

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental  
Curso de Especialização em Engenharia Sanitária e Tecnologia Ambiental

**Avaliação da toxicidade de efluentes de  
branqueamento de pasta celulósica pré e pós-  
degradação biológica**

**Marina Andrada Maria**

**Belo Horizonte**

**2009**

**Marina Andrada Maria**

**Avaliação da toxicidade de efluentes de  
branqueamento de pasta celulósica pré e pós-  
degradação biológica**

Projeto apresentado à da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção do Título de Especialista em Tecnologia Ambiental, junto ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Orientadora: Dr<sup>a</sup> Liséte Celina Lange

**Belo Horizonte**

**2009**

## **AGRADECIMENTOS**

À Liséte, pela orientação e oportunidade.

À Míriam aluna de doutorado pelo apoio, parceria e conhecimentos transmitidos.

À presidência, diretoria e coordenação do CETEC, pela permissão de uso dos laboratórios.

À equipe do laboratório Cláudia, Jordana, Carlos, Ana Luiza e Fábio, pela amizade, compreensão e ajuda.

Ao Marcus, à minha mãe Nádia e ao meu pai Euclides pelo amor, apoio e companheirismo.

À Cenibra, pelo fornecimento do efluente.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG pela oportunidade.

## RESUMO

O lançamento de efluentes não tratados é um dos grandes problemas ambientais principalmente no âmbito dos recursos hídricos porém, a complexidade dos processos produtivos atuais leva a uma maior dificuldade no tratamento de seus efluentes, fazendo-se necessário por muitas vezes a utilização de mais de um processo de tratamento. A fábrica de papel e celulose gera vazões elevadas de efluente, sendo este de difícil tratamento por possuir elevada carga de matéria orgânica, organoclorados, lignina e carboidratos, sendo a planta de clareamento a responsável pela maior carga de efluente. O tratamento biológico é o mais utilizado atualmente, pelas indústrias. Porém esse tratamento não remove com eficiência a matéria orgânica, não sendo capaz de atingir os padrões de lançamento para DQO. Esse trabalho visa avaliar a eficiência de remoção de toxicidade, desse efluente após degradação biológica, através de ensaios ecotoxicológicos. Os ensaios foram realizados com efluentes ácidos, básicos e mistura 1:1 dos dois; através da utilização dos organismos *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia similis* em testes de toxicidade crônico e agudo respectivamente. Foram feitos dois reatores de degradação aeróbica, sendo um mesofílico (30°C) e outro termofílico (55°C), avaliando também qual o melhor sistema. Os resultados demonstraram que a degradação biológica é capaz de até anular a toxicidade aguda, porém a toxicidade crônica permanece presente. Entre os sistemas de degradação testados, o mais eficiente foi o mesofílico e o efluente que apresentou maior toxicidade antes do tratamento foi o efluente alcalino.

**Palavras-chave:** Degradação biológica, toxicidade, efluente de branqueamento de celulose, tratamento, eficiência de remoção e ecotoxicologia.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>6</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>8</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>8</b>
3.1. Indústria papelreira .....	8
3.2. Processo de polpação, seus efeitos e prevenção .....	9
3.3. Degradação biológica .....	12
3.4. Toxicidade de efluentes de branqueamento de pasta celulósica .....	13
3.5. Princípios e aplicações da ecotoxicologia .....	15
3.6. Legislação ambiental .....	17
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	<b>19</b>
4.1. Histórico da pesquisa .....	19
4.2. Amostragem .....	19
4.3. Caracterização do efluente .....	20
4.4. Degradação biológica .....	22
4.5. Avaliação da toxicidade .....	24
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>27</b>
5.1. Toxicidade dos efluentes .....	27
<b>6. DISCUSSÃO</b> .....	<b>29</b>
6.1. Caracterização dos efluentes .....	29
6.2. Ensaio de degradação mesofílica e termofílica .....	31
6.3. Toxicidade dos efluentes .....	34
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>39</b>

# **AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE EFLUENTES DE BRANQUEAMENTO DE PASTA CELULÓSICA PRÉ E PÓS-DEGRADAÇÃO BIOLÓGICA**

## **1. INTRODUÇÃO**

O crescimento populacional e elevado desenvolvimento tecnológico e industrial da humanidade tem levado cada vez mais a destruições e poluições, com isso o próprio homem tenta buscar alternativas de minimizar e controlar esses impactos, tendo o interesse pela questão ambiental cada vez mais crescente.

Dentre as maiores fontes de poluição do ambiente aquático encontram-se os lançamentos de efluentes líquidos domésticos e industriais sem o devido tratamento. Muitos efluentes são extremamente complexos do ponto de vista físico e químico, e são fontes de grande diversidade de poluentes para o ambiente aquático. Tendo em vista a complexidade causada pela interação dos agentes químicos, os efeitos biológicos desses efluentes não podem ser caracterizados simplesmente por análises tradicionais. Assim, para a caracterização adequada e controle desses efluentes, a estratégia mais eficiente é o uso integrado de análises físicas, químicas e ecotoxicológicas para avaliação e previsão do risco ambiental e tem por objetivo final estabelecer limites máximos permissíveis para a proteção da vida aquática, conhecidos como critérios e/ou padrões de emissão de efluentes líquidos e de qualidade de águas (Bertoletti, 1990; Costan et al., 1993; citados por Zagatto e Bertoletti, 2006).

Os testes de toxicidade aguda e crônica com organismos aquáticos constituem-se em ferramenta necessária para essa caracterização, tanto na avaliação do potencial de risco como no estabelecimento desses limites máximos permissíveis. Esses ensaios compõem a ecotoxicologia, que é ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, sendo utilizada em biomonitoramento.

A indústria de papel e celulose é uma das que mais contribui ao processo de contaminação ambiental através de seus resíduos gerados, principalmente, durante os processos de polpação de madeira e branqueamento de polpa. Nos processos de branqueamento de polpa kraft, normalmente realizados com cloro, são produzidos efluentes

que se caracterizam por cor intensa e alta carga de matéria orgânica, que contém um grande número de compostos organoclorados, muitos dos quais são considerados altamente tóxicos (Paiva, 1999).

Os sistemas convencionais de tratamento de efluentes de uma indústria de papel e celulose são, em geral, eficientes, constituindo-se de uma etapa de clarificação primária, seguida pelo tratamento secundário, geralmente biológico, com lagoas aeradas ou lodos ativados, que conseguem redução média de 90 a 95 % para DBO, mas de apenas 40 a 60 % para a DQO (Graves e Joyce, 1994; citados por Souza et al., 2002).

Sendo assim, o que se pretende com a presente proposta de pesquisa é avaliar a toxicidade do efluente do branqueamento de pasta celulósica em sua pré e pós-degradação biológica, através de bioensaios com os cladoceros *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* não somente por ser uma ferramenta que permite uma avaliação mais consistente da qualidade ecológica, mas também por fazer parte dos requisitos da Resolução CONAMA 357/05 e da Deliberação Normativa COPAM nº 01/08 (Figura 1).

Os efluentes de branqueamentos empregado neste trabalho foram coletados na Cenibra – Celulose Nipo-Brasileira situada na Rodovia 381 – km 172 no distrito de Perpétuo Socorro. A Cenibra foi fundada em 1973 e suas atividades industriais iniciaram-se em 1977, tornando-se uma das maiores produtoras mundiais de celulose branqueada de eucalipto (fibra curta), com uma capacidade nominal de produção de 1.140.000 toneladas de polpa 100% livre de cloro elementar, dos quais mais de 90% é exportado para Japão, Europa, Estados Unidos e outros países da América Latina e Ásia.

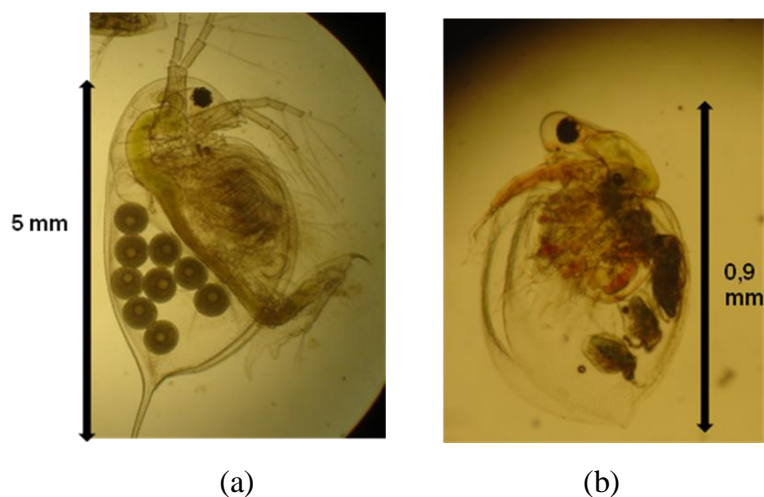


Figura 1: *Daphnia similis* (a) e *Ceriodaphnia dubia* (b), ambas em estágio adulto.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar a toxicidade de efluentes de branqueamento de pasta celulósica pré e pós-degradação biológica.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Avaliar toxicidade dos efluentes sem tratamento;
- Avaliar a eficiência de remoção da toxicidade após degradação biológica;
- Avaliar, segundo a remoção da toxicidade, o melhor sistema de gradação biológica (mesofílica ou termofílica);
- Analisar a diferença da toxicidade e da sua eficiência de remoção, para os diferentes tipos de efluentes testados (ácido, alcalino e misto);

## **3. REVISÃO DA LITERATURA**

### **3.1. Indústria papelreira**

A produção de celulose e produtos de papel é considerado um setor industrial importante na economia de muitos países. Este segmento da indústria produz uma variedade de produtos para atender as necessidades humanas, emprega um número considerável de funcionários e movimenta volumes elevados de recursos financeiros. Entretanto, o setor de papel e celulose é um grande consumidor de recursos naturais, especialmente fibras vegetais, energia e água, e têm sido considerado uma importante fonte de poluentes do ar, água e solo (Nolasco et al., 1997).

Reflexos causados pela indústria de papel em corpos d'água tais como consumo de grandes volumes de água, geração de grandes quantidades de efluentes e efluentes contendo forte coloração e substâncias muitas vezes tóxicas, fazem dela além de um setor importante economicamente, um setor de extrema importância ambiental.

A cor do efluente papelreiro é resultado da presença de ligninas e de taninos polimerizados que não são tóxicos, mas são pouco biodegradáveis, o que justifica a



pequena remoção obtida por processos biológicos de maneira geral (Diez *et al.*, 2002; citado por Assalin e Duran, 2003). Essa coloração pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais nos leitos dos rios, provocando alterações na biota aquática principalmente nas imediações circundantes a descarga (Fonseca *et al.*, 2003).

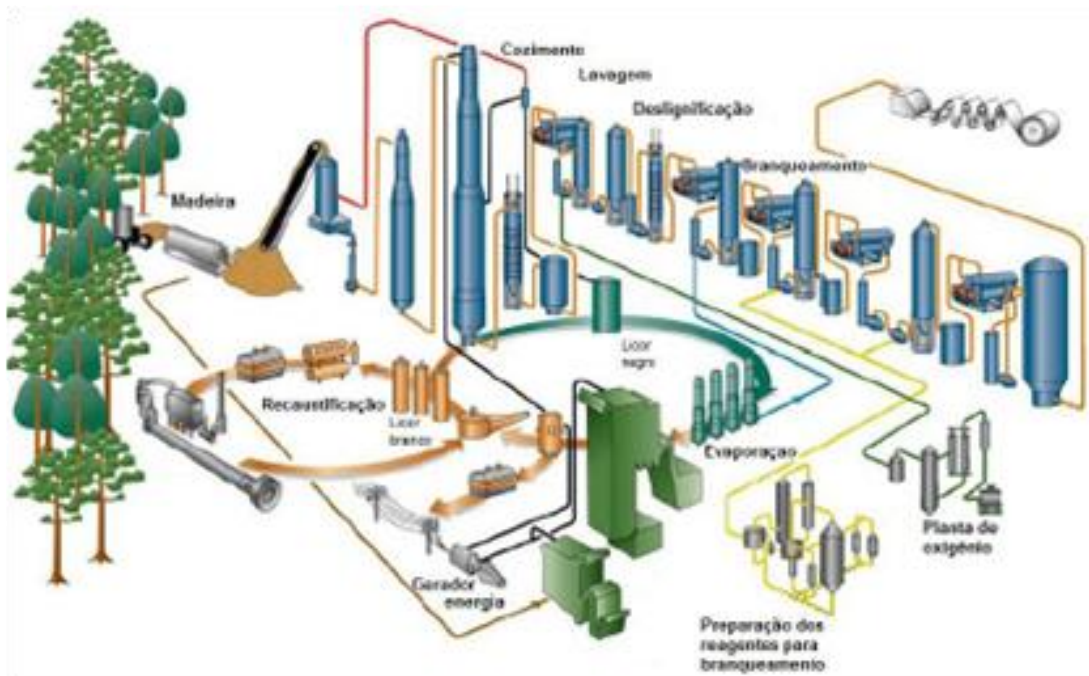
Segundo Fonseca *et al.* (2003), a carga poluidora contida nos despejos procedentes dos processos de produção de polpa e papel varia de fábrica para fábrica, dependendo do tipo de polpeamento, qualidade da matéria prima empregada e do produto final desejado. Em geral, essas águas residuárias, dependendo do seu estado físico, possuem matéria dissolvida e sólidos em suspensão. Existe uma acentuada diferença entre as águas residuárias das fábricas de polpa e as de industrialização de papel: as águas residuárias de fabricação do papel possuem menor carga poluidora.

As estações de tratamento de efluentes das indústrias papeleiras são em geral compostas por sistemas de pré-tratamento, tratamento primário e tratamento secundário, sendo o último por processo biológico de lodo ativado (Provenzi, 2005).

### **3.2. Processo de polpação, seus efeitos e prevenção**

#### **Processo Kraft**

O processo kraft é o mais empregado para a produção de polpa em todo o mundo. Cerca de 80% da polpa é produzida utilizando este processo (Figura 2). É muito empregado para a produção de papéis cuja resistência é o principal fator, como para as sacolas de supermercados, sacos para cimento, entre outros, pois gera uma pasta forte (*kraft* significa forte em alemão). Ele também é conhecido como processo “sulfato” devido à reposição das perdas ser feita com sulfato de sódio. Os compostos químicos utilizados no cozimento são o sulfeto e o hidróxido de sódio em pH alcalino (ajustado entre 13 e 14 no início do cozimento). A produção de celulose pode ser dividida em quatro partes principais: preparação de matérias-primas, deslignificação química em circuito fechado recuperando-se energia, branqueamento com circuito aberto e sistema de tratamento de águas residuárias (Piotto 2003).



Adaptado do fluxograma disponível em [www.gunnspulpmill.com.au](http://www.gunnspulpmill.com.au) por Amaral (2008)

Figura 2: Processo Kraft

### **Branqueamento**

O objetivo do branqueamento é obter uma polpa com alvura maior e estável (baixa reversão), uma vez que a polpa não branqueada possui alvura baixa. O branqueamento da polpa é feito em mais de um estágio, normalmente quatro ou cinco. Os agentes químicos mais usados são dióxido de cloro, ozônio, oxigênio e peróxido. Ultimamente, tem sido utilizado também o ácido peracético. O cloro molecular assim como o hipoclorito estão sendo substituídos por outros agentes branqueantes como o peróxido, devido à formação de subprodutos clorados.

### **Geração de águas residuárias**

Segundo Piotto (2003), as águas residuárias são tipicamente caracterizadas por substâncias orgânicas consumidoras de oxigênio, expressas como DBO e DQO. O efluente do branqueamento (quando feito com compostos à base de cloro) contém também compostos organoclorados denominados: AOX - Adsorbable Organic Halogen. Alguns compostos presentes na água residuária do pátio de madeira apresentam efeitos tóxicos à biota aquática em decorrência da presença de extrativos, ácidos resinóicos, entre outros. Os compostos coloridos também presentes podem causar impactos nos ecossistemas aquáticos

devido a alterações na transparência da água e na penetração de luz no meio. Já as perdas de licor na lavagem da polpa marrom acarretam não somente a perda de produtos químicos, como também aumentam a carga orgânica.

Os volumes e as características das águas residuárias dependem de inúmeros fatores, destacando-se: perdas de lavagem, seqüência de branqueamento, agentes químicos utilizados no branqueamento, grau de deslignificação e geração de DQO durante o branqueamento (Piotto, 2003).

### **Tratamento das águas residuárias**

Normalmente, as águas residuárias provenientes de indústrias de papel e celulose são tratadas por processos aeróbios, tais como lagoas aeradas ou lodos ativados. O tratamento biológico é precedido por tratamento primário que visa à remoção de fibras e materiais em suspensão presentes na água. Em alguns casos, também são necessários sistemas de neutralização/equalização e resfriamento da água residuária antes do tratamento biológico. O biorreator de membrana (BRM) é um processo promissor, mesclando o tratamento biológico e de separação física, em um sistema compacto e eficiente.

### **Prevenção a poluição**

Segundo Piotto (2003), a análise da indústria de papel e celulose mostra que a forma mais efetiva de reduzir as emissões e o consumo de recursos naturais, bem como melhorar o desempenho econômico, é a implementação das melhores tecnologias de processo e controle de emissões remanescentes, combinadas aos seguintes fatores:

- Educação, treinamento e conscientização dos envolvidos;
- Otimização do processo produtivo;
- Manutenção adequada das instalações;
- Sistema de gestão ambiental eficaz, com procedimentos, metas e medições adequados.

### 3.3. Degradação biológica

O processo de degradação biológica permite avaliar o grau de biodegradabilidade do efluente líquido, sendo uma ferramenta importante na determinação do sistema de tratamento mais adequado para o mesmo.

O tratamento biológico de efluentes é uma imitação de processos que ocorrem normalmente na natureza, denominando-se de autodepuração. O princípio do tratamento biológico de efluentes apoia-se na atividade de bactérias e microorganismos que se alimentam de matéria orgânica dos próprios resíduos, podendo-se ocorrer na presença de oxigênio (processo aeróbico) ou na ausência de oxigênio (processo anaeróbico) (Berni e Bajay, 2001), assim como em baixas (processo mesofílico, 30°C) ou em elevadas temperaturas (processo termofílico, 55°C).

Existem diversos métodos para a determinação da biodegradabilidade aeróbia. O princípio básico de todos estes métodos é a exposição do efluente a uma comunidade microbiana ou inóculo na presença de oxigênio (Painter, 1995; citado por Amaral, 2008). Os métodos de determinação da biodegradabilidade aeróbia podem ser divididos em dois grupos: monitoramento direto da diminuição do substrato, representada pela concentração de um dado composto, ou monitoramento indireto da diminuição do substrato, tais como pela produção de CO<sub>2</sub>, redução da DQO ou DBO ou consumo de O<sub>2</sub>.

Segundo Provenzi (2005), Piotto (2003) e Nolasco e Pires (2001), as principais formas de tratamento de efluentes na indústria de celulose e papel têm sido por processos biológicos aeróbios, sendo a lagoa aerada e os lodos ativados os mais amplamente empregados (Figura 3). As lagoas foram as principais formas de tratamento na indústria até 1990, e partir daí, os lodos ativados passaram a predominar no tratamento de efluentes na indústria de celulose e papel, apesar dos custos mais elevados de instalação e operação, quando comparados ao tratamento por lagoas. A partir da década de 80, os poluentes tidos como não-convencionais têm sido regulamentados e fiscalizados por agências nacionais e estaduais de proteção ambiental, nos países desenvolvidos e em alguns em desenvolvimento.

Segundo Nolasco e Pires (2001), a afirmação geralmente aceita de que o tratamento biológico aeróbio não apresenta eficiência de remoção de compostos fenólicos clorados em níveis satisfatórios não procede. O sistema lodos ativados apresenta-se ainda nos dias de

hoje, como uma excelente tecnologia para o tratamento de efluentes de indústrias de celulose branqueada, ou mesmo para outros efluentes líquidos industriais.

Já segundo Fonseca et al. (2003), os processos de tratamento biológico não se mostram eficientes na remoção da cor o processo de tratamento fotoeletroquímico vem sendo estudado para solucionar esse problema.

E ainda para Graves e Joyce (1994) citado por Souza et al. (2002), os processos de tratamento biológicos, lagoas aeradas ou lodos ativados, só conseguem redução média de 90 a 95 % para DBO, mas de apenas 40 a 60 % para DQO, não atingindo os padrões de lançamento.

Para outros como Paiva (1999), a dificuldade do tratamento do efluente está na presença de compostos recalcitrantes, os quais precisam de outros processos para serem removidos.



Diponível em [WWW.finep.gov.br/prosab/3\\_esgoto\\_ufrgs.htm](http://WWW.finep.gov.br/prosab/3_esgoto_ufrgs.htm)

Figura 3: Lodo ativado

### **3.4. Toxicidade de efluentes de branqueamento de pasta celulósica**

Segundo T.A. Ard e McDonough (1996), em efluentes de natureza química complexa, não se deve determinar um composto isolado como responsável pela toxicidade, pois esta irá depender das interações entre as substâncias químicas presentes, que podem ser de natureza antagônica, sinérgica ou aditiva.

Em alguns casos a caracterização do efluente empregando parâmetros físico-químicos não caracteriza adequadamente o efluente em relação aos efeitos tóxicos do mesmo. Enquanto as análises químicas podem determinar a concentração de compostos

tóxicos, elas não fornecem necessariamente informações a respeito do seu potencial tóxico ou a respeito da sua biodisponibilidade sobre os organismos vivos. Por outro lado, os ensaios de toxicidade são extremamente úteis na avaliação de potenciais tóxicos, mas não são capazes de identificar nem quantificar os compostos responsáveis pela toxicidade (Piedade e Furley, imp.2008). Por esse motivo, a maior parte dos estudos atuais em ecotoxicologia é realizada utilizando-se uma combinação de análises químicas e ensaios de toxicidades.

Segunda Paiva (1999), os compostos organoclorados encontrados em efluentes de branqueamento de polpa kraft têm causado sérios problemas ambientais. Esses compostos de baixa e alta massa molar são provenientes das reações entre a lignina presente nas fibras da polpa e o cloro empregado para o branqueamento da mesma. Os principais compostos de baixa massa molar encontrados nos efluentes de branqueamento são os clorofenóis, e são os que mais contribuem para a toxicidade dos efluentes juntamente com as resinosas ácidas e os ácidos graxos. São três os tipos de fenóis clorados predominantes em efluentes de branqueamento: clorofenóis, clorocatecóis e cloroguaiacóis. Dentre esses compostos, o tetracloroguaiacol é o mais tóxico, o que é atribuído ao alto número de átomos de cloro presente em sua molécula (Brunsvik e Kordes, 1991 citado por Paiva, 1999).

Segundo Reeve e Earl (1991), Heimburger et al. (1991) citados por Paiva (1999), os compostos de alta massa molar, denominados cloroligninas, são responsáveis pela coloração escura dos efluentes, impedindo assim a absorção de luz nos corpos receptores e consequente redução da atividade fotossintética. Estes compostos também podem ser lentamente degradados pela ação combinada de fatores físicos, químicos e biológicos gerando compostos de baixa massa molar de conhecida toxicidade tais como os clorofenóis.

Ensaio realizado por Sobreira et al. (2006), o ácido graxo hexadecanóico e o  $\beta$  sitosterol não apresentaram toxicidade aguda aos organismos-teste, mesmo em concentrações dez vezes maiores que as presentes nos efluentes setoriais da Aracruz Celulose, de forma que se concluiu que a toxicidade aguda exibida pelo efluente misto (não tratado) não está relacionada aos extrativos analisados.

Alguns poluentes, como metais pesados e compostos organoclorados, persistem no ambiente, associados ao sedimento, podendo ter ação mutagênica, acumular-se em concentrações superiores às encontradas no meio líquido e acarretar efeitos agudos e crônicos para as comunidades que vivem ou entram em contato com o sedimento.

São vários os fatores ambientais que influenciam na dissipação de um produto no ambiente, o que engloba a degradação (química, fotoquímica e biológica), a transferência (absorção, adsorção, dessorção, complexação no solo e acumulação nos organismos) e movimentação (para o solo, água e atmosfera) (Zagatto e Barletti, 2006).

As propriedades inerentes dos agentes químicos, tais como transformação no ambiente, potencialidade de bioacumulação, persistência e concentração ambiental ou dose administrada, assim como os processos metabólicos dos organismos, determinam o efeito específico num determinado alvo. Os efeitos adversos dos poluentes sobre os organismos vivos podem ser quantificados por uma variedade de critérios, como: número de organismos mortos ou vivos, taxa de reprodução, comprimento e massa corpórea, número de anomalias ou incidência de tumores, alterações fisiológicas e, mesmo, a densidade e diversidade de espécies numa determinada comunidade biológica, dentre outros (Zagatto e Barletti, 2006).

Os testes de toxicidade são realizados com diversos organismos porém os métodos mais comuns para avaliação de toxicidade de efluentes de branqueamento de pasta celulósica são os métodos que envolvem o uso de microcrustáceos, especificamente *Daphnia* e *Ceriodaphnia* (T.A. Ard e McDonough, 1996).

### **3.5. Princípios e aplicações da ecotoxicologia**

Nessa última década intensificou-se a implementação do uso dos testes ecotoxicológicos no monitoramento da qualidade das águas, na avaliação de nível de periculosidade e de riscos de substâncias químicas e no estabelecimento de limites máximos permissíveis de lançamento de efluentes líquidos nos corpos hídricos (Zagatto e Bertolletti, 2006).

Os testes de toxicidade servem de instrumento para uma melhor compreensão das condições ambientais e fornecem respostas às ações que vem sendo empreendidas no sentido de se reduzir a toxicidade do despejo líquido, de seu efeito sobre o corpo receptor e, em última instância, promover a melhoria da qualidade ambiental. Tais testes podem, ainda, subsidiar o estabelecimento de limites admissíveis para várias substâncias químicas nas águas, avaliar o impacto de efluentes líquidos industriais ou domésticos nos corpos

receptores e avaliar a eficiência dos diferentes métodos de tratamento dos efluentes industriais em termos ecotoxicológicos (CETESB, 1995).

Segundo Zagatto e Bertoletti (2006), a ecotoxicologia permite avaliar os danos ocorridos nos diversos ecossistemas após contaminação e também prevê impactos futuros, quando da comercialização de produtos químicos e/ou lançamentos de despejo em um determinado ambiente. Porém ela requer uma visão mais ampla do que a simples avaliação de efeito das substâncias sobre os organismos, pois a toxicidade pode não ser o resultado da ação de apenas uma substância isolada, mas da interação e magnitude de vários agentes presentes num determinado ambiente.

Segundo Peter et al. (1997) citado por Zagatto e Bertoletti (2006), uma das mais importantes finalidades do biomonitoramento é a avaliação de riscos. O levantamento dos riscos de um ecossistema pode ser prospectivo, significando que ele tentará prever problemas que podem ocorrer no futuro em determinado cenário, ou retrospectivo, significando que ele tentará levantar riscos que já ocorreram na área sob estressores. Para ambos os casos é necessário estabelecer um modelo conceitual de como o ecossistema trabalha, de como os estressores estão afetando ou poderiam afetar os componentes do ambiente natural.

Com base em estudos de validação realizados pela CETESB, é possível observar forte correlação entre resultados de testes de toxicidade em laboratório e o impacto sobre as comunidades biológicas em campo. Portanto os testes de toxicidade com espécies representativas têm significado ecológico para o ambiente aquático e constituem-se em ferramenta necessária para o monitoramento da qualidade das águas e controle de efluentes líquidos, com vistas à proteção da vida aquática.

Existe uma variedade de testes de toxicidade já estabelecidos, sendo que alguns se encontram padronizados em nível nacional e internacional por associações ou organizações de normalização. A utilização de métodos padronizados apresenta algumas vantagens em relação aos demais, como a de permitir que os resultados gerados em diferentes laboratórios possam ser comparados entre si.

Não existe uma única espécie mais sensível por esse motivo baterias de testes são utilizados, equilibrando-se os custos ao aumento de informação. O ideal seria a utilização



de pelo menos três espécies de organismos aquáticos representativos dos diferentes níveis tróficos (T.A. Ard e McDonough, 1996).

Os testes de toxicidade são realizados com diversos organismos, tais como algas, microcrustáceos, peixes, poliquetos, oligoquetos, larvas de insetos, moluscos, equinodermos e bactérias; as metodologias já estão padronizadas pelos órgãos ou institutos ambientais.

Os microcrustáceos de uma forma geral desempenham um papel importante na cadeia alimentar, pois se alimentam de algas e servem de alimento para consumidores secundários, como peixes e outros vertebrados. Assim, mudanças na população e no comportamento destes organismos podem interferir direta ou indiretamente nos outros níveis tróficos do ecossistema aquático (CETESB, 1995).

As espécies dos gêneros *Daphnia* e *Ceriodaphnia* são microcrustáceos de água doce pertencente à classe Branchiopoda da ordem Cladocera, são mais evoluídos e atingem maior diversificação ecológica. São vulgarmente conhecidos por pulgas d'água e tem grande representatividade nos corpos de água lênticos de todo o mundo, apresentando uma ampla distribuição geográfica. A maioria das espécies tem tamanho compreendido entre 0,5 a 3,0 mm. A maioria dos Cladocera é de hábito rastejador ou bentônico, movendo-se entre os detritos na região litorânea de lagos e de reservatórios, mas há famílias predominantemente de hábito planctônicos alimentando-se de algas, bactérias e outras partículas em suspensão. Os Cladóceros são economicamente importantes e abundantes em água doce.

### **3.6. Legislação ambiental**

A legislação brasileira, que se torna cada vez mais restritiva, proíbe o lançamento de substâncias que possam ter efeito tóxico, tanto agudo como crônico à vida aquática, bem como o lançamento de efluentes orgânicos persistentes. O lançamento de efluentes também não pode fazer com que os limites de qualidade estabelecidos para o corpo receptor sejam ultrapassados. Desta forma, são necessárias novas alternativas de tratamento que consigam a remoção da matéria orgânica recalcitrante e compostos tóxicos de efluentes com alto poder poluidor. (Pereira, 2007).

Segundo a resolução nº 357 de 2005 do CONAMA, os efluentes não podem apresentar efeito tóxico a organismos aquáticos em estudos feitos no próprio efluente e não pode alterar a classe do corpo receptor, devido a interação de substâncias contidas nestes efluentes. Ela veda ainda o lançamento nos corpos receptores de poluentes orgânicos persistentes (POPs) citados na Convenção de Estocolmo e ratificada pelo Decreto Legislativo nº 204, de 7 de maio de 2004. Sendo que algumas desses POPs podem ser formadas e liberadas não intencionalmente na indústria de celulose pela utilização de cloro elementar ou de substâncias químicas que geram cloro elementar no processo de branqueamento. A resolução proíbe também o lançamento de efluentes em desacordo com os padrões estabelecidos.

No que tange à qualidade das águas superficiais, a Resolução CONAMA 357/05 possui alguns padrões descritivos referentes aos ensaios ecotoxicológicos. Por exemplo, o artigo 8º, § 4º, requer que as possíveis interações entre as substâncias e a presença de contaminantes não listados na Resolução, passíveis de causar danos aos seres vivos, sejam investigados utilizando-se ensaios ecotoxicológicos. Ainda, no artigo 9º, § 2º, outra abordagem ecotoxicológica é sugerida, como os estudos de bioconcentração, sua mensão não indica obrigatoriedade dos estudos de bioconcentração, sua mensão induz à necessidade dessa análise ecotoxicológica alternativa ou complementar. Já no capítulo III, seção II, torna-se mais explícito o uso das avaliações ecotoxicológicas, dependendo da qualidade de água para a proteção das comunidades aquáticas. Assim nos recursos hídricos doces, pertencentes à classe I e II, não pode ser detectado efeito tóxico crônico, enquanto a ausência de efeito tóxico agudo é esperada naqueles de classe III. Para os ambientalistas marinhos (salinidade maior do que 30 psu) e salobras (salinidade entre 0,5 e 30 psu) não são permitidas a verificação de efeitos tóxicos crônicos em águas de classe I e a ocorrência de efeitos tóxicos agudos em águas de classe II.

Em Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta Copam/CERH-MG N.º 1, de 05 de Maio de 2008 (COPAM), estabelece que no caso de efluentes de fabricação de celulose Kraft branqueada além dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 o padrão de lançamento em relação a DQO será de 15 Kg de DQO/ tonelada de celulose seca ao ar para novas unidades ou ampliação. Para as unidades existentes o padrão será de 20 Kg

de DQO/ tonelada de celulose seca ao ar, média diária, e 15Kg de DQO/ tonelada de celulose seca ao ar, média anual.

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Histórico da pesquisa**

Este trabalho foi desenvolvido para dar suporte ao trabalho de doutorado do programa SMARH, desenvolvido pela pesquisadora MSc. Míriam Cristina Santos Amaral, sob a orientação da Profa. Liséte Lange, da Escola de Engenharia da UFMG.

Sendo assim esse trabalho também utiliza dados obtidos pelas pesquisadoras acima, de forma a subsidiar as discussões e avaliações ecotoxicológicas. Os dados utilizados foram os de degradação, distribuição de peso molecular e caracterização físico-química.

### **4.2. Amostragem**

Os efluentes de branqueamentos empregado neste trabalho foram coletados na CENIBRA, a qual utiliza desde a sua implantação o processo Kraft. A empresa possui duas linhas de produção que utilizam digestores contínuos, deslignificação com oxigênio, e seqüências de branqueamento distintas: DEopDEpD na Linha 1 e DHT(EOP)DP na Linha 2 ambas com fechamento parcial do circuito de águas. Segundo (Souza, et al., 2006, citado por Amaral, 2008), as vazões do efluente do estágio D0 (ácido) da Cenibra correspondem a 29,5 % do efluente de alta carga 2 e o efluente do estágio Eop (alcalino) corresponde a 40% deste mesmo efluente. Para este trabalho os efluentes foram coletados nos dois primeiros estágios da linha 2, D e Eop, aqui denominados de ácido e alcalinos respectivamente. Também foi avaliado o efeito da mistura dos dois efluentes, na proporção de 1:1, objetivando a correção do pH sem adição de reagentes.

As coletas foram realizadas de junho a dezembro de 2008, somando 4 amostragens de efluentes originais (sem qualquer tratamento prévio) e 3 amostragens dos efluentes após a degradação (Tabela 1), sendo a coleta executada pela equipe da CENIBRA e as amostras encaminhadas a equipe do DESA (Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental), que as direcionava para as diferentes análises.

Tabela 1: Data de recebimento dos efluentes para análise de toxicidade, em sua forma original e degradado.

Estado do efluente	Amostragem 1	Amostragem 2	Amostragem 3	Amostragem 4
Original	4/6/2008	21/7/2008	5/8/2008	5/11/2008
Degradado	11/6/2008	-	1/9/2008	10/12/2008

A amostragem é simples, pois para o efluente cuja composição é muito variável e quando se pretende conhecer a variabilidade da toxicidade do efluente a coleta deve ser efetuada em intervalos variados e os testes de toxicidade devem ser executados com cada amostra coletada. Estas não devem ser compostas porque o conhecimento do nível máximo de toxicidade e sua frequência de ocorrência é mais importante do que o conhecimento da média de toxicidade do efluente. A vantagem desse tipo de amostragem é a possibilidade de detectar as variações da toxicidade geradas pela indústria (Zagatto e Bertoletti, 2006).

### 4.3. Caracterização do efluente

Os efluentes ácido, alcalino e mistura ácido e alcalino foram caracterizados segundo os seguintes parâmetros físico-químicos: DQO, DBO, pH, alcalinidade, série sólidos, nitrogênio total e amoniacal, nitrato, sulfato, fósforo, cloretos e metais. Essas análises foram realizadas em conformidade com as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

No entanto, o enfoque foi a caracterização do efluente empregando parâmetros coletivos (biodegradabilidade aeróbia, distribuição de peso molecular e toxicidade). Dentre essas a pesquisadora e autora dessa monografia e a equipe de ecotoxicologia do CETEC (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais) foram responsáveis pela avaliação de toxicidade, na qual se baseia esse trabalho; sendo os demais parâmetros analisados pela doutoranda Miriam Cristina Santos Amaral e seus parceiros.

A avaliação da toxicidade em função da caracterização do efluente objetivou avaliar a eficiência dos biorreatores biológicos, na remoção de matéria orgânica e toxicidade. Para tal proposta serão utilizados apenas alguns dos parâmetros utilizados na caracterização. Na Tabela 2 são apresentadas todas as análises que foram realizadas e os parâmetros sublinhados são os que serão utilizados nesse trabalho.

Para a execução da caracterização físico-química dos efluentes ácido e alcalino a equipe responsável realizou amostragens mensais durante seis meses, estando os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 2: Parâmetros empregados para caracterização do efluente

Parâmetros	Referência
<b>Convencionais</b>	
<u>DQO</u>	<b>APHA, 2005</b>
<u>DBO</u>	<b>APHA, 2005</b>
Nitrogênio total	APHA, 2005
Nitrogênio amoniacal	APHA, 2005
Fósforo	APHA, 2005
Cloreto	APHA, 2005
Sólidos	APHA, 2005
Alcalinidade	APHA, 2005
pH	pHmetro
<b>Coletivos</b>	
DQO inerte	Germili et al. (1991)
<u>Distribuição de peso molecular</u>	
<u>Biodegradabilidade aeróbia</u>	Método de Zahn-Wellens (OECD, 1995)
Biodegradabilidade anaeróbia	Owen et al., 1979
<u>Toxicidade aguda</u>	ABNT NBR 12713
<u>Toxicidade crônica</u>	ABNT NBR 13373
<b>Classe</b>	
Carboidrato	Dubois et al. (1956)
Lipídeos	Postma et al. (1986)
Proteínas	Lowry et al.(1951)
Polímeros extracelulares	Wang et al (2007)
<b>Individual</b>	
Identificação de compostos	CG/EM

Fonte Amaral (2008)

Tabela 3: Características físico-químicas dos efluentes do branqueamento ácido e alcalino

Parâmetros	Unidade	Efluente ácido			Efluente alcalino		
		Média	Mín.	Máx.	Média	Mín.	Máx.
DQO total	mg/L	2.523	1.809	3.197	2.804	1.697	4086
DQO solúvel	mg/L	1.583	1.419	1.859	1.455	1.117	1623
DBO <sub>5</sub>	mg/L	590	440	792	741	320	1192
DBO <sub>20</sub>	mg/L	994	840	1.278	1.021	720	1.640
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,23	0,07	0,44	0,26	0,16	0,62
DBO <sub>20</sub> /DQO	-	0,39	0,32	0,43	0,36	0,20	0,39
Cor aparente	uH	591	50	812	756	250	1300
Cor real	uH	545	350	750	357	320	450
pH	-	5	3	7	11	10,3	11,2
Alcalinidade	mg/L	226	0	1.208	1.760	915	4831
Cloretos	mg/L	647	417	900	477	367	666
Nitrogênio total	mg/L	6,5	1,2	14,7	2,7	1,8	3,58
Amônia	mg/L	3,5	1,2	9,2	0,6	0,6	0,92

Fósforo	mg/L	27,0	12,2	51	29,0	6,6	27
Sólidos totais	mg/L	5.237	4.966	7.526	5.969	5.658	7688
Sólidos totais fixos	mg/L	4.191	3.724	5.154	3.755	3.820	5018
Sólidos totais voláteis	mg/L	1.619	1.242	2.372	1.736	1.170	2670
Sólidos suspensos totais	mg/L	324	580	1.539	1.027	223	1539
Sólidos suspensos fixos	mg/L	69	30	74	55	20	104
Sólidos suspensos voláteis	mg/L	255	123	508	972	192	1518
Sólidos sedimentáveis	ml/L	24	10	35	97	20	180
Índice de fenóis	mg/L	0,10	0,03	0,19	0,07	0,04	0,08
Cádmio	mg/L	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Zinco	mg/L	0,011	<0,002	0,013	0,005	<0,002	0,005
Ferro	mg/L	0,536	0,295	0,650	0,112	0,090	0,13
Chumbo	mg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Cromo	mg/L	0,02	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01

(ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos, STV-Sólidos Totais Voláteis, SST-Sólidos Suspensos Totais, SSF-Sólidos Suspensos Fixos, SSV-Sólidos Suspensos Voláteis, SS-Sólidos Sedimentáveis)

Fonte Amaral (2008)

#### 4.4. Degradação biológica

Os ensaios de degradação biológica aeróbia foram realizados empregando reatores de 2L que foram alimentados com os efluentes e inoculados com lodos de reatores de lodos ativados. Para a alimentação independente dos efluentes ácido e alcalino são utilizados dois reatores. Em todos os reatores, acompanha-se o valor da DQO, até que a atividade biológica esteja encerrada, ou seja, quando o valor de DQO fica constante por duas amostragens consecutivas.

#### Degradação aeróbia mesófila e termofílica

A aclimação da biomassa: A aclimação do lodo mesofílico e termofílico foi realizada por um período de 12 semanas. Primeiramente 500 mL de lodo, 300 mL de efluente e 1 mL de cada solução de nutriente ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$  e tampão fosfato preparados em conformidade com o método de DBO (APHA, 2005)) são incubados a 30°C sob aeração. O regime operacional é de semi-batelada, uma vez que periodicamente uma alíquota do meio reacional é retirada e outra alíquota de efluente é acrescentada para repor o volume retirado e o evaporado durante a incubação. O pH também é ajustado periodicamente para valores próximos de 7. Os reatores foram monitorados quanto a DQO, com periodicidade de 2 dias. Para os reatores termofílicos, após cada etapa de estabilização da DQO, progressivamente, aumenta-se a temperatura para 40, 50 e 55°C.

Ensaio de degradação mesofílica e termofílica: A aeração dos reatores de aclimação foi interrompida para precipitação do lodo, descarte do sobrenadante e transferência do lodo para os reatores biológicos. Esses reatores são alimentados com os efluentes e os nutrientes (2 mL de cada solução de nutriente, CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>.7H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub> e tampão fosfato). Os reatores mesofílicos são mantidos a 30°C e os termofílicos a 55°C, ambos sob aeração. Todos os reatores foram monitorados acompanhando-se o valor de DQO até que a atividade biológica fosse encerrada, ou seja, constante por 2 dias consecutivos.

### Efluente após degradação

Após o encerramento da atividade biológica, os reatores foram submetidos a um processo de decantação, separando o lodo da fração líquida. A fração sobrenadante foi coletada, direcionando parte para as análises de toxicidade e outra para filtração e caracterização. A fração decantada foi reservada para extração e caracterização da fração de substâncias poliméricas extracelulares e produtos microbianos solúveis.

### Resultados obtidos

Nas tabelas 4 e 5 são apresentados os valores de DQO (inicial e final) e sua eficiência de remoção nas três amostragens tratadas com degradação mesofílica e termofílica respectivamente.

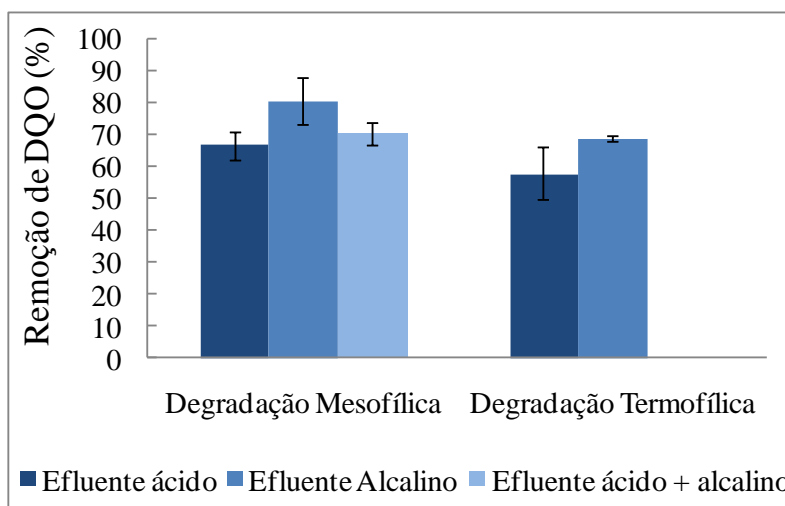
Tabela 4: Valores de DQO inicial, final e eficiência de remoção após degradação mesofílica, para os três efluentes, nas três amostragens.

Mesofílico							
DQO	Amostragem 1		Amostragem 3			Amostragem 4	
	Ácido	Alcalino	Ácido	Alcalino	Misto	Ácido	Alcalino
Inicial	1921,0	1079,0	1697,4	1579,6	1367,0	2075,8	1479,4
Final	699,4	155,2	465,0	598,1	553,8	229,1	177,9
Remoção (%)	63,6	85,6	72,6	62,1	59,5	89,0	88,0

Tabela 5: Valores de DQO inicial, final e eficiência de remoção após degradação termofílica para os três efluentes, nas três amostragens.

Termofílico						
DQO	Amostragem 1		Amostragem 3		Amostragem 4	
	Ácido	Alcalino	Ácido	Alcalino	Ácido	Alcalino
Inicial	1921,0	1065,3	1751,6	1796,8	1955,8	1260,9
Final	936,8	344,9	629,1	613,1	328,5	322,6
Remoção (%)	51,2	67,6	64,1	65,9	83,2	74,4

Na Figura 4 os resultados de eficiência de remoção de matéria orgânica para ambos os processos foram sumarizados.



Fonte: Amaral (2008)

Figura 4: Eficiência de remoção de matéria orgânica do processo mesofílico e termofílico.

#### 4.5. Avaliação da toxicidade

Para a investigação da toxicidade dos efluentes de branqueamento de pasta celulósica, efluentes ácido, alcalino e mistura ácido e alcalino pré e pós-degradação biológica foram submetidos à testes de toxicidade aguda e crônica empregando *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* respectivamente desta forma pudemos avaliar a eficiência de remoção de cada processo, para os diferentes efluentes.

Os ensaios foram realizados com os efluentes originais (efluente recebido da indústria papelreira sem qualquer tratamento prévio) e com os efluentes após degradações aeróbicas, termofílicas e mesofílicas. Também foram realizados ensaios com solução de glicose pós-degradação termofílica e mesofílica, para poder confirmar se o próprio lodo poderia gerar toxicidade. Os ensaios foram realizados com diluições, utilizando água da bica (água natural coletada em uma bica situada na rua Petrolina no bairro Horto em BH), nas diluições e no controle. As concentrações para as diluições foram determinadas



primeiramente com os testes agudos preliminares, sendo o teste agudo definitivo utilizado como base para a escolha das concentrações do teste crônico.

#### **4.5.1. Toxicidade aguda**

O método estabelece a toxicidade aguda do efluente para *Daphnia simillis* através da estimativa da concentração do efluente que causa efeito agudo por imobilidade e/ou mortalidade a 50% dos organismos, em 48 horas de exposição (concentração efetiva mediana, CE<sub>50</sub>;48h ou concentração letal mediana, CL<sub>50</sub>;48h), (Figura 5).

Tal procedimento consiste na exposição de indivíduos jovens de *D. simillis* a várias concentrações do agente tóxico e o efeito é caracterizado por uma resposta severa e rápida a um estímulo, a qual se manifesta nos organismos aquáticos em tempos relativamente curtos, sendo o efeito morte o mais observado. O método é executado em duas etapas:

- Teste preliminar: Estabelece o intervalo de concentrações a ser utilizada no teste definitivo.
- Teste definitivo: Realizado a partir das concentrações estabelecidas no teste preliminar, determinará a CE<sub>50</sub>.

A metodologia utilizada segue as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 12713 - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustácea, Cladocera,), 2004 (versão corrigida 31/03/2006), que consiste na utilização de quatro tubos de ensaio com 10 ml de cada concentração teste, onde são adicionados a cada tubo cinco organismos, num total de 20 organismos por concentração. Os organismos utilizados são de 6 a 24 horas de idade. Para cada teste, prepara-se um controle com água de diluição e com o mesmo número de réplicas e organismos. Durante o período do teste os tubos são mantidos a temperatura de 20 ± 1°C sem alimentação. Ao término de 24 e 48 horas, faz-se a leitura dos organismos mortos e imóveis de cada tubo.

Por se tratar de efluente o resultado é dado em porcentagem, sendo os dados obtidos analisados estatisticamente através do programa PROBIT 1.5.

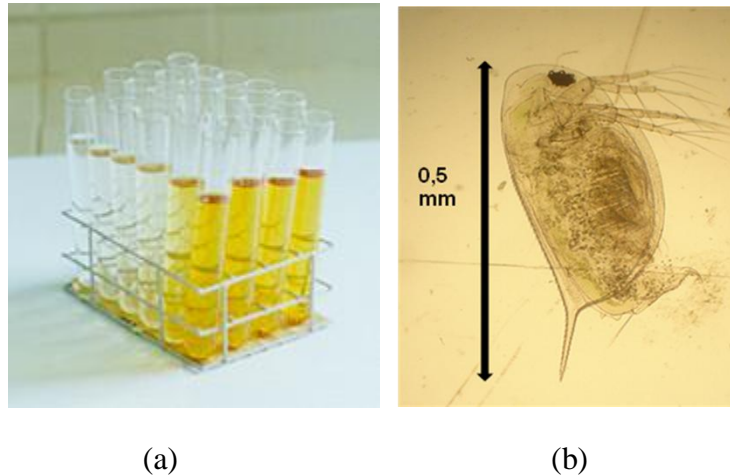


Figura 5: Ensaio de toxicidade aguda (a), com seu respectivo organismo indicador (*D. similis*) (b).

#### 4.5.2. Toxicidade crônica

Permite avaliar a toxicidade de poluentes, onde é observada a reprodução, sobrevivência, crescimento dos organismos e caracteriza-se pela resposta a um estímulo que continua por longos períodos de exposição do organismo ao poluente. O período de realização do teste, que é em torno de 8 dias, sendo considerado representativo do ciclo de vida da espécie *Ceriodaphnia dubia* (Figura 6). Ao final do teste, quantifica-se o número de jovens nascidas, e a sobrevivência das adultas. A comparação do comportamento dessas variáveis é feita entre o controle e as diferentes concentrações da amostra, permitindo avaliar se a substância apresenta toxicidade. O método é executado em duas etapas:

- Teste preliminar: Estabelece o intervalo de concentrações a ser utilizada no teste definitivo. O teste agudo pode servir como um teste preliminar para o teste crônico.
- Teste definitivo: Sua maior concentração deve ser a menor concentração que causou efeito letal aos organismos no teste preliminar ou no teste agudo. A partir dessa concentração determina-se 5 ou 6 concentrações além do controle. Esse teste permite determinar a CENO (concentração do efeito não observado) e a CEO (concentração do efeito observado), podendo-se calcular a VC (valor crônico), através da média geométrica entre o CENO e o CEO.

A metodologia utilizada segue as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas ABNT NBR 13373 - Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica – Método de

ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustácea, Cladocera,), 2005 (versão corrigida 31/03/2006), que consiste na exposição de indivíduos jovens a várias concentrações do agente tóxico por um período aproximado de 8 dias, durante os quais a reprodução é avaliada através da contagem e retirada dos filhotes nascidos durante o teste. A contagem é realizada de 48 em 48 horas, até que 60% das fêmeas tenham tido 15 filhotes, não ultrapassando o oitavo dia. O teste deve ser alimentado nos dias de contagem e mantido a temperatura de  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . Para cada concentração, prepara-se 10 réplicas de béqueres de 30ml, colocando um organismo por béquer, em um total de 10 organismos por concentração. Para cada teste, prepara-se um controle com água de diluição e com o mesmo número de réplicas e organismos.

Os resultados também são obtidos em porcentagem e analisados estatisticamente através do programa TOXTAT 3.3.

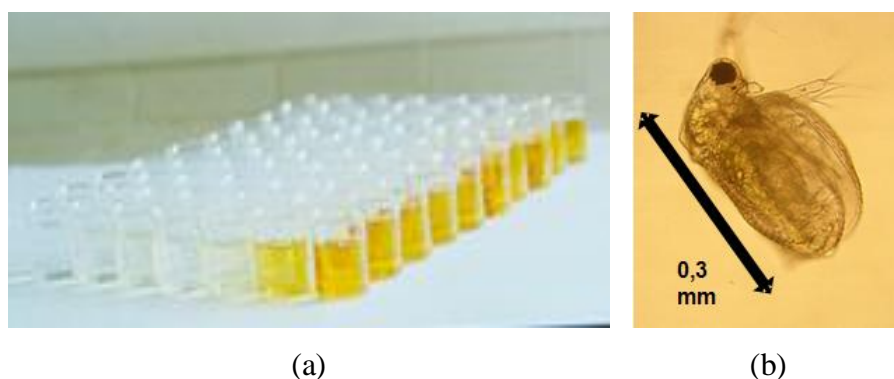


Figura 6: Ensaio de toxicidade crônica (a), com seu respectivo organismo indicador (*C. dubia*) (b).

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Toxicidade dos efluentes

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das análises de toxicidade aguda e crônica empregando *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* respectivamente, referentes aos efluentes originais (efluente recebido da indústria papelreira sem qualquer tratamento prévio). Quanto menor os valores de  $CE_{50}$ , que exprimem a toxicidade aguda e VC, que exprime a toxicidade crônica, maior é a toxicidade do meio.

Tabela 6: Toxicidade aguda e crônica dos efluentes ácido, alcalino e misto.

Amostras	Amostragem 1		Amostragem 2		Amostragem 3		Amostragem 4	
	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC
Ácido	0,08	0,007	6,00	5,90	6,20	5,90	7,20	5,92
Alcalino	0,18	0,02	3,10	0,071	16,90	0,71	0,30	0,22
Misto	0,09	0,02	16,80	0,22	35,90	14,10	5,90	0,71

Nas Tabelas 7-9 são apresentados os resultados de toxicidade pós-degradação mesofílica e termofílica e sua eficiência de remoção, em termos de CE<sub>50</sub> e VC.

Tabela 7: CE<sub>50</sub> e VC dos efluentes e solução de glicose, pós-degradação mesofílica e termofílica da amostragem 1.

Amostras	Mesofílico		Eficiência de remoção		Termofílico		Eficiência de remoção	
	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC
Ácido	0,37	0,05	0,3	0,02	22,11	0,84	22	0,77
Alcalino	90,72	61,2	91	61,18	NA	35,4	100	35,38
Misto	0,6	0,16	0,5	0,14	-	-	-	-
Sol. Glicose	NA	NA			NA	NA		

(NA) Não apresentou toxicidade.

(-) Ensaio não realizado.

Tabela 8: CE<sub>50</sub> e VC dos efluentes pós-degradação mesofílica e termofílica da amostragem 3.

Amostras	Mesofílico		Eficiência de remoção		Termofílico		Eficiência de remoção	
	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC
Ácido	NA	86,6	100,0	80,7	NA	61,24	100,0	55,3
Alcalino	NA	61,24	100,0	60,49	93,28	35,36	76,4	34,69
Misto	-	-	-	-	-	-	-	-

(NA) Não apresentou toxicidade.

(-) Ensaio não realizado.

Tabela 9: CE<sub>50</sub> e VC dos efluentes pós-degradação mesofílica e termofílica da amostragem 4.

Amostras	Mesofílico		Eficiência de remoção		Termofílico		Eficiência de remoção	
	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC	CE <sub>50</sub>	VC
Ácido	NA	10,0	100,0	4,08	79,62	15,8	72,4	9,88
Alcalino	NA	10,0	100,0	15,58	64,87	15,8	64,6	15,58
Misto	-	-	-	-	-	-	-	-

(NA) Não apresentou toxicidade.

(-) Ensaio não realizado.

## 6. DISCUSSÃO

### 6.1. Caracterização dos efluentes

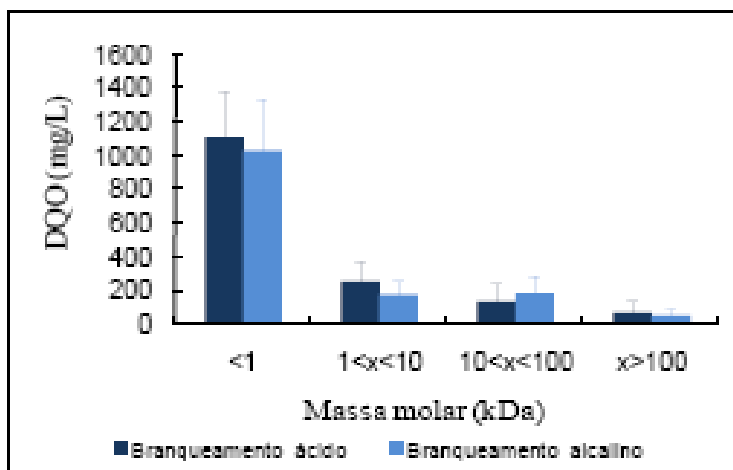
Os resultados mostram elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO e DBO para os dois efluentes. Os valores de DQO obtidos são superiores aos valores típicos encontrados na literatura que variam de 500 a 1500 mg/L de DQO e 200 a 800 mg/L de DBO (Asplund e Germgard, 1991; Boyden et al, 1994; Hertstad-Svard et al, 1997; citado por Amaral, 2008). Embora a concentração de matéria orgânica no efluente dependa do tipo de branqueamento e dosagem de reagentes utilizados, os valores superiores obtidos podem ser atribuídos ao fechamento parcial do circuito de água dentro do processo de branqueamento e/ou baixa recuperação de fibras durante o processo.

Observa-se uma variação significativa dos valores de DQO total que pode ser atribuída a variação da concentração de sólidos os quais são constituídos de fibras que não foram recuperadas durante o processo de branqueamento. Esta hipótese é reforçada com os resultados de DQO solúvel.

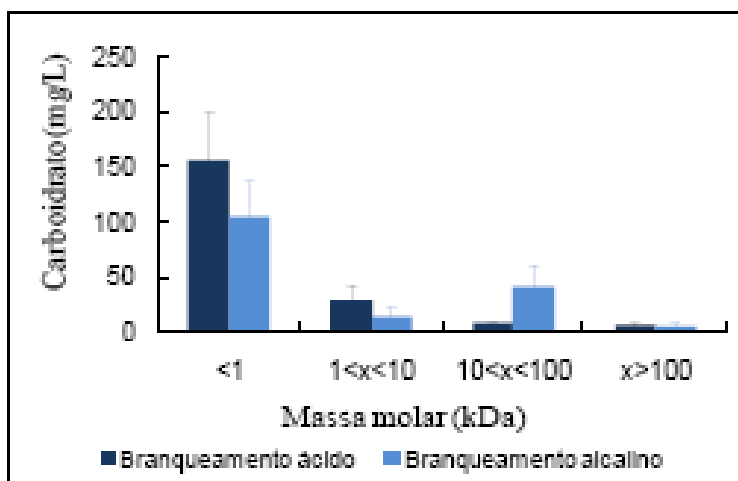
Considerando que as fibras provavelmente não são biodegradadas durante o tratamento biológico convencional adotado na maioria das indústrias, estes resultados ressaltam a importância do tratamento primário para garantir a eficiência total do tratamento do efluente. Entretanto a comparação dos valores de DBO com os valores de DQO solúvel (relação  $DBO_5/DQO$ s de 0,37 e 0,51 para os efluentes ácido e alcalino respectivamente) mostram que os efluentes apresentam significativa biodegradabilidade. Os maiores valores de  $DBO_{20}$  em relação aos valores de  $DBO_5$  sugerem a presença de compostos lentamente biodegradáveis.

Observa-se também baixa concentração de nutrientes, amônia e fósforo, indicando a necessidade de correção da dosagem de nutrientes, caso seja empregado tratamento biológico. As concentrações de cloretos e índice de fenóis são relativamente baixas, embora estejam acima dos valores de padrão de lançamento. A baixa concentração de índice de fenóis não significa diretamente que não há presença de grandes quantidades compostos fenólicos, característicos deste tipo de efluente, uma vez que o método empregado para determinação de índice de fenóis somente quantifica compostos fenólicos que reagem com 4-aminoantipirina.

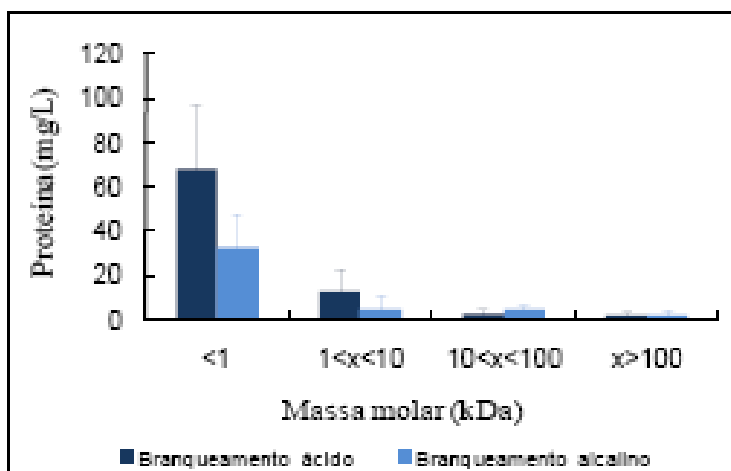
Quanto à distribuição de massa molar, pode-se notar que os dois efluentes seguem a mesma tendência, de forma que não se pode afirmar que o efeito crônico é causado por compostos de baixa massa molar (como proposto por Paiva, 1999); principalmente pelo fato do efluente ácido apresentar baixíssima toxicidade crônica, mesmo apresentando predominância de compostos de baixa massa molar (<1kDa), como representados nas figuras abaixo.



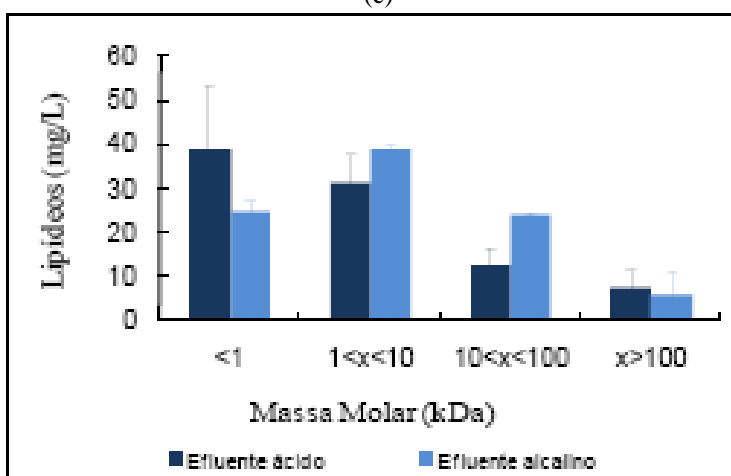
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte Amaral (2008)

Figura 7: Variação da concentração de (a) DQO, (b) Carboidrato, (c) Proteína e (d) Lipídeos em diferentes intervalos de massa molar, para os efluentes ácido e alcalino.

## 6.2. Ensaio de degradação mesofílica e termofílica

A discussão apresentada nesse item utiliza os dados de degradação apresentados na metodologia, associando-os as análises ecotoxicológicas. Esse item não tem como objetivo discutir as análises ecotoxicológicas em geral, mas somente aquelas que podem subsidiar a discussão sobre os processos de degradação.

Com relação à remoção de matéria orgânica, observa-se melhor performance da degradação mesofílica em relação à termofílica (Figura 8). Este resultado também foi encontrado por outros autores. Embora os valores de remoção de matéria orgânica sejam significativos, principalmente para o efluente alcalino, como a carga orgânica inicial é elevada, a fração residual ainda é relevante do ponto de vista ambiental.

Através dos resultados pudemos também observar que a matéria orgânica não é o único, ou até mesmo o principal, fator causador da toxicidade, uma vez que a DQO presente nos efluentes da amostragem 1 não era mais elevada do que nas demais amostragens e mesmo assim eles apresentaram uma toxicidade muito maior. Também é possível visualizar na amostragem 4 uma forte remoção de matéria orgânica, sem acarretar elevação alguma na remoção da toxicidade crônica (a qual foi muito baixa nessa amostragem), o que indica a presença de algum composto não removido pela degradação biológica e com atuação direta na toxicidade crônica, sem afetar a aguda (Figura 9).

Mesmo os efluentes apresentando outros compostos geradores de toxicidade, a remoção da matéria orgânica leva à remoção conjunta da toxicidade, principalmente da toxicidade aguda (Figura 10).

Segundo Assalin e Duràn (2003), o que justifica a pequena remoção obtida por processos biológicos é a presença de ligninas e taninos polimerizados, que apesar de não tóxicos, são pouco biodegradáveis. Compostos fenólicos e aromáticos apresentam biodegradação lenta, sendo necessária uma maior retenção hidráulica. Eles também afirmam que tratamento biológico não remove cor, o que é facilmente observado, até mesmo visualmente.

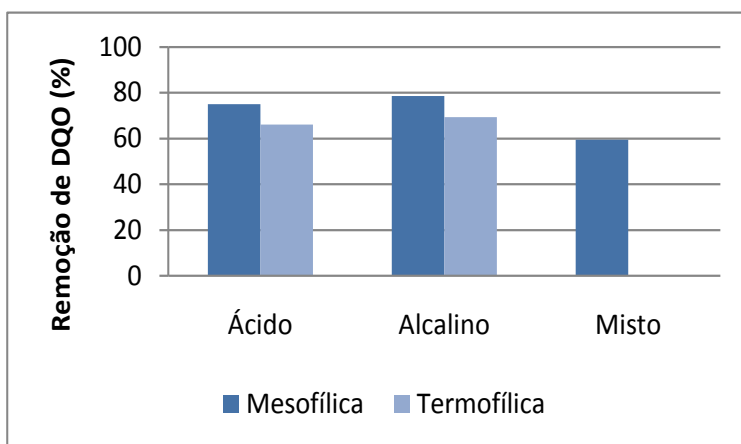
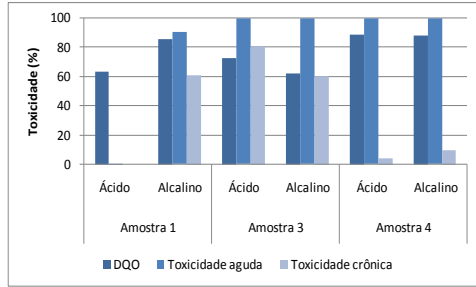
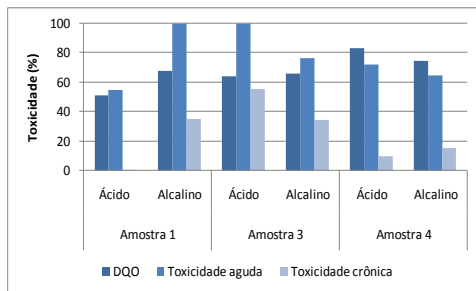


Figura 8: Eficiência de remoção de DQO proporcionada pelos processos mesofílico e termofílico aos diferentes efluentes.



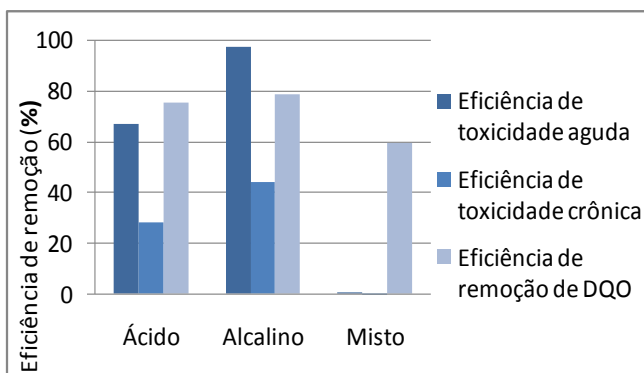


(a)

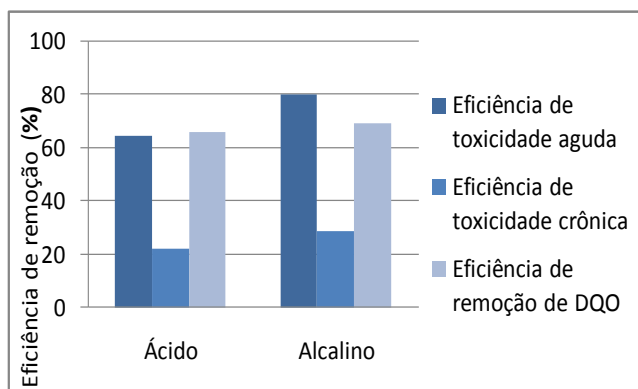


(b)

Figura 9: Eficiência de remoção de DQO e toxicidade crônica e aguda, para os efluentes ácido e alcalino das três amostragens, pós-degradação (a) mesofílica e (b) termofílica.



(a)



(b)

Figura 10: Relação entre eficiência de remoção de toxicidade e DQO pós-degradação (a) mesofílica e (b) termofílica.

### 6.3. Toxicidade dos efluentes

Observa-se elevada toxicidade aguda e crônica para ambos os efluentes, o que já era esperada haja visto que o efluente do branqueamento é o grande responsável pela toxicidade do efluente total das indústrias de papel e celulose (Figura 11).

Dentre os resultados apresentados pelas amostras de efluentes originais, pudemos observar uma tendência a variações no processo produtivo. A amostragem 1, por exemplo, apresentou-se muito tóxica e discrepante das demais amostragens, sendo nesta o efluente ácido o mais tóxico, enquanto que nas outras amostragens (2, 3 e 4) os valores foram mais homogêneos, a partir dos quais é possível fazer as seguintes colocações:

- O efluente ácido é muito estável, de forma que mantém os seus resultados quase inalterados entre uma coleta e outra; apresenta basicamente toxicidade aguda, passando rapidamente do efeito letalidade para o efeito não tóxico, sem causar efeito crônico (faixa de ação bem delimitada).
- Os resultados apresentados pelo efluente alcalino oscilam, principalmente com relação ao efeito agudo, podendo estar esse resultado associado ao peróxido de hidrogênio residual, o qual causa efeito agudo e por apresentar rápida degradação pode acabar não alterando a toxicidade crônica (confirma dados encontrados por Paiva, 1999). Apresenta também uma clara faixa de efeito crônico, a qual demonstra sua elevada toxicidade, sendo este o efluente de maior toxicidade.

- O efluente misto demonstra visível redução de toxicidade, principalmente aguda, o que não havia ocorrido na amostragem 1. No entanto as análises pós-degradação dessa mistura não foram levadas à diante pois considerando os demais parâmetros coletivos não seria interessante a sua utilização futura no biorreator de membrana, principalmente pela sua baixa degradabilidade.

Rintala e colaboradores (1991), citado por Guaglianoni e Pires (1997), também corroboram o fato dos ensaios com efluentes de extração alcalina demonstrarem ser agudamente tóxicos a várias espécies de organismos aquáticos indicadores, além de afirmarem que esta toxicidade varia significativamente com as condições do processo, também condizente com o encontrado nesse trabalho.

Guaglianoni e Pires (1997) justificam a toxicidade apresentada pelo efluente alcalino através dos cloroguaiacóis (clorofenol) predominantes neste estágio, os quais não são facilmente biodegradados, especialmente em ambiente aeróbio. Grande parte da toxicidade aguda de efluentes da extração alcalina vem dos tricloroguaiacóis e tetracloroguaiacóis entre outros, sendo que o tetracloroguaiacol é o mais tóxico devido ao alto número de átomos de cloro presente em sua molécula.

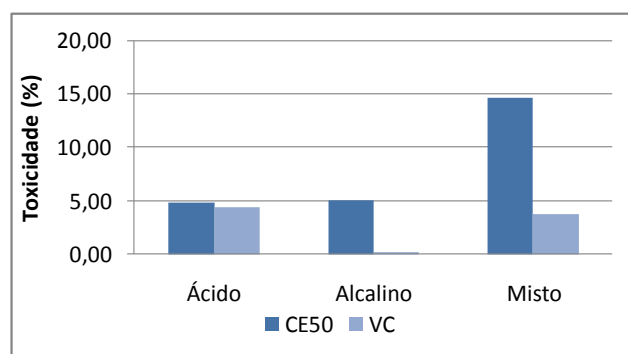


Figura 11: Média entre os resultados apresentados para os efluentes originais (ácido, alcalino e misto) em todas as quatro campanhas, referentes aos resultados de toxicidade crônica e aguda.

A ausência de toxicidade apresentada na solução de glicose pós-degradação mostra que toda a toxicidade apresentada nos efluentes foi decorrente exclusivamente das suas próprias

características, não apresentando interferência do lodo utilizado no processo de degradação (Tabela 7).

Os resultados pós-degradação tanto termofílico quanto mesofílico apresentaram de uma forma geral elevada eficiência de remoção de toxicidade, tendo sido possível observar que o processo mesofílico foi capaz de remover grande parte da toxicidade aguda, na maioria dos casos, tanto para o efluente ácido, quanto para o alcalino, além de reduzir também a toxicidade crônica. Quanto ao processo termofílico, apesar de ter atingido bons resultados de remoção de toxicidade, não foi tão eficiente quanto o mesofílico. Porém ambos os processos foram mais eficientes na remoção da toxicidade do efluente alcalino (mesmo sendo ele o mais tóxico) e na remoção da toxicidade aguda, talvez por estar mais vinculada a eficiência de remoção da DQO, como visto anteriormente no item 6.2 (Figura 12).

Os resultados da amostragem 4, pela primeira vez, foram igualados, segundo a toxicidade crônica e aguda, para os efluentes pós-degradação, sendo que nas suas formas originais havia uma significativa diferença entre eles. Talvez isso tenha ocorrido por a biomassa do biorreator atingir a sua eficiência máxima, afetando igualmente ambos os efluentes. Essa eficiência da biomassa pode ser confirmada através da elevada eficiência de remoção de DQO apresentada nessa amostragem. Além disso a remoção foi eficiente quanto à toxicidade aguda e quase ineficaz quanto à toxicidade crônica, não tendo apresentado em nenhum outro ensaio uma eficiência tão baixa quanto essa. Tal resultado deve estar associado à presença de algum composto responsável pela geração específica da toxicidade crônica, que não foi removido pela degradação (Figura 13).

Apesar da eficiência de remoção alcançada pelo processo de degradação mesofílico, não é suficiente para enquadramento aos padrões de lançamento em cursos de água classe I ou II, e casos onde há toxicidade aguda, como a maioria dos efluentes pós-degradação termofílica, não podem ser lançados nem mesmo em cursos d'água classe III.

Observa-se elevada toxicidade crônica dos efluentes mesmo pós-degradação mesofílica ou termofílica. Estes resultados sugerem que o tratamento biológico não é auto-suficiente para o tratamento deste efluente, demandando a conjugação de processos físico-químicos para a remoção da toxicidade residual, pois embora os processos biológicos removam eficientemente a toxicidade aguda dos efluentes, o mesmo não aconteceu com a toxicidade crônica.

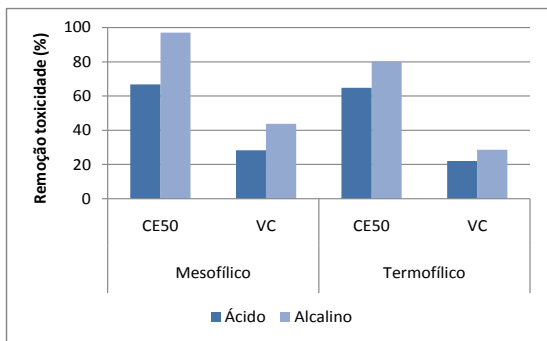
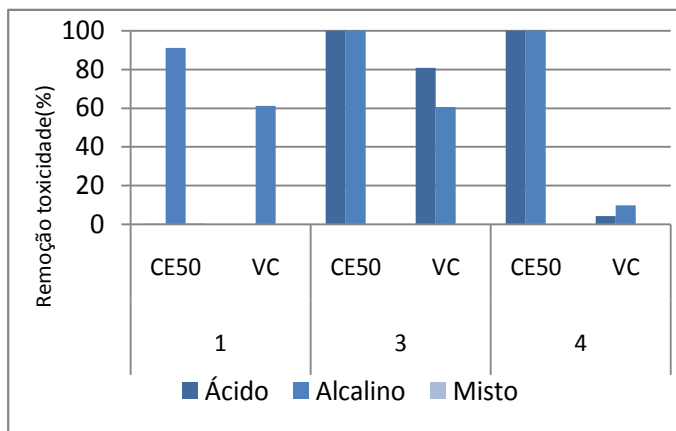
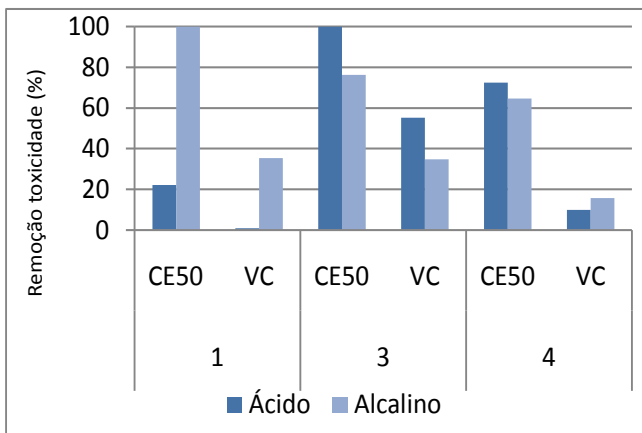


Figura 12: Média entre a eficiência de remoção da toxicidade nas 3 amostragens, pós-degradação mesofílica e termofílica para os diferentes efluentes.



(a)



(b)

Figura 13: Eficiência de remoção de toxicidade pós-degradação (a) mesofílica e (b) termofílica, para os 3 efluentes das 3 amostragens analisadas.

## 7. CONCLUSÃO

Os efluentes de branqueamento, tanto ácido quanto alcalino e até mesmo a mistura entre eles, apresentou elevada toxicidade crônica e aguda.

Entre o efluente alcalino e o ácido, o primeiro foi detectado, pela grande maioria dos ensaios, como sendo o mais tóxico.

O efluente ácido chamou a atenção por apresentar reduzida toxicidade crônica e possuir resultados quase invariáveis entre as diferentes amostragens.

Os processos de degradação foram capazes de reduzir a toxicidade de ambos efluentes, porém com maior eficiência para o efluente alcalino, mesmo sendo esse o mais tóxico na forma original. Porém os resultados indicam o processo mesofílico como o mais eficiente para o tratamento dos efluentes em termos de remoção de toxicidade, como em termos de remoção de matéria orgânica.

Ainda com relação à remoção de matéria orgânica, foi possível perceber que a sua eficiência afetava de forma mais acentuada a redução da toxicidade aguda do que da crônica, o que indica que a toxicidade aguda está mais relacionada com a elevada carga orgânica do efluente do que a toxicidade crônica.

A eficiente remoção da matéria orgânica não foi suficiente para a eficiente remoção da toxicidade crônica.

O tratamento biológico não é auto-suficiente para o tratamento deste efluente, pois embora os processos biológicos removam eficientemente a toxicidade aguda dos efluentes o mesmo não aconteceu com a toxicidade crônica.

Não foi observada nenhuma relação da massa molar com a toxicidade.

Os resultados apresentados pelos efluentes originais foram variáveis entre as coletas, o que demonstra a produção de um efluente com variações ao decorrer do processo, com exceção do efluente ácido que variou pouco. Tais variações podem ser decorrentes de pequenas alterações no processo produtivo, de forma que o ideal seria o monitoramento por um período maior e com um número maior de amostragem, com pequeno intervalo entre elas, para dessa forma conhecer melhor as máximas e mínimas toxicidades que podem ser causadas em todo o ciclo de produção, além da real diferença entre os efluentes gerados.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS

AMARAL, Miriam Cristina Santos. **Tratamento de efluente de branqueamento de pasta celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator de membrana.** Projeto de tese para o Exame de Qualificação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Área de concentração: Meio Ambiente. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG. 2008

ASSALIN, Marcia Regina; DURAN, N.. **Aplicação do Processo de Lodo Ativado Convencional na Remediação do Efluente Papeleiro Kraft E1.** XIV Simpósio Nacional de Fermentações, Florianópolis. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR12713. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustácea, Cladocera,).** 2004 (versão corrigida 31/03/2006).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR13373. Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustácea, Cladocera,).** 2005 (versão corrigida 31/03/2006).

BERNI, Mauro Donizeti; BAJAY, Sérgio Valdir. **Sustentabilidade ambiental e geração de energia na indústria de papel com o uso de reator anaeróbio no tratamento de efluentes.** 34º Congresso Anual de Celulose e Papel. Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, São Paulo. 2001.

CETESB. **Métodos de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos.** São Paulo, 1995.

FONSECA, José Alberto Vinha M. da; BARBOSA, Martina; PINTO, Nayara de Oliveira; SALAN, Renata Santos; SOBRINHO, Geraldo Dragoni; BRITO, Núbia Natália de; CONEGLIAN, Cassiana M. R.; TONSO, Sandro; PELEGRINI, Ronaldo. **Tratamento de efluentes líquidos de indústria de papel e Celulose.** III Fórum de Estudos Contábeis. UNICAMP, São Paulo. 2003.

GUAGLIANONI, Laíze Guimarães; PIRES, Eduardo Cleto. **Compostos Organoclorados em Efluentes da Indústria de Papel e Celulose Degradam Anaerobiamente?.** Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental (ABES). 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu – PR. 1997.

NOLASCO, Marcelo Antunes; PIRES, Eduardo Cleto. **Remoção de Compostos Fenólicos Clorados (cofcs) em Efluentes de Indústrias de Celulose**. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. João Pessoa. 2001

NOLASCO, Marcelo A.; PIRES, Eduardo Cleto; SPRINGER, Allan M. **Tratamento aeróbio de efluentes da indústria de celulose e papel visando uma menor produção de lodo biológico**. Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu – PR. 1997.

PAIVA, Tereza Cristina Brasil de. **Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose**. Tese de doutorado Universidade Estadual de Campinas (Instituto de Química). Campinas. São Paulo. 1999.

PEREIRA, Renata de Oliveira. **Combinação de tratamento biológico aeróbico com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose kraft**. VIÇOSA: UFV, 2007.

PIEIDADE, Ana Luiza Fávaro; FURLEY, Tatiana Heid. **Ferramentas de Controle Ambiental Utilizadas por Fábricas de Celulose e Papel**. Vitória. Imp. 2008.

PIOTTO, Zeila Chittolina. **Eco-eficiência na indústria de celulose e papel – estudo de caso**. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo, 2003.

PROVENZI, Graziella. **Biorreator à membrana submersa para tratamento biológico de efluentes: estudos hidrodinâmicos e físico-químicos no controle da colmatação**. Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Florianópolis. 2005.

SOBREIRA, R. Galvani; FURLEY, T. Heid; EFFIGEN, J. I.; OLIVEIRA, A. C.. **Avaliação Ecotoxicológica do Ácido Hexadecanóico e do  $\beta$  Sitosterol para *Daphnia similis* Claus 1876 (Cladocera, Crustacea)**. APLYSIA Pesquisas Ambientais, Vitória, ES. Aracruz Celulose S.A. J. Braz. Soc. Ecotoxicol., v. 1, n. 2, 2006, 167-170.

SOUZA, Luciana Cerqueira; MOUNTEER, Ann H.; SILVA, Cláudio Mudado; DALVI, Leandro Coelho. **Estudo da remoção biológica da DQO recalcitrante de efluente de branqueamento de polpa kraft de eucalipto**. Universidade Federal de Viçosa. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. São Paulo. 2002.

T.A. Ard e McDonough. **Toxicity Assays in the Pulp and Paper Industry – A Review and Analysis**. Environmental Conference and Exhibit Orlando, Florida. 1996.

ZAGATTO, Pedro A.; BERTOLETTI, Eduardo. **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações**. 2ª ed. Editora Rima. São Paulo. 2006