge treatment and 303 mg/L with the application of 2 g/L of PAC. With regard to color, the reduction in this parameter with the application of PAC was important, as several authors describe the worsening of effluent color only with the use of biological treatment (Kamali and Khodaparast, 2015; Ramos et al., 2022).

The results of COD and color reduction confirm the potential of adding PAC to the biological reactor to enhance the treatment performance of pulp mill effluents. This approach offers lower implementation costs compared to physicochemical treatment using PAC or other chemicals.

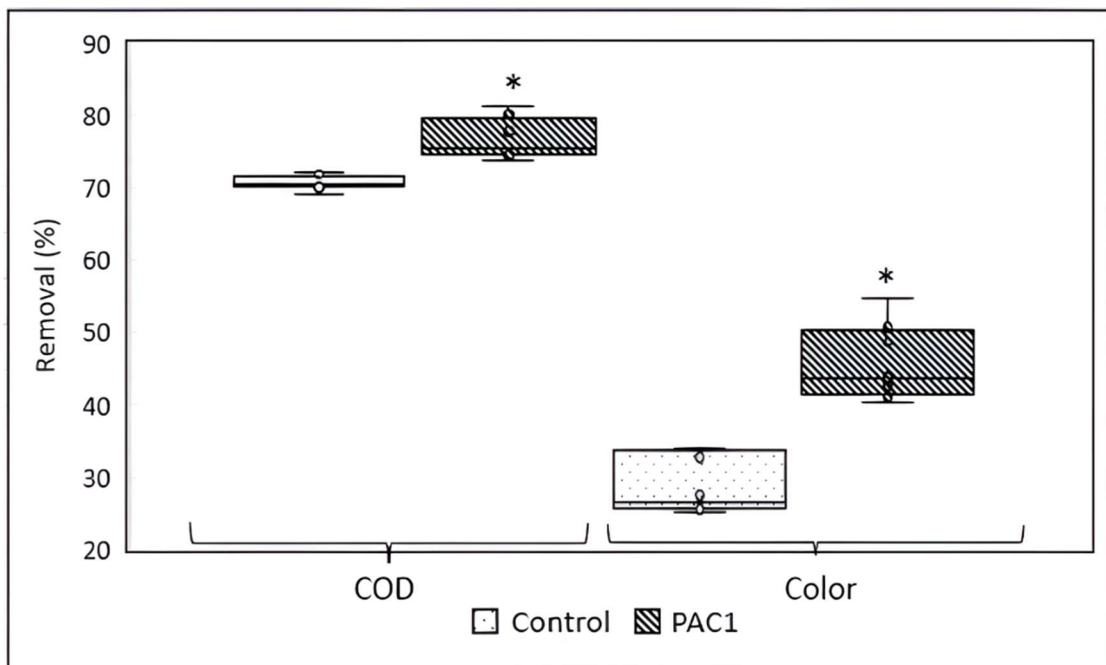
A substantial improvement in sludge settleability, with a 27.7% reduction in the SVI of the reactor with PAC compared to the control reactor, was observed. These results agree with Gutiérrez et al. (2021) and Hu et al. (2015), who reported improved sludge settling with the application of PAC to activated sludge systems.

Both the control reactor and the one with PAC application had good settleability, which is considered good for SVI values < 100 mL/gSST (Metcalf and Eddy 2014).

However, the gain in settleability indicates that the application of PAC can mitigate the recurring problems of difficulty in sedimenting biological sludge in activated sludge reactors operating in the sector's mills (Cabrera 2017; Kamali and Khodaparast 2015). In activated sludge reactors, when the biological sludge has difficulty settling, part of the microbial biomass that should be retained in the treatment system is lost. This causes two problems: (1) the transfer of a higher content of organic solids, deteriorating the final quality of the effluent that will be returned to the environment; (2) and the loss of efficiency of the activated sludge system due to the lower content of biomass that can be recirculated for the biological degradation of the organic matter present in the effluent within the biological reactor (Metcalf and Eddy 2014). Luo et al. 2018, studied an activated sludge reactor that treated sewage with settleability problems and observed a decrease in COD removal efficiency from 90% to 74% with the increase in SVI from 210 to 418 mL/gSST.

Maintaining the pH values indicates that no pH correction is needed when PAC is added to the activated sludge reactor.

Figure 2.9 compares the efficiencies of COD and color removal over the eight treatment cycles between the control reactor and the reactor with PAC application.



*Significant difference determined by the Mann-Whitney U test at a 0.05 significance level.

Figure 2.9 – Comparison of COD and color removal efficiencies between control biological treatment and treatment with PAC1.

Adding PAC to the SBR improved COD removal efficiency from 70.5% to 75.5% and color removal from 26.6% to 43.8%. Castro et al. (2020) demonstrated that applying a 2 g/L dosage of PAC in an activated sludge reactor treating effluents from a Brazilian long fiber kraft pulp mill improved COD removal from 46% to 55% and color removal from 11% to 28%. The difference in COD removal efficiencies between the control reactors of 46% in the work by Castro et al. (2020) and 75.5% efficiency in the present work can be explained by the type of wood that is processed in the effluents of the mills studied. Activated sludge reactors in bleached softwood pulp mills usually remove around 50% of COD, while mills that produce softwood pulp have over 65% COD removal using activated sludge treatment systems (Da Mata et al., 2020). The gains in color are similar in both studies (around 17%). The 17.2% increase in color removal with PAC addition is significant, especially considering that conventional biological treatment can even increase color values in pulp mill effluent after secondary treatment (Kamali and Khodaparast, 2015).

The results of Phase 2 indicate that hybridizing conventional biological treatment of activated sludge from bleached kraft pulp mills with the addition of PAC directly to the biological treatment can reduce recalcitrant organic material, COD, and color in the treated effluents. These results were anticipated due to PAC's high porosity, large surface area, and significant surface interactions (Rizzo et al., 2019).

CONCLUSIONS

The study demonstrated the potential for using PAC to reduce COD and color in the treatment of effluents from kraft pulp mills and contributes with insights into PAC's role in treating kraft pulp mill effluents, particularly regarding its reuse potential and effectiveness compared to traditional methods.

The type of PAC activation influenced physicochemical treatment performance. Chemically activated carbon (PAC1) showed better results than physically activated carbon (PAC2) in the effluents studied. The persistence of the COD reduction effect in the physicochemical tests occurred up to 8 cycles for PAC1 and up to 6 cycles for PAC2. Colour removal was only proven for PAC1 and its effectiveness occurred up to 4 cycles of use. The study also demonstrated the potential for reusing PAC in several treatment cycles, allowing for lower PAC dosages and reduced operating costs.

Adding PAC1 (3 g/L) to the SBR increased COD removal from 70.5% to 75.5% and color removal from 26.6% to 43.8%. An improvement in sludge settling was also observed. This application option for PAC is attractive, improving the final characteristics of the effluent without the need for new treatment units.

Future research is recommended to evaluate the addition of PAC to full-scale activated sludge reactors and the costs involved. In addition, the literature lacks studies evaluating the effectiveness of PAC application in reducing chronic toxicity in fish and endocrine disruption effects, which are challenges to be overcome in pulp mill effluents.

REFERENCES

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Carvão ativado pulverizado (NBR 12073) – Determinação do número de iodo (MB 3410), Rio de Janeiro, 1991.
- AVELAR, F. F., BIANCHI, M. L., GONÇALVES, M., MOTA, E. G. The use of piassava fibers (*Attalea funifera*) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, 101: 4639–4645, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.103>
- AZIZI, D., ARIF, A., BLAIR, D., DIONNE, J., FILION, Y., OUARDA, Y., PAZMINO, A. G., PULICHARLA, R., RILSTONE, V., TIWARI, B., VIGNALE, L., BRAR, S. K., CHAMPAGNE, P., DROGUI, P., LANGLOIS, V. S., BLAIS, J. A comprehensive review on current technologies for removal of endocrine disrupting chemicals from wastewaters. **Environmental Research**, 207: 112196, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112196>.
- CABRERA, M. N. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and treatment. In: Farooq R (ed) Biological wastewater treatment and resource recovery. **IntechOpen** :119–139, 2017. Doi: 10.5772/67537.
- CAMPINAS, M., VIEGAS, R. M.C., ALMEIDA, C. M.M., MARTINS, A., SILVA, C., MESQUITA, E., COELHO, M. R., SILVA, S., CARDOSO, V. V., BENOLIEL, M. J., ROSA, J. R. Powdered activated carbon full-scale addition to the activated sludge reactor of a municipal wastewater treatment plant: Pharmaceutical compounds control and overall impact on the process. **Journal of Water Process Engineering**, 49: 102975, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102975>.
- CAMPOS, J. C., MACHADO, C. R. A., COUTO, J. M. S., FLORIDO, P. L., CERQUEIRA, A. C., SANTIAGO, V. M. J. Evaluation of an Activated Sludge Process Combined with Powdered Activated Carbon for the Treatment of Oil Refinery Wastewater. **Journal of international environmental application and science**, 9: 24-36, 2014.
- CONDEZO CASTRO, T., CARDOSO, M., PASSOS REZENDE, A., OLIVEIRA CARNEIRO, A., QUARTAROLI, L., MUDADU SILVA, C. Possible alternatives for using kraft lignin as activated carbon in pulp mills – a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 38(2): 209-228, 2023. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0099>
- CASTRO, K. C., XAVIER, C. R. Kraft Effluent Treatment by Activated Sludge Systems with added Activated Carbon as Support Medium. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, 55 (4): 510–524, 2020. <https://doi.org/10.5327/z2176-947820200652>
- ÇEÇEN, F., AKTAŞ, Ö. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**. Weinheim. 388 p., 2011.

CHRISTIAN, N. S., NGOMO, H. M., RAOUL, T., T. D., ANAGHO, S. S. Optimisation of Activated Carbon Preparation by Chemical Activation of Ayoues Sawdust, Cucurbitaceae Peelings and Hen Egg Shells Using Response Surface Methodology. **International Research Journal of Pure and Applied Chemistry**, 14 (4): 1-12, 2017. <https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2017/36021>

DA MATA, R.A.; MORAIS, I.L.H.; SILVA, C.M. Characterization of thermophilic aerobic granular sludge for the treatment of bleached kraft pulp mill effluent. **Bioresources**, 15: 7191-7206, 2020.

Diez, M. C., Mora, M. L., Videla, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, 33 (1): 125-130, 1999.

DINIZ V., RATH G., RATH S., ARAÚJO L. S., CUNHA D. G. F. Competitive kinetics of adsorption onto activated carbon for emerging contaminants with contrasting physicochemical properties. **Environ Sci Pollut Res Int.**, 29(28): 42185-42200, 2022. doi:10.1007/s11356-021-16043-2

FREITAS, F. P. **Resíduo madeireiro para síntese de carvão ativado à base de quitosana**. Ph.D. thesis. Federal University of Viçosa. Viçosa, MG, 2020.

GRIMA-OLMEDO, C., RAMIREZ-GÓMEZ, A., GÓMEZ-LIMÓN, D., CLEMENTE-JUL, C. Activated carbon from flash pyrolysis of eucalyptus residue. **Heliyon**, 2 (9): e00155, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2016.e00155>.

Gutiérrez, M., Grillini, V., Pavlović, D.M., Verlicchi, P. Activated carbon coupled with advanced biological wastewater treatment: a review of the enhancement in micropollutant removal. **Sci. Total Environ.**, 790: 148050, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148050>.

HEIDARINEJAD, Z., DEHGHANI, M.H., HEIDARI, M., JAVEDAN, G., ALI, I., SILANPAA, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environ. Chem. Lett.**, 18: 393–415, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>

Hou, R., Li, H., Chen, H., Yuan, R., Wang, F., Chen, Z., Zhou, B. Tertiary Treatment of Biologically Treated Effluents from Pulp and Paper Industry by Microwave Modified Activated Carbon Adsorption. **Desalination and water treatment**, 182: 118–126, 2020. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25220>

HU, Q. Y., LI, M., WANG, C., JI, M. Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater. **Journal of hazardous materials**, 295: 1–8, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.070>

HUANG, M., QI, F., SHI, X., HU, H. COD fractionation and toxicity of pulp and paper mill wastewaters in a tertiary process. **Desalination and Water Treatment**, 56 (3): 615-621, 2015. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.940384>

HUBBE, M. A., METTS, J. R., HERMOSILLA, D., BLANCO, M.A., YERUSHALMI, L., HAGHIGHAT, F., LINDHOLM-LEHTO, P., KHODAPARAST, Z., KAMALI, M., ELLIOT, A. Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities. **Bioresources**, 11: 7953-8091, 2016.

JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. JIS K 1474 - Test methods for activated carbon, 1991.

KAMALI, M., KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, 114: 326-342, 2015.

KENNEDY, K. J., GRAHAM, B., DROSTE, R. L.; FERNANDES, L., NARBAITZ, R. Microtox™ and Ceriodaphnia dubia toxicity of BKME with powdered activated carbon treatment™. **Water AS**, 26. (2): 205-216, 2000.

LEWOYEHU, M. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 159: 105279, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279>.

LINDHOLM-LEHTO, PC, KNUUTINEN, JS, AHKOLA, HSJ *et al.* Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 22, 6473–6499, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4163-x>

LUO, Y., LI, D., BAO, L., ZHANG, J. Filamentous sludge bulking recovery to a limited state for pollutant removal improvement using a novel gravity selector. **Desalination and Water Treatment**, 135: 177-187, 2018. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23263>

MALIK, A., KAKKAR, S., GUPTA, S. Removal of colour from alkali extracted wastewater of Pulp and paper mill using fly ash as adsorbent. **Journal of Applied and Natural Science**, 10(4): 1318-1324, 2018. <https://doi.org/10.31018/jans.v10i4.1836>

METCALF, L.; EDDY, H. *Wastewater Engineering - Treatment and resource recovery*. 5. ed. McGraw Hill, 2014.

MONTEIRO, K. A.; SILVA, A. A. S. Removal of aquatic toxicity by activated carbon produced from industrial sludge. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, 15 (1), 9-24, 2024. <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2024.001.0002>

MORAIS, R. M. **Produção de carvões ativados preparados a partir de diferentes materiais precursores. Dissertação** (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). 39 p. Instituto de Florestas, Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

ODA, T. Y. R., REZENDE, A. A. P., SOUSA, R. C. S., SILVA, C. L. Production and characterization of adsorbents derived from industrial biological sludge. **Brazilian Journal of Development**, 7(6): 57081-57092, 2021. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n6-218>

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. **Ecotoxicol Environ Saf.**, 171: 256-263, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.092>

PATEL, K., PATEL, N., VAGHAMSHI, N., SHAH, K., DUGGIRALA, S.M., DUDHAGARA, P. Trends and strategies in the effluent treatment of pulp and paper industries: A review highlighting reactor options. **Curr. Res. Microb. Sci.** 2:100077, 2021.

QIU, B., SHAO, Q., SHI, J., YANG, C., CHU, H. Application of biochar for the adsorption of organic pollutants from wastewater: Modification strategies, mechanisms, and challenges. **Separation and Purification Technology**, 300: 121925, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121925>.

RAMOS, M. D. N., RANGEL, A. S., AZEVEDO, K. S.; MELO, M. G. B.; OLIVEIRA, M. C., WATANABE, C. M. U., PEREIRA, F. F., SILVA, C. M., AGUIAR, A. Characteristics and treatment of Brazilian pulp and paper mill effluents: a review. **Environmental monitoring and assessment**, 94(9): 651, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10331-1>

RIZZO, L., MALATO, S., ANTAKYALI, D., BERETSOU, V.G., DOLIC, M.B., GERNJAK, W., HEATH, E., IVANCEV-TUMBAS, I., KARAOLIA, P., RIBEIRO, A.R.L. Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. **Sci. Total Environ.**, 655: 986-1008, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.265>

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 22th ed, American Public Health Association (APHA) /American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2012.

SULTANA, M., ROWNOK, M. H., SABRIN, M., RAHAMAN, M. H., ALAM, S. M. N. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. **Cleaner Engineering and Technology**, 6: 100382, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A.V., OLIVIER, J.P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, 87 (9-10): 1051-1069, 2015. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

ULLAH, S., SHAH, S. S. A., ALTAF, M., HOSSAIN, I., SAYED, M. E. E., KALLEL, M., EL-BAHY, Z. M. REHMAN, A. U. NAJAM, T., NAZIR, M. A. Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application, and future challenges. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 179:106480, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106480>

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**, 13: 9288, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13169288>

VIEGAS, R. M.C., MESTRE, A. S., MESQUITA, E., CAMPINAS, M., ANDRADE, M. A., CARVALHO, A. P., ROSA, M. J. Assessing the applicability of a new carob waste-derived powdered activated carbon to control pharmaceutical compounds in wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, 743:140791, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140791>

VÖLKER, J., STAPF, M., MIEHE, U., WAGNER, M. Systematic Review of Toxicity Removal by Advanced Wastewater Treatment Technologies via Ozonation and Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, 53, (13): 7215-7233, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00570>

WONG, S., NGADI, N., INUWA, I. M., HASSAN, O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, 175, 361-375, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>

YUPIN, K., NEAMHOM, T., SINGHKANT, C., SREESAI, S., POLPRASERT, S. Color Removal of Pulp and Paper Mill Wastewater Using Residual Eucalyptus Wood. **Env. and Nat. Resour. J.**, 20(4): 419-425, 2022. <https://doi.org/10.32526/ennrj/20/202200038>

ZEGHIOUD, H., FRYDA, L., DJELAL, H., ASSADI, A., KANE, A. A comprehensive review of biochar in removal of organic pollutants from wastewater: characterization, toxicity, activation/functionalization and influencing treatment factors. **Journal of Water Process Engineering**, 47:102801, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102801>

CAPÍTULO 3

EFFECT OF ADDING POWDERED ACTIVATED CARBON IN SEQUENCING BATCH ACTIVATED SLUDGE REACTORS FOR TREATING KRAFT PULP MILL EFFLUENTS

ABSTRACT

The pulp and paper industry plays a significant role in many countries, with substantial social, economic, and environmental impacts. The manufacturing process generates large amounts of effluents that undergo preliminary, primary, and secondary treatment. Despite these treatments, effluents often retain recalcitrant compounds. Studies have demonstrated that adding powdered activated carbon (PAC) directly to activated sludge reactors enhances the treatment efficiency of pulp mill effluents without the need for new equipment and can be applied either continuously or intermittently. This study investigated the effects of three different PAC dosages in bench-scale sequencing batch reactors (SBR) for simulating the treatment of bleached kraft pulp mill effluents. The SBR with PAC were compared to an SBR without PAC, evaluating the impact of continuous and intermittent PAC use on reactor performance, effluent quality, and biological sludge properties. PAC addition reduced COD and color in the treated effluents and did not affect BOD, P, TSS, or pH parameters. The SBR with an initial PAC dosage of 4 g.L⁻¹ improved COD removal from 77% to 84% and color removal from 14% to 47% compared to the control SBR. The sludge SVI improved by 67% and the dewatering by 81% with PAC.

KEYWORDS: advanced treatment; biological sludge; hardwood kraft pulp; bleached pulp; PACT process.

1 INTRODUCTION

The kraft pulp production industry is significant in many countries, with considerable social, economic, and environmental impacts. This industrial sector is known for its high consumption of natural resources and its generation of environmental pollution (Cabrera 2017; Patel et al. 2021; Sousa et al. 2023).

The high productivity of these mills entails considerable water consumption during the process and the generation of substantial effluents. The specific water consumption of the mills ranges between 20 and 40 m³ per ton of pulp produced (Sousa et al. 2023), with effluents generated at nearly every stage of production, from log debarking to paper production. Among these stages, the bleaching process contributes the most significant volume of effluents (Ramos et al. 2022).

The effluents from pulp mills have a varied composition, influenced by the type of wood and the production methods used. These effluents contain residues from wood components and compounds that are altered during the production process (Vidal et al. 2021).

Effluent treatment systems typically consist of preliminary treatment units (screening, pH adjustment, cooling), primary treatment (suspended solids removal), and secondary treatment (elimination of soluble and colloidal biodegradable organic matter) (Hubbe et al. 2016).

Such systems can remove a large quantity of contaminants present in the effluents. Nonetheless, some compounds can be recalcitrant to conventional treatment processes, resulting in their release into receiving water bodies (Castro & Xavier 2020; Vidal et al. 2021; Condezo Castro et al. 2023).

A fraction of the recalcitrant organic material, color, and toxicity that might persist in the effluents after secondary treatment can be eliminated through advanced treatment methods (Vidal et al. 2021). Advanced treatment units are costly to implement and operate (Patel et al. 2021) and thus are seldom used in the industry. When employed, they serve to further polish secondary effluent, targeting the removal of recalcitrant organic material, color, nutrients, and compliance with specific environmental quality standards (Ramos et al. 2022).

Tertiary physical-chemical treatment systems with the installation of coagulation, flocculation and sedimentation or flotation units are the most widely used on an industrial-scale in pulp mills. However, the technology is expensive, consumes large

quantities of energy, produces effluents with residual toxicity and generates chemical sludge that is difficult to manage (Patel et al. 2021).

The use of activated carbon adsorption in wastewater treatment involves a mass transfer operation to remove dissolved substances by transferring them to a solid phase. This method is typically employed as an advanced treatment option and as a polishing step for effluents that have already undergone treatment but still contain refractory organic compounds (Metcalf & Eddy 2014).

A key benefit of employing activated carbon in the treatment of effluents from pulp mills is that the product can be sourced from raw materials within the industry itself, i.e., forest-derived products or organic waste from pulp and paper mills (Oda et al. 2021; Condezo Castro et al. 2023), providing substantial production potential within the facility. This capability is consistent with the biorefinery concept, which has gained considerable traction in the sector, enhancing production diversification and expanding the variety of bioproducts from the mills. This can reduce the cost of purchasing the activated carbon to be used in effluent treatment and help mills to meet the challenge of improving the final quality of effluents.

In addition to pulp mills, activated carbon, due to its ease of application, versatility, and safety, is effective in treating effluents from various sectors, including textiles, oil refineries, and landfill leachates (Campos et al. 2014; Wong et al. 2018). It is also applied in wastewater treatment, removing pharmaceuticals, personal care products, emerging organic pollutants, toxicity, and endocrine disruptors (Azizi et al. 2022; Monteiro and Silva 2024; Völker et al. 2019).

The advanced treatment involving the adsorption of pollutants onto activated carbon in effluents from pulp mills has been researched on a laboratory scale, typically applied to final effluents after biological treatment. The proposed method employs carbon as a physical-chemical treatment, where the effluent comes into direct contact with the adsorbent for a determined period, followed by the physical separation of the saturated carbon. Results demonstrate organic matter and color removal efficiencies above 75% with activated carbon dosages between 1.2 and 6 g/L (Diez et al. 1999; Hou et al. 2020).

Employing activated carbons in physical-chemical treatment requires the installation of additional treatment units, which raises the installation costs. Moreover, the separation of activated carbon from the aqueous medium in physical-chemical treatments presents a challenge (Condezo Castro et al. 2023).

The use of powdered activated carbon (PAC) applied directly in the activated sludge reactor appears advantageous due to its lower investment requirements for new infrastructure. The recirculation of biological sludge in the activated sludge reactor enhances the utilization potential of PAC, allowing for lower replacement dosages (Metcalf & Eddy 2014). Recirculating PAC presents an alternative to improve its efficiency and fully exploit its adsorption capacity (Meinel et al. 2016).

Since the technology incorporates PAC into existing treatment systems, it can be sporadically employed by the industry to maintain system performance during periods when the characteristics of raw effluents change due to operational issues or during general maintenance shutdowns, or even during seasonal variations in the receiving water body conditions, that require effluents to be returned to the environment under more restrictive discharge standards (Rodrigues et al. 2010; Del'Antonio et al. 2023).

According to Campinas et al. (2022), the introduction of PAC into a full-scale biological reactor treating sewage over three weeks resulted in enhanced treatment performance, specifically in the removal of color, organic matter, phosphorus, and pharmaceuticals. The cessation of PAC use revealed that the plant's performance returned to its previous level, illustrating that both continuous and sporadic application of PAC in the activated sludge reactor can be implemented without impairing the biological treatment system.

A significant benefit of this approach is its potential for lower capital expenditure, which helps maintain the stability of the biological reactor, decreases refractory pollutants and color, and enhances the sedimentation and dewatering characteristics of the biological sludge (Narbaitz et al. 1997; Çeçen & Atkaş 2011; Metcalf & Eddy 2014).

The objective of this work was to evaluate the effects of three different initial dosages of PAC (2, 3, and 4 g/L) on the performance of bench-scale sequencing batch reactors (SBR) simulating the treatment of activated sludge from raw effluents of a bleached hardwood kraft pulp mill. The research analyzed the quality of treated effluents and biological sludge, comparing scenarios with and without PAC addition. The study also explored the impact of replenishing virgin PAC on the performance of the SBR. The strategy of periodic application of virgin PAC in biological reactors for pulp mill effluent treatment was discussed.

2 MATERIALS AND METHODS

Figure 3.1 displays a flowchart of the experimental setup used in the research.

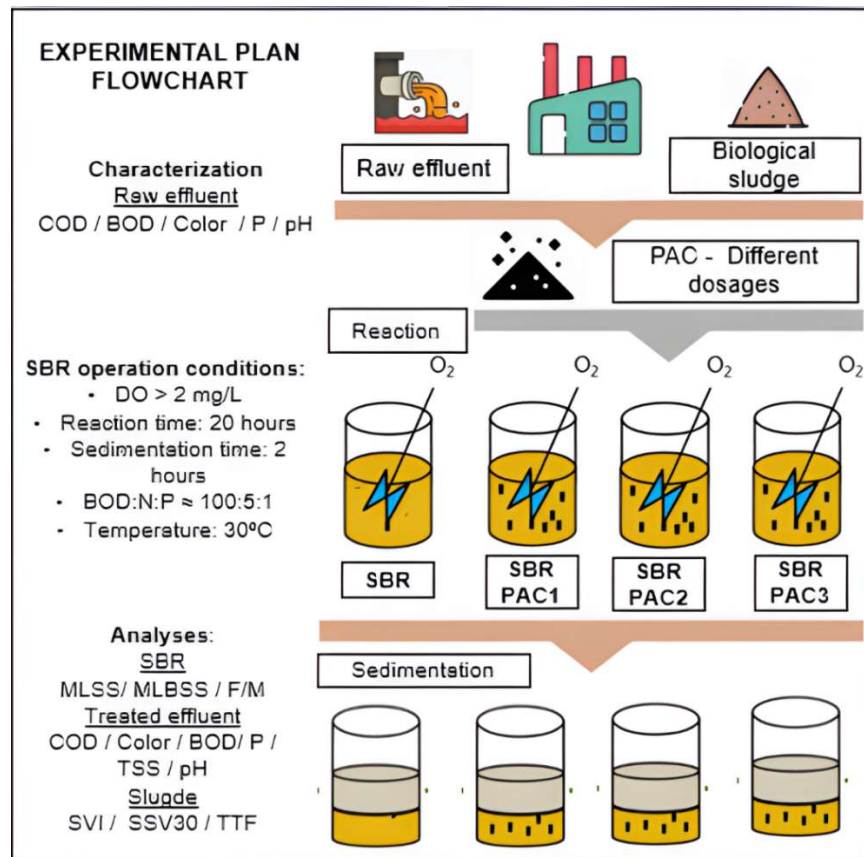


Figure 3.1 – Flowchart of the experimental approach employed in the study.

2.1 Effluent and PAC characterization

The raw effluent was sourced from a Brazilian kraft pulp mill producing bleached eucalyptus pulp. The sample was collected during the mill's routine operation, before biological treatment, and had already been neutralized. It was preserved, stored, and characterized using the methodologies described in the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA (2012), for parameters such as chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD), color, total phosphorus (P), and pH.

The PAC is a commercially available product of vegetal origin, chemically activated with phosphoric acid (produced by Carbonado®), with the following properties: iodine

number ($IN = 817 \text{ mg.l.g}^{-1}$), methylene blue index ($MBI = 85 \text{ mgMB.g}^{-1}$), pH at the point of zero charge ($\text{pH}_{\text{zcp}} = 7.5$), specific surface area ($S_{\text{BET}} = 710 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), average pore diameter ($d_{\text{pore}} = 4.2 \text{ nm}$), and total pore volume ($V_{\text{pore}} = 0.19 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

2.2 Assessment of reactor performance, treated Effluent Quality, and biological sludge with PAC addition to SBR

The raw effluent treatment process simulation from the pulp mill using activated sludge was performed in four bench-scale sequential batch reactors (SBR) operating in parallel. These reactors were constructed using polyethylene containers with a total volume of 2 liters, equipped with air diffusers to ensure proper aeration and mixing of the raw effluent with the biomass.

The reactors were kept with a dissolved oxygen level above 2 mg.L^{-1} , an influent pH near neutrality, a temperature of 30°C , a reaction time of 20 hours per cycle, and a sedimentation period of 2 hours. After the sedimentation period, the treated effluent was collected for analysis and the biological sludge was returned to the SBR reactor to prepare it for a new treatment cycle. Subsequently, the SBR reactor received 1 L of raw effluent to be treated. Nutrient concentrations followed a BOD:N:P ratio of approximately 100:5:1. The inoculated biological sludge used for treatment was sourced from the same pulp mill that supplied the effluent and was utilized after a 15-day acclimation period with the raw effluents employed in the study.

One reactor was operated as a control with only biological sludge (SBR), while the other three reactors—PAC-SBR1, PAC-SBR2, and PAC-SBR3—received initial doses of 2, 3, and 4 g.L^{-1} of PAC, respectively. The study used specific initial application rates of PAC in relation to the COD and color of the raw effluent, from 307 to 615 mgDQO/gPAC for COD and from 258 to $517 \text{ CU/gPAC.L}^{-1}$ for color. In the reactors with PAC addition, 12.5% of the initially added adsorbent was replaced with fresh PAC after each treatment cycle. The initial PAC doses were determined from preliminary biological treatment assays that showed doses lower than 2 g.L^{-1} did not significantly improve COD and color of treated effluents compared to the control reactor. The 12.5% replacement rate was chosen to provide a mean 8-day PAC renewal within the activated sludge reactor, simulating the operation of reactors with an 8-day sludge age.

The reactors were operated for 18 treatment cycles; however, for the evaluation of reactor performance, the quality of treated effluents, and the characteristics of

generated biological sludge, results from the last 10 treatment cycles were considered to reduce the effect of the initial loading of PAC, which occurred at higher dosages in the first treatment cycle.

The reactors were operated to minimize variations in the initial food-to-microorganism (F/M) ratio while maintaining a similar quantity of microbial biomass (MLBSS) within the reactors. This condition was upheld to ensure valid performance comparisons between the reactors.

The performance evaluation of biological reactors using continuous PAC application involved comparing the quality of treated effluents and generated sludges in these reactors with controls lacking PAC. Parameters such as COD, BOD, color, P, mixed liquor suspended solids (MLSS), total suspended solids (TSS), pH, volumetric sludge index (SVI), settled sludge volume (SSV₃₀), and time-to-filter (TTF) were monitored throughout treatment cycles using methods specified in the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA (2012).

Microbial biomass (MLBSS) was estimated using MLSS values within the reactor, corrected for the initial PAC dose applied. Parameters such as COD, color, MLSS, TSS, SVI, and SSV₃₀ were assessed in every treatment cycle, whereas BOD and P were examined in composite samples spanning cycles 9-11, 12-14, and 15-18. TTF was recorded for biological sludges with five repetitions per treatment after the completion of biological treatment cycles.

The efficiencies for removing COD, BOD, color, and P during the biological treatment cycles were determined by comparing initial effluent characteristics with the values of these parameters after the biological treatments.

The data were divided into four groups of independent treatments: control (SBR - without PAC use) and with application of PAC at different initial dosages: SBR-PAC1, SBR-PAC2, and SBR-PAC3. For data that did not meet normality (Shapiro-Wilk test) and variance homogeneity requirements (Levene's test), the non-parametric Kruskal-Wallis test was applied to compare treatment group medians. Data demonstrating normality and variance homogeneity underwent analysis of variance (ANOVA), with significant results subjected to Tukey's test for mean comparisons among treatment groups.

Microbiological observations of the biological sludge were conducted using photomicrographs produced by coupling a photographic camera to an optical microscope equipped with a 20-fold objective lens.

2.3 Influence of virgin PAC dosage on COD and Color for intermittent applications in mill activated sludge systems

The study evaluated the effect of virgin PAC dosage for occasional application in mill biological treatment systems by analyzing COD and color removal efficiencies in SBR reactors during the initial treatment cycle. Different PAC dosages were correlated with the COD and color results of treated effluents. Pearson correlation was used to analyze the relationship between dosage and each parameter after confirming data normality with the Shapiro-Wilk test. Simple linear regression was applied to significantly correlated data to predict parameter outcomes based on PAC dosages.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Raw effluent characterization

Table 3.1 outlines the physicochemical characteristics of the raw pulp mill effluents. These effluents display COD, BOD, color, P, and pH levels typical of raw effluents from kraft pulp mills prior to entering biological treatment, following preliminary treatment, primary treatment, pH adjustment, and nutrient supplementation (Hubbe et al. 2016; Cabrera 2017; Patel et al. 2021; Vidal et al. 2021; Ramos et al. 2022; Del'Antonio et al. 2023).

Table 3.1 – Physicochemical characteristics of raw pulp mill effluents

Parameters	Mean (standard deviation)	Number of samples (N)
COD (mg.L ⁻¹)	1229 (± 56)	18
BOD (mg.L ⁻¹)	379 (± 16)	5
Color (CU)	1033 (± 49)	18
P (mg.L ⁻¹)	2.7 (± 0.3)	5
pH	6.9 (± 0.1)	18

3.2 Assessment of PAC incorporation in SBR for system performance and effluent quality

Figure 3.2 displays the results of MLSS, MLBSS in the reactors, and the initial food-to-microorganism (F/M) ratio in biological treatments both with and without PAC addition.

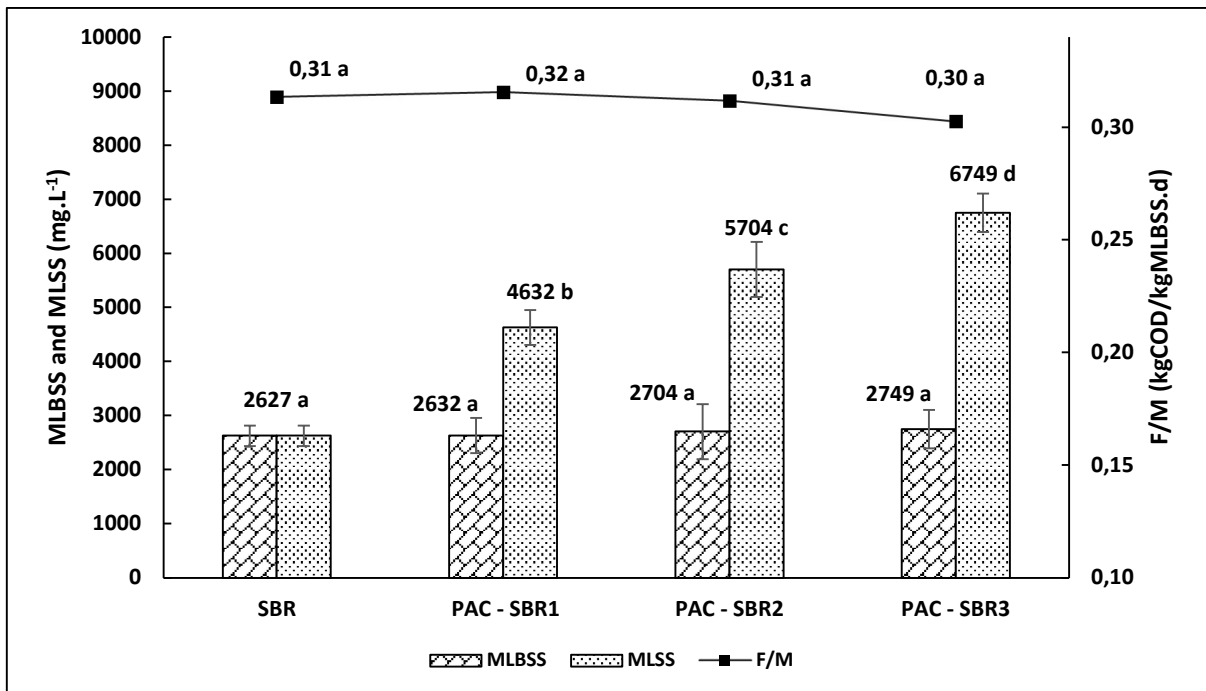


Figure 3.2 – MLBSS, MLSS, and F/M ratio results in biological reactors throughout treatment cycles. Results followed by the same letters do not differ statistically by the Tukey test at the 0.05 significance level.

There was no statistical difference in the amount of MLBSS and the F/M ratio between treatments. This validates the performance comparisons of reactors and the quality of treated effluents and generated sludge addressed in the study. The reactor performance and final effluent quality are influenced by the amount of microbial biomass inside the biological reactors (Metcalf & Eddy 2014). The increasing MLSS values within the reactors, which were statistically different between treatments, were expected and show the influence of different initial PAC dosages among the treatments (SBR – PAC free, PAC-SBR1 – 2 g.L⁻¹, PAC-SBR2 – 3 g.L⁻¹, PAC-SBR3 – 4 g.L⁻¹).

Figure 3.3 presents the comparative results of COD in treated effluents and its removal by the control treatment (SBR) and with PAC addition (SBR-PAC1, SBR-PAC2, SBR-PAC3).

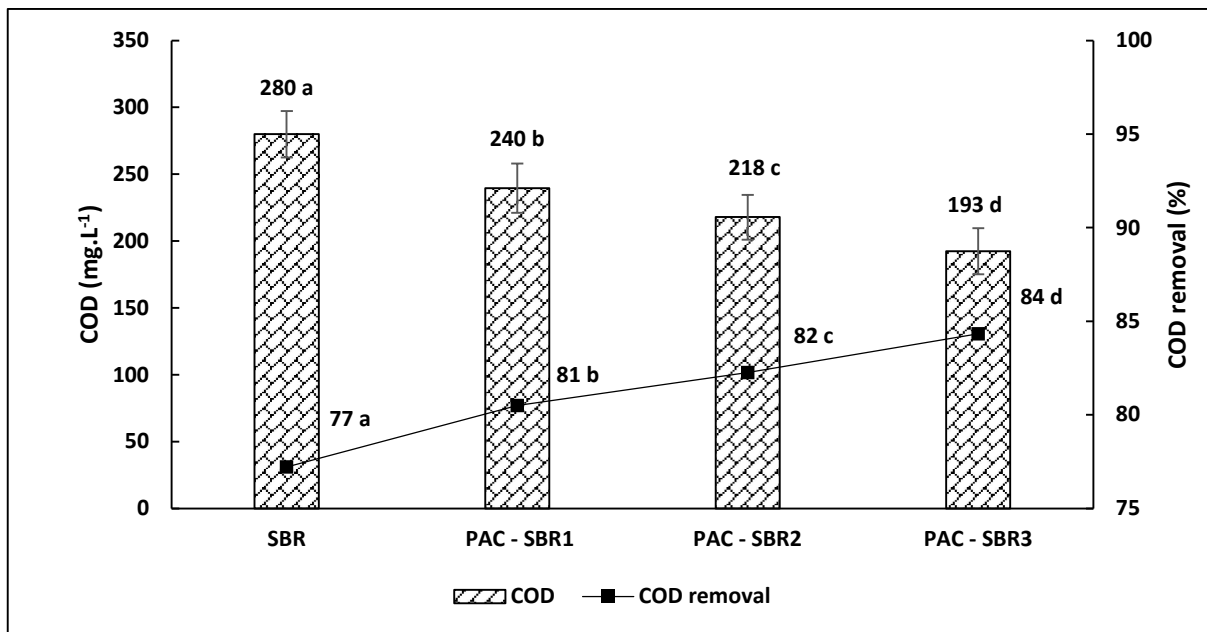


Figure 3.3 – COD results and their removal in treated effluents from biological reactors. Results followed by the same letters do not differ statistically by the Tukey test at a 0.05 level of significance.

The findings indicate a reduction in COD values and an increase in its removal in treatments with PAC addition compared to the control. The increased PAC dosage among treatments allowed for greater reductions in the COD of the treated effluents. Narbaitz et al. (1997) and Kennedy et al. (2000) also observed increased COD removal

with the application of PAC and increased dosages in biological reactors treating effluents from bleached pulp mills.

The authors reported an increase in COD removal from 74% to 83% and 90% (Narbaitz et al. 1997) and from 63% to 77% and 88% (Kennedy et al. 2000) with the application of 0.5 and 1 g.L⁻¹ of PAC, respectively, in the bench-scale activated sludge reactor compared to the control biological reactor (without PAC addition). These authors observed considerable increases in COD removal efficiency with the application of lower PAC dosages than those used in this study. However, the initial COD of the raw effluents was lower (between 569-721 mg.L⁻¹) compared to this research (1269 mg.L⁻¹).

This suggests that the effective PAC dosage is also related to the initial amount of organic matter in the effluents, requiring higher PAC dosages for effluents with higher COD concentrations.

The best-performing treatment reduced COD from 280 mg.L⁻¹ (SBR without PAC) to 193 mg.L⁻¹ (SBR-PAC3), a reduction of 87 mg/.L⁻¹ in COD and an improvement in removal efficiency from 77% to 84% compared to the control treatment (SBR). A similar result was reported by Castro & Xavier (2020), who observed an improvement in COD removal from 46% to 55% by applying PAC in an activated sludge reactor to treat effluents from a softwood kraft pulp mill.

The difference in COD removal efficiencies between the control reactors—46% in Castro & Xavier (2020) and 77% in the present study— can be explained by the type of wood processed in the mills. Activated sludge reactors in softwood bleached pulp mills typically remove about 50% of COD, while those in hardwood pulp mills achieve COD removal exceeding 65% using activated sludge treatment systems (Da Mata et al. 2020).

The results of color reduction exhibited a similar pattern to those observed for COD and are illustrated in Figure 3.4.

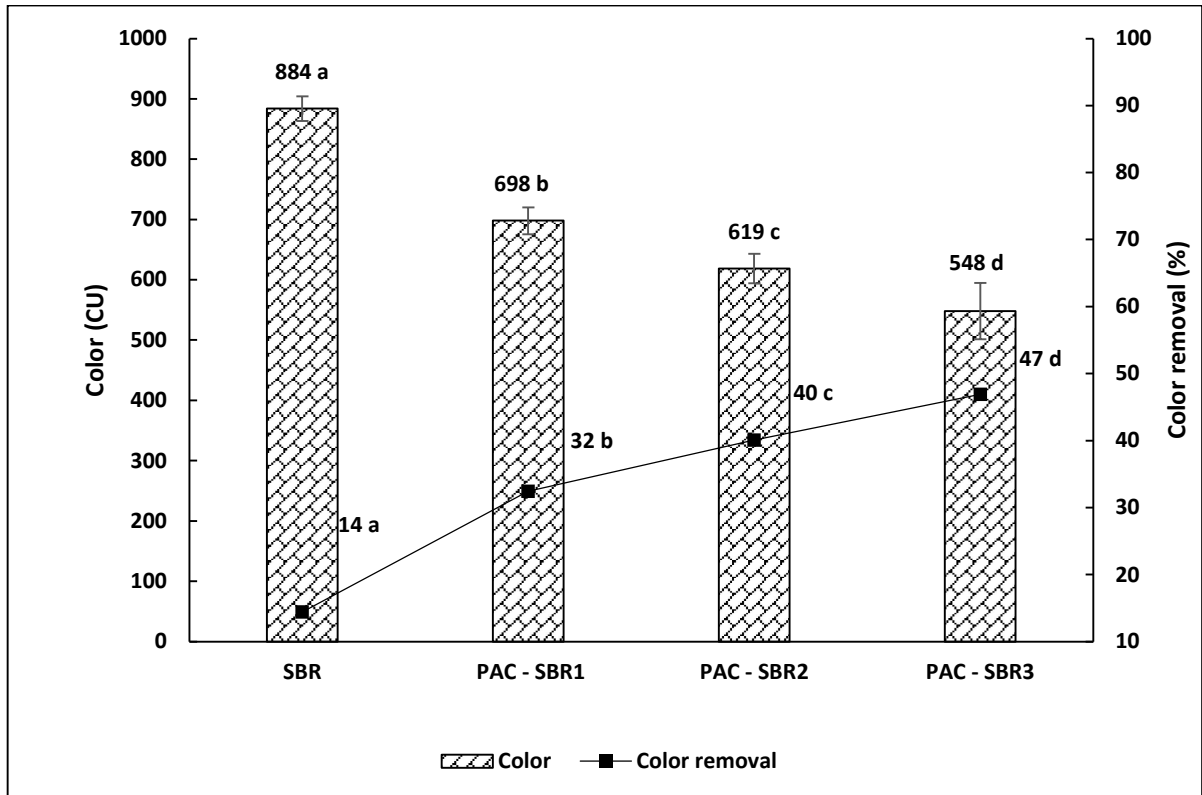


Figure 3.4 – Color and its removal results in treated effluents from biological reactors. Results followed by the same letters do not differ statistically by the Tukey test at a 0.05 level of significance.

Adding PAC to the SBR resulted in color reduction across all treatments, and this effect was enhanced with higher adsorbent dosages. The highest-performing treatment reduced color from 884 CU (SBR without PAC) to 584 CU (SBR-PAC3), a decrease of 336 CU in the treated effluent, and increased removal efficiency from 14% to 47%. This improvement in color removal is significant because activated sludge systems are generally inefficient at removing color, and many cases show an increase in this parameter within biological treatment systems (Vidal et al., 2021).

The observed increase in color removal in this study (33%) was higher than that reported by Castro & Xavier (2020), who achieved a 17% improvement in color removal when treating similar effluents. This difference can be attributed to (1) the higher initial PAC dosage applied in SBR-PAC3 (4 g.L^{-1}) compared to 2 g.L^{-1} (Castro & Xavier 2020) and (2) the replacement of virgin PAC during treatment. This replacement was not applied by Castro & Xavier (2020). The increase in color removal for the same initial PAC dosage (2 g.L^{-1}) was similar in both studies, with a 17% increase in Castro & Xavier (2020) and an 18% increase in the present study.

The COD and color in effluents from pulp mills mainly originate from organic compounds derived from wood and pulp processing. Since PAC has a high affinity for adsorbing organic compounds, the expected improvement in the removal efficiencies of these parameters was supported by other studies (Narbaitz et al. 1997; Kennedy et al. 2000; Amaral et al. 2014; Hu et al. 2015; Castro & Xavier 2020; Campinas et al. 2022).

The reduction in COD and color with PAC addition in the SBR corroborates the potential of this technology for improving the treatment of pulp mill effluents, particularly by reducing the costs of constructing new facilities through the direct addition of PAC to the activated sludge reactor, compared to physicochemical treatment technologies using PAC or other chemicals. Furthermore, the similar results from this study, which used effluents from hardwood processing, and the work of Castro & Xavier (2020), which used effluents from a softwood processing plant, suggest that this technology can be effectively applied in pulp mills with both types of wood processing, achieving similar improvements in COD and color removal efficiencies.

The results for BOD, BOD removal, P, P removal, TSS, and pH in the effluents after treatment in the SBR reactors with and without PAC addition are presented in Table 3.2.

Table 3.2 – Physicochemical characteristics of treated effluents and their removal in biological treatment

Parameters	SBR	SBR-PAC1	SBR-PAC2	SBR-PAC3
BOD¹ (mg.L⁻¹) N = 3	3 (± 2) a	2 (± 1) a	2 (± 1) a	1 (± 1) a
BOD removal^a (%) N = 3	99.3 (± 0.4) a	99.4 (± 0.3) a	99.5 (± 0.3) a	99.6 (± 0.1) a
P¹ (mg.L⁻¹) N = 3	1.4 (± 0.2) a	1.5 (± 0.3) a	1.6 (± 0.2) a	1.5 (± 0.2) a
P removal¹ (%) N = 3	50.5 (± 7.1) a	44.0 (± 10.2) a	42.2 (± 6.5) a	45.7 (± 7.8) a
TSS² (mg.L⁻¹) N = 10	8 (2; 25) a	13 (8; 41) a	13 (9; 34) a	21 (8; 40) a
pH² N = 10	8.6 (8.5; 8.7) a	8.6 (8.5; 8.7) a	8.5 (8.5; 8.7) a	8.3 (8.2; 8.7) b

¹Data presented as mean. Standard deviation presented in parentheses (tukey test; $p < 0.05$). ²Data presented as median. Minimum and maximum values presented in parentheses (Kruskall Wallis test; $p < 0.05$). N = number of samples considered in the analysis for with treatment. Lines followed by the same letters do not differ statistically.

The results indicate that there is no statistical difference between the outcomes of the control reactor (SBR) without PAC addition and those with PAC addition for the parameters BOD, BOD removal, P, P removal, and TSS.

The low BOD values in the treated effluent (1- 3 mg.L⁻¹) and the high removal efficiency of this parameter (above 99%) were anticipated due to the significant ability of aerobic activated sludge treatment systems to eliminate colloidal and dissolved biodegradable organic material (Metcalf & Eddy, 2014).

Pulp mills employing activated sludge reactors often exhibit BOD removal rates exceeding 90%, as the microorganisms readily consume the biodegradable organic matter (Lopes et al. 2013; Cabrera 2017). Hubbe et al. (2016) note that aerobic treatment systems in pulp mills commonly remove almost all BOD present in the effluents. Considering the high BOD removal efficiency in the SBR treatment (control), it is unlikely that PAC addition would significantly affect this parameter.

Phosphorus was added to the raw effluents before biological treatment to facilitate the effective operation of the biological reactor, due to the low initial nutrient levels in

raw effluents from kraft pulp mills (Ramos et al. 2022). The treated effluent results indicate that a residual P concentration remained, with statistically similar concentrations and removals in reactors both with and without PAC application.

Phosphorus removal ranged from 42.2% (SBR-PAC2) to 50.5% (SBR), which is within the range (40-85%) for activated sludge systems operating in pulp mills (Cabrera 2017). The removal of this parameter occurred through the assimilation of microorganisms to support biomass growth in the biological reactor (Metcalf & Eddy 2014). PAC did not improve this removal, possibly due to competitive sorption on the adsorbent surface with organic matter, which is present in much higher quantities in the effluents than phosphorus.

Gutiérrez et al. (2021) reported PAC's affinity for organic matter and its higher competitive sorption on the PAC surface compared to other compounds. Furthermore, Nobaharan et al. (2021) showed in their study that various types of plant-based PAC had difficulty in phosphorus removal, and this efficiency was only improved with the incorporation of new processes, optimization of reaction conditions, and the use or incorporation of new activation agents. Since the PAC used in this study possibly lacked a specific treatment to be selective for phosphorus, this might explain, along with the competition for adsorption sites by other compounds, the ineffectiveness of PAC for phosphorus removal from the effluents.

The TSS content in the treated effluents did not differ statistically between treatments, indicating that neither the application nor the increased PAC dosage influenced this parameter. Campinas et al. (2022) added PAC to a real biological reactor treating domestic sewage and found no significant differences in TSS content in the treated effluents when comparing periods without and with PAC addition. The TSS values found (8-21 mg.L⁻¹) indicate that the residual PAC in the treated effluents is small due to its affinity with the microbial biomass in the reactor, being removed by sedimentation along with the biological sludge.

It is important to consider that the results of this research stem from the operation of a laboratory-scale biological reactor with well-controlled operational steps. However, when the results are confirmed in full-scale reactors, as in the study by Campinas et al. (2022), it suggests that the addition of PAC to the activated sludge reactor could eliminate the necessity for an additional filtration treatment unit for solid removal, as proposed by Metcalf & Eddy (2014), thus positively influencing the reduction of implementation costs for this technology.

Regarding pH, all treatments with and without PAC indicated an increase in the pH of treated effluents (8.3 - 8.6) compared to raw effluents (6.9). This pH increases between raw and treated effluents in kraft pulp mill effluents has been reported by other authors (Lopes et al. 2013; Ramos et al. 2022; Del'Antonio et al. 2023). The comparison of pH values in treated effluents indicated that only the SBR-PAC3 treatment exhibited a significantly lower pH than the control and other treatments. The higher PAC dosage in this treatment might have influenced the reduction, mainly due to the greater release of acidity into the reaction medium by PAC, which was chemically activated with phosphoric acid.

Overall, the pH results of the treated effluents indicate that the application of PAC would not alter the management of this parameter in mills opting to add PAC to the activated sludge reactor, since environmental regulations stipulate that treated effluent discharge should have pH values between 5 and 9 (Ramos et al. 2022).

3.3 Effects of PAC addition to SBR on the properties of generated biological sludges

Figure 3.5 presents SVI results for sludges from treatments with and without PAC application. Settleability improved in treatments with PAC addition compared to the control treatment (SBR without PAC). SVI decreased from 106 mL.gMLSS⁻¹(SBR without PAC) to 35 mL.gMLSS⁻¹ (SBR-PAC3), representing a 67% improvement in settleability. A settleability is considered good for SVI values < 100 mL.gMLSS⁻¹ (Metcalf & Eddy 2014).

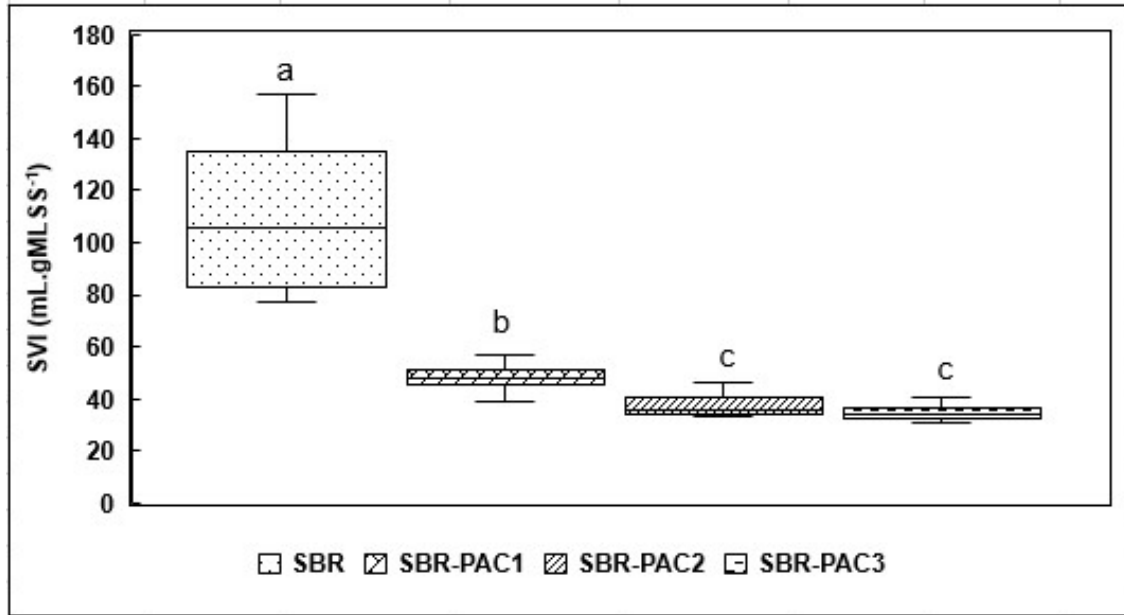


Figure 3.5 – SVI results of biological sludges from different treatments. Results followed by the same letters do not differ statistically by the Kruskal-Wallis test at a 0.05 level of significance.

Increasing the dosage demonstrated improvement up to the SBR-PAC2 treatment, with the SVI of the sludge in the SBR-PAC3 treatment being the same as SBR-PAC2. The reduction of SVI with PAC use suggests an alternative that can aid activated sludge treatment systems in pulp mills experiencing recurring issues with sludge sedimentation (Kamali & Khodaparast 2015; Cabrera 2017). The improvement in SVI with PAC addition can be explained by the binding of adsorption sites on the adsorbent surface to the biological sludge, facilitating the formation of a denser, more structured floc. Indeed, several authors have reported this improvement in settleability with PAC addition in biological reactors (Çeçen 2003; Satyawali & Balakrishnan 2009; Hu et al. 2015; Alvarino et al. 2017; Gutiérrez et al. 2021).

The SSV_{30} results for sludges from reactors with and without PAC addition are presented in Figure 3.6. This assessment complements the SVI as it allows visualization of the actual sludge volume present in the reactors. Although this parameter is commonly used for evaluating settleability in real systems, no references discussing the effect of PAC on this parameter were found during this research. As observed, there was no statistical difference in SSV_{30} between the control reactor sludge (SBR) and the SBR-PAC1 and SBR-PAC3 reactors, with SSV_{30} being improved in the SBR-PAC2 reactor sludge.

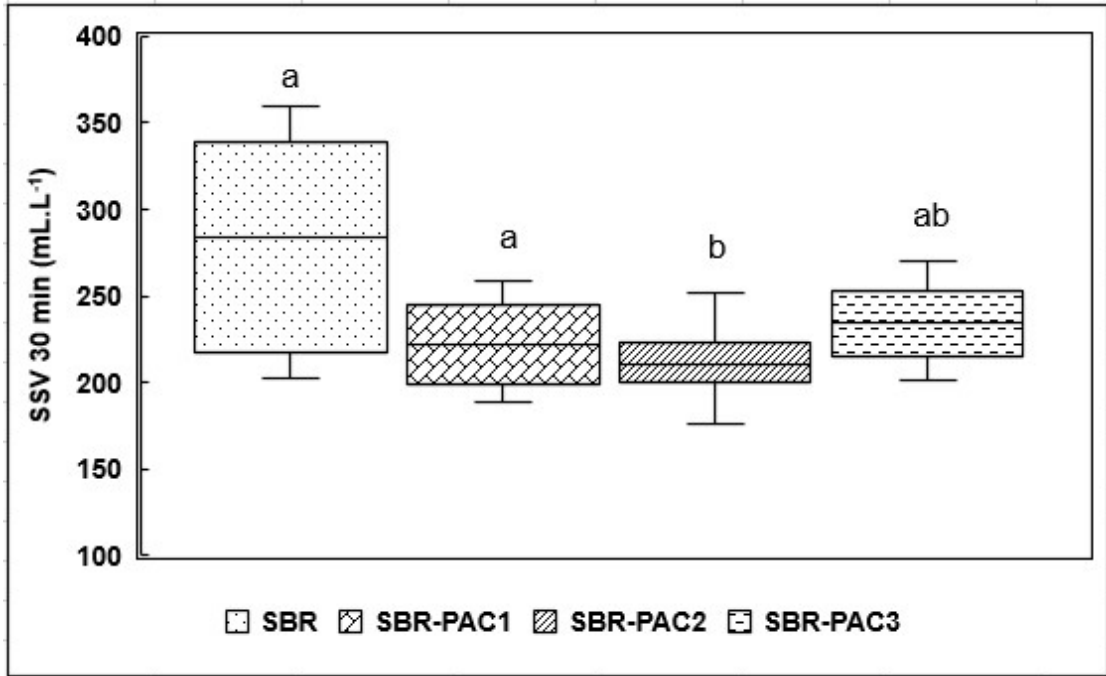


Figure 3.6 – SSV₃₀ results of the biological sludge from different treatments. Results followed by the same letters do not differ statistically by the Kruskal-Wallis test at a 0.05 level of significance.

Furthermore, it is noted that the SSV₃₀ data range for reactors with PAC application is more homogeneous and has less variation around the median than the control reactor (SBR). The findings indicate that PAC did not affect the settled sludge volume, and there was an improvement in the SBR-PAC2 treatment. This suggests that the addition of PAC would not change the sludge management in the settlers of activated sludge systems in mills, despite the increase in MLSS concentration in the biological reactor due to PAC addition.

Figure 3.7 presents photomicrographs of the microbiological flocs of the reactors studied. The affinity of PAC with the microbial biomass in the reactors that received PAC can be observed. This high affinity between PAC and biomass possibly enables performance improvements, the quality of treated effluents, and the biological sludge generated with the addition of PAC to the biological reactors.

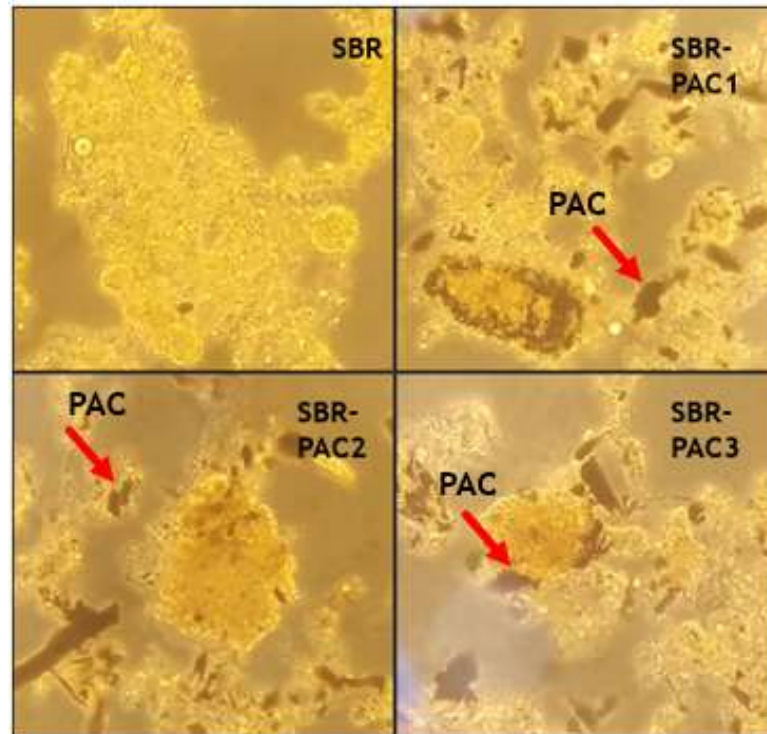


Figure 3.7 – Photomicrographs of microbial flocs from the studied reactors. Optical magnification of 20x.

The TTF results for sludge from reactors with and without PAC addition are presented in Figure 3.8. This indicator is important for evaluating the dewatering capacity of the sludge. The dewatering of the sludge improved with the increased addition of PAC among the treatments, and the sludge from the reactor without PAC (SBR) had the worst TTF result. The TTF decreased from $11.8 \text{ s.gMLSS}^{-1}$ (SBR without PAC) to 2.2 s.gMLSS^{-1} (SBR-PAC3), an 81% increase in TTF.

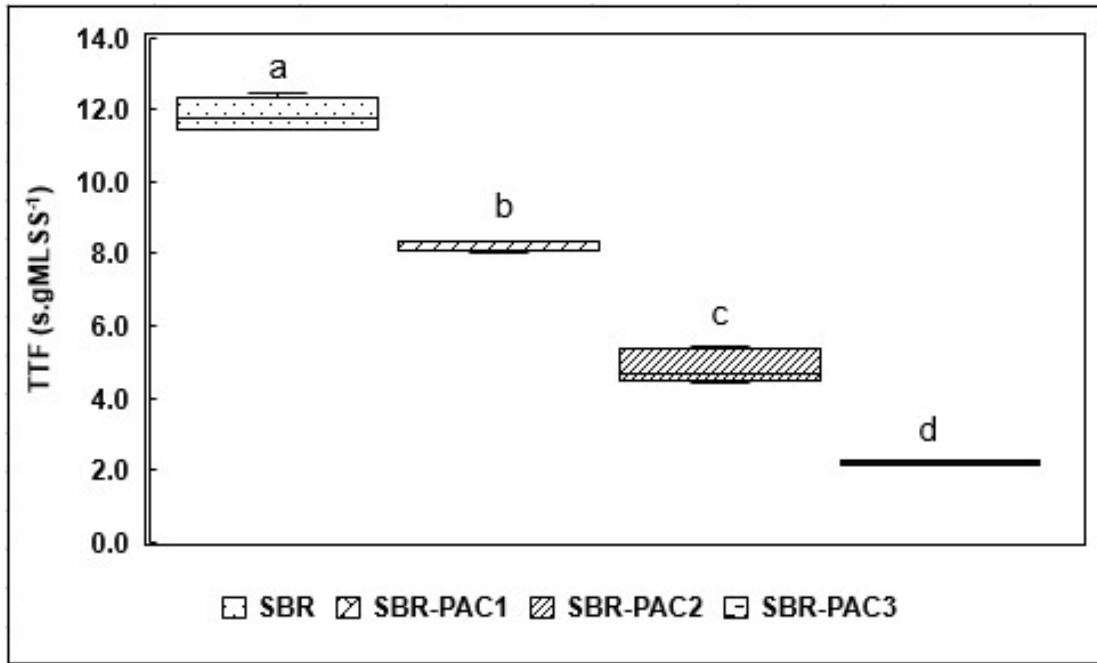


Figure 3.8 – TTF results for biological sludges across different treatments. Results followed by the same letters do not differ statistically by the Kruskal-Wallis test at a 0.05 level of significance.

This finding is significant because biological sludge without PAC addition is difficult to dewater in mills (Hubbe 2021), and therefore, it is almost always mixed with primary sludge (essentially composed of fibers) and treated with chemicals to facilitate dewatering (Hubbe et al. 2016). The resistance to dewatering of biological sludge is explained by the large portion of water trapped within the cell structures (Saari et al. 2020). These authors also reported improved sludge filterability with the addition of PAC to biological reactors (Çeçen 2003, Satyawali & Balakrishnan 2009).

The increased dewatering capacity of sludges with PAC addition provides a positive outlook for the operation of existing sludge dewatering systems. Although the dry sludge mass increases, the improved dewatering may compensate for this increase, potentially avoiding the need for new equipment installation. Campinas et al. (2022) observed that applying PAC in a real activated sludge system improved sludge quality, mitigating the effects of increased sludge mass due to PAC addition.

Another aspect to consider is the potential reduction or even elimination of auxiliary chemical dosages for sludge dewatering. This consideration is crucial since most operating costs for a treatment system are tied to sludge management, with a

significant share of these costs stemming from the chemicals used in dewatering (Mahmood & Elliot, 2007; Kaur et al. 2020).

The improved sludge dewatering with PAC addition broadens the possibilities for energy reuse and its combustion in biomass boilers, a practice already implemented in some industry mills (Costa et al. 2020). However, the energy efficiency bottleneck lies in the significant energy consumption needed to adjust the moisture content for optimal combustion. Another aspect is that the chemicals, especially inorganic ones, used to aid conventional sludge dewatering systems increase the number of undesirable compounds and cause scaling and corrosion in boilers (Saari et al. 2020). Adding PAC to activated sludge reactors in pulp mills can have beneficial effects on biological treatment and help eliminate quality bottlenecks of the sludge for more efficient use as fuel in biomass boilers.

In addition to burning, it generates energy, the PAC used in the treatment can be disposed of together with the biological sludge in composting processes (a process already commonly used in mills), or it can even be regenerated by thermal recovery. The studies by Wencheng et al. (2022) and Li et al. (2018) indicate that the PAC used can be competitively regenerated by thermal processes. This reduces the costs of purchasing virgin PAC and final disposal. This makes the proposed use of PAC in effluent treatment more sustainable. Wencheng et al. (2022) proposed the recovery of PAC used in an activated sludge reactor using the wet air regeneration technique and achieved a PAC recovery yield of 83%. Li et al. (2018) recovered the PAC used through pyrolysis with a 25% reduction in energy demand compared to the production of virgin PAC.

3.4 Effect of virgin PAC replacement on the stability of PAC-SBR performance

Figures 3.9 and 3.10 present the COD and color removal results over 18 biological treatment cycles without PAC addition (SBR) and with increasing initial PAC dosages. The PAC-SBR1, PAC-SBR2, and PAC-SBR3 reactors received initial PAC doses of 2, 3, and 4 g/L, respectively. In each treatment cycle, 12.5% of the initially applied PAC in each reactor was replaced with virgin PAC.

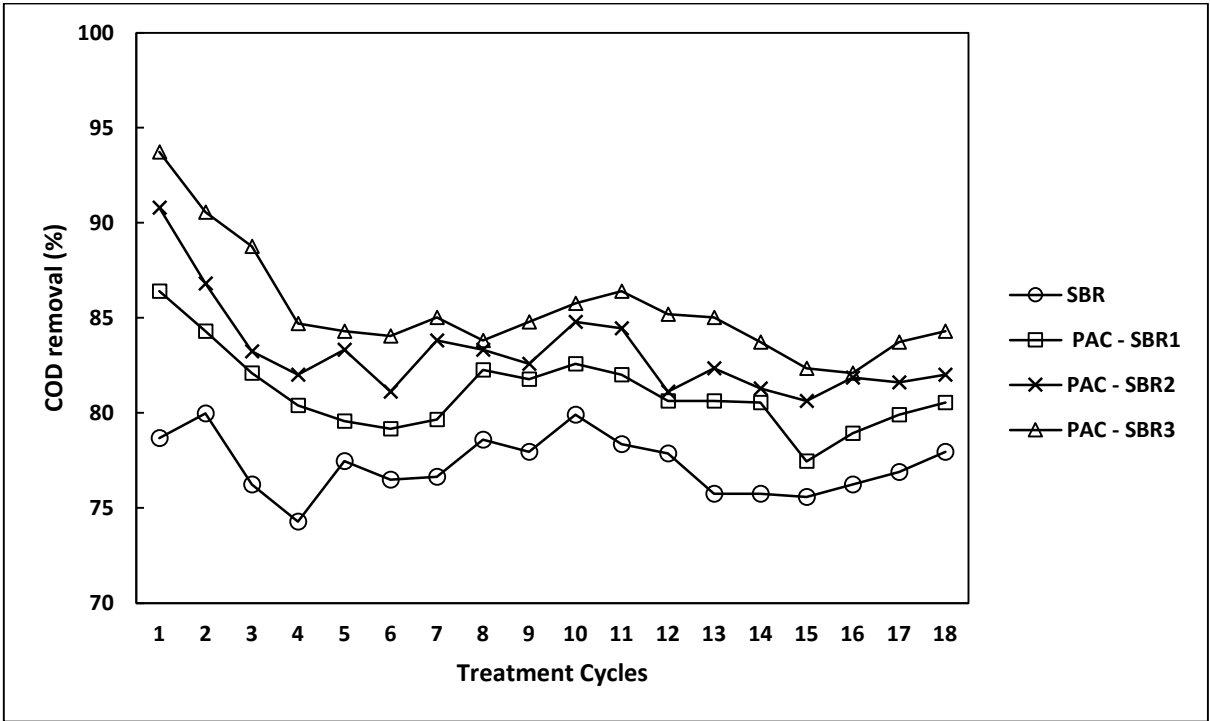


Figure 3.9 – COD removal throughout the biological treatment cycles.

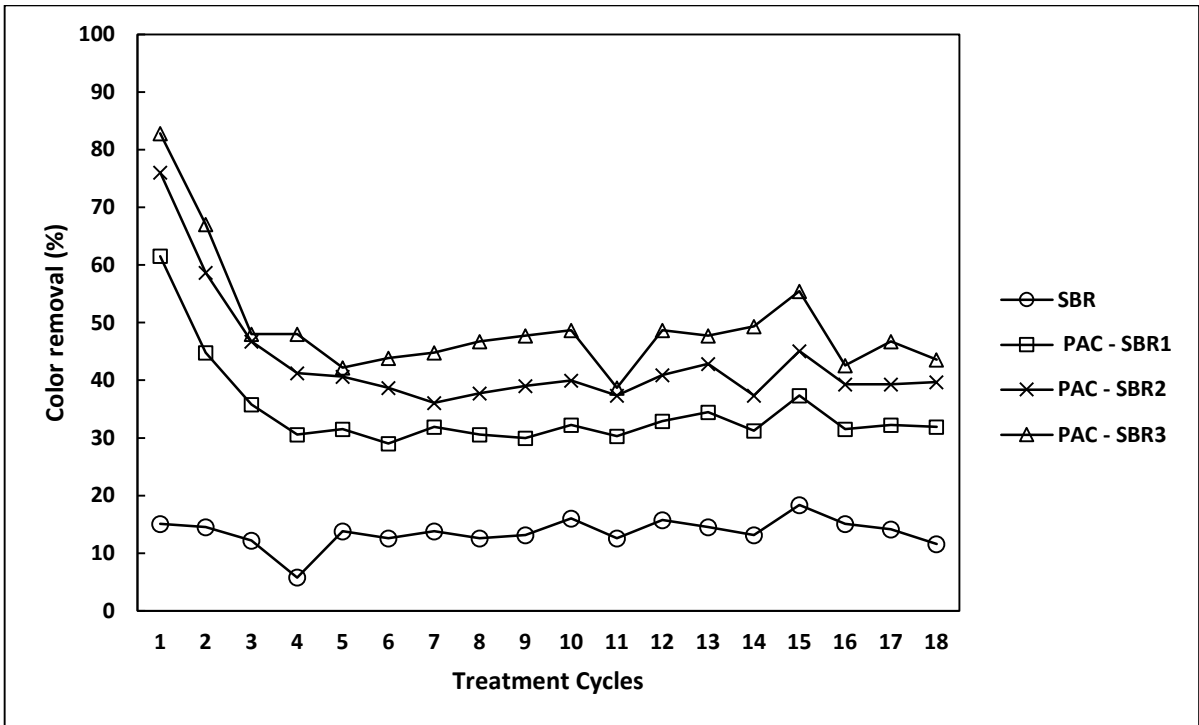


Figure 3.10 – Color removal throughout the biological treatment cycles.

Across all treatment cycles, the biological reactors with PAC addition demonstrated superior COD and color removal performance compared to the control treatment (SBR) without PAC. These findings are corroborated by other studies that utilized PAC in activated sludge reactors (Narbaiz et al. 1997; Kennedy et al. 2000; Hu et al. 2015; Castro & Xavier 2020; Campinas et al. 2022).

During the initial loading of the reactor, i.e., the first treatment cycle, the highest COD and color removals were observed in the reactors, as the adsorption sites of the added PAC were unoccupied. The SBR-PAC3, SBR-PAC2, and SBR-PAC1 reactors exhibited COD removals of 94%, 91%, and 86%, and color removals of 83%, 76%, and 62%, respectively. This reduction gradually decreased until stabilization at Cycle 4. This occurs due to the occupation and saturation of the PAC adsorption sites by the compounds present in the effluents (Hou et al. 2020).

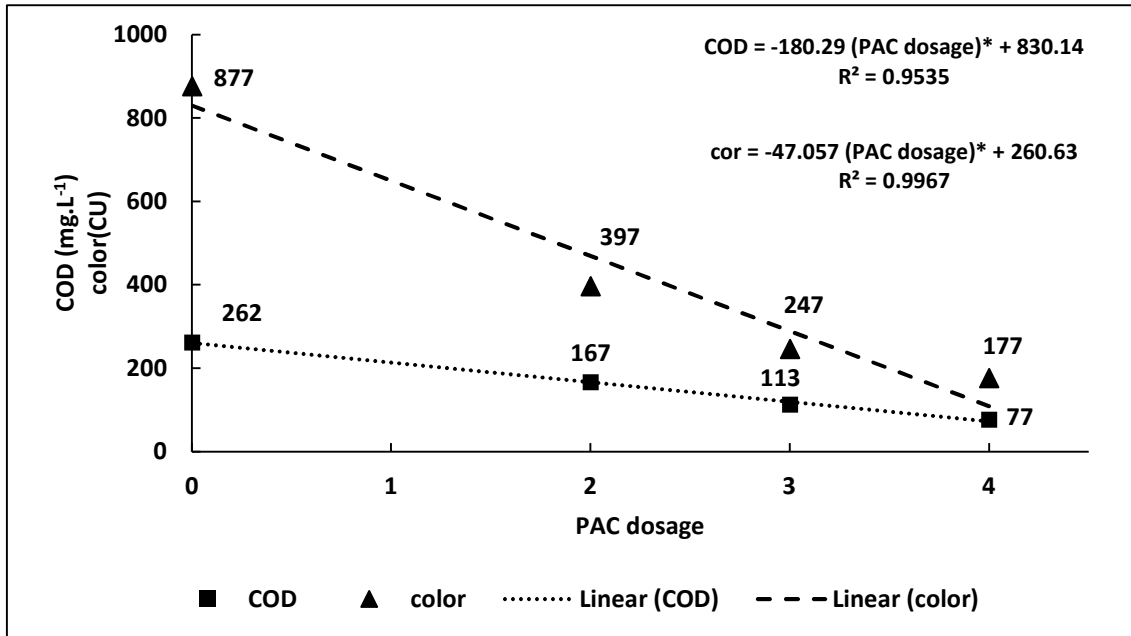
Following Cycle 4, the replacement of virgin PAC in each treatment cycle maintained the stability of COD and color removal efficiencies for the subsequent cycles. Hu et al. (2015) observed similar results when adding PAC to an activated sludge reactor for industrial effluent treatment, noting improved COD removal performance in the early cycles due to the initial PAC loading, and stabilized reactor performance after several cycles with a smaller replacement dose of virgin PAC.

Castro & Xavier (2020) only applied PAC in initial doses without virgin PAC replacement, observing decreased stability and efficiency of the biological reactors using PAC over the treatment cycles. Our study demonstrated that continuous replacement of part of the used PAC with virgin PAC in each treatment cycle maintained the performance of biological reactors in removing COD and color.

3.5 Effect of virgin PAC dosing on COD and Color for sporadic applications in activated sludge reactors in mills

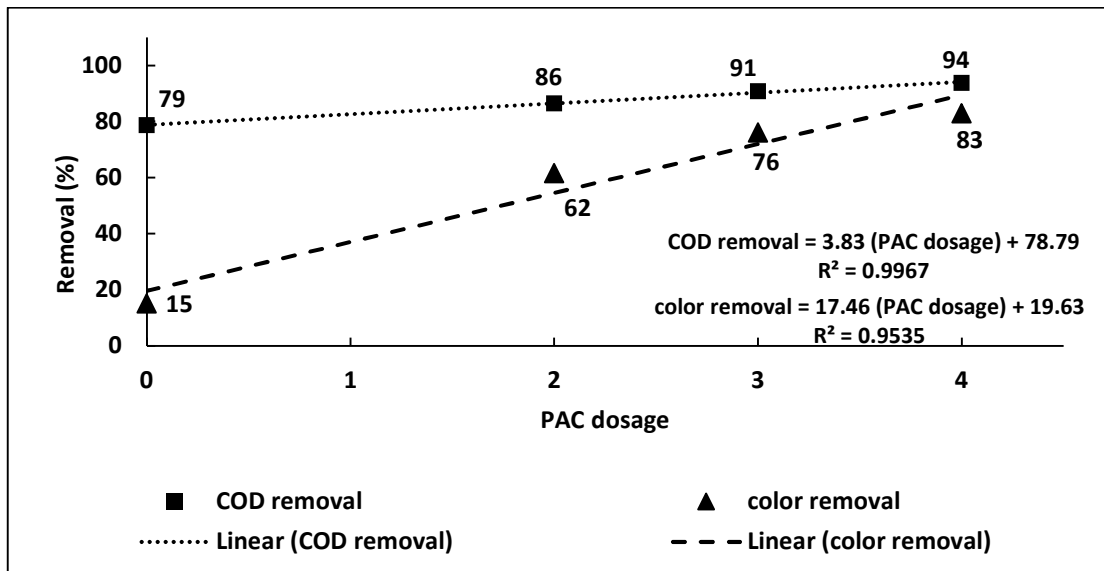
The results of the treated effluent quality and the performance of the SBR reactors for COD and color in the first operational cycle of the reactors without and with the addition of different PAC dosages are presented in Figures 3.11 and 3.12. These figures also include regression curves that allow the estimation of the effect of virgin PAC dosage on the COD and color of treated effluents and the removal efficiency of these parameters. The results demonstrate a significant correlation between the

applied virgin PAC dosages and the COD, color, and removal efficiencies of these parameters.



* The Pearson correlation coefficient (r) for COD was 0.998 (p=0.002) and for color was 0.976 (p=0.024).

Figure 3.11 – COD and color values in the treated effluents during the first treatment cycle of the SBR reactors without and with PAC addition



* The Pearson correlation coefficient (r) for COD removal was 0.997 (p=0.003) and for color removal was 0.976 (p=0.024).

Figure 3.12 – COD and color removal in the first treatment cycle of the SBR reactors without and with PAC addition

The addition of virgin PAC to the biological reactor resulted in a COD reduction from 262 mg.L⁻¹ to 77 mg.L⁻¹ and an increase in removal efficiency from 79% to 94% when comparing the reactor without PAC to the one with the highest dosage. Color was reduced from 877 CU to 177 CU with an increase in removal efficiency from 15% to 83%. Castro & Xavier (2020) also observed substantial increases in COD and color removal during the first cycle of virgin PAC application, attributing this improvement to the large number of readily available adsorption sites in the virgin PAC.

The improvement in the quality of treated effluents and removal efficiency, measured by COD and color parameters in the first operational cycle of the SBR reactors, indicates that sporadic application of virgin PAC directly into the biological reactor can be useful in situations where there are variations in the quality of raw effluents due to operational disturbances or during periods when the receiving water body has reduced dilution flow, such as during prolonged droughts.

This strategy can be particularly valid as it does not require drastic changes to the existing treatment system configuration. However, care must be taken regarding the increased amount of sludge to be removed from the biological system and, depending on the dosage applied, the potential increase in TSS in the treated effluents due to residual PAC that has not yet interacted with the microbial biomass in the reactor to be removed from the system by sedimentation.

CONCLUSIONS

The study demonstrated that the addition of PAC to the SBR activated sludge reactor improved COD and color removal performance, without affecting BOD, P, TSS, and pH parameters in the treatment of kraft pulp mill effluents.

When compared to the SBR reactor without PAC, the SBR reactor with the highest PAC dosage achieved an increase in COD removal from 77% to 84% and in color removal from 14% to 47%. Additionally, the biological sludge demonstrated improved settleability and dewatering by 67% and 81%, respectively. Replacing 12.5% of the PAC with virgin PAC in the SBR was adequate to sustain the stability of COD and color removal throughout the treatment cycles.

The results indicate that PAC addition to the activated sludge reactor in mills can be applied both continuously and intermittently to improve the final characteristics of the effluents and biological sludges generated, without the need for additional treatment units.

REFERENCES

ALVARINO, T., TORREGROSA, N., OMIL, F., LEMA, J.M., SUAREZ, S. Assessing the feasibility of two hybrid MBR systems using PAC for removing macro and micropollutants. **Journal of Environmental Management**, 203, 831-837, 2017.

AMARAL, M. C., LANGE, L. C., BORGES, C. P. Evaluation of the use of powdered activated carbon in membrane bioreactor for the treatment of bleached pulp mill effluent. **Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation**, 86 (9), 788–799, 2014.
<https://doi.org/10.2175/106143014x13975035526383>

AZIZI, D., ARIF, A., BLAIR, D., DIONNE, J., FILION, Y., OUARDA, Y., PAZMINO, A. G., PULICHARLA, R., RILSTONE, V., TIWARI, B., VIGNALE, L., BRAR, S. K., CHAMPAGNE, P., DROGUI, P., LANGLOIS, V. S., BLAIS, J. A comprehensive review on current technologies for removal of endocrine disrupting chemicals from wastewaters. **Environmental Research**, 207: 112196, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112196>.

CABRERA, M. N. Pulp Mill Wastewater: Characteristics and treatment. In: Farooq R (ed) Biological wastewater treatment and resource recovery. **IntechOpen**. p. 119–139, 2017. Doi: 10.5772/67537.

CAMPINAS, M., VIEGAS, R. M. C., ALMEIDA, C. M. M., MARTINS, A., SILVA, C., MESQUITA, E., COELHO, M. R., SILVA, S., CARDOSO, V. V., BENOLIEL, M. J., ROSA, J. R. Powdered activated carbon full-scale addition to the activated sludge reactor of a municipal wastewater treatment plant: Pharmaceutical compounds control and overall impact on the process. **Journal of Water Process Engineering**, 49, 102975, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102975>

CAMPOS, J. C., MACHADO, C. R. A., COUTO, J. M. S., FLORIDO, P. L., CERQUEIRA, A. C., SANTIAGO, V. M. J. Evaluation of an Activated Sludge Process Combined with Powdered Activated Carbon for the Treatment of Oil Refinery Wastewater. **Journal of international environmental application and science**, 9: 24-36, 2014.

CASTRO, K. C., XAVIER, C. R. Kraft effluent treatment using activated sludge system with addition of activated carbon as supporting medium. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, 55 (4), 510–524, 2020. <https://doi.org/10.5327/z2176-947820200652>.

ÇEÇEN, F., ERDINCLER, A., KILIC, E. Effect of powdered activated carbon addition on sludge dewaterability and substrate removal in landfill leachate treatment. **Advances in Environmental Research**, 7, 707–713, 2003.

ÇEÇEN, F., AKTAŞ, Ö. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*. Weinheim. 388 p, 2011.

CONDEZO CASTRO, T., CARDOSO, M., PASSOS REZENDE, A., OLIVEIRA CARNEIRO, A., QUARTAROLI, L., MUDADU SILVA, C. Possible alternatives for using kraft lignin as activated carbon in pulp mills – a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 38(2), 209-228, 2023. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0099>

COSTA, D. S., CRISTELLI, F. P., PATROCÍNIO, A. B. A new conception to Biosludge treatment and destination in Kraft pulp mills. *In: 53rd Pulp and Paper International Congress and Exhibition and 9th International Colloquium on Eucalyptus Pulp*, October, 06 to 08, 2020, São Paulo, Brazil.

DA MATA, R.A.; MORAIS, I.L.H.; SILVA, C.M. Characterization of thermophilic aerobic granular sludge for the treatment of bleached kraft pulp mill effluent. **Bioresources**, 15, 7191–7206, 2020.

DEL'ANTONIO, N., FIOREZE, M., CALIARI, M., AMARAL, J. & SILVA, C. Effects of programmed maintenance shutdowns on effluent quality of a bleached kraft pulp mill. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 38 (4), 567-572, 2023. <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0043>

DIEZ, M. C., MORA, M. L., VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, 33 (1), 125-130, 1999.

GUTIÉRREZ, M., GRILLINI, V., PAVLOVIĆ, D.M., VERLICCHI, P. Activated carbon coupled with advanced biological wastewater treatment: a review of the enhancement in micropollutant removal. **Sci. Total Environ.**, 790, 148050, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148050>

HOU, R., LI, H., CHEN, H., YUAN, R., WANG, F., CHEN, Z., ZHOU, B. Tertiary Treatment of Biologically Treated Effluents from Pulp and Paper Industry by Microwave Modified Activated Carbon Adsorption. **Desalination and water treatment**, 182, 118–126, 2020. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25220>.

HU, Q. Y., LI, M., WANG, C., JI, M. Influence of powdered activated carbon addition on water quality, sludge properties, and microbial characteristics in the biological treatment of commingled industrial wastewater. **Journal of hazardous materials**, 295, 1–8, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.03.070>.

HUBBE, M. A., METTS, J. R., HERMOSILLA, D., BLANCO, M.A., YERUSHALMI, L., HAGHIGHAT, F., LINDHOLM-LEHTO, P., KHODAPARAST, Z., KAMALI, M., ELLIOT, A. Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities. **Bioresources**, 11, 7953-8091, 2016.

HUBBE, M. A. Energy Efficiency Challenges in Pulp and Paper Manufacturing: A Tutorial Review. **Bioresources**, 16 (4), 8567-8639, 2021.

KAMALI, M., KHODAPARAST, Z. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, 114, 326-342, 2015.

KAUR, R., TYAGI, R. D., ZHANG, X. Review on pulp and paper activated sludge pretreatment, inhibitory effects and detoxification strategies for biovalorization. **Environmental Research**, 182, 109094, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.109094>.

KENNEDY, K. J., GRAHAM, B., DROSTE, R. L.; FERNANDES, L., NARBAITZ, R. Microtox™ and Ceriodaphnia dubia toxicity of BKME with powdered activated carbon treatment™. **Water AS**, 26 (2), 205-216, 2000.

LI, Y., JIN, H., LIU, W. *et al.* Study on regeneration of waste powder activated carbon through pyrolysis and its adsorption capacity of phosphorus. **Sci Rep**, **8**, 778, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19131-x>

LOPES, A. C., MOUNTEER, A. H., STOPPA, T. V., & AQUINO, D. S. Biological activity of bleached kraft pulp mill effluents before and after activated sludge and ozone treatments. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**, **67** (2), 333–339, 2013. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.567>

MAINARDIS, M.; MULLONI, S.; CATENACCI, A.; DANIELIS, M.; FURLANI, E.; MASCHIO, S.; GOI, D. Sustainable Alternatives for Tertiary Treatment of Pulp and Paper Wastewater. **Sustainability**, **14**, 6047, 2022. <https://doi.org/10.3390/su14106047>

MAHMOOD, T., ELLIOTT, A. Use of Acid Preconditioning for Enhanced Dewatering of Wastewater Treatment Sludges from the Pulp and Paper Industry. **Water Environment Research**, **79** (2), 168-176, 2007. doi:10.2175/106143006X111970

MEINEL, F., ZIETZSCHMANN, F., RUHL, A.S., SPERLICH, A., JEKEL, M. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. **Water Res.**, **91**, 97-103, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.009>.

METCALF, L.; EDDY, H. *Wastewater Engineering - Treatment and resource recovery*. 5. ed., McGraw Hill, 2014.

MONTEIRO, K. A.; SILVA, A. A. S. Removal of aquatic toxicity by activated carbon produced from industrial sludge. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, **15** (1), 9-24, 2024. <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2024.001.0002>

NARBAITZ, R. M., DROSTE, R. L., FERNANDES, L., KENNEDY, K. J., BALL, D. PACT process for treatment of kraft mill effluent. **Water Sci. Tec.**, **35**, 2 (3), 283-290, 1997.

NOBAHARAN, K., BAGHERI NOVAIR, S., ASGARI LAJAYER, B., VAN HULLEBUSCH, E.D. Phosphorus removal from wastewater: the potential use of biochar and the key controlling factors. **Water**, 13, 517, 2021. <https://doi.org/10.3390/w13040517>

ODA, T. Y. R., REZENDE, A. A. P., SOUSA, R. C. S., SILVA, C. L. Production and characterization of adsorbents derived from industrial biological sludge. **Brazilian Journal of Development**, 7 (6), 57081-57092, 2021. Doi:10.34117/bjdv7n6-218

RAMOS, M. D. N., RANGEL, A. S., AZEVEDO, K. S.; MELO, M. G. B.; OLIVEIRA, M. C., WATANABE, C. M. U., PEREIRA, F. F., SILVA, C. M., AGUIAR, A. Characteristics and treatment of Brazilian pulp and paper mill effluents: a review. **Environmental monitoring and assessment**. 94 (9), 651, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10331-1>

RODRIGUES, C. L.; MOUNTEER, A. H.; STOPPA, T. V.; DALVI, L. C. Chemical components of bleached eucalypt kraft pulp effluent COD and treatment removal efficiency during normal mill operation and maintenance shutdowns. **Water Sci. Technol.**, 62(7):1567-73, 2010. doi: 10.2166/wst.2010.941.

SAARI, J., SERMYAGINA, E., KUPARINEN, K., LIPIÄINEN, S., KAIKKO, J., HAMAGUCHI, M., MENDOZA-MARTINEZ, C. Improving Kraft Pulp Mill Energy Efficiency through Low-Temperature Hydrothermal Carbonization of Biological Sludge. **Energies**, 15, 6188, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15176188>

SATYAWALI, Y., & BALAKRISHNAN, M. Effect of PAC addition on sludge properties in an MBR treating high strength wastewater. **Water research**, 43 (6), 1577–1588, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.003>

SOUSA, A.M., PINTO, I.S.S., MACHADO, L., GANDO-FERREIRA, L., QUINA, M.J. Sustainability of kraft pulp mills: Bleaching technologies and sequences with reduced water use. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 125, 58-70, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.033>.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 22th ed, American Public Health Association (APHA) /American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2012.

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**, 13, 9288, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13169288>

VÖLKER, J., STAPF, M., MIEHE, U., WAGNER, M. Systematic Review of Toxicity Removal by Advanced Wastewater Treatment Technologies via Ozonation and Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, 53, (13): 7215-7233, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00570>

PATEL, K., PATEL, N., VAGHAMSHI, N., SHAH, K., DUGGIRALA, S.M., DUDHAGARA, P. Trends and strategies in the effluent treatment of pulp and paper industries: A review highlighting reactor options. **Curr. Res. Microb. Sci.**, 2, 100077, 2021.

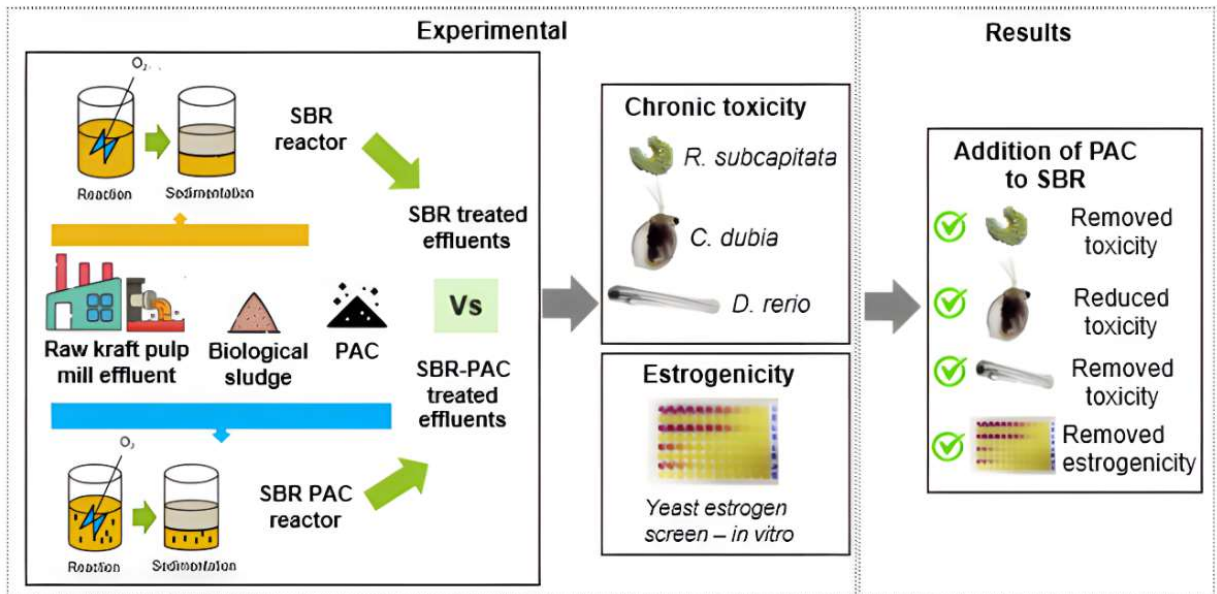
WENCHENG MA, JINXIN LI, QINGHUI PENG, DAN ZHONG, JUN MA, KUN JIANG, RUI WU, QI WANG, JINGNA ZHANG, WENXUN LV, WEI PU. Enhanced biodegradation of coal gasification wastewater (CGW) by a novel integration of powdered activated carbon treatment (PACT) coupled with wet air regeneration (WAR), **Journal of Cleaner Production**, Volume 379, Part 2, 134802, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134802>.

WONG, S., NGADI, N., INUWA, I. M., HASSAN, O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review, **Journal of Cleaner Production**, 175, 361-375, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>

CAPÍTULO 4

REDUCTION OF CHRONIC TOXICITY AND ESTROGENICITY IN KRAFT PULP MILL EFFLUENTS THROUGH THE ADDITION OF POWDERED ACTIVATED CARBON IN SEQUENCING BATCH ACTIVATED SLUDGE REACTORS

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

The pulp production industry is a significant consumer of natural resources, with high potential for environmental pollution. Pulp mills generate large volumes of effluents, which are typically treated up to the biological treatment stage. After treatment, chronic toxicity and estrogenicity can still be detected in the effluents. The addition of powdered activated carbon (PAC) to activated sludge reactors improves the final quality of the effluents without requiring the installation of new treatment units. This study investigated the effects of adding PAC to a sequencing batch activated sludge reactor (SBR) on bleached kraft pulp mill effluent chronic toxicity and estrogenicity. The effluents from the PAC-added SBRs were compared to that of an SBR without PAC. The addition of PAC to the SBR eliminated toxicity to an alga (*Raphidocelis subcapitata*) and zebra fish larvae (*Danio rerio*) and reduced chronic effects in a microcrustacean (*Ceriodaphnia dubia*). The addition of PAC to the SBR also removed the estrogenic effects from the effluents, evaluated using an *in vitro* assay (yeast estrogen screen). The results demonstrated that the addition of PAC to the activated sludge reactor could be a promising alternative to reduce chronic ecotoxicological and estrogenic effects in the final effluents of pulp mills.

KEYWORDS: Endocrine disruption; hardwood pulp; zebrafish; chronic effects; activated sludge; bleached pulp.

1 INTRODUCTION

Pulp manufacturing demands a significant number of natural resources, raising concerns about its potential to pollute the environment. The production process uses large amounts of water and results in considerable volumes of effluents with a high potential for pollution (Dixit et al., 2021; Sousa et al., 2023; Sumit et al., 2022; Oda et al., 2021).

Effluents are generated across various stages of the production process, from log debarking, wood cooking, chemical recovery, pulp washing, and bleaching (Dixit et al., 2021; Patel et al., 2021; Ramos et al., 2022; Sumit et al., 2022). Effluent characteristics are influenced by the production methods and raw materials used, containing substances derived from the wood being processed and the production process itself, as well as compounds modified during production stages and within the effluent treatment system (Gupta and Kapoor, 2024; Kamali et al., 2019; Vidal et al., 2021).

Pulp mill effluents must be treated to reduce their pollutant load before being discharged to the environment, but some compounds are resistant to conventional treatment (Chamorro et al., 2022; Coimbra et al., 2021; Castro and Xavier, 2020; Condezo Castro et al., 2023; Hubbe et al., 2016; Mainardis et al., 2020; Vidal et al., 2021). Although the pulp production sector implements preventive and corrective pollution control measures and seeks to reduce emissions at the source through process modifications and input substitutions, discussions about treated effluent environmental impacts persist among professionals in the production sector, academia, and environmental regulatory bodies. Concerns are mainly focused on the presence of recalcitrant organic matter, color, chronic toxicity and compounds with potential endocrine-disrupting effects that are not fully removed in conventional biological treatment of kraft pulp mill effluents (Chamorro et al., 2016; Coimbra et al., 2021; Orrego et al., 2019 and 2017; Vidal et al., 2021). For bleached kraft pulp mills, Ramos et al. (2022), showed COD and color values in biologically treated effluents ranging from 187 to 490 mg.L⁻¹ and 288 to 1369 CU, respectively. Lopes et al. (2013) showed chronic toxicity for algae measured in terms of the 25 % inhibition index of algal growth (IC_{25%}) of 17.4 %. Regarding estrogenic effects, Lopes *et al.* (2013), Milestone et al. (2012) and Chamorro et al. (2010) identified this effect in biologically treated effluents from bleached kraft pulp mills that processed hardwood, at values of 7.7 to 9.1, 1.48 and 10 ng E₂- eq.L⁻¹, respectively.

Chronic toxicity and endocrine disruption effects in pulp mill effluents present a considerable challenge. A broad range of uncertainties exist regarding which compounds are the primary contributors to these effects and their actual environmental significance (Hewitt et al., 2008; Martel et al., 2017; Prasse et al., 2015; Ussery et al., 2021). These effects may be present due to the influence of process water, the type of wood utilized, and the chemicals used in pulp processing, or they may emerge during the pulping, bleaching, or effluent treatment phases (Hewitt et al., 2008). Orrego et al. (2017) noted a stronger estrogenic effect in kraft mills utilizing *Eucalyptus* (hardwood) as the primary raw material than in those producing softwood pulp.

Chronic toxicity tests are performed to evaluate the toxic effects on organisms over a time span that can encompass part or all the species' life cycle, under conditions of prolonged exposure at sub-lethal concentrations. These concentrations permit organism survival but can impair biological functions such as reproduction, egg development, growth, and maturation (Costa et al., 2008).

These tests can assess the effects of interactions between compounds present in complex matrices, which are difficult to identify in conventional environmental assessments of physical and chemical parameters. They are typically applied in standardized assays across three different trophic levels to better evaluate food chain effects (Lindholm-Lehto et al., 2015; Nour et al., 2014). Algae (ex. *Raphidocelis subcapitata*), microcrustaceans (ex. *Ceriodadaphnia dubia*), and fish (ex. *Danio rerio*) are used in ecotoxicological evaluations of effluents as representatives of primary producers, primary consumers and secondary consumers, respectively (Castro et al., 2018; Lopes et al., 2013; Maria et al., 2014; Monteiro et al., 2024; Silva et al., 2021; Vepsäläinen et al., 2011).

Endocrine disruptors are compounds that can interact with hormone receptors, mimicking or blocking the action of natural hormones in various metabolic processes, including reproduction, growth, and development of living organisms. These substances can produce adverse effects in exposed organisms at low environmental concentrations, on the order of $\mu\text{g.L}^{-1}$ to ng.L^{-1} (Hewitt et al., 2008; La Merrill et al., 2020; Milestone et al., 2012; Orrego et al., 2019 and 2017).

Among the assays developed to verify endocrine disruption effects, particularly regarding sexual development, the *in vitro* Yeast Estrogen Screen (YES), which uses the genetically modified yeast *Saccharomyces cerevisiae*, containing the human estrogen receptor, stands out. The YES assay exhibits high specificity and sensitivity

for detecting estrogenic substances that trigger disruption in development of secondary sexual characteristics. It can be used to evaluate effects in complex matrices where individual compounds may act synergistically (Chamorro et al., 2010; Milestone et al., 2012).

Biological treatment is known to reduce the toxicity of pulp mill effluents through the biodegradation or adsorption of compounds onto biological sludge, which is periodically removed from the system (Maria et al., 2014; Rosa et al., 2010). Nonetheless, chronic toxicity (Lopes et al., 2013) and estrogenicity (Chamorro et al., 2010; Milestone et al., 2012) are not always eliminated after this level of treatment.

Advanced treatment techniques for the additional removal of recalcitrant organic material, color, and toxicity have been proposed (Vidal et al., 2021). These technologies come with high implementation and operational costs (Patel et al., 2021). Physical-chemical treatments, employing coagulation, flocculation, and solids removal units, are the most used on a large scale, but they are costly since they require new treatment units and generate large quantities of sludge, which are difficult to treat and dispose of (Haq and Raj, 2020; Kumar et al., 2020). Advanced oxidation processes (AOP) have also been proposed for treatment, but these technologies face challenges due to high installation and operational costs, particularly for energy and chemicals (Kamali et al., 2019), as well as uncertainty regarding their ability to reduce effluent toxicity because of the formation of by-products that may be more toxic than the original contaminants (Chaparro and Pires, 2015; Mainardis et al., 2020; Pereira et al., 2009; Rueda-Marquez et al., 2020).

Given these challenges, advanced treatments are rarely utilized in the sector, but when applied, they serve the purpose of polishing secondary effluents to remove recalcitrant organic material, color, nutrients, and to meet specific environmental quality standards (Ramos et al., 2022).

Advanced treatment using adsorbents such as activated carbon are appealing because they allow for a reduction in pollution potential, along with a decrease in costs associated with the purchase of adsorbents, which can be produced in-house from a wide variety of raw materials, including waste from the production process itself (Condezzo Castro et al., 2023; Oda et al., 2021).

Numerous researchers have documented the use of activated carbon as a key treatment agent for diminishing emerging organic pollutants and endocrine-disrupting compounds, ease of operation, adaptability, and lack of harmful byproduct formation

(Adegoke et al., 2022; Azizi et al., 2022; Vieira et al., 2020; Woermann and Sures, 2020). However, no studies have reported on the effectiveness of activated carbon to reduce chronic toxicity in fish and endocrine disruption caused by kraft pulp mill effluents.

Advanced pulp mill effluent treatment by activated carbon adsorption has been studied at the laboratory scale, most commonly in biologically treated effluents. The studies propose the use of activated carbon as a physical-chemical treatment, where there is direct contact between the effluent to be treated and the adsorbent for a specified duration, followed by the physical removal of the saturated carbon (Diez et al., 1999; Hou et al., 2020; Kakkar et al., 2018; Kapatel et al., 2022).

The implementation of activated carbon in physical-chemical treatment requires the inclusion of new treatment facilities, resulting in additional installation costs. Furthermore, the separation of powdered activated carbon from the treated effluent can be challenging (Condezo Castro et al., 2023). The use of powdered activated carbon (PAC) in the aeration tank of the activated sludge system would have the benefits of low investment in new structures and the effective adherence of powdered carbon to biological sludge, facilitating its removal and recirculation in the system. Approaches that permit the use of existing systems are preferable and more acceptable to the industry than those requiring new installations (Haq and Raj, 2020; Kumar et al., 2020). The advantages of this approach include the reduction of recalcitrant organic pollutants and color in effluents, and improved characteristics of the biological sludge generated, as well as enhanced stability of the reactor when faced with shock loads (Çeçen and Atkaş, 2011; Metcalf and Eddy, 2014; Narbaitz et al., 1997).

As many mills in the sector utilize the activated sludge system for secondary treatment, the objective of this study was to evaluate the addition of powdered activated carbon (PAC) in sequencing batch activated sludge reactors (SBR) to reduce chronic toxicity and estrogenicity in hardwood bleached kraft pulp mill effluents. A comparison was made between biological treatment with and without the addition of PAC at initial doses of 2 and 4 g.L⁻¹, with virgin PAC replenished in each treatment cycle, in proportion to the amount removed during excess sludge wasting.

2 MATERIAL AND METHODS

Figure 4.1 presents a flowchart of the experimental design employed in the research.

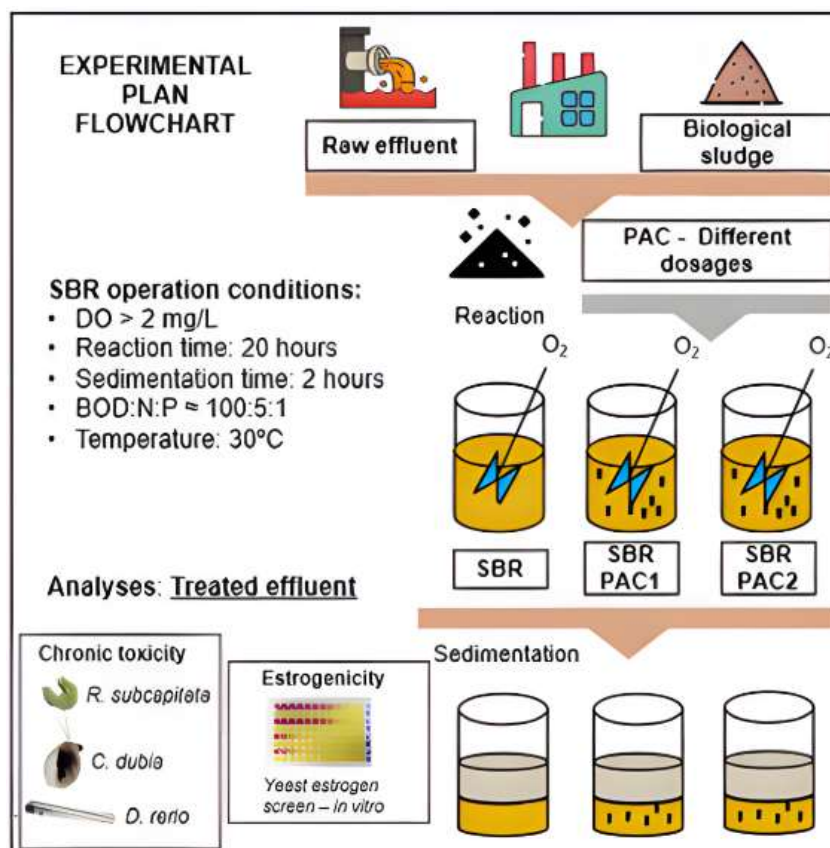


Figure 4.1 – Flowchart of the experimental design used in the research.

2.1 Characteristics of raw effluents and properties of PAC

The raw effluent used in the research was provided by a Brazilian eucalyptus (hardwood) bleached kraft pulp mill (elemental chlorine-free bleaching – ECF). The raw effluent was collected during a normal mill operational period.

The commercial PAC used in this study was derived from plant biomass, chemically activated with phosphoric acid (produced and supplied by Carbonado®), with the following characteristics: iodine number (IN) = 817 mgI.g⁻¹, methylene blue index (MBI) = 85 mgMB.g⁻¹, pH at the point of zero charge pH (pH_{pzc}) = 7.5, specific surface area (SSA) = 718 m².g⁻¹ and total pore volume (TPV) = 0.19 cm³.g⁻¹.

2.2 PAC addition to SBR and effluent characteristics

Three parallel bench-scale sequencing batch reactors (SBR) were constructed from polyethylene containers with 2-liter total volumes, equipped with air diffusers to ensure adequate aeration and mixing of the raw effluent and biological sludge.

The reactors were operated with dissolved oxygen levels exceeding 2 mg.L^{-1} , influent pH near neutrality, temperature maintained at 30°C , reaction time of 20 hours per cycle and a sedimentation period of 2 hours. Nutrients were added to achieve a BOD:N:P ratio of 100:5:1, approximately. The biological sludge used for treatment was collected from the bottom of the sludge thickener ($\sim 6\%$ consistency) at the pulp mill that provided the raw effluent. The biological sludge was used after acclimatization for 15 days in a SBR fed with raw effluent and operated under the same conditions as those used in the PAC dosing study.

One of the reactors (SBR) was operated as a control, without PAC addition, while the other two reactors, PAC- SBR1 and PAC - SBR2, received initial doses of 2 and 4 g.L^{-1} of PAC, respectively. In the reactors with added PAC, 12.5% of the initially added adsorbent was replaced with virgin PAC after each treatment cycle, to renew the PAC in the reactors every eight operational cycles. For this operation, 12.5 % of the reactor's final volume, including sludge, was discarded at the end of each cycle. An additional reactor was operated under the same conditions as the control reactor to supply microbial biomass when the amount of biomass inside the reactors decreased because of sludge wasting.

The reactors were operated to minimize variations in the initial food-to-microorganism (F/M) ratio and to maintain similar amounts of mixed liquor suspended solids (MLSS) among them (approximately $2700 \text{ mg MLSS.L}^{-1}$). The reactors were operated for 18 treatment cycles, with effluents collected after the last 10 treatment cycles, to allow for reactor stabilization. Ecotoxicological and estrogenic effects were evaluated on composite samples from the last 10 cycles of each of the three treatments studied (SBR without PAC; SBR-PAC1 and SBR-PAC2). The raw and treated effluents were characterized for COD, BOD, color, and phosphorus, following the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA (2012).

Table 4.1 details the physicochemical characteristics of the raw and treated effluents from the SBR reactors.

Table 4.1 – Physicochemical characteristics of raw and treated effluents

Parameter	Raw Effluent	SBR	SBR-PAC1	SBR-PAC2
COD (mg.L⁻¹)	1229	280	240	193
Color (UC)	1033	884	698	548
BOD (mg.L⁻¹)	379	3	2	1
P_{total} (mg.L⁻¹)	2.7	1.4	1.5	1.5

2.3 Evaluation of Toxic Effects

The chronic effects of the raw and treated effluents (SBR, SBR -PAC1, and SBR-PAC2) were assessed through tests with representative organisms from three trophic levels: primary producers (alga), primary consumers (microcrustacean) and secondary consumers (fish).

Chronic toxicity to the alga *Raphidocelis subcapitata* was assessed in a 96hour assay static, according to the Brazilian standard NBR 12648 (ABNT, 2023). The toxicity was expressed as IC_{25%} (%), the concentration of effluent that inhibited algal growth by 25%, computed using the linear interpolation method (USEPA, 2002).

Chronic toxicity to the microcrustacean *Ceriodaphnia dubia* was evaluated in a 7-day, semi-static assay, following the Brazilian standard NBR 13373 (ABNT, 2017). The results were expressed in terms of the average number of neonates born in each effluent concentration (control, 6.25%, 12.5%, 25%, 50%, and 100%). The average number of neonates produced in each concentration were compared to the control (growth medium without effluent) using Dunnett's test ($p < 0.05$). The neonate production data for the 100% effluent concentration were compared among treatments (SBR, SBR- PAC1, and SBR- PAC2) using Welch's analysis of variance, followed by mean comparison using the Games-Howell test ($p < 0.05$).

Chronic effects in fish were evaluated using *Danio rerio* (zebrafish) larvae in a semi-static 7-day assay, according to the Brazilian standard NBR 15499 (ABNT, 2022). Toxicity was expressed as the LC_{15%}, the effluent concentration that reduced survival in 15% of the test organisms, calculated using linear interpolation and the estimated chronic value (V_{Cest}) according to the Brazilian standard NBR 15499 (ABNT, 2022).

2.4 Evaluation of Estrogenic Activity

Estrogenicity was evaluated using the Yeast Estrogen Screen (YES) *in vitro* method, conducted according to the protocol developed by Routledge and Sumpter (1996), with modifications. Fifty mL samples were concentrated using solid-phase extraction (SPE) with pre-conditioned cartridges (Strata-X, 500 mg/6 mL, Phenomenex). Prior to SPE, samples were pre-filtered through 0.45 μm membranes. SPE was performed by continuously dripping the sample onto the cartridge at approximately two $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. The extract was eluted from the cartridge using acetone. The acetone was evaporated and the extract was reconstituted in one mL of high performance liquid chromatography grade (HPLC) ethanol for immediate use in the YES test, which was carried out in 96-well microplates with 200 μL capacity, containing chlorophenol red- β -D-galactopyranoside (CPRG) at a concentration of $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and 1.3×10^6 yeast cells. mL^{-1} . A standard curve was prepared from a stock solution of 17 β -estradiol ($54.48\text{ }\mu\text{g}/\text{L}$), and the results were expressed as 17 β -estradiol equivalents per liter (E2-eq. L^{-1}) with detection and quantification limits of the assay at 0.30 and 0.83 ng E2-eq. L^{-1} , respectively.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Ecotoxicological Effects

3.1.1 Chronic Ecotoxicity in Algae

Figure 4.2 presents the chronic toxicity of the bleached hardwood kraft pulp mill effluent to *Raphidocelis subcapitata* before and after biological treatment with and without PAC addition. Biological treatment without PAC (SBR) reduced the chronic effect (increase in $\text{IC}_{25\%}$) of the raw effluent but was unable to eliminate it completely. Lopez et al. (2013) also found a reduction in the level of chronic toxicity to algae after biological treatment in pulp mills effluents, without complete elimination. The addition of $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ PAC to the reactor (SBR- PAC1) successfully removed the chronic toxicity to the alga, indicating that a higher PAC dose was not necessary, although the higher dose (SBR- PAC2) did not trigger toxic effects to the alga. No references were found

in the literature regarding the use of PAC during biological treatment to mitigate chronic toxicity effects of pulp mill effluents in algae.

Monteiro et al. (2024) observed that PAC applied as a physical-chemical treatment for wastewater after biological treatment removed chronic toxicity to algae. It is speculated that the greater removal of organic compounds and color from the effluents in biological treatments with PAC addition is responsible for this reduction. Chromophoric organic compounds present in both raw and biologically treated effluents may inhibit algal growth by obstructing light penetration that reduces the photosynthetic rate. Bhati et al. (2021) evaluated the potential for algal growth in pulp mill effluents and found that effluent color was one of the parameters that limited algal growth. Raptis et al. (2014) reported that the intensity of algal growth inhibition correlated with the level of mill effluent chemical oxygen demand (COD). The improvement of the physicochemical characteristics of the effluents provided by the addition of PAC to the SBR reactors, at the levels presented in this study (COD < 240 mg.L⁻¹; BOD < 2 mg.L⁻¹ and color < 698 CU), was able to eliminate chronic effects in algae.

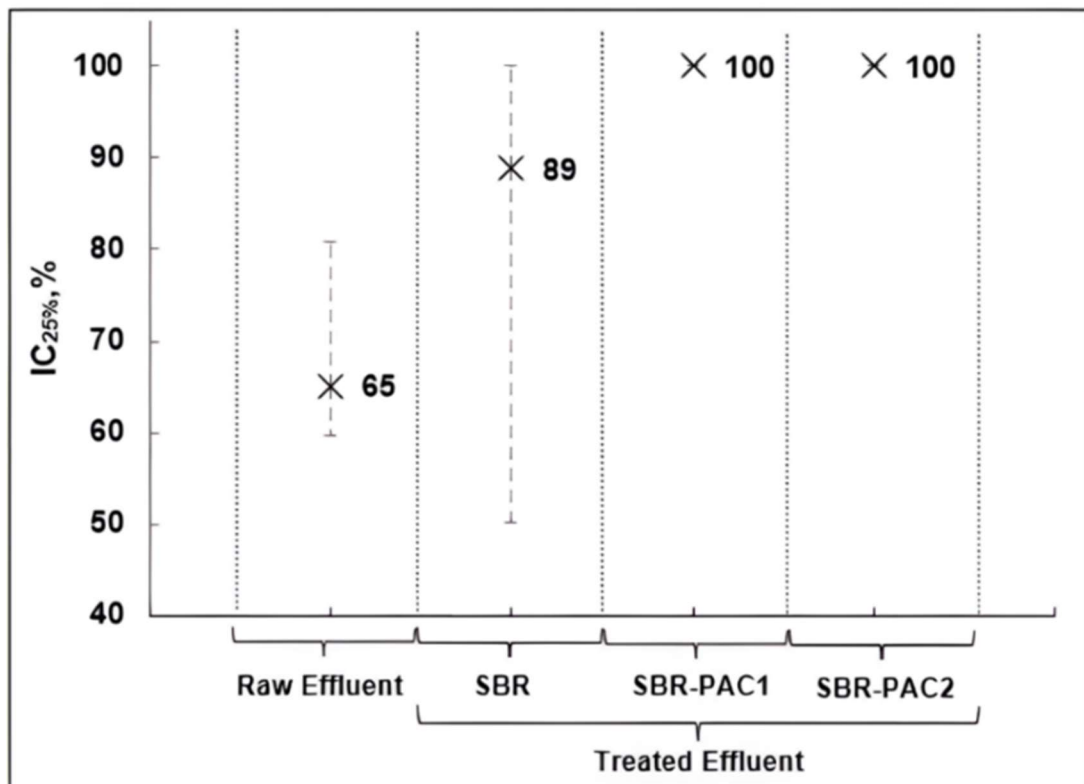


Figure 4.2 – Chronic toxicity in the alga *Raphidocelis subcapitata* (IC_{25%} (X) ± 95% confidence intervals, n = 3).

3.1.2 Chronic Toxicity in Microcrustaceans

Figure 4.3 presents the chronic toxicity of the effluents to the microcrustacean *C. dubia* after biological treatment with and without the addition of PAC. A significant chronic reproductive effect, measured by the average number of neonates produced, was detected only at 100% effluent concentrations for all three treatments (SBR, SBR-PAC1, and SBR-PAC2). Kennedy et al. (2000) also observed chronic toxic effects on the reproduction of *C. dubia* in pulp mill effluents after treatments with activated sludge, both with and without PAC addition.

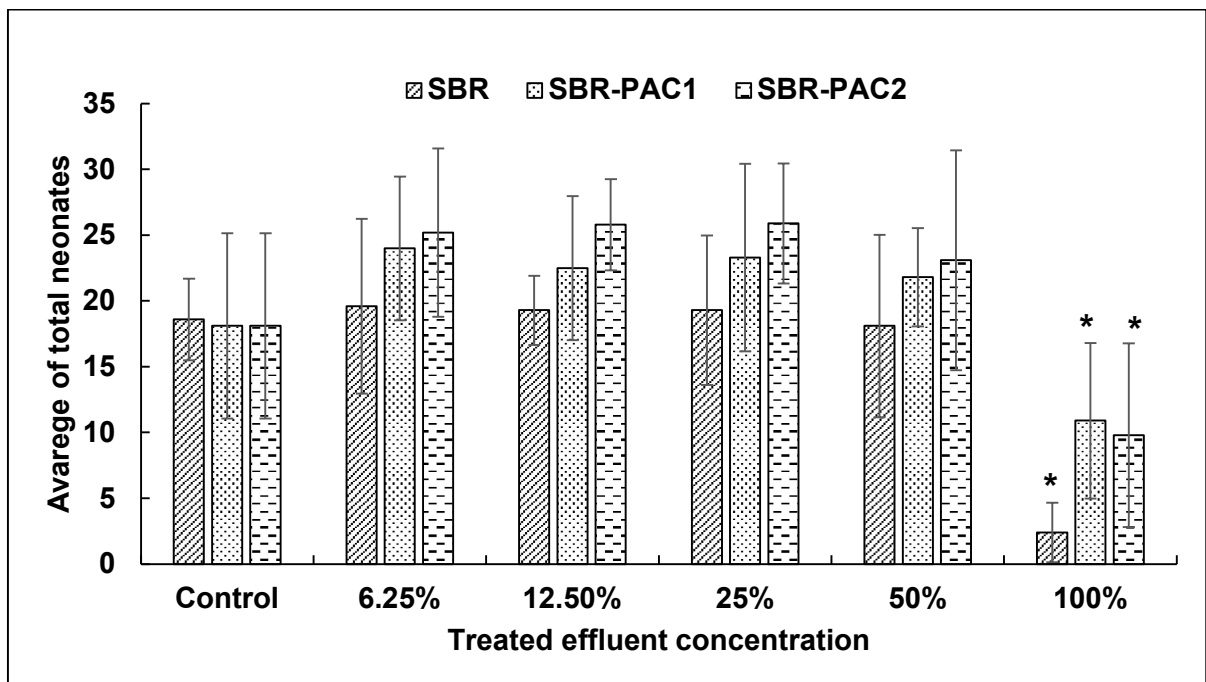


Figure 4.3 – Effect of effluent concentration on *Ceriodaphnia dubia* reproduction (Error bars represent standard deviation; n = 10).

*Significant difference in comparison to the control (Dunnet test, $p < 0.05$).

Although the SBR treatments with PAC addition did not completely eliminate the toxic effect, the results presented in Figure 4.4 demonstrate that the addition of PAC significantly increased the average number of neonates produced during the assay. The total number of neonates and average number of neonates per replicate increased by approximately 4 and 5-fold, respectively, over the numbers in the treatment without PAC. This suggests a significant reduction in chronic toxic effects in the test organism due to the addition of PAC to the biological reactor. These findings align with those of

Campos et al. (2014), who reported a positive impact on the reproduction of *C. dubia* with the inclusion of PAC in a bench-scale activated sludge reactor treating effluents from the petroleum industry.

In the study by Kennedy et al. (2000), in which pulp mill effluents were analyzed, a higher toxic effect was observed in the effluents treated with PAC compared to the control treatment (without PAC), contrary to the results reported here. The difference in outcomes between Kennedy et al. (2000) and this study may be attributable to the type of PAC used in the experiments. The authors noted that PAC on its own exhibited toxicity to *C. dubia*, suggesting that the quality of PAC could affect the toxicity in microcrustaceans. No toxic effect was observed for the PAC used in the present study, with both doses tested reducing chronic toxicity to a similar degree.

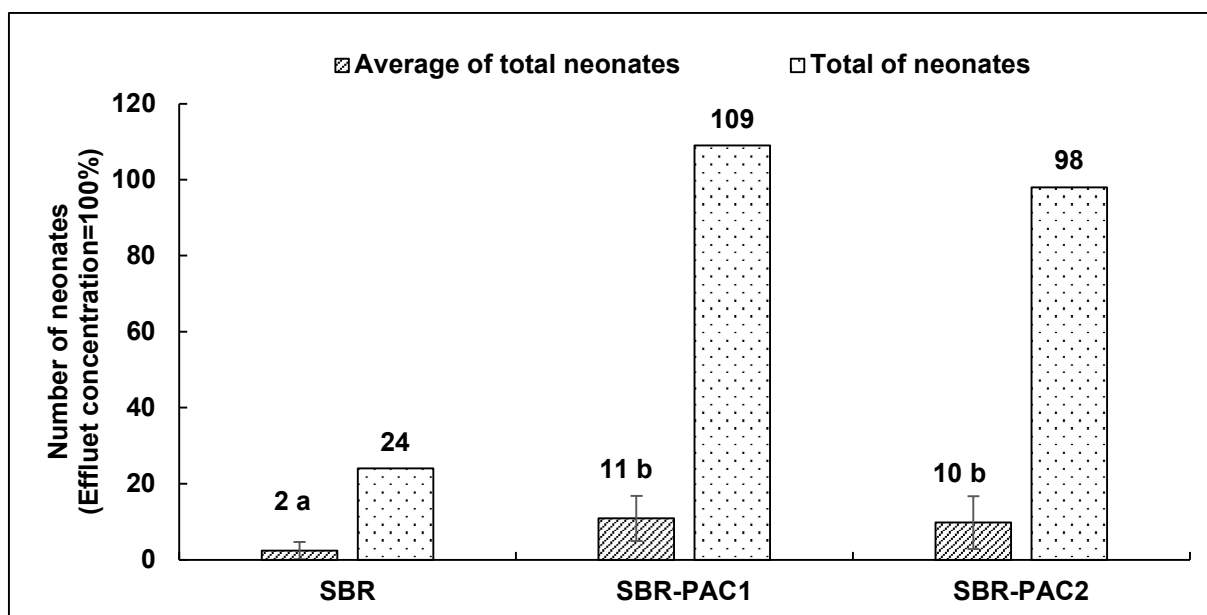


Figure 4.4 – *Ceriodaphnia dubia* reproduction biologically treated pulp mill effluents (100% concentrations) with and without the addition of PAC. (- standard deviation; number of treatment replicates = 10). Columns identified with different letters indicate significant differences between treatments – Games-Howell test ($p < 0.05$).

3.1.3 Chronic ecotoxicity in zebrafish

The results of the zebrafish (*Danio rerio*) larvae chronic toxicity assay are presented in Table 4.2. The effluent from the biological treatment without PAC (SBR) exhibited a $LC_{15\%}$ of 66.7% and an estimated chronic value (VC_{est}) of 20%. Studies have indicated

that biologically treated pulp mill effluents exhibit toxic effects on zebrafish physiology and metabolism (Castro et al., 2018; De Oliveira et al., 2021). The addition of PAC to the biological reactor eliminated the toxic effect at both doses tested (SBR-PAC 1 and SBR-PAC2).

Table 4.2 – Chronic toxicity indices for zebrafish larvae (*Danio rerio*) exposed to 100% biologically treated pulp mill effluent, with and without addition of PAC.

Treatment	LC _{15%} % (CI _{95%})	VC _{est} %
SBR	66.7 (26.7-100)	20
SBR-PAC1	NT	NT
SBR-PAC2	NT	NT

NT = no toxic.

The average number of live organisms (Figure 4.5) and the zebrafish larvae mortality (Figure 4.6) revealed lethality rates of 5%, 12.5%, and 25% for effluent concentrations of 25%, 50%, and 100%, respectively, in the effluent treated without PAC addition (SBR).

In the effluent treated with 2 g.L⁻¹ PAC (SBR-PAC1), lethality rates of 2.5% and 12.5% were noted at effluent concentrations of 50% and 100%. However, no lethality was observed in the effluent treated with 4 g.L⁻¹ PAC (SBR-PAC2) at any effluent concentration. Increasing the PAC dose decreased the effluent's toxicity to zebrafish larvae, suggesting that lethality was eliminated through the removal of recalcitrant organic compounds. Other researchers have also reported reductions in toxic effects on fish because of decreasing organic compounds in pulp mill effluents (Rosa et al., 2010; Martel et al., 2017).

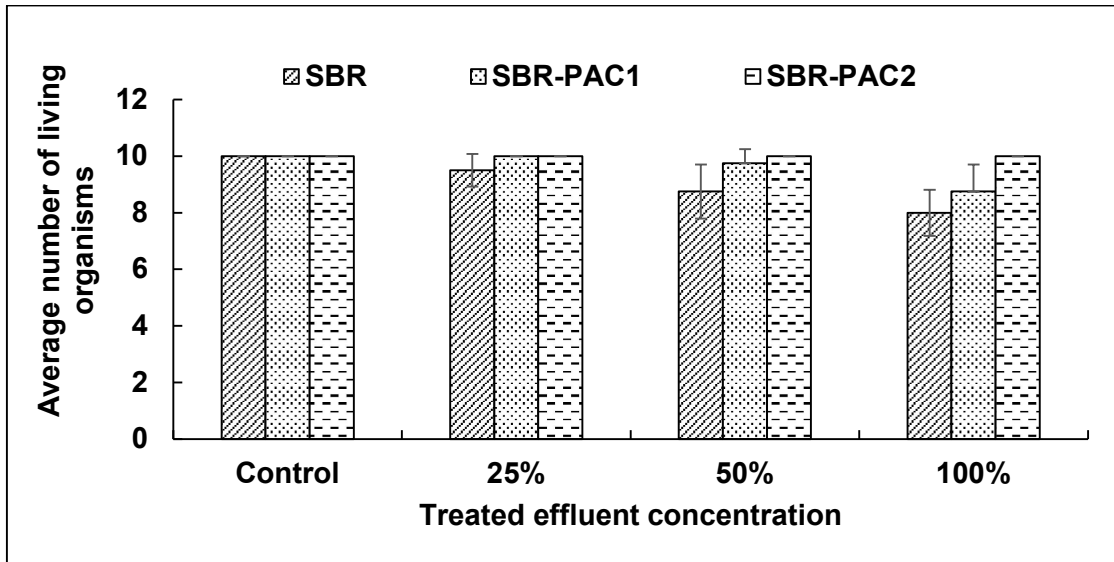


Figure 4.5 – Effect of PAC addition in pulp mill effluent biological treatment on zebrafish (*Danio rerio*) larvae survival (\pm standard deviation; $n = 4$).

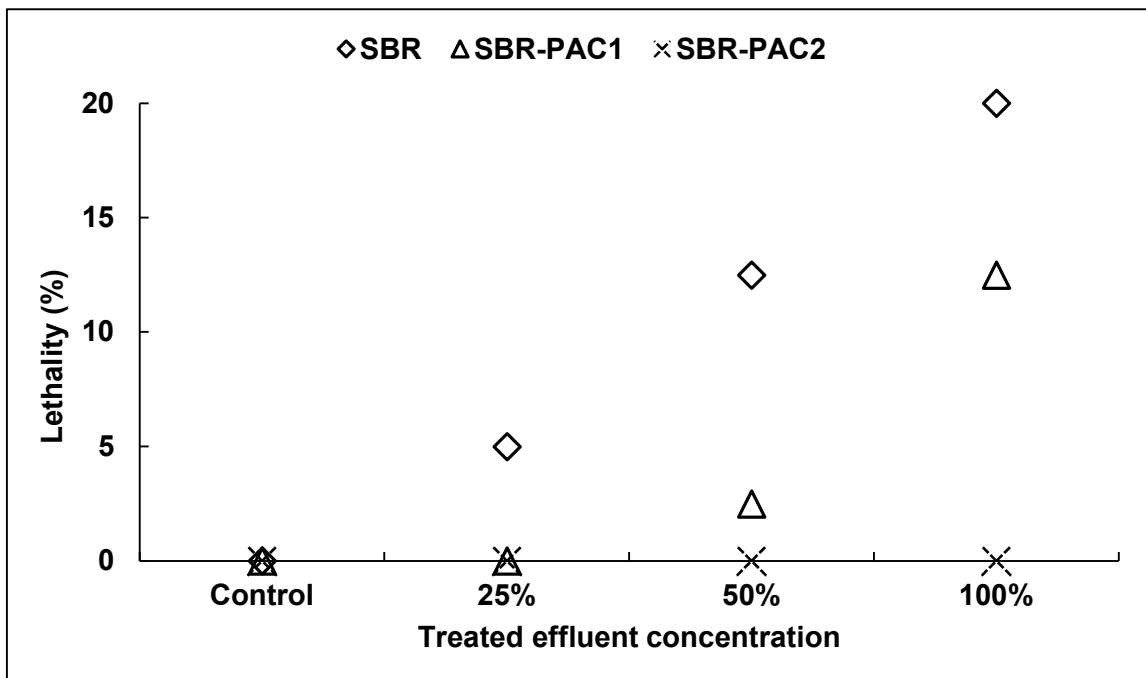


Figure 4.6 – Lethality to zebrafish larvae (*Danio rerio*) of biologically pulp mill effluent with (SBR-PAC1, SBR-PAC2) and without (SBR) PAC addition ($n = 4$).

Increasing the PAC dose from 2 to 4 g.L⁻¹ negatively impacted effluent toxicity to the fish larvae. This would be relevant in considering a strategy of occasional application of PAC in activated sludge systems at mills. Such a strategy could be employed to maintain treatment performance and final quality of treated effluents,

particularly during periods when the characteristics of raw effluents are altered due to operational issues, during general maintenance shutdowns, or even at times of reduced flow rates in receiving waters during extended drought periods (Del'Antonio et al., 2023; Rodrigues et al., 2010).

No references were found in the literature that report a reduction in chronic toxicity to *Danio rerio* through the addition of PAC during biological treatment of pulp mill effluents. However, Wilhelm et al. (2017) studied the effect of using an activated carbon filter after biological treatment at a sewage treatment plant and observed an improvement in the health status of fish with the use of technology. Therefore, the results of this study indicate that the technology is promising for mitigating the toxic effects of pulp mill effluents on fish.

3.2 Estrogenic Effects

The biologically treated effluent (SBR) exhibited estrogenicity of 1.29 ± 0.20 ng E2- eq.L⁻¹. Chamorro et al. (2010) found similar estrogenicity values to those reported in this study (1.48 ± 0.17 ng E2- eq.L⁻¹) when examining biologically treated effluents from a hardwood mill. The estrogenic activity in effluents from pulp mills has been associated with the presence of compounds derived from wood processing, such as aromatic extractives, residual lignin, and phytoestrogens; however, there is no certainty regarding the specific compounds responsible for this effect (Coimbra et al., 2021). Milestone et al. (2012) also identified endocrine disruption effects in effluents from various pulp mills using different production processes, woods, and treatment systems, but they could not establish a clear pattern as to the origin of these effects.

Hybrid treatment systems combining biological treatment with the addition of PAC (SBR-PAC1 and SBR-PAC) achieved complete removal of estrogenicity (detection limit of 0.3 ng E2- eq.L⁻¹). Other researchers have noted the reduction of estrogenic compounds in aquatic matrices through adsorption onto activated carbon (Jiang et al., 2017; Volker et al., 2019). It is likely that the compounds capable of causing estrogenic effects were adsorbed onto the PAC and/or biodegraded with the assistance of PAC by the microbial biomass present in the biological reactor. In fact, in biological treatment systems with the addition of PAC there are synergistic effects of adsorption, desorption and biodegradation mechanisms acting within the reactor. Adsorption is beneficial for the biodegradation of slowly biodegradable organic compounds because

it increases the retention time of the compound in the biological system. In addition, some compounds can exert inhibitory or toxic effects on biological processes. Therefore, when adsorbed by PAC, they allow for the development of a more diverse, stable and acclimatized microbial community capable of increasing the biodegradation of organic compounds within the biological reactor. The addition of PAC also provides more surface area for microorganisms to attach to, with the possibility of forming biofilms with additional redox environments (it can form anoxic and even anaerobic zones). This may be one of the factors that explains the increased biotransformation of organic pollutants in biological reactors that receive the addition of PAC (Alvarino et al., 2018, 2016; Çeçen and Atkaş, 2011).

According to Peiris et al. (2020), activated carbons have high porosity and surface functional groups capable of adsorbing estrogenic compounds, facilitating conditions for their microbiological degradation. Given the current scenario in which it is still not possible to identify the causative compounds and sources of endocrine disruption effects in pulp mill effluents, technologies such as the addition of PAC to biological reactors that can nullify this effect before the effluents are discharged to receiving waters are promising for eliminating the risks of these effects in the environment.

CONCLUSIONS

The study demonstrated that an initial dosage of 2 g.L⁻¹ of PAC in the SBR activated sludge reactor treating kraft pulp mill effluents eliminated chronic toxicity effects to the alga *Raphidocelis subcapitata* and the fish *Danio rerio*, reduced chronic reproductive effects in the microcrustacean *Ceriodaphnia dubia* and removed estrogenic effects of the effluents.

Increasing the initial dosage of PAC to 4 g.L⁻¹ in the SBR was only necessary to improve the ecotoxicological condition of the effluent toward zebrafish and did not influence toxicity towards the other test organisms (alga and microcrustacean) or negatively affect removal of estrogenicity.

The results demonstrate that the direct addition of PAC to the activated sludge reactor constitutes a promising technological advancement for enhancing the final quality of biologically treated pulp mill effluents, without the need for installation of new treatment systems, and with the potential for continuous or intermittent application by the industry.

REFERENCES

ABNT - BRAZILIAN TECHNICAL STANDARDS ASSOCIATION. NBR 12648: Aquatic Toxicology - Chronic Toxicity - Test Method with Algae (*Chlorophyceae*). Rio de Janeiro, 2023. (In Portuguese).

ABNT - BRAZILIAN TECHNICAL STANDARDS ASSOCIATION. NBR 13373: Aquatic Toxicology - Chronic Toxicity - Test Method with Ceriodaphnia Spp (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2017. (In Portuguese).

ABNT - BRAZILIAN TECHNICAL STANDARDS ASSOCIATION. NBR 15499: Aquatic Toxicology - Short Term Chronic Toxicity - Test Method with Fish. Rio de Janeiro, 2022. (In Portuguese).

ADEGOKE, K.A., OLAGUNJU, A.O., ALAGBADA, T.C. *et al.* Adsorptive Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals from Aqueous Solutions: a Review. **Water Air Soil Pollut**, 233, 38, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05405-8>

ALVARINO, T., KOMESLI, O., SUAREZ, S., LEMA, J.M., OMIL, F. The potential of the innovative SeMPAC process for enhancing the removal of recalcitrant organic micropollutants. **J. Hazard. Mater.** 308, 29–36, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.040>.

ALVARINO, T., SUAREZ, S., LEMA, J., OMIL, F. Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. **Sci. Total Environ.** 615, 297–306, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.278>.

AZIZI, D., ARIF, A., BLAIR, D., DIONNE, J., FILION, Y., OUARDA, Y., PAZMINO, A. G., PULICHARLA, R., RILSTONE, V., TIWARI, B., VIGNALE, L., BRAR, S. K., CHAMPAGNE, P., DROGUI, P., LANGLOIS, V. S., BLAIS, J. A comprehensive review on current technologies for removal of endocrine disrupting chemicals from wastewaters. **Environmental Research**, 207, 112196, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112196>.

BHATTI, S., RICHARDS, R., MCGINN, P. Screening of two freshwater green microalgae in pulp and paper mill wastewater effluents in Nova Scotia, Canada. **Water Sci. Technol.**, 83, (6), 1483–1498, 2021. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.001>

CAMPOS, J. C., MACHADO, C. R. A., COUTO, J. M. S., FLORIDO, P. L., CERQUEIRA, A. C., SANTIAGO, V. M. J. Evaluation of an Activated Sludge Process Combined with Powdered Activated Carbon for the Treatment of Oil Refinery Wastewater. **Journal of international environmental application and science**, 9, 24-36, 2014.

CASTRO, A. J. G.; BAPTISTA, I. E.; MOURA K. R. S.; PADILHA, F.; TONIETO, J.; SOUZA, A. Z. P.; SOARES, C. H. L.; SILVA, F. R. M. B.; KRAAK, G. V. D. Exposure to a Brazilian pulp mill effluent impacts the testis and liver in the zebrafish. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, 206–207, 41-47, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2018.02.005>.

CASTRO, K. C., XAVIER, C. R. Kraft Effluent Treatment Using Activated Sludge System With Addition of Activated Carbon As Supporting Medium. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**. 55, (4), 510–524, 2020. <https://doi.org/10.5327/z2176-947820200652>. (In Portuguese).

ÇEÇEN, F., AKTAŞ, Ö. Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment. **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**. Weinheim. 388 p, 2011.

CHAMORRO, S., HERNÁNDEZ, L., SAÉZ, K., GÓMEZ, G., VIDAL, G. Effects of Black Liquor Shocks on the Stability of Activated Sludge Treatment of Kraft Pulp Mill Effluent: Morphological Alteration in *Daphnia magna* and Mutagenicity and Genotoxicity Response in *Salmonella typhimurium*. **Sustainability**, 14, (7), 3869, 2022. <https://doi.org/10.3390/su14073869>

CHAMORRO, S., VERGARA, JP, JARPA, M., HERNANDEZ, V., BECERRA, J., & VIDAL, G. Removal of stigmasterol from Kraft mill effluent by aerobic biological treatment with steroidal metabolite detection. **Journal of Environmental Science and Health**, 51 (12), 1012–1017, 2016. <https://doi.org/10.1080/10934529.2016.1198190>

CHAMORRO, S.; MONSALVEZ, E.; HERNÁNDEZ, V.; BECERRA, J.; MONDACA, M.A.; PIÑA, B.; VIDAL, G. Detection of estrogenic activity from kraft mill effluents by yeast estrogen screen. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 84, (2), 165–169, 2010. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9917-z>

CHAPARRO, T. R., PIRES, C. E. Post-treatment of anaerobic effluent by ozone and ozone/UV of a kraft cellulose pulp mill. **Water Science & Technology**, 71(3):382-389, 2015. DOI:10.2166/wst.2014.527

COIMBRA, E. C. L., MOUNTEER, A. H., CARMO, A. L. V., MICHIELSEN, M. J. F., TÓTOLA, L. A., GUERINO, J. P. F., GONÇALVES, J. G. A. N., SILVA, P. R. S. Electrocoagulation of kraft pulp bleaching filtrates to improve biotreatability. **Process Safety and Environmental Protection**, 147, 346-355, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.039>.

CONDEZO CASTRO, T., CARDOSO, M., PASSOS REZENDE, A., OLIVEIRA CARNEIRO, A., QUARTAROLI, L., MUDADU SILVA, C. Possible alternatives for using kraft lignin as activated carbon in pulp mills – a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 38(2), 209-228, 2023. <https://doi.org/10.1515/npprj-2022-0099>

COSTA, C. R., OLIVI, P., BOTTA, C. M. R., ESPINDOLA, E. L. G. Toxicity in aquatic environments: discussion and assessment methods. **Química Nova**, 31, 7, 1820-1830, 2008. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000700038>. (In Portuguese).

DEL'ANTONIO, N. R., FIOREZE, M., CALIARI, M., AMARAL, J. & SILVA, C. Effects of programmed maintenance shutdowns on effluent quality of a bleached kraft pulp mill. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, 38(4), 567-572, 2023. <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0043>

DE OLIVEIRA, V. S., CASTRO, A. J. G., CESCINETTO, P. A., SOUZA, A. Z. P., JÚNIOR, J. J. B., NUÑER, A. P. O., SOARES, C. H. L., KRAAK, G. V. D., SILVA, F. R. M. B. Triterpene betulin may be involved in the acute effects of pulp and paper mill effluent on testis physiology in zebrafish. **Toxicology in Vitro**, 73, 105147, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2021.105147>.

DIEZ, M. C., MORA, M. L., VIDELA, S. Adsorption of phenolic compounds and color from bleached Kraft mill effluent using allophanic compounds. **Water Research**, 33, (1), 125-130, 1999.

DIXIT, M., GUPTA, G. K., USMANI, Z., SHARMA, M., SHUKLA, P. Enhanced bioremediation of pulp effluents through improved enzymatic treatment strategies: A greener approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 152, 111664, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111664>.

GUPTA, G.K., KAPOOR, R.K. Recent advances in eco-friendly technology for decontamination of pulp and paper mill industrial effluent: a review. **Environ. Monit. Assess.**, 196, 275, 2024. <https://doi.org/10.1007/s10661-024-12399-3>

HAQ, I., RAJ, A. Pulp and Paper Mill Wastewater: Ecotoxicological Effects and Bioremediation Approaches for Environmental Safety. In: Bharagava, R., Saxena, G. (eds) **Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety**. Springer, Singapore, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3426-9_14

HEWITT L. M., KOVACS, T. G., DUBÉ, M. G., MACLATCHY, D. L., MARTEL, P. H., MCMASTER, M. E.; PAICE, M. G.; PARROT, J. L.; VAN DEN HEUVEL, M. R., VAN DER KRAAK, G. J. Altered reproduction in fish exposed to pulp and paper mill effluents: roles of individual compounds and mill operating conditions. **Environ. Toxicol. Chem.**, 27, (3), 682-697, 2008. doi: 10.1897/07-195.1.

HOU, R., LI, H., CHEN, H., YUAN, R., WANG, F., CHEN, Z., ZHOU, B. Tertiary Treatment of Biologically Treated Effluents from Pulp and Paper Industry by Microwave Modified Activated Carbon Adsorption. **Desalination and water treatment**. 182, p.118–126, 2020. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25220>.

HUBBE, M. A., METTS, J. R., HERMOSILLA, D., BLANCO, M.A., YERUSHALMI, L., HAGHIGHAT, F., LINDHOLM-LEHTO, P., KHODAPARAST, Z., KAMALI, M., ELLIOT, A. Wastewater Treatment and Reclamation: A Review of Pulp and Paper Industry Practices and Opportunities. **Bioresources**, 11, 7953-8091, 2016.

JIANG, L., LIU, Y., LIU, S., ZENG, G., HU, X., HU, XI., GUO, Z., TAN, X., WANG, L., WU, Z. Adsorption of Estrogen Contaminants by Graphene Nanomaterials under Natural Organic Matter Preloading: Comparison to Carbon Nanotube, Biochar, and Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, 51, (11), 6352-6359, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00073>

KAKKAR, S., MALIK, A., GUPTA, S. Treatment of pulp and paper mill effluent using low-cost adsorbents: An overview. **Journal of Applied and Natural Science**, 10(2), 695-704, 2018. <https://doi.org/10.31018/jans.v10i2.1769>

KAMALI, M., ALAVI-BORAZJANI, S. A., KHODAPARAST, Z., KHALAJ, M., JAHANSHAH, A., COSTA E., CAPELA, I. Additive and additive-free treatment technologies for pulp and paper mill effluents: Advances, challenges and opportunities. **Water Resources and Industry**, 21, 100109, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100109>.

KAPATEL, D. V., ROTLIWALA, Y. C., PATEL, H. J. Co-pyrolysis based activated Biochar: Characterization and its utilization for secondary treated pulp and paper industry wastewater. **Materials Today: Proceedings**, 57, (4), 1724-1729, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.361>.

KENNEDY, K. J., GRAHAM, B., DROSTE, R. L.; FERNANDES, L., NARBAITZ, R. Microtox™ and Ceriodaphnia dubia toxicity of BKME with powdered activated carbon treatment™. **Water AS**, 26, (2), 205-216, 2000.

KUMAR, V., THAKUR, I.S., SHAH, M.P. Bioremediation Approaches for Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater: Recent Advances and Challenges. In: Shah, M. (eds) **Microbial Bioremediation & Biodegradation**. Springer, Singapore, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1812-6_1

LA MERRIL, M.A., VANDENBERG, L.N., SMITH, M.T. et al. Consensus on the key characteristics of endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification. **Nat. Rev. Endocrinol**, 16, 45–57, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41574-019-0273-8>

LINDHOLM-LEHTO, PC, KNUUTINEN, JS, AHKOLA, HSJ *et al.* Refractory organic pollutants and toxicity in pulp and paper mill wastewaters. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, 22, 6473–6499, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4163-x>

LOPES, A. C., MOUNTEER, A. H., STOPPA, T. V., & AQUINO, D. S. Biological activity of bleached kraft pulp mill effluents before and after activated sludge and ozone treatments. **Water science and technology**, 67, (2), 333–339, 2013. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.567>

MAINARDIS, M., BUTTAZZONI, M., DE BORTOLI, N., MION, M., GOI, D. Evaluation of ozonation applicability to pulp and paper streams for a sustainable wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, 258, 120781, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120781>.

MARIA, M.A., LANGE, L. C., AMARAL, M. Evaluation of the toxicity of effluents from pulp bleaching before and after biological degradation. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 19, 4, 417- 422, 2014. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522014019000000613>. (In Portuguese).

MARTEL, P.H.; O'CONNOR, B. I.; KOVACS, T. G.; VAN DEN HEUVEL, M. R.; PARROTT, J. L.; MCMASTER, M. E.; MACLATCHY, D. L.; VAN DER KRAAK, G. J.; HEWITT, L. M. The Relationship between Organic Loading and Effects on Fish Reproduction for Pulp Mill Effluents across Canada. **Environ. Sci.Technol.**, 21, 51(6), 3499-3507, 2017. doi: 10.1021/acs.est.6b05572.

METCALF, L.; EDDY, H. *Wastewater Engineering - Treatment and resource recovery*. 5. ed., McGraw Hill, 2014.

MILESTONE, C. B.; ORREGO, R.; SCOTT, P. D.; WAYE, A.; KOHLI, J.; O'CONNOR, B. I.; SMITH, B.; ENGELHARDT, H.; SERVOS, M. R.; MACLATCHY, D.L.; SMITH, D. S.; TRUDEAU, V. L.; ARNASON, J. T.; KOVACS, T.; HEID FURLEY, T.; SLADE, A. H.; HOLDWAY, D. A.; HEWITT, L. M. Evaluating the potential of effluents and wood feedstocks from pulp and paper mills in Brazil, Canada, and New Zealand to affect fish reproduction: chemical profiling and in vitro assessments. **Environ. Sci. Technol.**, 46(3), 1849-58, 2012. doi: 10.1021/es203382c.

MONTEIRO, K. A.; SILVA, A. A. S. Removal of aquatic toxicity by activated carbon produced from industrial sludge. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, 15 (1), 9-24, 2024. <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2024.001.0002>

NARBAITZ, R. M.; DROSTE, R. L.; FERNANDES, L.; KENNEDY, K. J., BALL, D. PACT™ process for treatment of kraft mill effluent. **Water Sci. Technol.**, 1, 35, (2-3), 283–290, 1997. <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0539>

NOUR, E. A. A., CANDELLO F. P., SANTOS E. M. R., BARRETO, A. S., DOMINGUES L. M. Tratamento biológico de formaldeído: toxicidade residual monitorada por bioensaios com *Daphnia similis*. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, 9, (1), 77-85, 2014. (In Portuguese).

ODA, T. Y. R., REZENDE, A. A. P., SOUSA, R. C. S., SILVA, C. L. Pulp mill sludge-derived carbon activated with an alternative source of chemicals and its application in wastewater treatment – An approach for byproducts valorization. **Brazilian Journal of Development**, 7, (6), 57081-57092, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113477>.

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. **Ecotoxicol. Environ. Saf.**, 171, 256-263, 2019. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.12.092.

ORREGO, R., MILESTONE, C.B., HEWITT, L.M., GUCHARDI, J., HEID-FURLEY, T., SLADE, A., MACLATCHY, D. L., HOLDWAY, D. Evaluating the potential of effluent extracts from pulp and paper mills in Canada, Brazil, and New Zealand to affect fish reproduction: Estrogenic effects in fish. **Environ. Toxicol. Chem.**, 36(6), 1547-1555, 2017. doi: 10.1002/etc.3675.

PATEL, K., PATEL, N., VAGHAMSHI, N., SHAH, K., DUGGIRALA, S.M., DUDHAGARA, P. Trends and strategies in the effluent treatment of pulp and paper industries: A review highlighting reactor options. **Curr. Res. Microb. Sci.**, 2, 100077, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.crmicr.2021.100077>

PEREIRA, R., ANTUNES, S.C., GONÇALVES, A.M.M., MARQUES, S.M., GONÇALVES, F., FERREIRA, F., FREITAS, A.C., ROCHA-SANTOS, T.A.P., DINIZ, M.S., CASTRO, L., PERES, I., DUARTE, A.C. The effectiveness of a biological treatment with *Rhizopus oryzae* and of a photo-Fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached kraft pulp mill effluent, **Water Research**, 43, (9), 2471-2480, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.03.013>.

PEIRIS, C., NAWALAGE, S., WEWALWELA, J. J., GUNATILAKE, S. R., VITHANAGE, M. Biochar based sorptive remediation of steroidal estrogen contaminated aqueous systems: A critical review. **Environmental Research**, 191, 110183, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110183>.

PRASSE, C., STATER, D., OEHLMANN, U. S., OEHLMANN, J.; TERNES, T. A. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. **Water Research**, 87, 237-270, 2015.

RAMOS, M. D. N., RANGEL, A. S., AZEVEDO, K. S.; MELO, M. G. B.; OLIVEIRA, M. C., WATANABE, C. M. U., PEREIRA, F. F., SILVA, C. M., AGUIAR, A. Characteristics and treatment of Brazilian pulp and paper mill effluents: a review. **Environmental monitoring and assessment**, 94, (9), 651, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10331-1>

RAPTIS, C. E., JURASKE, R., HELLWEG, S. Investigating the relationship between toxicity and organic sum-parameters in kraft mill effluents. **Water Research**, 66, 180-189, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.023>

RODRIGUES, C. L.; MOUNTEER, A. H.; STOPPA, T. V.; DALVI, L. C. Chemical components of bleached eucalypt kraft pulp effluent COD and treatment removal efficiency during normal mill operation and maintenance shutdowns. *Water Sci Technol.*, 62(7):1567-73, 2010. doi: 10.2166/wst.2010.941.

ROSA, R., SANTOS, M. M., LOPES, I., SILVA, L., REBOLA, J., MENDONÇA, E., PICADO, A., RIBEIRO, R. Comparison of a test battery for assessing the toxicity of a bleached-kraft pulp mill effluent before and after secondary treatment implementation. **Environ. Monit. Assess.**, 161, 439-451, 2010. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0759-2>

ROUTLEDGE, E.J., SUMPTER, J.P. Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen. **Environ. Toxicol. Chem.**, 15, 241-248, 1996. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150303>.

RUEDA-MARQUEZ, J. J., LEVCHUK, I., IBAÑEZ, P. F., SILLANPÄÄ, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, 258, 120694, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.

SILVA, P. R., MOUNTEER, A. H., BENJAMIN, L. A., ALMEIDA, E. R., VITORINO, F. B., ARCANJO, G. S., PETERSEN, V. R. S. Evaluation of toxicity and estrogenicity in UASB - Treated municipal sewage. **Chemosphere**, 268, 128778, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128778>

SOUSA, A.M., PINTO, I.S.S., MACHADO, L., GANDO-FERREIRA, L., QUINA, M.J. Sustainability of kraft pulp mills: Bleaching technologies and sequences with reduced water use. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 125, 58-70, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.05.033>

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 22th ed, American Public Health Association (APHA) /American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2012.

SUMIT, D., KUMAR, S. S., KUMAR, G. M. Economics of advanced technologies for wastewater treatment: Evidence from pulp and paper industry. **Front. Environ. Sci., Sec. Water and Wastewater Management**, v. 10, 2022. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.960639>

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**. 13, 9288, 2021. <https://doi.org/10.3390/su13169288>

USEPA. Short-Term Methods for Estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater Organisms (4th ed.). Office of Water (4303T), United States Environmental Protection Agency, 2002.

USSERY, E.J.; MCMASTER, M. E.; SERVOS, M. R.; MILLER, D.H.; MUNKITTRICK, K. R. A. 30-Year Study of Impacts, Recovery, and Development of Critical Effect Sizes for Endocrine Disruption in White Sucker (*Catostomus commersonii*) Exposed to Bleached-Kraft Pulp Mill Effluent at Jackfish Bay, Ontario, Canada. **Front. Endocrinol.** (Lausanne), 2021. doi: 10.3389/fendo.2021.664157

VEPSÄLÄINEN, M., KIVISAARI, H., PULLIAINEN, M., OIKARI, A., SILLANPÄÄ, MIKA. Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, 81(2), 141-150, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.017>.

VIEIRA, WT, DE FARIAS, MB, SPAOLONZI, MP *et al.* Removal of endocrine disruptors in water by adsorption, membrane filtration and biodegradation - A review. **Environ. Chem. Lett.**, 18, 1113–1143, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>. (In Portuguese).

VÖLKER, J., STAPF, M., MIEHE, U., WAGNER, M. Systematic Review of Toxicity Removal by Advanced Wastewater Treatment Technologies via Ozonation and Activated Carbon. **Environmental Science & Technology**, 53, (13), 7215-7233, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b00570>

WILHELM, S., HENNEBERG, A., KÖHLER, H., RAULT, M., RICHTER, D., SCHEURER, M., SUCHAIL, S., TRIEBSKORN, R. Does wastewater treatment plant upgrading with activated carbon result in an improvement of fish health? **Aquatic toxicology**, 192, 184-197, 2017.

WOERMANN, M.; SURES, B. Ecotoxicological effects of micropollutant-loaded powdered activated carbon emitted from wastewater treatment plants on *Daphnia magna*. **The Science of the total environment**, 746, 141104, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141104>

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo demonstrou em escala de bancada, o potencial de utilização do CAP para reduzir os desafios ambientais que persistem nos efluentes das fábricas produção de polpa celulósica kraft branqueada e contribuiu para a compreender de forma integrada, o papel da aplicação do CAP no tratamento de efluentes de fábricas principalmente quanto ao seu potencial de reutilização e efetividade em comparação com os métodos de tratamento comumente empregados.

Os resultados demonstraram que a adição de CAP ao reator de lodos ativados para tratamento dos efluentes das fábricas pode ser utilizada tanto na forma contínua como esporádica e melhora as características finais dos efluentes e dos lodos biológicos produzidos sem necessidade de instalação de novas unidades de tratamento nas fábricas que já utilizam o sistema de lodos ativados como unidade de tratamento biológico.

O tipo de ativação do CAP influenciou o desempenho do tratamento. O carvão ativado quimicamente apresentou melhor resultado do que o carvão ativado fisicamente. O estudo também demonstrou em escala de bancada, o potencial de reutilização do CAP em vários ciclos de tratamento. Isso permite dosagens de aplicação mais baixas de CAP no tratamento e menores custos operacionais.

A adição do CAP ao reator biológico de lodos ativados de bancada proporcionou a remoção de DQO, cor, efeitos de ecotoxicidade crônica para algas e para peixes e reduziu esse efeito para microcrustáceo, além de remover os efeitos estrogênicos presentes nesses efluentes. Uma melhoria significativa foi observada na sedimentabilidade e drenabilidade dos lodos biológicos provenientes dos reatores com uso do CAP.

O reator biológico que recebeu a dosagem mais elevada de PAC (4g/L^{-1}) obteve um aumento na remoção de DQO de 77% para 84% e na cor de 14% para 47%. Além disso, os lodos biológicos demonstraram melhora na sedimentabilidade e na drenabilidade em 67% e 81%, respectivamente.

Recomenda-se para trabalhos futuros o estudo de resíduos presentes nas fábricas com potencial de servir de material precursor para a produção de carvões ativados em pó com tecnologias de produção que possam ser empregadas pela própria fábrica numa perspectiva de redução dos custos de produção do CAP e fomentar sua utilização. Além disso, sugerem-se estudos que visem elevar a seletividade do CAP

para que ele possua características tecnológicas compatíveis com o seu uso e propicie a redução de sua dosagem de aplicação nos sistemas de tratamento de efluentes das fábricas. Isso permitiria as fábricas ampliarem a adoção dos conceitos de economia circular e se tornarem verdadeiras biorrefinarias, com a diversificação de sua gama de bioprodutos.

Sugere-se a continuidade das pesquisas com aplicação do CAP em reatores de lodos ativados em escala piloto e reais no intuito de avaliar os custos envolvidos dessa aplicação em maiores escalas, incluindo a economia de produtos químicos para o desaguamento dos lodos quando o CAP é aplicado. Embora não abordado nesse trabalho, é possível que haja redução do nível de produção de espumas nos sistemas de tratamento com a aplicação do CAP e esse efeito também proporcione economias com a aplicação de químicos antiespumantes.

O estudo do efeito do uso do CAP sobre as comunidades microbianas e seus efeitos no metabolismo desses organismos dentro do reator biológico são temas que podem ser explorados em pesquisas futuras.

Outra questão relevante que pode ser estudada versa sobre os benefícios da adição do CAP aos reatores de lodos ativados com vias ao aproveitamento energético dos lodos biológico para queima em caldeiras de biomassa das fábricas do setor.

Pesquisas futuras devem avaliar efeitos androgênicos de desregulação endócrina, cenário presente nos efluentes de algumas fábricas do setor e que podem possivelmente apresentar redução desse aspecto com o uso do CAP nos sistemas de tratamento de efluentes das fábricas.

APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO 2.

Tabela S1 – Valores de DQO (mg.L⁻¹) após tratamento da Fase 1

Tratamento	Ciclos					
	1	2	4	6	8	10
Controle	1112	1084	1092	1101	1115	1071
Controle	1080	1119	1115	1101	1018	1131
PAC1 – 1g.L ⁻¹	895	941	902	911	980	1018
PAC1 – 1g.L ⁻¹	885	927	941	902	1009	1060
PAC1 – 2g.L ⁻¹	738	881	866	855	978	1108
PAC1 – 2g.L ⁻¹	815	907	886	860	1002	1018
PAC1 – 3g.L ⁻¹	737	822	873	877	916	1018
PAC1 – 3g.L ⁻¹	744	823	889	873	909	1036
PAC2 – 1g.L ⁻¹	872	912	987	993	1001	1046
PAC2 – 1g.L ⁻¹	875	925	955	996	1022	1043
PAC2 – 2g.L ⁻¹	796	899	926	938	989	1035
PAC2 – 2g.L ⁻¹	791	892	951	957	972	1030
PAC3 – 3g.L ⁻¹	760	841	904	954	958	979
PAC3 – 3g.L ⁻¹	738	856	901	918	959	969

Tabela S2 – Valores de Cor (Uc) após tratamento da Fase 1

Tratamento	Ciclos					
	1	2	4	6	8	10
Controle	1463	1557	1410	1587	1620	1640
Controle	1680	1600	1652	1673	1413	1723
PAC1 – 1g.L ⁻¹	1067	1327	1330	1370	1510	1670
PAC1 – 1g.L ⁻¹	1053	1317	1317	1360	1617	1647
PAC1 – 2g.L ⁻¹	903	1170	1220	1443	1560	1653
PAC1 – 2g.L ⁻¹	877	1110	1223	1337	1563	1647
PAC1 – 3g.L ⁻¹	613	987	1233	1260	1553	1593
PAC1 – 3g.L ⁻¹	740	963	1253	1310	1580	1557
PAC2 – 1g.L ⁻¹	1507	1723	1763	1790	1653	1986
PAC2 – 1g.L ⁻¹	1453	1700	1776	1840	1633	1936
PAC2 – 2g.L ⁻¹	1433	1557	1710	1766	1670	1856
PAC2 – 2g.L ⁻¹	1437	1540	1736	1860	1577	1873
PAC3 – 3g.L ⁻¹	1327	1413	1583	1786	1610	1826
PAC3 – 3g.L ⁻¹	1310	1463	1577	1786	1603	1786

Tabela S3 – Valores dos indicadores após tratamento da Fase 2

Tratamento	Repetições	DQO (mg.L ⁻¹)	Remoção DQO (%)	Cor (Uc)	Remoção Cor (%)	IVL (mL.gSST ⁻¹)	pH
Controle (RBS)	1	348	70.1	1160	25.8	83	8.8
	2	346	70.3	1170	25.1	69	8.8
	3	341	70.7	1163	25.6	74	8.7
	4	359	69.2	1133	27.5	67	8.6
	5	349	70.0	1160	25.8	68	8.6
	6	328	71.8	1050	32.8	85	8.6
	7	340	70.8	1030	34.1	88	8.6
	8	325	72.1	1033	33.9	68	8.6
RBS + CAP1	1	218	81.3	707	54.8	52	8.8
	2	232	80.1	770	50.7	52	8.8
	3	258	77.9	803	48.6	55	8.7
	4	287	75.4	880	43.7	48	8.7
	5	284	75.6	877	43.9	63	8.6
	6	297	74.5	897	42.6	49	8.8
	7	307	73.6	920	41.1	51	8.7
	8	297	74.5	930	40.5	49	8.8

