

BALANÇO DA TOXICIDADE DOS EFLUENTES SETORIAIS DA ARACRUZ CELULOSE S/A

Tatiana Heid Furley¹, Alberto Carvalho de Oliveira Filho² e Jorge Ivan Effigen²

¹*Aplysia Ass. e Cons. Ltda., Av. Américo Buaiz, 501, Ed. Victoria Office Tower, Torre Norte, S. 915. Vitória – ES, CEP 29.050-911
E-mail: tatiana@aplysia.com.br*

²*Aracruz Celulose S.A., INCEL, Aracruz, ES
E-mail: aco@aracruz.com.br
E-mail: jeffigen@aracruz.com.br*

RESUMO

Já se sabe que na produção de polpa de celulose existe a formação de uma grande variedade de compostos que podem causar efeitos adversos aos organismos. Estes compostos são provenientes de diferentes efluentes setoriais e os testes de toxicidade são ferramentas biológicas úteis na avaliação da qualidade destes efluentes. Ciente da importância ambiental de se reduzir a toxicidade dos seus efluentes, a Aracruz Celulose S/A desenvolveu o seguinte trabalho que tem como objetivos: identificar as principais fontes de toxicidade na fábrica; avaliar a magnitude dos contribuintes setoriais para a toxicidade do efluente final da Aracruz Celulose S/A.; avaliar mudanças na toxicidade em função de mudanças no processo; sugerir melhorias no processo para se reduzir a toxicidade do efluente. Foram feitas durante três anos amostragens repetidas em 12 diferentes efluentes setoriais da Aracruz Celulose, a fim de se analisar a toxicidade aguda e crônica de cada um.

Os resultados demonstraram que os efluentes da secagem A e B, caldeira e pátio de madeira, são os menos tóxicos e os que possuem a menor condutividade, concentrações de sódio e DQO; os efluentes do branqueamento e depuração são os medianamente tóxicos; e os efluentes da saída do Stripper e caustificação, que são muito ricos em sulfeto e este último é o maior contribuinte de turbidez, são os mais tóxicos. O balanço da toxicidade da fábrica, que leva em consideração o volume de cada efluente e a produção da fábrica, demonstrou que os condensados contaminados (tratados ou não no stripper) e os efluentes ácido e alcalino do branqueamento STD são os maiores contribuintes para toxicidade do efluente geral, o primeiro por ser altamente tóxico e o segundo por ser o de maior vazão. Várias sugestões para se minimizar o problema da toxicidade dos efluentes, tanto internamente na fábrica, quanto externamente na ETE (Estação de Tratamento de Efluentes), são apresentadas neste trabalho.

Palavras-chave: fontes de toxicidade aguda e crônica, redução da toxicidade, branqueamento, digestor.

ABSTRACT

It is well established that the cellulose pulp production leads the formation of a great variety of compounds that can cause adverse effects to the organisms. These compounds are originated from different sectorial effluents and the toxicity tests are very useful biological tools in the evaluation of the quality of these effluents. Aware of the the environmental importance of reducing the toxicity of these effluents, the Aracruz Cellulose S/A pulp mill developed the following study which objective are: to identify the main sources of toxicity in the ARACRUZ plant; to evaluate the magnitude of the sectorial contributions for the toxicity of ARACRUZ final effluent; to evaluate changes in the toxicity in function of changes in the process; to suggest improvements in the process to reduce the toxicity of the effluent. Samplings had been made during three years (once a year) in 12 ARACRUZ sectorial effluents, in order to analyze the acute and chronic toxicity of each one. The results had demonstrated that effluent form the pulp drying line A and B, boiler and wooden patio, are the less toxic and the ones that possess the lesser conductivity, concentrations of sodium and COD; effluent from the bleaching process is considered medium toxic; and the Stripper and causticizing effluent, that are very rich in sulphide and turbidity, are the most toxic. The toxicity balance of the plant, that takes in consideration the volume of each effluent and also the total pulp production, demonstrated that the condensate

(treated or not in stripper) and acid and alkaline effluents from STD bleaching are the greater contributors for toxicity of the general effluent, the first one for being highly toxic and the second one for its great flow. Some suggestions to minimize the problem of the effluent toxicity internally in the plant and externally in the waste water treatment plant are presented in this work.

Key words: acute and chronic toxicity sources, toxicity reduction, bleaching, black liquor, digester.

INTRODUÇÃO

Os testes de toxicidade são ferramentas biológicas úteis para se avaliar a qualidade de efluentes de fábricas de celulose Kraft, bem como mudanças na qualidade deste efluente em função de alterações no processo (Dube & MacLatchy, 2000).

Já se sabe que, na produção de polpa de celulose existe a formação de uma grande variedade de compostos que podem causar efeitos adversos aos organismos. Segundo Ahtiainen *et al.* (1996), Brumley *et al.* (1997) os constituintes naturais da madeira (fenóis, ácidos graxos e resínicos), presentes principalmente no licor, podem ser os responsáveis pela toxicidade. 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 Kinane *et al.* (1981) acredita que tanto os extrativos naturais da madeira quanto os organoclorados são os vilões da toxicidade do efluente geral de uma fábrica de celulose.

Existem duas básicas abordagens usadas na redução da toxicidade na indústria de celulose e papel: o controle interno ou 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 tratamento primário e secundário trata o efluente a partir do momento que ele deixou a planta (Scroggins, 1986). Controles internos são geralmente preferidos sobre os controles externos, pois o primeiro traz algum retorno no investimento como a recuperação de fibras, químicos e energia (Scroggins, 1986). Além disso, em muitos casos, quando não se tem o controle interno de seus efluentes, como por exemplo, uma drenagem, estes podem chegar até a ETE muito tóxicos e causar impactos na microbiologia trazendo como consequência a redução da eficiência do tratamento (Furley *et al.*, 2002).

Ciente da importância ambiental de se reduzir a toxicidade dos seus efluentes, a Aracruz Celulose S/A desenvolveu o seguinte trabalho que tem como objetivos:

- Identificar as principais fontes de toxicidade na fábrica;
- Avaliar a magnitude dos contribuintes setoriais para a toxicidade do efluente final da Aracruz Celulose S/A.;
- Avaliar mudanças na toxicidade em função de mudanças no processo;
- Sugerir melhorias no processo para se reduzir a toxicidade do efluente

METODOLOGIA

Descrição da fábrica

A Aracruz Celulose S.A. é a maior produtora mundial de celulose kraft branqueada de eucalipto; a fábrica tem três linhas de produção com capacidade total de 2 milhões de toneladas anuais de celulose. O branqueamento da celulose é de 3 tipos: 12,3% de STD (com adição de cloro elementar), 82,9% de ECF (com dióxido de cloro) e 4,8% de ACF (com dióxido e peróxido). Os efluentes líquidos gerados na fábrica (Figura 1) numa vazão total de 9000 m³/h são submetidos aos tratamentos primário e secundário, sendo este composto por 5 lagoas aeradas e 1 lagoa de estabilização, e com tempo de retenção total de seis dias. Após o tratamento, o efluente é descartado no mar através de um emissário submarino a uma distância de 1,7 km da costa e numa profundidade de 18 m.

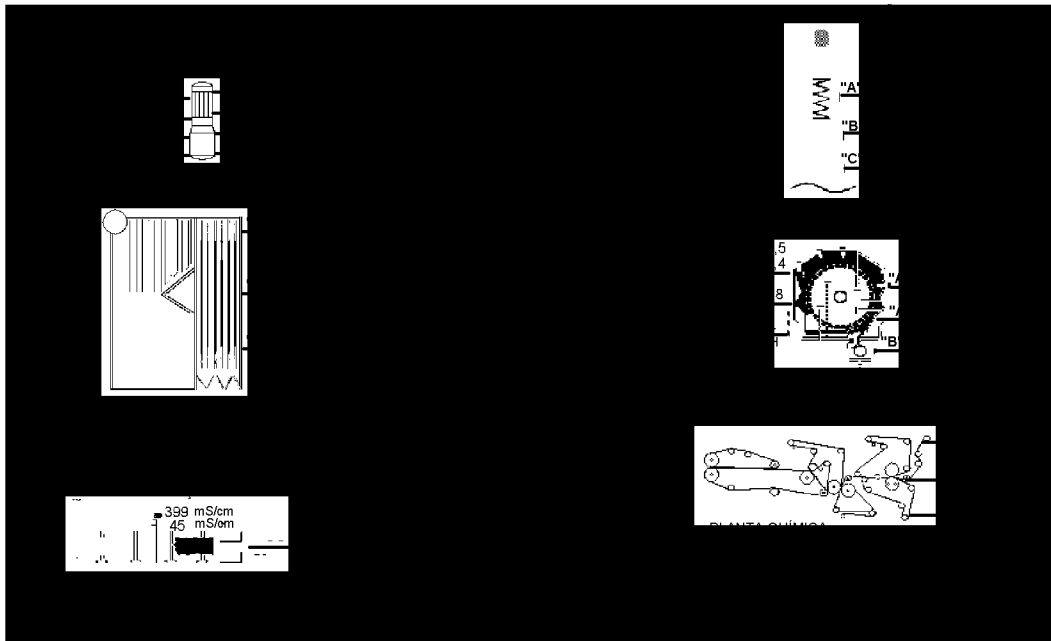


Figura 1 – Fluxograma dos efluentes da Aracruz Celulose S/A.

Análises químicas e biológicas

Este estudo foi desenvolvido entre os anos de 2000 a 2002, quando apenas estavam funcionando duas linhas de produção, das chamadas Fábricas A e B. Foram escolhidos 12 efluentes setoriais nas Fábricas A e B e estes foram avaliados em pelo menos três diferentes amostragens. Os efluentes escolhidos foram: pátio de madeira (PM), entrada e saída do stripper (STRI ENT, STRI SAI), caldeira/evaporação (CALD/EVAP), depuração/cozimento (DEP/COZ), caustificação (CAUST), efluente ácido e alcalino STD (STD AC, STD ALC), efluente ácido e alcalino ECF (ECF AC, ECF ALC), secagem A e B (SEC A, SEC B).

As amostras instantâneas foram coletadas manualmente com o auxílio de um amostrador metálico cilíndrico, acondicionadas em potes plásticos e levadas ao laboratório da Aracruz onde foram analisadas quanto à toxicidade aguda (bactéria *Vibrio fischeri* MICROTOX e a alga *Skeletonema costatum*) e crônica (ouríço *Echinometra lucunter*), seguindo a metodologia descrita no manual de análises interno da fábrica (adaptado de metodologia descrita pela CETESB e UFBA). Segundo Kinne *et al.* (1981) o teste de ouríço é muito sensível aos efluentes de celulose Kraft e papel. Os resultados dos testes de toxicidade serão apresentados em EC50%, concentração que causa efeito a 50% dos organismos, e em UT (Unidade Tóxica = 100/EC50). A análise multivariada de Cluster foi aplicada aos dados de MICROTOX a fim de se agrupar os efluentes em ordem de toxicidade.

Dois procedimentos serão usados para se estimar a quantidade de carga tóxica proveniente de cada corrente do processo e para se estabelecer a relativa importância de cada uma (Scroggins, 1986).

1. Taxa de Emissão Tóxica (TET), que relaciona a toxicidade à vazão do efluente, expresso em m^3/d . TET é calculado ao se multiplicar a toxicidade de um efluente em termos de UT pela vazão do efluente e é expressado em UT m^3/d .
2. Contribuição Tóxica (CT), que é obtido a partir da divisão de TET pela produção da fábrica, expresso em m^3/tsa . Este parâmetro permite se comparar os resultados com outras fábricas que operam com diferente produção.

A fim de se auxiliar na interpretação dos resultados biológicos, foram também feitas análises físico-químicas dos efluentes setoriais para os seguintes parâmetros: condutividade, sódio, DQO, sulfeto, turbidez e AOX. A metodologia usada se encontra no APHA (1998).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao se analisar as Figuras 2, 3 e 4, pode-se observar que para todos os efluentes setoriais o teste com MICROTOX foi o menos sensível e os testes com a alga *Skeletonema costatum* e com o ouriço *Echinometra lucunter* foram os mais sensíveis. O ouriço foi mais sensível para os efluentes do pátio de madeira e secagem, enquanto que a alga foi mais sensível aos efluentes da caldeira, depuração, caustificação, branqueamento STD e ECF ácido; os efluentes alcalinos do branqueamento foram igualmente tóxicos à alga e ao ouriço. Acredita-se que diferentes compostos possam estar presentes nos diversos efluentes setoriais e influenciar de forma adversa nas 3 espécies utilizadas nos testes de toxicidade da Aracruz Celulose. Resultado semelhante foi observado por Tarkpea *et al.* (1999) que fizeram testes de toxicidade com diversos organismos (bactéria, macroalgas, invertebrados e peixes) expostos a diferentes efluentes do branqueamento. De uma forma geral, a alga foi um dos organismos mais sensíveis aos efluentes do branqueamento, assim como aconteceu na Aracruz Celulose. Por outro lado, Eklund *et al.* (2000, 2002) observaram que em fábricas onde se usa EDTA no processo, este em pequenas concentrações estimula o crescimento das algas marinhas nos testes de toxicidade (falso positivo), pois promove a solubilização de certos metais essenciais, mas quando em altas concentrações pode ser tóxico e inibir o crescimento delas. No caso da Aracruz, o EDTA está sendo utilizado apenas no processo de desmineralização de águas, e assim as algas continuam a ser as mais sensíveis aos efluentes do branqueamento. Cherr *et al.* (1987) também detectaram variação da toxicidade de um mesmo efluente em função de diferentes espécies. Observaram que alguns constituintes do efluente de celulose Kraft, em uma certa concentração, são muito mais tóxicos a organismos de água doce do que aos marinhos (ácidos resínicos) e outros promovem o efeito contrário (ácidos graxos, compostos clorados e fenólicos), isto é, são tóxicos aos ouriços-do-mar em concentrações menores que aos organismos de água doce.

Pode-se observar que alguns efluentes setoriais apresentaram toxicidade estável, como por exemplo, os efluentes do stripper, depuração, caustificação e STD alcalino, que se mantiveram tóxicos ao longo do tempo e o efluente da secagem, que se manteve quase atóxico. Outros efluentes tiveram a sua toxicidade muito variada, tais como: efluente do pátio de madeira, caldeira, STD ácido, ECF ácido e alcalino. Estes efluentes apresentaram ora uma alta toxicidade e ora uma baixa toxicidade. No caso do pátio de madeira, assim que identificada a sua toxicidade, foi feito um trabalho de melhoria na lavagem das toras de madeira e se reduziu o tempo de contato do efluente com cavacos de madeira, reduzindo assim a liberação de produtos naturais da madeira para o efluente e com isso houve uma redução progressiva da toxicidade deste efluente. O efluente da caldeira teve a sua toxicidade de uma forma geral baixa, mas esta foi aumentada em situação de transbordo de químicos para o efluente. Os efluentes do branqueamento foram de uma forma geral de toxicidade média e tiveram a sua toxicidade aumentada em situação de maior uso de químicos no processo.

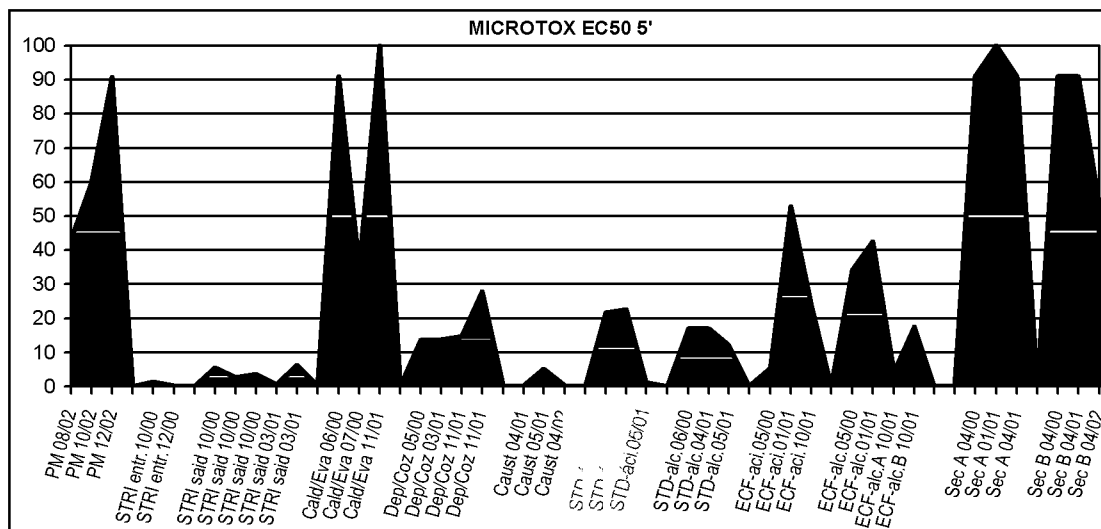


Figura 2 – Resultados de toxicidade dos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A à bactéria *Vibrio fischeri* obtidos em diferentes amostragens ocorridas entre os anos de 2000 e 2002.

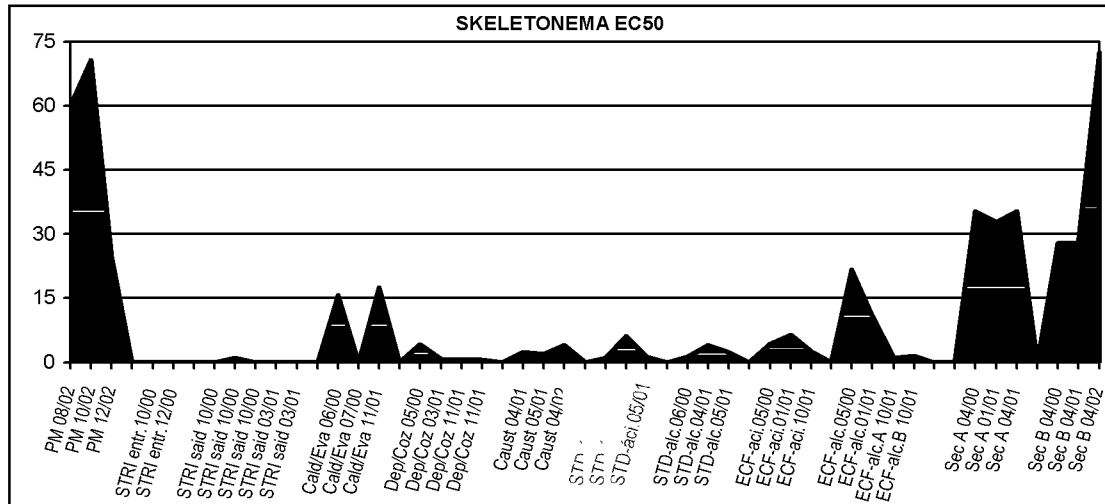


Figura 3 – Resultados de toxicidade dos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A à bactéria *Vibrio fischeri* obtidos em diferentes amostragens ocorridas entre os anos de 2000 e 2002.

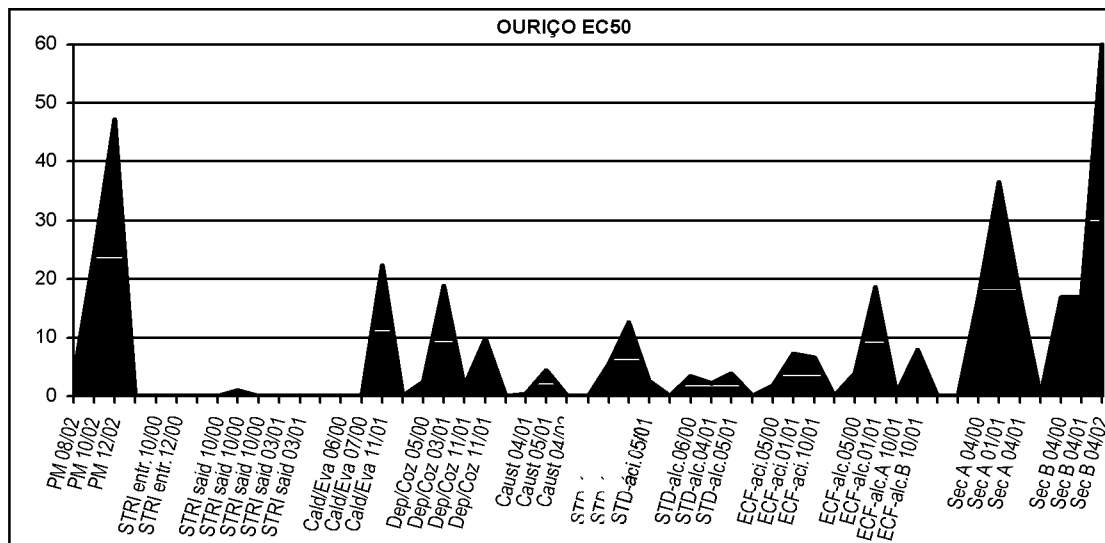


Figura 4 – Resultados de toxicidade dos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A ao ouriço *Echinometra lucunter* obtidos em diferentes amostragens ocorridas entre os anos de 2000 e 2002.

Os resultados da análise multivariada (Cluster – Bray Curtis) aplicada sobre os dados de toxicidade a bactéria *Vibrio fischeri* (Figura 2), demonstraram que os efluentes setoriais da Aracruz podem ser divididos em 6 categorias, apresentadas a seguir em ordem crescente de toxicidade:

1. efluentes da secagem A e B, caldeira e pátio de madeira, que são os menos tóxicos e os que possuem a menor condutividade, concentrações de sódio e DQO (Figuras 5, 6 e 7);
2. efluente ECF ácido;
3. efluentes STD ácido e ECF alcalino;
4. efluentes da depuração, STD alcalino;

5. efluentes da saída do Stripper e caustificação, que são muito ricos em sulfeto e este último é o maior contribuinte de turbidez (Figuras 8 e 9);
6. efluente da entrada do Stripper, que é o mais tóxico de todos, apresentando EC50= 1%.

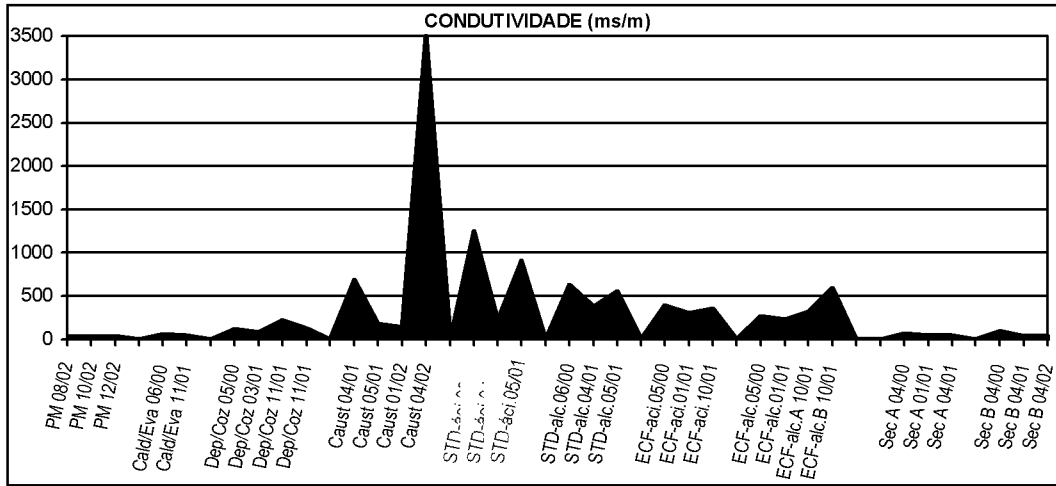


Figura 5 – Resultado das concentrações de condutividade nos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A.

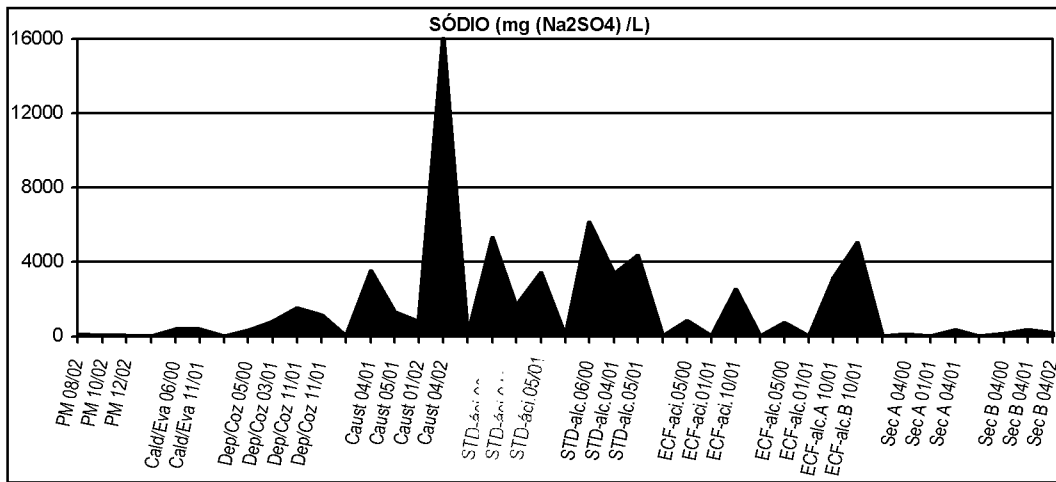


Figura 6 – Resultado das concentrações de sódio nos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A.

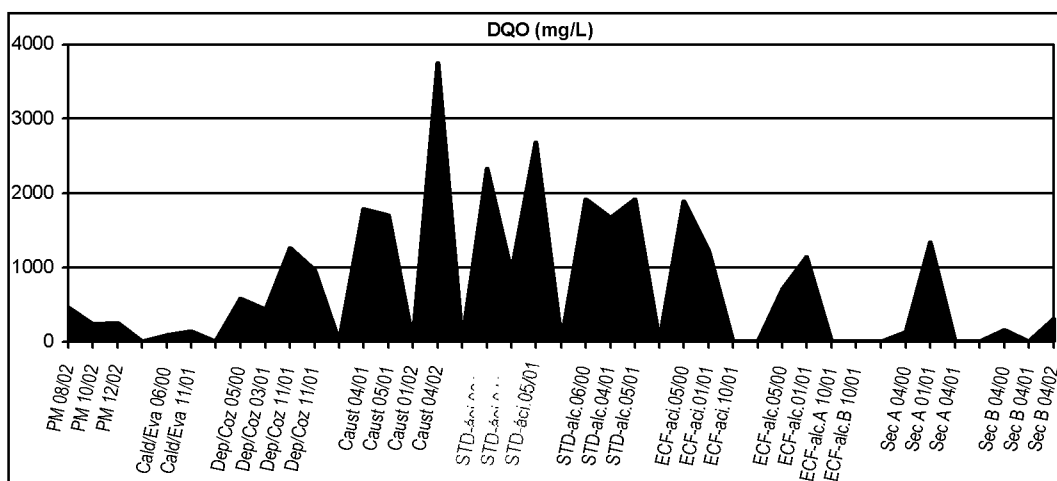


Figura 7 – Resultado das concentrações de DQO nos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A.

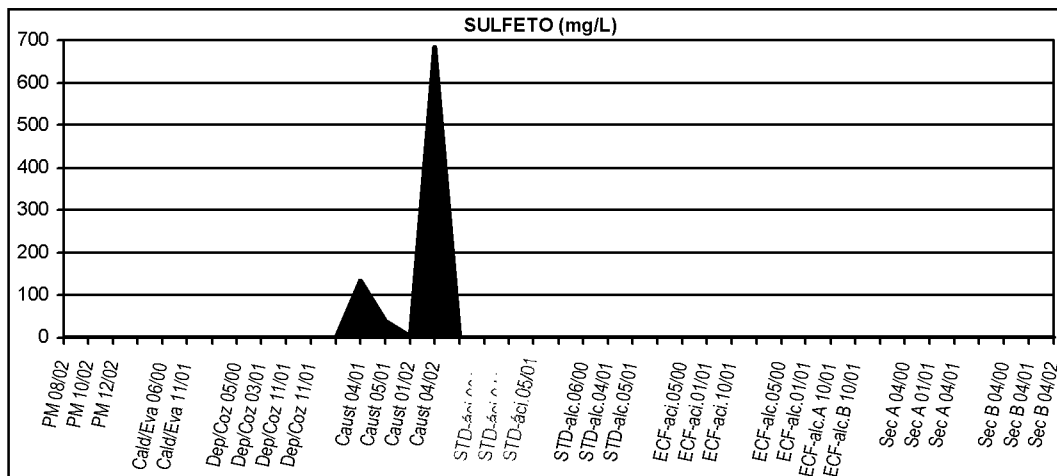


Figura 8 – Resultado das concentrações de sulfeto nos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A.

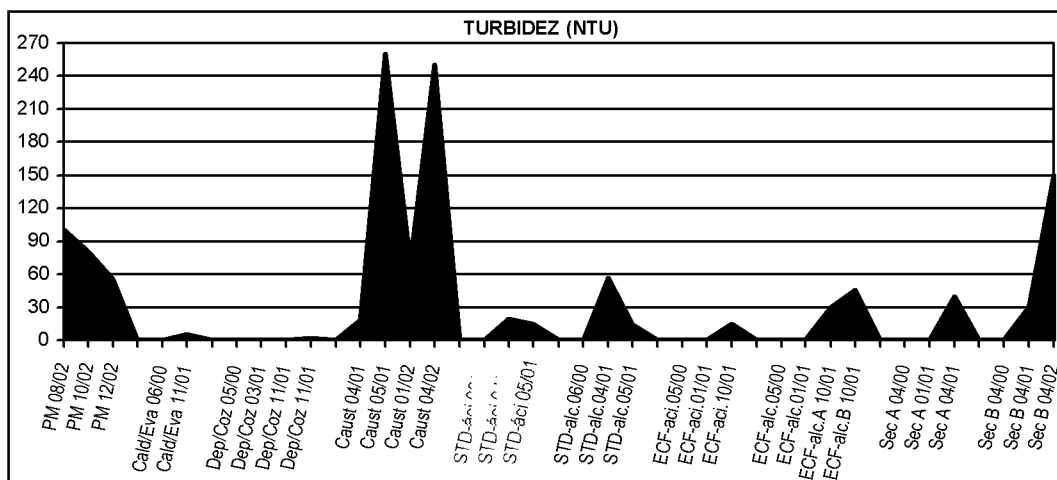


Figura 9 – Resultado das concentrações de turbidez nos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A.

A Tabela 1 apresenta os resultados da estimativa de contribuição da carga tóxica de cada efluente setorial, bem como a contribuição tóxica por tonelada produzida de celulose. Para todos os efluentes setoriais foram utilizadas as vazões médias para os cálculos, com exceção do efluente da caustificação que 99% do seu tempo está fechado e apenas em situação de problemas operacionais é aberto com uma vazão máxima de 50 m³/h. Assim, optou-se neste caso da caustificação por se utilizar a pior situação operacional. O valor de produção diária usada para o cálculo da contribuição tóxica foi de 3.330 ton/dia.

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que o condensado contaminado antes de ser tratado no stripper, uma vez lançado diretamente ao efluente, em casos de parada no stripper para manutenção, é o maior contribuinte para a toxicidade do efluente geral da fábrica, antes de ser tratado na ETE, tanto em termos de emissão tóxica por volume de efluente (TET) quanto por tonelada de celulose produzida (CT). O condensado contaminado, mesmo após tratamento no stripper, é o segundo maior contribuinte para a toxicidade do efluente geral. Em seguida, tem-se a forte contribuição do efluente STD tanto ácido quanto alcalino. Com uma contribuição média de toxicidade tem-se o efluente ECF ácido e alcalino e efluente da caustificação, que apesar deste ser intermitente e de baixa vazão, quando presente é forte o suficiente para alterar a toxicidade geral do efluente. Resultados semelhantes foram observados por Hickman *et al.* (1992, 1993) que analisaram a toxicidade de efluentes setoriais em duas fábricas, a LP que usa madeira softwood e a SPCo que utiliza hard e softwood como matéria-prima. O organismo teste utilizado foi o ouriço-do-mar. Estes autores realizaram 3 amostragens de condensado contaminado, efluente ácido e alcalino do branqueamento e caustificação. Destes, o condensado contaminado foi considerado o maior contribuinte para a toxicidade total do efluente geral (39% da toxicidade geral em LP e 55% em SPCo), em segundo lugar estaria o efluente alcalino com 31% em LP e 20% em SPCo, e em terceiro o efluente ácido com 26% e 12%. Cherr *et al.* (1987) citam em seu trabalho que as fábricas de celulose Kraft geram efluentes complexos que contêm produtos naturais da madeira e produtos químicos do processo. Estes autores também consideraram como os vilões da toxicidade, o licor, o condensado e os produtos clorados do branqueamento.

Tabela 1 – Balanço da toxicidade dos efluentes da Aracruz Celulose S/A.

EFLUENTE	Média do EC50 MICROTOX	Vazão média (m³/h)	Taxa de Emissão Tóxica - TET (UT m³/d)	Contribuição Tóxica - CT (UT m³/tsa)
PM	64,7%	170	6.306	2
STRI ENTR	0,86 %	500	1.395.349	423
STRI SAIDA	3,7%	500	324.324	98
CALD	75,3%	32	1.020	0
DEP/COZ	17,6%	200	27.273	8
CAUST	1,9%	50	63.158	19
STD AC	15,2%	1160	183.158	56
STD ALC	15,3%	950	149.020	45
ECF AC	27,4%	770	67.445	20
ECF ALC	24,7%	400	38.866	12
SEC A	94%	380	9.702	3
SEC B	78,4%	300	9.184	3

Com relação ao condensado e ao licor

Dube & MacLachy (2000) demonstraram que a toxicidade do condensado é proveniente de produtos do licor arrastados para este. O condensado contém compostos sulfurados, metanol, terpenos, acetonas, produtos fenólicos. Além disso, possuem ainda os ácidos resínicos e graxos, produtos naturais da madeira, que são 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 & MacLachy (2001) realizaram um estudo objetivando identificar qual efluente setorial de uma fábrica kraft poderia estar inibindo a testosterona em peixes. Os autores observaram que moléculas de baixo peso volatilizadas no quinto efeito da evaporação podem causar inibições endócrinas em peixes e atrapalhar a reprodução dos mesmos.

Com relação ao branqueamento

Por muitos anos acreditou-se que os compostos clorados eram os maiores vilões do branqueamento. Vários trabalhos citam que a toxicidade do efluente STD é maior que dos efluentes ECF e TCF. Entretanto, os trabalhos mais recentes não acreditam que a toxicidade tenha se devido aos organoclorados somente, mas sim principalmente aos extrativos naturais da madeira (Servos, 1996). Verta *et al.* (1996) observaram que em efluentes do branqueamento, a maior parte da toxicidade foi dada pela DBO, DQO, fenóis, ácidos graxos e resínicos.

Ahtiainen *et al.* (1996) analisaram a toxicidade dos efluentes STD, ECF e TCF a diferentes organismos, tais como: MICROTOX, a alga *Selenastrum capricornutum*, o microcrustáceo *Daphnia magna*, o peixe *Brachydanio rerio*. Os resultados demonstraram que constituintes naturais da madeira podem ser os responsáveis pela maior parte da toxicidade dos efluentes do branqueamento.

Araki *et al.* (1997) observaram uma correlação de 78% entre toxicidade de MICROTOX e DQO, de 83% entre MICROTOX e ácidos resínicos, 61% entre MICROTOX e ácidos graxos, e 96% entre MICROTOX e ácidos graxos insaturados.

Ruonala & Lammi (1997) avaliaram a toxicidade de efluentes do branqueamento e perceberam que o efluente STD é mais tóxico que o ECF e TCF, sendo a toxicidade destes dois últimos muito semelhante. Todos os 3 tipos de efluentes são tóxicos (agudo e crônico), caso não sejam tratados biologicamente. A toxicidade dos efluentes hardwood foi melhor explicada pela matéria orgânica, fenóis e ácidos graxos. A concentração de AOX no efluente não explicou a toxicidade de nenhum dos 3 tipos de efluentes do branqueamento. No caso da Aracruz Celulose, os efluentes alcalinos do branqueamento, que possuem menor concentração de AOX (Figura 10), foram mais tóxicos do que os efluentes ácidos, demonstrando assim que os organoclorados não foram os principais vilões na toxicidade. Kemeny & Banerjee (1996) também encontraram maiores concentrações de AOX no efluente ácido do que no alcalino do branqueamento.

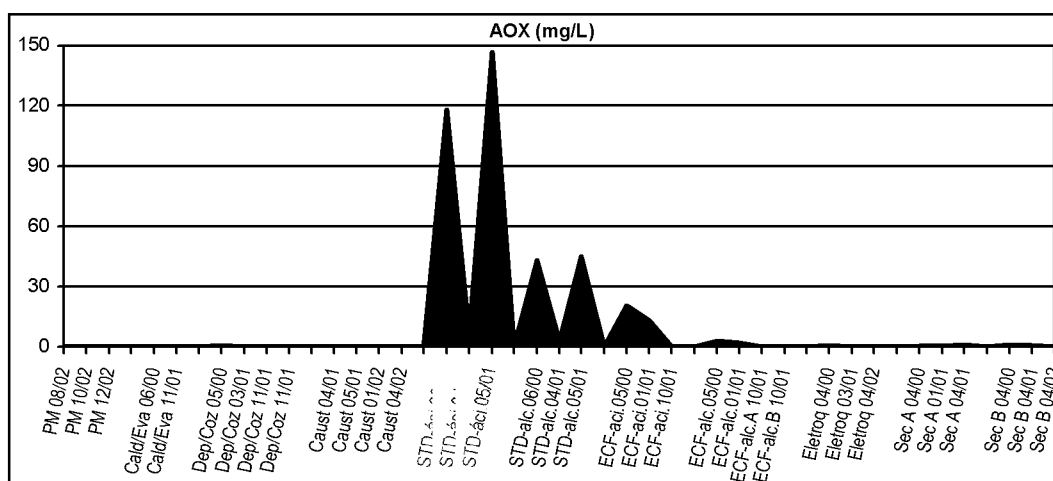


Figura 10 – Resultado das concentrações de AOX nos efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A.

Fisher *et al.* (1996) ainda detectaram a contribuição dos clorofenóis para a toxicidade aguda e crônica, em efluentes do branqueamento de várias fábricas de celulose.

Além dos compostos naturais da madeira, contribuem também para a toxicidade do efluente, os produtos químicos. Stenzel *et al.* (1998) citam que dentre vários reagentes químicos utilizados nos processos de polpação, deslignificação e branqueamento de celulose, foram considerados os mais tóxicos, o dióxido de cloro, o hipoclorito de sódio e o peróxido. Estes autores recomendam se evitar residuais desses oxidantes nos efluentes, assim como também observado por Dalvi & Silva (2002).

Neste estudo realizado com os efluentes da Aracruz Celulose, observou-se que os efluentes do pátio de madeira, caldeira e secagem são os menos preocupantes em termos de toxicidade (Tabela 1) e foram também os efluentes que apresentaram os menores valores de condutividade, sódio e DQO (Figuras 6, 7 e 8), demonstrando pouca influência de licor e condensado nestas amostras.

CONCLUSÕES

Os resultados dos testes de toxicidade de todos os efluentes setoriais indicaram que o teste MICROTOX foi o menos sensível e os testes com a alga *Skeletonema costatum* e com o ouriço *Echinometra lucunter* foram os mais sensíveis. O ouriço foi mais sensível para os efluentes do pátio de madeira e secagem, enquanto que a alga foi mais sensível aos efluentes da caldeira, depuração, caustificação, branqueamento STD e ECF ácido; os efluentes alcalinos do branqueamento foram igualmente tóxicos à alga e ao ouriço. Este tipo de comportamento, variação na resposta em função da espécie, é normal e já foi observado por vários outros autores.

Pode-se observar que alguns efluentes setoriais da Aracruz Celulose S/A apresentaram toxicidade estável, como por exemplo, os efluentes do stripper, depuração, caustificação e STD alcalino, que se mantiveram tóxicos ao longo do tempo e o efluente da secagem, que se manteve quase atóxico. Outros efluentes tiveram a sua toxicidade muito variada, tais como: efluente do pátio de madeira, caldeira, STD ácido, ECF ácido e alcalino. No caso do pátio de madeira, houve uma redução progressiva da toxicidade destes efluentes em função de melhorias operacionais. Os efluentes do branqueamento e da caldeira tiveram a sua toxicidade de uma forma geral baixa, mas esta foi aumentada em situação de aumento do consumo e transbordo de químicos para o efluente, respectivamente.

Ao se analisar os resultados de toxicidade de cada efluente isoladamente, tem-se que os efluentes da secagem A e B, caldeira e pátio de madeira, são os menos tóxicos e os que possuem a menor condutividade, concentrações de sódio e DQO; os efluentes do branqueamento e depuração são os medianamente tóxicos; e os efluentes da saída do Stripper e caustificação, que são muito ricos em sulfeto e este último é o maior contribuinte de turbidez, são os mais tóxicos.

O balanço da toxicidade da fábrica, que leva em consideração o volume de cada efluente e a produção da fábrica, demonstrou que os condensados contaminados (tratados ou não no stripper) e os efluentes ácido e alcalino do branqueamento STD são os maiores contribuintes para toxicidade do efluente geral, o primeiro por ser altamente tóxico e o segundo por ser o de maior vazão.

RECOMENDAÇÕES

- Evitar o arraste de licor para o condensado contaminado.
- Fazer a estripagem de todo o condensado contaminado, pois segundo Hichman *et al.* (1992) é uma das alternativas mais viáveis para se reduzir a toxicidade de efluentes.
- Evitar o transbordo e drenagem de licor e ECC contaminado, principalmente se este não for tratado no stripper, devido à natureza tóxica dos compostos menos biodegradáveis presentes no licor (Johnson *et al.*, 1997).
- Melhorar o sistema de controle de transbordos do licor negro. Introduzir o controle automático dos transbordos que deverão ser bombeados de volta para o processo, pois segundo Punta & Suppola (1995) esta é um dos principais colaboradores internos da fábrica que contribuiu para a ausência de toxicidade do efluente final de uma fábrica na Finlândia.
- Evitar a drenagem do efluente da caustificação, pois apesar de intermitente, quando drenado tem um alto poder de contribuição de sulfeto, turbidez e toxicidade para o efluente geral da Aracruz.
- Melhorar o sistema de controle do condensado contaminado em paradas para manutenção do stripper.

- Tratar o condensado contaminado através de osmose reversa, pois segundo Dube & MacLachy (2000, 2001) a osmose pode reduzir em muito o efeito tóxico do efluente.
- Tentar reduzir a vazão do efluente do branqueamento STD ou tentar reduzir a própria produção STD e trocar por ECF uma vez que esta é menos tóxica.
- Utilizar dióxido de cloro no branqueamento e deslignificação com oxigênio ou deslignificação estendida. Segundo Fisher *et al.* (1996) várias fábricas de celulose que utilizaram este tipo de branqueamento não apresentaram problemas nos seus efluentes tratados com relação aos clorofenóis, que são tóxicos.
- Tratar sempre os efluentes no sistema de tratamento secundário, pois segundo Ahtiainen *et al.* (1996) os compostos bioativos do branqueamento parecem ser eliminados no tratamento secundário o que leva a redução na toxicidade do efluente. Melcer *et al.* (1995) citam que tanto Lagoas Aeradas em temperaturas em torno de 30°C quanto Lodos Ativados podem reduzir a toxicidade aguda e crônica dos efluentes de uma fábrica de celulose. Segundo Scroggins *et al.* (2002), o tratamento secundário foi o fator mais importante na redução da toxicidade dos efluentes de fábricas de celulose no Canadá. Mikkelsen & Huuskonen (2000) quantificaram mais de 500 compostos em efluente ECF. Eles citam que 95% dos compostos são eliminados após o tratamento secundário do efluente em um sistema de lodos ativados.
- Caso não se consiga reduzir a toxicidade do condensado e dos efluentes do branqueamento, sugere-se fazer um tratamento setorial dos efluentes. Segundo Amoth *et al.* (1992), 60 a 95% dos ácidos resínicos e graxos presentes no efluente podem ser removidos por precipitação química. Hickman *et al.* (1993) fizeram vários testes a fim de se determinar quais seriam as mais eficientes maneiras de se minimizar a toxicidade do efluente ao ouriço marinho. Estes autores observaram uma grande contribuição da estripagem para minimizar a toxicidade do condensado (90%), da coagulação e precipitação por polímeros para minimizar a toxicidade dos efluentes ácido e alcalino (50%).
- Tomar todos os cuidados com a microbiologia da ETE, como por exemplo, neutralizar os efluentes, reduzir a temperatura para valores inferiores a 40°C, e sempre utilizar a Lagoa de Emergência do Sistema de Tratamento de Efluentes em caso de drenagens, pois segundo Punta & Suppola (1995) estas são algumas das causas da ausência de toxicidade do efluente final de uma fábrica na Finlândia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Aracruz Celulose S/A pelo apoio laboratorial e suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHTIAINEN, J.; NAKARI, T.; SILVONEN, J., 1996. 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. p.33-40.

AMOTH, A. R., HICKMAN, G. T., MILLER, J. P., 1992. Treatment technologies for reduction of color, AOX, and resin & fatty acids. In: TAPPI Proceedings, International Environmental Conference, p. 339-347.

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition, Washington, DC.

ARAKI, H., TATARAZAKO, N., SOTOBAYASHI, H., 1997. Biological and chemical characterization of Japanese pulp and paper mill effluents. In: 3rd International Conference on Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, p. 47-56.

BRUMLEY, C. M., ANDERSON, S. M., TAVENDALE, M. H., 1997. Partitioning behavior of pulp mill effluent constituents in recipient matrices and biota. In: 3rd International Conference on Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, p. 174-183.

CHERR, G. N., SHENKER, J. M., LUNDMARK, C., TURNER, K.O., 1987. Toxic effects of selected bleached kraft mill effluent constituents on the sea urchin sperm cell. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v.6, p. 561-569.

- DALVI, L. & SILVA, C. M., 2002. Efeito do residual de H₂O₂ e do ClO₂ sobre um sistema de lodos ativados de indústria de celulose Kraft branqueada. Anais do 35^o Congresso Anual de Celulose e Papel. São Paulo.
- DUBE, M. G. & MACLATCHY, D. L., 2000. Reverse osmosis treatment of condensates from a bleached kraft pulp mill: effects on acute and chronic toxicity of process streams and final effluent. In: 4th International Conference on Environmental Impacts of the Pulp and Paper Industry, p. 270-276.
- DUBE, M. G. & MACLATCHY, D. L., 2001. Identification and treatment of a waste stream at a bleached kraft pulp mill that depresses a sex steroid in the mummichog (*Fundulus heteroclitus*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (05): 985-995.
- EKLUND, B. T., BRUNO, E., EK, K., 2000. The effect of pulp mill effluent water with and without addition of EDTA on growth of *Ceramium tenuicorne* and *Ceramium strictum*. In: 4th International Conference on Environmental Impacts of the Pulp and Paper Industry, p. 306-311.
- EKLUND, B. T., BRUNO, E., LITHNER, G., BORG, H., 2002. Use of ethylenediaminetetraacetic acid in pulp mills and effects on metal mobility and primary production. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21 (05): 1040-1051.
- FISHER, R. P., BARTON, D. A., WIEGAND, P. S., 1996. An assessment of the significance of discharge of chlorinated phenolic compounds from bleached kraft pulp mills. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mills Effluents, St. Lucie Press, Florida. p.107-117.
- FURLEY, T. H., OLIVEIRA, A. C., MONTENEGRO, E. S., 2002. Evaluación del impacto de los drenajes sobre la microbiología de la ETE y la calidad del efluente tratado de Aracruz Celulosa S/A. *Celulosa y Papel*, 16 (2): p.16-21.
- HEWITT, L. M., CAREY, J. H., DIXON, D. G., MUNKITTRICK, K. R., 1996. Examination of bleached kraft mill effluent fractions for potential inducers of mixed function oxygenase activity in rainbow trout. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mills Effluents, St. Lucie Press, Florida. p.79-93.
- HICHMAN, G.T, MILLER, J. P., AMOTH, A. R., 1992. Toxicity treatability evaluations for two bleached kraft pulp mills. In: TAPPI Proceedings, International Environmental Conference, book 3, p.1007-1025.
- HICHMAN, G.T, MILLER, J. P., AMOTH, A. R., 1993. Toxicity reduction in bleached kraft mill effluent: pilot testing. In: TAPPI Proceedings, International Environmental Conference, book 1, p.261-279.
- JOHNSON, A. P., VICE, K., SIMONS, H. A., JOHNSON, B. I., 1997. Application of technology to reduce the impact of kraft mills – the way ahead. In: 3rd International Conference on Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, New Zealand, p. 32-46.
- JUDD, M. C., STUHRIDGE, T. R., PRICE, R. W., 1998. Pulp mill sourced organic compounds from New Zealand sediments – part 3: mechanical pulp mills and remote sites. *Chemosphere*, 36 (10): 2311-2320.
- KEMENY, T. E. & BANERJEE, S., 1996. Correlations among contaminant profiles in mill process streams and effluents. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, St. Lucie Press, Florida. p.151-158.
- KINAE, N., HASHIZUME, T., MAKITA, T., TOMITA, I., KIMURA, I., 1981. Kraft pulp mill effluent and sediment can retard development and lyse sea urchin eggs. *Bulletin Environm. Contam. Toxicology*, 27, p. 616-623.
- MELCER, H., SCNELL, A., HOWARD, D., 1995. Performance comparison of lagoons and activated sludge systems for removal of toxic contaminants from bleached kraft mill wastewaters. In: TAPPI Proceedings, International Environmental Conference, book 1, p.41-47.
- MIKKELSON, P. & HUUSKONEN, S., 2000. Chemical characterization and cytotoxicity of waters from pine and birch pulp mill process with ECF bleaching. In: 4th International Conference on Environmental Impacts of the Pulp and Paper Industry, p. 285-290.

- PENG, G. & ROBERTS, J. C., 2000. An improved method for analysing resin acid in wood, pulp, process water and effluent samples. *TAPPI Journal*, 82 (12): 01-07.
- PUNTA, E. & SUPPOLA, J., 1995. Toxicity reduction of a modern Finnish bleached kraft pulp mill by effluent treatment plant. In: TAPPI proceedings, International Environmental Conference, book 1.p.49-62.
- RUONALA, S. & LAMMI, R., 1997. Environmental impacts of pulp bleaching based on oxygen chemicals. In: 3rd International conference on environmental fate and effects of pulp and paper mill effluents. Conference preprints, New Zealand, p. 79-86.
- SCROGGINS, R. P., 1986. In-plant toxicity balances for a bleached kraft pulp mill. *Pulp and paper Canada*, 87:9, p.344-348.
- SCROGGINS, R. P., MILLER, J. A., BROGMANN, A. I., SPRAGUE, J. B., 2002. Sublethal toxicity findings by the pulp and paper industry for cycles 1 and 2 of the Environmental Effects Monitoring Program. *Water Quality Res. J. Canada*, 37 (01): 21-48.
- SERVOS, M. R., 1996. Origins of effluent chemicals and toxicity: recent research and future directions. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents. St. Lucie Press, Florida. p.159-167.
- STENZEL, L.; FOEKEL, C.; GALLARDO, V.; QUAGLIA, L., 1998. Avaliação ecotoxicológica e da genotoxicidade de produtos químicos freqüentemente utilizados nos processos de cozimento e branqueamento de celulose Kraft. Anais do 31^o Congresso anual de celulose e papel da ABTCP, SP. p.459-471.
- TARKPEA, M.; EKLUND, B.; LINDE, M.; BENGTSSON, B., 1999. Toxicity of conventional, elemental chlorine-free and totally chlorine free kraft pulp bleaching effluents assessed by short-term lethal and sublethal bioassays. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18 (11): 2487-2496.
- VERTA, M.; AHTIAINEN, J.; NAKARI, T.; LANGI, A.; TAIKA, E., 1996. The effect of waste constituents on the toxicity of TCF and ECF pulp bleaching effluents. In: Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents. St. Lucie Press, Florida. p.41-51.