

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

Evaluation of the toxicity of effluents from pulp bleaching before and after biological degradation

Marina Andrada Maria¹, Liséte Celina Lange², Miriam Amaral²

RESUMO

A fábrica de papel e celulose gera vazões elevadas de efluente, sendo este de difícil tratamento por possuir alta carga de matéria orgânica, organoclorados, lignina e carboidratos. O tratamento biológico é o mais utilizado atualmente. Este trabalho avaliou a eficiência de remoção de toxicidade desse efluente após degradação biológica, através de ensaios ecotoxicológicos. Foram realizados ensaios de toxicidade crônica e aguda, conforme normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). 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 até de anular a toxicidade aguda, porém a toxicidade crônica permanece presente. O sistema de degradação mesofílico foi o mais eficiente; e o efluente alcalino foi o de maior toxicidade antes do tratamento.

Palavras-chave: degradação biológica; toxicidade, efluente de branqueamento de celulose; reator de degradação; ecotoxicologia.

ABSTRACT

The pulp and paper mill generates high flow rates of wastewater, which is difficult to treat because of its high load of organic matter, organochlorines, lignin and cellulose. Nowadays, the biological treatment is the most widely used by industries. This study aims to evaluate the toxicity removal efficiency of the effluent after biological degradation through ecotoxicological tests. Trials of acute and chronic toxicity studies were performed as the Brazilian Technical Standards Association (ABNT). Two reactors were made of aerobic degradation, one mesophilic (30°C) and other thermophilic (55 °C), also evaluating which is the best system. The results demonstrated that the biological degradation can even eliminate acute toxicity, however, chronic toxicity remains present. The system of mesophilic degradation was more efficient and the alkaline effluent showed greater toxicity before treatment.

Keywords: biological degradation; toxicity; effluent from pulp bleaching; reactor degradation; and ecotoxicology.

INTRODUÇÃO

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-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 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, que 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 (COSTAN *et al.*, 1993 *apud* ZAGATTO & BERTOLETTI, 2006).

A indústria de papel e celulose tem uma importante contribuição para o processo de contaminação ambiental com 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

¹Instituto de Tecnologia em Meio Ambiente, Centro de Inovação e Tecnologia do Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial da Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais (SENAI/FIEMG) - Belo Horizonte (MG), Brasil.

²Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) - Belo Horizonte (MG), Brasil.

Endereço para correspondência: Marina Andrada Maria - Rua Araras, 99 - Concórdia - 31110-800 - Belo Horizonte (MG), Brasil - E-mail: marinandrada@yahoo.com.br

Recebido: 18/09/12 - **Aceito:** 08/07/14 - **Reg. ABES:** 613

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, constituídos 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 a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), mas de apenas 40 a 60% para a demanda química de oxigênio (DQO) (GRAVES & JOYCE, 1994; *apud* SOUZA *et al.*, 2002).

Sendo assim, o presente trabalho foi desenvolvido para avaliar a toxicidade do efluente de 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 n° 357/05 (CONAMA, 2005) e da Deliberação Normativa COPAM n° 01/08 (COPAM, 2008).

METODOLOGIA

Amostragem

Os efluentes de branqueamento empregados neste trabalho foram coletados em uma indústria de papel e celulose, a qual utiliza o processo Kraft.

Foram analisadas amostras de dois estágios da produção, sendo denominados ácido e alcalino. Também foi avaliado o efeito da mistura das duas amostras, na proporção de 1:1, objetivando a correção do pH sem adição de reagentes. No entanto só foi realizado o ensaio de degradação de uma amostra mista em reator mesofílico, pois estudos complementares a esse demonstraram que esse efluente misto apresentava baixa biodegradabilidade.

Foram realizadas quatro amostragens dos efluentes originais (sem qualquer tratamento prévio) e três amostragens dos efluentes após a degradação. A amostragem 2 não passou por processo de degradação devido ao curto prazo existente para a execução dos testes.

Degradação aeróbia mesofílica e termofílica

Os ensaios de degradação biológica aeróbia foram realizados empregando reatores de 2 L inoculados com lodo, aclimatados, proveniente de reator de lodo ativado que foram alimentados com os efluentes e nutrientes, em regime de batelada. Os reatores mesofílicos foram mantidos a 30°C e os termofílicos a 55°C, ambos sob aeração. A alimentação dos efluentes ácido e alcalino foi independente e foram utilizados dois reatores. Em todos os reatores foi

acompanhado o valor da DQO até o encerramento da atividade biológica, ou seja, quando o valor de DQO permaneceu constante por duas amostragens consecutivas. O tempo de degradação foi variável entre as amostras.

Após o encerramento da atividade biológica, os reatores foram submetidos a um processo de decantação, separando o lodo da fração líquida. A fração sobrenadante, líquida, foi coletada e direcionada para as análises de toxicidade.

Avaliação da toxicidade

Foram realizados testes de toxicidade aguda e crônica empregando *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, conforme normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 12713 (ABNT, 2004) e NBR 13373 (ABNT, 2005), respectivamente.

Os ensaios foram realizados com as amostras originais (amostra recebida da indústria papeleira sem qualquer tratamento prévio) e com as amostras após as 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 utilizando água natural no grupo controle e nas diluições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Toxicidade dos efluentes pré-degradação

Na Figura 1 são apresentados os resultados das análises de toxicidade aguda e crônica, referentes às amostras originais (efluente sem tratamento prévio). Quanto menores os valores de concentração efetiva mediana (CE_{50}), que exprimem a toxicidade aguda,

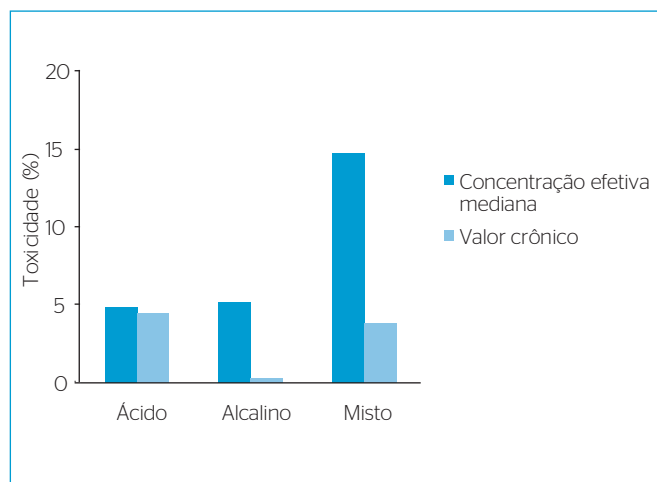


Figura 1 – Média entre os resultados de toxicidade crônica e aguda apresentados para os efluentes originais.

Tabela 1 - Toxicidade aguda e crônica dos efluentes ácido, alcalino e misto.

Amostras	Amostragem 1 (%)		Amostragem 2 (%)		Amostragem 3 (%)		Amostragem 4 (%)	
	CE50	VC	CE50	VC	CE50	VC	CE50	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

CE50: concentração efetiva mediana; VC: valor crônico.

e do valor crônico (VC), que exprime a toxicidade crônica, maior é a toxicidade do meio.

Observa-se elevada toxicidade aguda e crônica para ambos os efluentes (ácido e alcalino), o que já era esperado, haja visto que o efluente do branqueamento é o grande responsável pela toxicidade do efluente total das indústrias de papel e celulose (Figura 1).

Ao avaliar os valores diretos, sem a média (Tabela 1), é possível 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, com faixa de ação bem delimitada. 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 na reprodução;
- 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, o que corrobora os dados de 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.

Guaglianoni e Pires (1997) justificam a toxicidade apresentada pelo efluente alcalino através dos cloroguaiacóis (clorofenol) predominantes nesse estágio, os quais não são facilmente biodegradados, especialmente em ambiente aeróbio. Grande parte da toxicidade aguda dos 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.

A solução de glicose pós-degradação não apresentou toxicidade, o que provou que toda a toxicidade apresentada nos efluentes foi decorrente exclusivamente das suas próprias características, não apresentando interferência do lodo utilizado no processo de degradação.

Toxicidade dos efluentes pós-degradação

Os resultados de 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 (Figuras 2 e 3).

Apesar da eficiência de remoção alcançada pelo processo de degradação mesofílico, ainda não é suficiente para enquadramento aos padrões de lançamento em cursos d'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. Esses resultados sugerem que o tratamento biológico não é autossuficiente para o tratamento desse 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.

Os resultados também mostraram que a matéria orgânica não é o único ou até mesmo o principal fator causador da toxicidade, uma

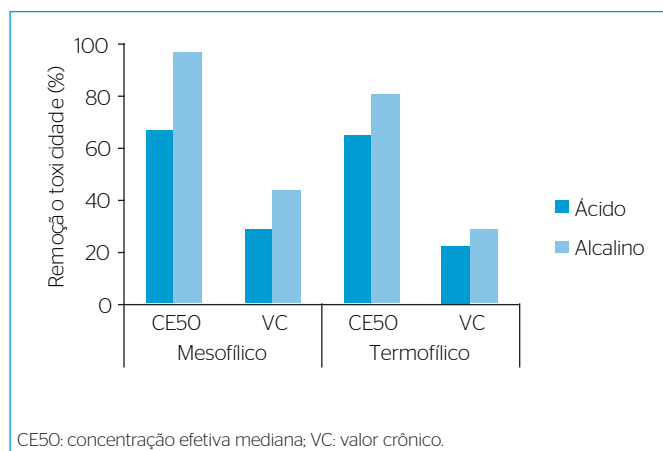


Figura 2 - Média da eficiência de remoção da toxicidade, com pós-degradação mesofílica e termofílica.

vez que a DQO presente na 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, o que indica a presença de algum composto não removido pela degradação biológica, com atuação direta na toxicidade crônica, sem afetar a aguda (Figura 4).

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 5).

Segundo Assalin e Durán (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.

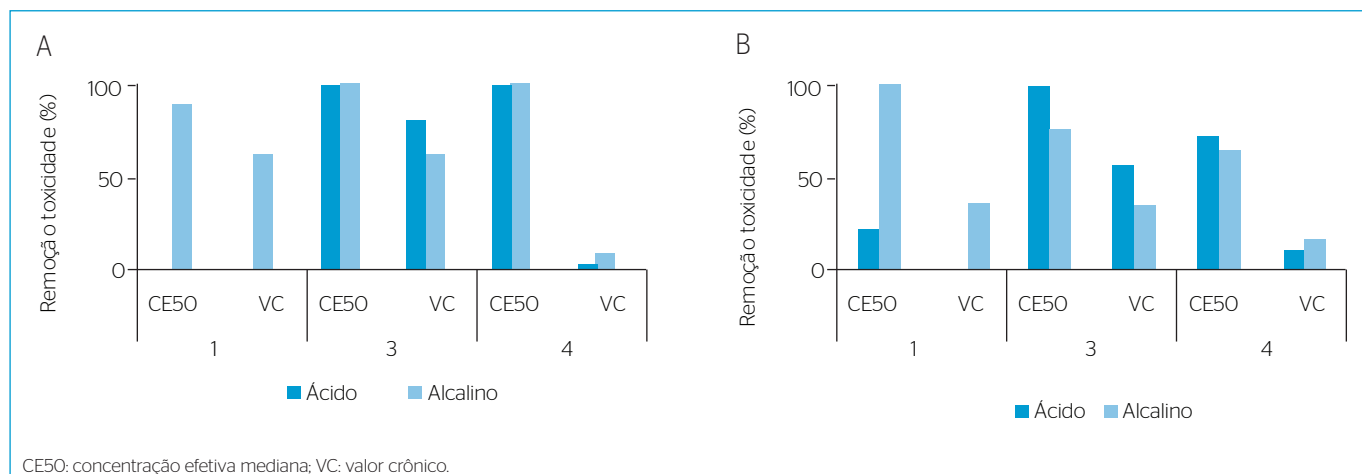


Figura 3 - Eficiência de remoção de toxicidade com pós-degradação mesofílica (A) e termofílica (B).

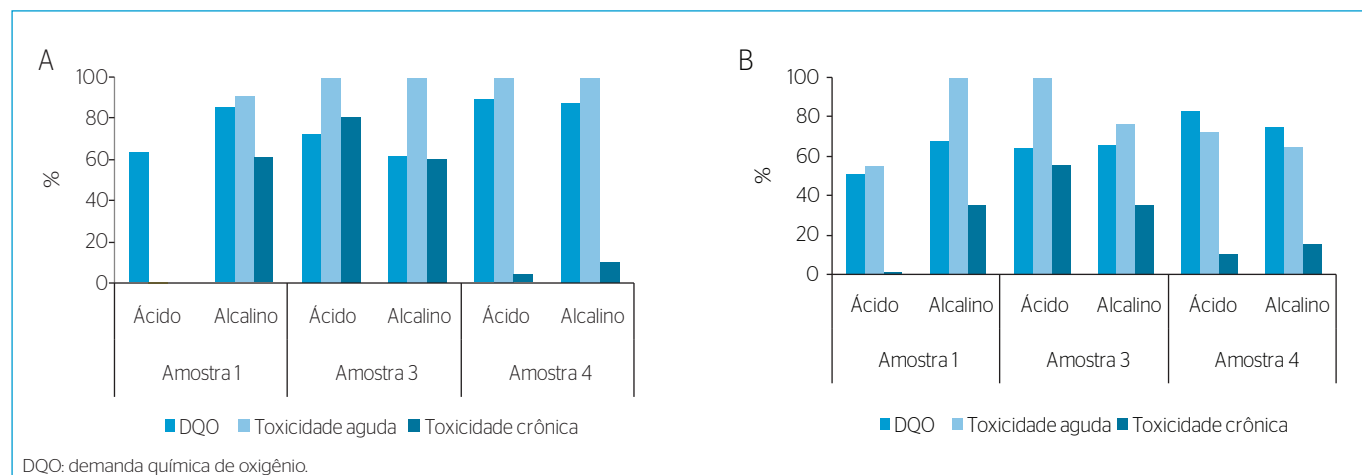


Figura 4 - Eficiência de remoção de toxicidade e demanda química de oxigênio, pós-degradação mesofílica (A) e termofílica (B).

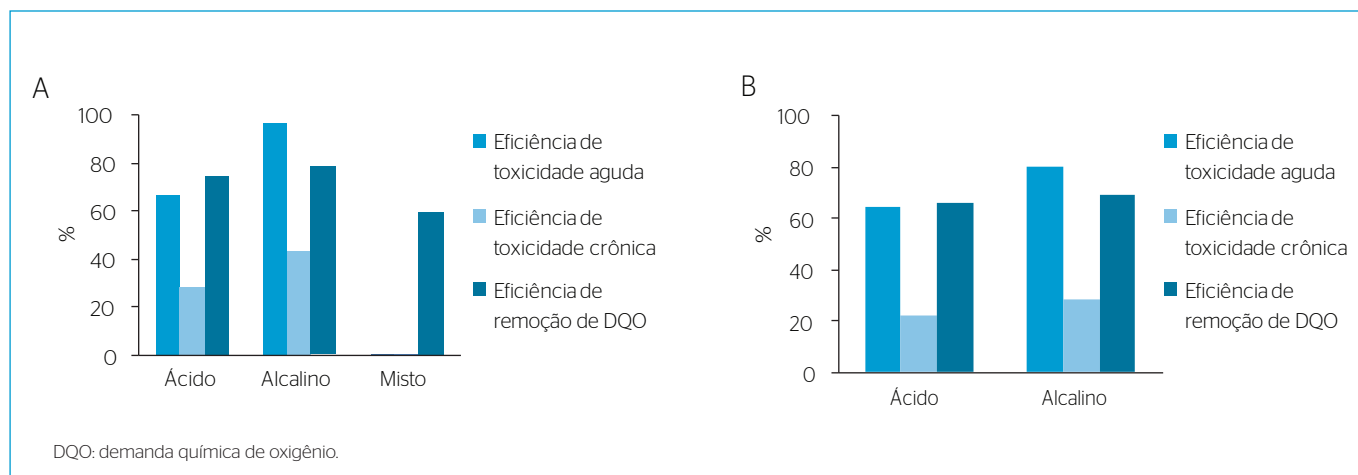


Figura 5 - Média da eficiência de remoção de toxicidade e demanda química de oxigênio pós-degradação mesofílica (A) e termofílica (B).

CONCLUSÃO

Os efluentes de branqueamento, tanto ácido quanto alcalino e até mesmo a mistura entre eles, apresentaram 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 reduzido efeito crônico e por possuir resultados quase invariáveis entre as diferentes amostragens.

Os processos de degradação foram capazes de reduzir a toxicidade de ambas as amostras, porém com maior eficiência para a amostra alcalina, mesmo sendo essa a mais tóxica na forma original. Porém, os resultados indicam o processo mesofílico como o mais eficiente para o tratamento dos efluentes tanto 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 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 autossuficiente para o tratamento desse efluente, pois embora os processos biológicos removam eficientemente a toxicidade aguda dos efluentes, o mesmo não aconteceu com a toxicidade crônica.

Os resultados apresentados pelos efluentes originais foram variáveis entre as coletas, o que demonstra a produção de um efluente com variações no decorrer do processo, com exceção do efluente ácido, que variou pouco.

REFERÊNCIAS

ASSALIN, M.R. & DURÁN, N. (2003) Aplicação do Processo de Lodo Ativado Convencional na Remediação do Efluente Papeleiro Kraft E1. In: XIV Simpósio Nacional de Fermentações. Florianópolis: SINAIFERM.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004) NBR 12713. Ecotoxicologia aquática - toxicidade aguda - método de ensaio com *Daphnia* spp (Crustácea, Cladocera). Versão corrigida 31/03/2006. Disponível em: <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=3003>>.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2005) NBR 13373. Ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica - método de

ensaio com *Ceriodaphnia* spp (Crustácea, Cladocera). Versão corrigida 31/03/2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Diário Oficial da União. p.58-63.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. (2008) Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 1, de 05 de maio de 2008.

GUAGLIANONI, L.G. & PIRES, E.C. (1997) Compostos organoclorados em efluentes da indústria de papel e celulose degradam anaerobiamente? In: *19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Foz do Iguaçu: ABES.

PAIVA, T.C.B. (1999) *Caracterização e tratamento de efluente de branqueamento TCF de indústria de papel e celulose*. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SOUZA, L.C.; MOUNTEER, A.H.; SILVA, C.M.; DALVI, L.C. (2002) *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.

ZAGATTO, P.A. & BERTOLETTI, E. (2006) *Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações*. 2 ed. São Paulo: Editora Rima. 478 p.