

PRINCIPAIS FONTES E IMPACTOS DA ECOTOXICIDADE DE EFLUENTES DE CELULOSE E PAPEL

Autores*: Tatiana Heid Furley¹
Joselaine Broetto Lombardi¹
Analine Silva de Souza Gomes¹

RESUMO

Os efluentes de fábricas de celulose e papel apresentam uma grande variedade de compostos químicos, provenientes de diferentes setores da fábrica, que podem ser tóxicos aos microrganismos do sistema de tratamento de efluentes e aos seres vivos do corpo hídrico receptor. Para reduzir a ecotoxicidade - e assim minimizar os impactos dos efluentes de celulose e papel sobre o ecossistema aquático -, é importante identificar as fontes que contribuem para a ecotoxicidade do efluente geral da fábrica, estimar a carga tóxica proveniente de cada corrente do processo e gerenciá-las de forma a reduzir os impactos na ETE, reduzindo custos do tratamento e melhorando a qualidade do efluente geral tratado.

Este trabalho reúne os resultados da experiência da APLYSIA na caracterização ecotoxicológica de vinte e cinco efluentes setoriais provenientes de três fábricas de celulose e papel da América Latina, além dos seus efeitos sobre os microrganismos da ETE e a qualidade do efluente final tratado. Os balanços de toxicidade demonstraram que os efluentes do alcalino geral, o branqueamento ácido e o condensado contaminado foram os maiores contribuintes para toxicidade do efluente geral das fábricas avaliadas, chegando a contribuir com 395.166 UT m³/dia, 200.842 UT m³/dia, e 13.559.322 UT m³/dia, respectivamente. Esses efluentes provocaram aumento da toxicidade do efluente geral não tratado, impactos na formação dos flocos bacterianos e protozoários da ETE, queda na eficiência de remoção de DBO e DQO, além de aumento de turbidez, sólidos e matéria orgânica no efluente final tratado.

Palavras-chave: análise microscópica, celulose e papel, efluente, ecotoxicidade, estação de tratamento de efluente.

ABSTRACT

The effluents from pulp and paper mills comprise a wide variety of chemical compounds coming from different sectors of the plant, which can be toxic to the sewage treatment microorganisms and the living beings in the discharge receiving body. To reduce ecotoxicity,

and to minimize impacts of pulp and paper effluents on the aquatic ecosystem, it is important identifying the sources that contribute to the overall ecotoxicity of the mill effluent, estimate the toxic load from each process stream, and manage them so as to reduce the impact on the effluents treatment station (ETE), lessening treatment costs and improving the overall quality of the treated effluent.

This work brings together the results of APLYSIA experience in ecotoxicological characterization of twenty-five effluents from different sector of three Latin American pulp and paper mills, in addition to their effects on the ETE microorganisms and the quality of the final treated effluent. The balance sheet has shown that toxicity of the whole alkaline effluent, the acid bleaching and the contaminated condensate were the largest contributors to the overall toxicity of the evaluated effluent plants, reaching contribution of 395.166 UT m³/day, 200.842 UT m³/day and 13.559.322 UT m³/day, respectively. These effluents increased toxicity of the untreated total effluent, impacted on bacterial and protozoan ETE flakes formation, decreased the BOD and COD removal efficiency, as well as augmented turbidity and solids and organic matter content in the treated final effluent.

Keywords: wastewater, pulp and paper, ecotoxicity, wastewater treatment station, microscopic analysis.

INTRODUÇÃO

Efluentes industriais de fábricas de celulose e papel contêm variados materiais orgânicos tóxicos e não biodegradáveis, que incluem compostos de enxofre, químicos da polpa, ácidos orgânicos, ligninas cloradas, ácidos de resina, fenólicos e ácidos graxos insaturados. Essa grande variedade de compostos pode causar efeitos adversos aos microrganismos existentes na estação de tratamento de efluentes. Segundo AHTIAINEN *et al.* (1996) e BRUMLEY *et al.* (1997), os constituintes naturais da madeira (fenóis, ácidos graxos e resínicos)

*Referências dos autores:

1. APLYSIA Soluções Ambientais. Vitória. ES. Brasil

Autor correspondente: Tatiana Heid Furley. Aplysia Soluções Ambientais. Rua Júlia Lacourt Penna, 335 – Camburi. CEP 29090-210. Vitória (ES) – Brasil. E-mail: tatiana@aplysia.com.br

presentes principalmente no licor, podem causar ecotoxicidade ao efluente geral da fábrica.

Uma das formas de se evitar os efeitos danosos desses efluentes sobre o meio ambiente consiste na remoção da matéria orgânica através de sistemas de tratamento. Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais utilizados atualmente, e consistem na transformação da matéria orgânica biodegradável solúvel em células e gases pela ação de microrganismos, principalmente bactérias e protozoários.

Assim sendo, o desempenho das estações de tratamento de efluentes está diretamente associado à boa saúde desses microrganismos, e a natureza desses é característica das condições do efluente em tratamento. Dentre os fatores que influem diretamente na composição da microfauna do efluente, a toxicidade é um dos parâmetros mais bem estudados, e conhecidos como causadores de danos aos microrganismos que realizam o tratamento dos efluentes. A toxicidade, além de causar mudanças na comunidade microbiana, pode influenciar na biodegradação microbiana de determinados produtos químicos e, conseqüentemente, reduzir a qualidade do efluente tratado (MADONI *et al.*, 1996; FORNEY *et al.*, 2001; DALZELL *et al.*, 2002).

Existem duas abordagens básicas usadas na redução da ecotoxicidade na indústria de celulose e papel: controle interno ou controle externo da planta. O controle interno geralmente envolve a prevenção de perdas na fonte, recuperando e/ou reduzindo os transbordos, drenagens ou fechando o circuito de água. O controle externo, como tratamentos primário e secundário, trata o efluente a partir do momento em que ele deixou a planta. Controles internos são geralmente preferidos aos externos, pois os primeiros podem trazer retorno ao investimento, como a recuperação de fibras, de químicos e energia (SCROGGINS, 1986). Em muitos casos, quando não existe o controle interno de seus efluentes, estes podem chegar à ETE com ecotoxicidade elevada e causar impactos à microbiota do sistema de tratamento, com a conseqüência de reduzir sua eficiência (FURLEY *et al.*, 2002).

Com o objetivo de reduzir a toxicidade do efluente não tratado - e conseqüentemente do efluente final -, as fábricas de celulose passaram a identificar as fontes que contribuem para a toxicidade do efluente geral através do balanço de carga tóxica dos seus efluentes setoriais, ferramenta que - associada à avaliação microbiológica do lodo biológico -, permite reduzir os impactos sobre a microbiota responsável pelo tratamento e garantir um efluente tratado com melhor qualidade.

METODOLOGIA

Durante os anos de 2003 a 2011 foram realizados estudos para a avaliação ecotoxicológica de vinte e cinco efluentes (setoriais e de entrada da Estação de Tratamento de Efluentes) provenientes de três fábricas de celulose e papel da América Latina, denominadas, neste estudo, de A, B e C.

As amostras de efluentes foram coletadas por cada laboratório e enviadas ao laboratório da Aplysia Assessoria e Consultoria Ltda. para a realização dos ensaios ecotoxicológicos de efeito agudo com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* (Microtox®), em 30 minutos de exposição.

Os ensaios de ecotoxicidade foram conduzidos de acordo com a norma ABNT NBR 15411-3:2012 – “Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente). Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas.”

Os resultados foram expressos em UT (Unidade Tóxica = 100/EC50 - concentração que causou efeito a 50% dos organismos expostos), e que é um valor diretamente proporcional à toxicidade da amostra. A carga tóxica proveniente de cada linha do processo de produção e do efluente de entrada da ETE foi estimada segundo a metodologia descrita por SCROGGINS (1986), através do cálculo da Taxa de Emissão Tóxica (TET), que estabelece a relativa importância de cada carga. A TET foi calculada multiplicando a ecotoxicidade de um efluente em termos de UT pela vazão do efluente, e foi expressa em UT m³/d.

Para cada estação de tratamento de efluentes (ETE) das fábricas avaliadas foram realizadas análises microbiológicas através da caracterização de flocos bacterianos, e quantificação e identificação de protozoários e metazoários presentes nas amostras de lodo biológico.

Essas análises foram feitas em amostras frescas usando microscópio Leica com contraste de fase através das objetivas de 10 e 40 vezes e ocular de 10 vezes de aumento. As imagens microscópicas do lodo biológico foram registradas mediante máquina digital NIKON e trabalhadas utilizando o programa de imagens LEICA QWIN.

Os efluentes tratados provenientes de cada fábrica foram analisados nos parâmetros turbidez, sólidos suspensos, sólidos sedimentáveis e eficiência de remoção de DBO e DQO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

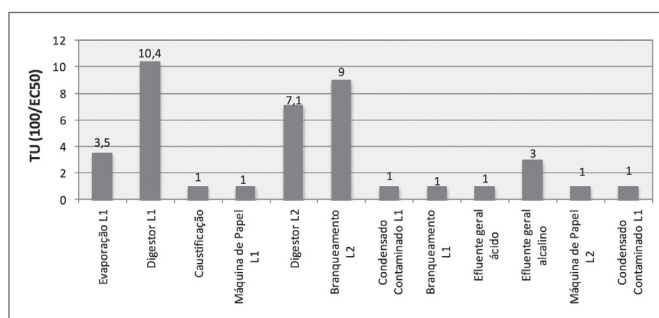
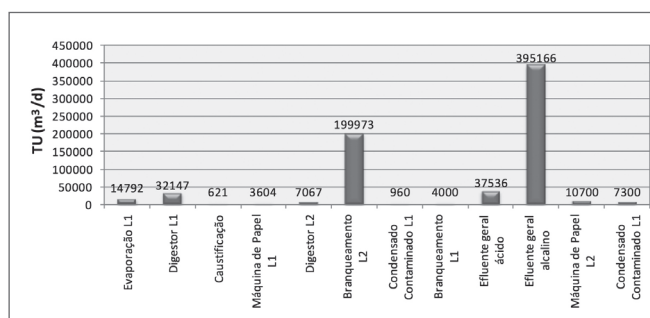
FÁBRICA A

Na avaliação do efluente tratado da Fábrica A foi observado aumento na concentração de DBO e de turbidez. A análise microbiológica do lodo proveniente da ETE revelou predominância de protozoários Flagelados e ausência dos demais grupos, enquanto o valor da unidade tóxica do efluente de entrada da ETE foi igual a 3,0.

Depois das bactérias, os protozoários são os microrganismos mais importantes numa estação de tratamento de efluentes. A sua sensibilidade a variações das condições do meio - concentração do substrato e do oxigênio dissolvido, presença de tóxicos -, tornam-nos excelentes indicadores do estado da ETE. Além disso, esses organismos são os principais removedores de sólidos do efluente, contribuindo, assim, para redução da turbidez no efluente tratado quando presentes e ativos.

Tabela 1. Efluentes setoriais da Fábrica A analisados neste estudo

FÁBRICA A	EFLUENTE	TIPO DE TRATAMENTO
A1	Evaporação L1	NÃO TRATADO
A2	Digestor L1	NÃO TRATADO
A3	Caustificação	NÃO TRATADO
A4	Máquina de Papel L1	NÃO TRATADO
A5	Digestor L2	NÃO TRATADO
A6	Branqueamento L2	NÃO TRATADO
A7	Condensado contaminado L1	NÃO TRATADO
A8	Branqueamento L1	NÃO TRATADO
A9	Efluente geral ácido	NÃO TRATADO
A10	Efluente geral alcalino	NÃO TRATADO
A11	Máquina de Papel L2	NÃO TRATADO
A12	Condensado contaminado L1	NÃO TRATADO

**Figura 1.** Valores de UT dos efluentes setoriais da Fábrica A analisados neste estudo**Figura 2.** Taxa de emissão tóxica dos efluentes setoriais da Fábrica A analisados neste estudo

Os efluentes setoriais não tratados da Fábrica A investigados neste estudo estão descritos na **Tabela 1**. A avaliação ecotoxicológica destes efluentes demonstrou que os efluentes mais tóxicos, dentre os avaliados, foram o do digestor linha 1 (10,4 UT) seguido do efluente do branqueamento da linha 2 (9 UT), como apresentado na **Figura 1**.

Em relação ao balanço de carga tóxica considerando a vazão dos efluentes setoriais, notou-se que o efluente geral alcalino apresentou a maior taxa de emissão tóxica, com valor igual a 395.166 UT m³/dia (**Figura 2**). Esse efluente tem toxicidade mediana, mas vazão muito grande. O efluente ácido geral, por outro lado, é pouco tóxico e de menor vazão, não sendo tão crítico. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados por FURLEY *et al.* (2003), com a diferença de que os condensados foram muito mais tóxicos. CHERR *et al.* (1987) citam que as fábricas de celulose kraft geram efluentes complexos, que contêm produtos naturais da madeira e produtos químicos do processo. Esses autores consideraram como vilões da toxicidade o licor, o condensado e os produtos clorados do branqueamento.

FÁBRICA B

O efluente tratado da Fábrica B apresentou aumento na concentração de DQO e de DBO, com piora na sua qualidade final. Na avaliação microbiológica do lodo de sua ETE foi observada presença de protozoários do grupo Ciliados fixos (*Vorticella sp.*) sem pedúnculo e *bloom* de Flagelados, sendo essas características fortes indícios de toxicidade no efluente. Já a análise ecotoxicológica evidenciou ecotoxicidade no efluente de entrada da ETE de 17 UT.

Ressalta-se que o grupo dos Flagelados pode dar indicação de efluente ruim (SHUYLER, 1997), má depuração, sobrecarga orgânica, baixo teor de OD e/ou presença de toxicidade (CETESB, 1992, JENKINS *et al.*, 2004), sendo considerados, assim, organismos indicadores de efluente com baixa qualidade.

Ao se analisar o resultado de toxicidade de cada efluente isoladamente, tem-se que os efluentes da secagem e pátio de madeira, ricos em turbidez, são os menos tóxicos e os de menor concentração de sódio; esses apresentaram toxicidade de 2,16 e 1,10 UT, respectivamente. Já os efluentes dos branqueamentos alcalino e ácido e

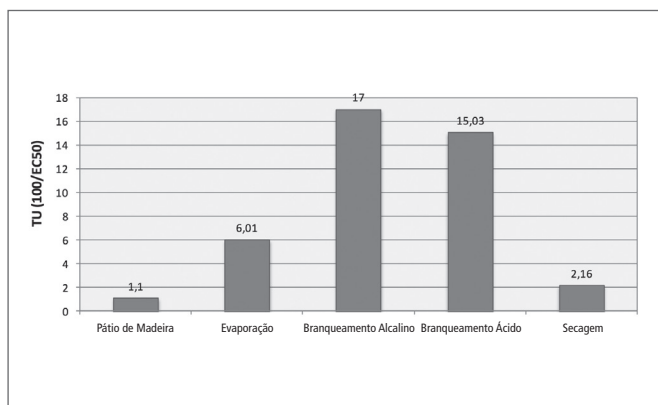


Figura 3. Valores de UT dos efluentes setoriais da Fábrica B analisados neste estudo

da evaporação foram os mais tóxicos, com valores de toxicidade de 17,0; 15,3 e 6,01 UT (**Figura 3**).

O balanço da toxicidade da fábrica - que leva em consideração o volume de cada efluente -, demonstrou que o efluente ácido do branqueamento é o maior contribuinte de toxicidade do efluente de entrada da ETE por ser altamente tóxico e por ser o de maior vazão. Esse efluente apresentou taxa de emissão tóxica de 200.842 UT m³/dia (**Figura 4**). É importante mencionar que durante anos acreditou-se que compostos clorados fossem os maiores vilões do branqueamento. Entretanto, trabalhos mais recentes não acreditam que a toxicidade seja devida somente aos organoclorados, mas principalmente aos extrativos naturais da madeira (SERVOS, 1996). Araki *et al.* (1997) observaram uma correlação de 78% entre toxicidade à *Vibrio fisheri* e DQO, de 83% entre *Vibrio fisheri* e ácidos resínicos, 61% entre *Vibrio fisheri* e ácidos graxos e 96% entre *Vibrio fisheri* e ácidos graxos insaturados. Fisher *et al.* (1996) detectaram a contribuição dos clorofenóis na toxicidade aguda e crônica de efluentes do branqueamento de várias fábricas de celulose.

Além dos compostos naturais da madeira, os produtos químicos contribuem também para a toxicidade do efluente. STENZEL *et al.* (1998) citam que dentre vários reagentes químicos utilizados nos processos de polpação, deslignificação e branqueamento da celulose, o dióxido de cloro, o hipoclorito de sódio e o peróxido de hidrogê-

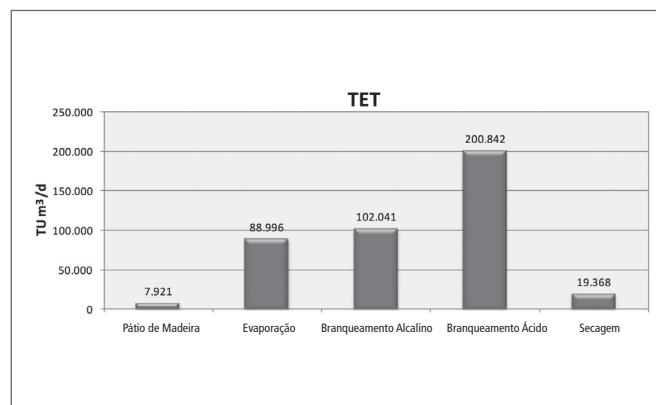


Figura 4. Taxa de emissão tóxica dos efluentes setoriais da Fábrica B analisados neste estudo

nio foram considerados os mais tóxicos. Esses autores recomendam evitar residuais desses oxidantes nos efluentes, DALVI & SILVA (2002) também observaram impacto dos oxidantes, mais especificamente dos microrganismos da ETE.

Hewitt *et al.* (1996) citam que as dioxinas e os furanos (organoclorados) encontrados em efluentes do branqueamento à base de cloro e/ou dióxido de cloro são indutores potenciais da atividade EROD. Já KINAE *et al.* (1981) acreditam que tanto os extrativos naturais da madeira quanto os organoclorados são os vilões da ecotoxicidade do efluente geral de uma fábrica de celulose.

Os efluentes setoriais não tratados da Fábrica B investigados neste estudo estão descritos na **Tabela 2**.

FÁBRICA C

No diagnóstico realizado na Fábrica C foram encontrados valores elevados de turbidez no efluente tratado, além de observado aumento na concentração de DBO e DQO, indicando menor performance da ETE. A microbiota presente no lodo biológico do tratamento foi registrada com baixo desenvolvimento, principalmente os flocos biológicos, com predominância de flocos pequenos e protozoários com baixos valores de densidade e riqueza, condições coerentes com a toxicidade do efluente de entrada da ETE, que apresentou toxicidade de 21,98 UT.

Tabela 2. Efluentes setoriais da Fábrica B analisados neste estudo

FÁBRICA B	EFLUENTE	TIPO DE TRATAMENTO
B1	PÁTIO DE MADEIRA	NÃO TRATADO
B2	EVAPORAÇÃO	NÃO TRATADO
B3	BRANQUEAMENTO ALCALINO	NÃO TRATADO
B4	BRANQUEAMENTO ÁCIDO	NÃO TRATADO
B5	SECAGEM	NÃO TRATADO

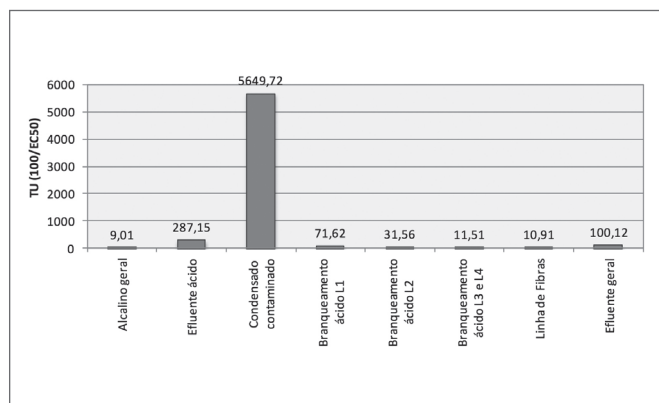


Figura 5. Valores de UT dos efluentes setoriais da Fábrica C analisados neste estudo

Os efluentes setoriais não tratados da Fábrica C investigados neste estudo estão descritos na **Tabela 3**. O balanço de carga tóxica dos efluentes setoriais indicou que o efluente não tratado maior contribuinte de carga tóxica na produção de celulose foi o de condensado contaminado, com valores de 5.649,72 UT e taxa de emissão tóxica de 13.559.322 UT m³/dia.

DUBE & MaCLATCHY (2001) demonstraram que a toxicidade do condensado é proveniente do arraste de produtos do licor. O condensado contém compostos sulfurados, metanol, terpenos, acetonas e produtos fenólicos. Além disso, possui ainda ácidos resínicos e graxos, produtos naturais da madeira bastante tóxicos (AMOTH *et al.*, 1992; BRUMLEY *et al.*, 1997). JUDD *et al.* (1998) e PENG & ROBERTS (2000) citam que os ácidos resínicos presentes na madeira - e consequentemente nos efluentes de fábricas de celulose -, são tóxicos e podem ser bioacumuláveis. Vale ressaltar que dependendo da temperatura e pressão nos evaporadores, a característica química do condensado pode variar muito de uma fábrica para outra. DUBE & MaCLATCHY (2001) identificaram ainda qual efluente setorial de uma fábrica kraft poderia estar inibindo a produção de testosterona em peixes, identificaram

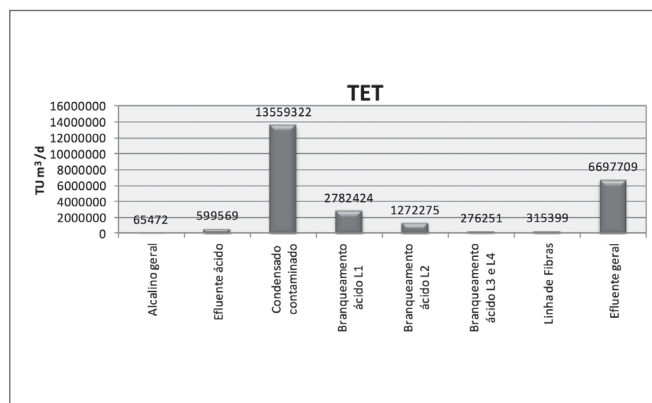


Figura 6. Taxa de emissão tóxica dos efluentes setoriais da Fábrica C analisados neste estudo

que moléculas de baixo peso volatilizadas no quinto efeito da evaporação podem causar inibições endócrinas em peixes, atrapalhando a reprodução.

CONCLUSÕES

Dentre os efluentes setoriais analisados, os efluentes alcalino geral, branqueamento ácido e condensado contaminado apresentaram a maior contribuição tóxica para o efluente de entrada da ETE em cada das fábricas A, B e C., respectivamente. Em todas as três fábricas foi possível observar que a presença de toxicidade no efluente enviado ao tratamento pode causar impacto sobre os microrganismos do lodo biológico, que são os responsáveis pelo tratamento, e consequentemente reduzir a qualidade do efluente tratado.

O uso das ferramentas balanço da toxicidade dos efluentes setoriais e avaliação microbiológica da ETE mostrou-se eficiente no diagnóstico de problemas na microbiologia do lodo, bem como na identificação dos principais vilões das fábricas avaliadas, permitindo a tomada de ações mais específicas quanto a problemas de desempenho da ETE, evitando, assim, tentativas mal sucedidas de mudança no processo industrial e, com isso, reduzindo custos. ■

Tabela 3. Efluentes setoriais da Fábrica C analisados neste estudo

FÁBRICA C	EFLUENTE	TIPO DE TRATAMENTO
C1	ALCALINO GERAL (PÁTIO, EVA, CALD., CAUSTIF.)	NÃO TRATADO
C2	ÁCIDO (DESMI/OSMOSE)	NÃO TRATADO
C3	CONDENSADO CONTAMINADO	NÃO TRATADO
C4	BRANQUEAMENTO ÁCIDO L1	NÃO TRATADO
C5	BRANQUEAMENTO ÁCIDO L2	NÃO TRATADO
C6	BRANQUEAMENTOS ÁCIDOS L3 E L4	NÃO TRATADO
C7	EFC DAS LINHAS DE FIBRA	NÃO TRATADO
C8	EFLUENTE GERAL	NÃO TRATADO

REFERENCES

1. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15411-3. Ecotoxicologia aquática: Determinação do efeito inibitório de amostra aquosa sobre a emissão da bioluminescência de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente). Parte 3: Método utilizando bactéria liofilizada. 2012.
2. AHTIAINEN, J., NAKARI, T., SILVONEN, J. *Toxicity of TCF and ECF pulp bleaching effluents assessed by biological toxicity tests*. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents. St. Lucie Press, Florida, 1996, p.33-40.
3. BRUMLEY, C.M., ANDERSON, S.M., TAVENDALE, M.H. 3rd Intern. Confer. Environ. *Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, Partitioning behaviour of pulp mill effluent constituents in recipient matrices and biota* v. 1, n. 1, 174 p.1997.
4. CETESB. *Microbiologia de Lodos Ativados*. Séries Manuais, 1992.
5. DALVI, L.C., SILVA, C.M., *Effect of residual H₂O₂ and ClO₂-in an activated sludge system of bleached kraft pulp mills*. v.35, 12 p, 2002.
6. DALZELL, D. J. B., ALTE, S., ASPICHUETA, E., DE LA SOTA, A., ETXEBARRIA, J., GUTIERREAZ, M., HOFFMANN, C. C., SALES, D., OBST, U. and CHRISTOFI, N., *A comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge*. Chemosphere, 47, 535-545, 2002.
7. DUBE, M G., MACLATCHY, D L. *Environmental Toxicology and Chemistry, Identification and treatment of a waste stream at a bleached-kraft pulp mill that depresses a sex steroid in the mummichog (Fundulus heteroclitus)* v. 20, n. 5, 985 p., 2001.
8. FORNEY, L. J., LIU, W. T., GICKERT, J. B., KUMAGAI, Y., NAMKUNG, E., Nishihara, T. and Larson, R. J., *Structure of microbial communities in activated sludge: potential implications for assessing the biodegradability of chemicals*. Ecotoxicol Environ Safety, 49, 40-53, 2001.
9. FURLEY, T.H. & CARVALHO, A. O., MONTENEGRO, E. S. 2001. *Avaliação do impacto das drenagens sobre a microbiologia da ETE e qualidade do efluente tratado da Aracruz Celulose S.A*. Revista Engenharia Ciência e Tecnologia, v.4, n.3, p 9-18.
10. JENKINS, D., RICHARD, M., DAIGGER, G., 2003. *Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming and others solids separation problems*. USA. 190p.
11. JUDD, M C., STUHRIDGE, T. R., PRICE, R. W. In: Elsevier Science, *Pulp mill sourced organic compounds from New Zeland sediments - part 3: mechanical pulp mills and remote sites* Chemosphere, v.36, n.10, p.2311-2320, Oxford: J92p ,1998 (UK).
12. MADONI, P. In: *I Protozoi Ciliati degli Impianti Biologico di Depurazione*. pp. 1 -134. CNR. AQ/1/167, Rome Itália, 1981.
13. PENG, G, ROBERTS, J C. In: TAPPI Press, *An improved method for analysing resin acid in wood, pulp, process water and effluent samples* - TAPPI Journal, v.82, n.12, p. 01-07, april 2000, Atlanta: P397a ,2000 (US).
14. SCROGGINS, R. P., 1986. *In-plant toxicity balances for a bleached kraft pulp mill*. Pulp and paper Canada, 87:9, p.344-348.
15. SCHUYLER, R.G.; WEIGAND, R.G.; DOW, M.A. *Microbiologia em tratamento de efluentes líquidos*. VIII Curso Internacional de Transferência de Tecnologia. São Paulo, 1997.
16. STENZEL, L., FOELKEL, C., GALLARDO, V. R. B. In: *Avaliação ecotoxicológica e da genotoxicidade de produtos químicos frequentemente utilizados nos processos de cozimento e branqueamento de celulose kraft* - 31º Congr.Anual de Celulose e Papel da ABTCP, São Paulo - 19 a 23 out 1998, : S825a ,1998.