Controle ecotoxicológico e manejo de resíduo sólido (lodo) de uma indústria de papel e celulose

MFN -2871 N CHAMADA:

TITULO: Controle ecotoxicológico e manejo de resíduo sólido

(lodo) de uma indústria de papel e celulose

AUTOR(ES): GALLARDO, V.R.B.LIMA, N.R.MALTZ, R.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO: 08. Meio Ambiente

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual de Celulose e Papel, 30

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo
DATA: 03-07.11.1997
IMPRENTA: 1997, ABTCP
PAG/VOLUME: p.377-385,

FONTE: Congresso Anual de Celulose e Papel, 30, 1997, São

Paulo, p.377-385

AUTOR ENTIDADE: Riocell S.A. Riocell S.A. Vida Produtos Biológicos Ltda

DESCRITOR: toxicidade, resíduos sólidos

RESUMO:

CONTROLE ECOTOXICOLÓGICO E MANEJO DE RESÍDUO SÓLIDO (LODO) DE UMA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE

VERA REGINA BOTTINI GALLARDO NEI RUBENS LIMA

Riocell S.A., Guaíba - RS, Brasil

RENATA MALTZ

Vida Produtos Biológicos Ltda, Guaíba, RS, Brasil

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais ocasionados pela deposição inadequada de resíduos, sejam eles de origem urbana ou industrial, assim como, o desperdício de sub-produtos oriundos destes processos e o alto custo gerado por esta deposição, tem conduzido a uma conscientização da sociedade contemporânea em reduzir esta geração e a desenvolver tecnologias de resíduos recicláveis.

A Riocell S.A. indústria produtora de celulose e papel utiliza madeira de eucalipto e acácia oriundas exclusivamente de florestas plantadas e renováveis. Estas florestas que apresentam uma distribuição heterogênea, localizam-se em 23 municípios, em terras de menos fertilidades e entre propriedades com intensa atividade agropecuária. Outra atividade economicamente rentável, consiste no consórcio, ou seja, o aproveitamento da floresta pelo homem é através da apicultura e do pastoreio de gado.

Para extração das fibras da madeira é utilizado o processo Kraft, por este processo obtem-se fibras de alta qualidade e alvura, e a recuperação dos reagentes químicos e subprodutos para geração de energia, portanto, minimizando o impacto ambiental.

Como toda a indústria de celulose, a Riocell, gera um quantidade significativa de resíduos diariamente, porém sua filosofía de reaproveitamento é uma constante, tanto no processo florestal como no industrial.

Além do lodo, proveniente do processo de tratamento de efluentes que representa a maior parcela entre os resíduos e constitui o principal enfoque deste trabalho, outros resíduos gerados são igualmente reciclados como: 1 - cascas de eucalipto, geradas a partir do descascamento das toras de madeira que são descascadas no campo, 90% destas cascas são utilizadas para a proteção do solo. A sua composição constituiu um fertilizante; 2-serragem, material sólido, fino e homogêneo com uma composição de 20% de umidade, 98 a 99% de fibras vegetais e 0,5 a 1% de elementos minerais tem sua utilização como fonte energia para caldeiras e outros usos; 3- dregs e gritz, resíduos oriundos da unidade de caustificação, são gerados separadamente, depois misturados. Apresentam uma composição química que possibilita o uso dos mesmos na ação corretiva da acidez de solos, devido a presença do cálcio e magnésio, em quantidades significativas. Outros elementos, como o fósforo, potássio e micronutrientes também conferem a estes resíduos, a capacidade de fertilização; 4 - lama de cal, igualmente gerada numa etapa da caustifição com uma composição de: CaO mais de 60%, MgO, Na⁺ P₂O₅ e K₂O apresenta o poder de

[&]quot;Trabalho apresentado no 30° Congresso anual de Celulose e Papel da ABTCP, realizado em São Paulo - SP - Brasil, de 03 a 07 de novembro de 1997".

corretivo de acidez de solo, substituindo o calcário agrícola; 5 - cinzas minerais, originária do carvão mineral é utilizado na caldeira de força, no processo de geração de energia, este sub-produto é reaproveitado diretamente para fábricas de cimento e recuperação da topografia das jazidas de carvão; 6 - lodo, é gerado na Estação de Tratamento de Efluentes - ETE. Este resíduo, além de ser entre os demais resíduos, o mais representativo, pelo seu volume diário (200 t/dia), ele apresenta uma constituição orgânica e de substâncias minerais, que lhe proporciona a sua utilização como adubo orgânico. Ver a potencialidade dos resíduos a Riocell que são mostrados no quadro 01.

A Riocell juntamente com a empresa Vida e Produtos Biológicos Ltda, tem utilizado e desenvolvido avançadas tecnologias e modernas estratégias de gestão, em busca de soluções alternativas para todos os resíduos oriundos do seu processo fabril e florestal, através de um eficiente sistema de gerenciamento, manejo e monitoramento ambiental.

QUADRO 01. Potencialidade dos resíduos sólidos gerados pela RIOCELL S.A.

SULVALL OF VINI	nakingi okuserjah siki	FORMAS DE UTILIZAÇÃO	1 0010111 1910 1
RESIDUOS	NA RIOCELL	OUTRAS EMPRESAS	AGRICULTURA
Cinza Mineral Leve	of esta dependence. In	- Fabricação de cimento	Loon destes mod
Cinza Mineral pesada	- Agregante na constr. civil - Recapeamento de estradas	- Recup. áreas mineradas - Agregante constr. civil	
Casca de Eucalipto	- Fertilizante para mudas e florestas	- Fábricação de fertilizantes orgânicos	- Adubo orgânico
Serragem	com ab alerates	- Geração de energia	- Cobertura de solo - Cama de aviário
Rejeito do Digestor	- Polpa kraft		i jayatus illandikotki Lista kultusian
Dregs+Grits e Lama de Cal	- Corretivo de solos florestais	- Fábrica de insumos agrícolas	- Corretivo de acidez de solos
Lixo Geral	- Fertilizante orgânico	- Fábrica reci- cladora de de plástico, vi- dro,papel, etc.	- Adubo orgânico
Lodo E.T.E. Sucata	- Adubo Orgânico	- Fábricas reci- cladora de plásticos e metais	- Adubo orgânico - biofertilizante

2. CARACTERICAÇÃO DO LODO

O lodo da ETE é um material pastoso, homogêneo, de coloração marrom escuro com odor característico. No momento do descarte este material tem 20% de matéria seca e

80% de água. Um estudo aprofundado da composição deste resíduo vem sendo realizado desde 1986 com o intuito de aproveitar recursos, evitando o desperdício na matéria seca, como mostram os valores abaixo:

Matéria orgânica	42.49%
Nitrogênio	1.65%
Fósforo (P ₂ 0 ₅)	1.64%
Potássio (K ₂ 0)	
Cálcio (Ca)	
Magnésio (Mo)	
Enxofre	0.59%
Ferro	
Alumínio	
Sódio	
Boro	
Zinco	213.04 ppm
Manganês	216.60 ppm
Cobre	
Molibdênio	24.57 ppm
Cobalto	

Segundo (Herrera et al, 1992) a utilização de adubo orgânico na agricultura como fonte de nutrientes minerais e orgânicos é conhecida desde a antiguidade, sendo uma opção de fertilizante mineral balanceado de baixo custo além de um ótimo condicionador físico do solo. O composto contém macronutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, além de elementos traços, todos indispensáveis ao crescimento vegetal. O alto teor de matéria orgânica promove uma melhoria na estrutura física do solo, aumentando a capacidade de troca de cátions e retenção da unidade, amenizando efeitos da erosão. Os ácidos, húmicos e fúlvicos oriundos da estabilização da matéria orgânica são benéficos ao desenvolvimento, vigor e sanidade vegetal, auxiliando na resistência das plantas ao ataque de pragas e moléstias.

Outro estudo mais aprofundado compara a presença de substâncias inorgânicas persistentes ou bioacumulativas presentes no lodo da Riocell mostram que seus valores se equivalem ou são inferiores a outros resíduos, como: o dregs e gritz resíduo gerado no processo de caustificação, anteriormente descrito, é usado como corretivo em solos destinados a agricultura; composto de lixo produzido a partir da fração orgânica igualmente utilizado como fertilizante e adubo orgânico.

Somando a este estudo o quadro 02 apresenta os limites legislados para estas sustâncias na Alemanha e European Communities Diretriz 86/278/EEC.

QUADRO 02. Quadro comparativo de substâncias inorgânicas persistentes ou bioacumulativas (metais pesados) presentes no lodo da riocell com outros resíduos e legislações internacionais (em ppm)

METAL	LEGISLAÇÃO		SOLO	COMPOSTO	DREGS & GRITS	LODO RIOCELL
	*1	*2I	LEMANH *2	LIXO *3	*4	*4
Cádmio	20 a 40	20	3	2	5	0.56
Cobre	1000 a 1750	1200	100	418	53	58
Niquel	300 a 400	200	50	23	80	33
Chumbo	750 a 1200	.1200	100	489	66	39
Zinco	2500 a 4000	3000	200	105	163	214
Mercúrio	16 a 25	25	2	-	-	10
Cromo	N.E.	1200	100	30	50	16

^{*1} Fonte: Official Journal of European Communities Diretriz 86/278/EEC

As análises para detectar substâncias inorgânicas persistentes ou bioacumulativas (metais pesados) conforme resultados que observa-se no quadro 03, o lodo oriundo do Sistema de Tratamento de Efluentes da Riocell, possui plenas condições sua utilização na agricultura.

QUADRO 03. Resultados de análises de Ar, Ca, Pb, Cr, Hg, Va de amostras do lodo, comparados com as concentrações limites totais de acordo com a legislação - NBR 10.004 - para resíduos sólidos em ppm (Base Seca).

SUBSTÂNCIA	LODO	LIMITES DE LEGISLADOS ppm
ests at refugin Tab. Alaba	ppm	
Arsênio	0,50	1000
Cádmio	0,59	200
Chumbo	38,62	2000
Cromo	16,74	18 700 0 40
Mercúrio	0,00	40
Vanádio	219,00	4800

3. METODOLOGIA

3.1. Processo de Geração de Efluentes e Lodo.

A estação de tratamento de efluentes da Riocell está implantada para atender padrões extremamente rigorosos de qualidade do efluente hídrico final (efluente tratado) e o lodo gerado na estação, conforme mostra o fluxograma.

O tratamento inicia numa fase preparatória onde os efluentes dos diversos setores são criteriosamente misturados e sofrem gradeamento e a desarenação para a remoção de sólidos grosseiros e granulometria fina. É realizado a correção de pH com CO₂, quando o efluente apresenta-se alcalino, ou soda quando apresenta características ácidas.

O efluente neutralizado segue para a decantação primária onde os sólidos remanescentes são removidos, passando por trocadores de calor para condicionar a

^{*2} Fonte: Laboratório oficial de Augustenberg - Karlsruhe - Alemanha.

^{*3} Fonte: Moraes, S.P.

^{*4} É considerada a média de diversas análises realizadas na CIENTEC, IPT e UFRGS.

temperatura ao tratamento biológico. Nesta 1ª fase é gerado e removido cerca de 20% de lodo total.

O tratamento secundário é composto por um reator selado (reator UNOX) e decantadores. Nesta etapa é ativada a microflora aeróbia através da adição de nutrientes como fósforo (através de ácido fosfórico) e nitrogênio (uréia) com injeção de oxigênio.

O lodo ativado é separado nos decantadores e em grande parte é refluxado ao reator UNOX como inoculante. Ao redor de 10% do lodo total é retirado nesta fase do tratamento.

A etapa final antes do decantador terciário, o efluente é tratado com o floculante sulfato de alumínio e o efluente recebe um polimento final antes de ser emitido ao corpo receptor. O lodo extraído nos diferentes estágios do tratamento são misturado e apresentam uma consistência de 1%, e por gravidade são conduzidos para dois adensadores e depois seguem para as prensas desaguadoras. A seguir são acondicionados em dois silos fechados e posteriormente são dispostos no solo em uma unidade de tratamento, onde passam por um processo de fermentação anaeróbio de aproximadamente de dezoito meses e depois uma fermentação aeróbia por mais seis meses.

Desta forma temos três tipos de lodos diferentes.

- a) Lodo cru é o lodo da forma como sai do sistema de tratamento de efluentes, sem sofrer nenhum processo de estabilização.
- b) Lodo anaeróbio é o lodo que está em pleno processo de fermentação anaeróbia ou biodigestão, também denominado lodo de jazida.
- c) Lodo aeróbio, é o lodo orgânico pronto, também denominado compostado.

3.2. Monitoramento Ecotoxicológico

O monitoramento ecotoxicológico do lodo descartado da estação de tratamento, nos diferentes estágios de processamento, foi fundamentado em metodologias brasileiras segundo ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas e internacionais: DIN, EPA - USA, OECD e AFNOR, com o objetivo de avaliar o potencial deste resíduo quanto a toxicidade.

3.2.1 Ensaios de toxicidade aguda avaliam o efeito rápido do agente em avaliação sobre um organismo vivo.

Spirillum volutans MEC₉₀: Concentração mínima efetiva, da amostra que causa a perda da motilidade típica e/ ou imobilidade total de 90% das bactérias, segundo método Goatcher (L.J. et al - 1984).

Vibrio fischeri (Photobacterium phosphoreum) CE5015': concentração efetiva da amostra que causa efeitos de 50% de redução de luminescência da bactéria marinha em 15 minutos.

Daphnia similis Claus, 1879 (Cladocera, Crustacea) CE(I)50-48 horas: concentração efetiva de imobilidade, avalia efeitos tóxicos sobre a imobilidade do organismo (NBR - 12713).

3.2.2. Ensaios de toxicidade crônica avaliam o efeito de um agente tóxico a longo prazo, permitindo a manifestação de toxicidade mesmo quando o agente tóxico se encontra em baixas concentrações ou necessita de um determinado período de tempo até ser ativado, afetando uma ou várias funções biológicas, tais como sobrevivência, crescimento reprodução, maturação e outras.

Ceriodaphnia dubia Richard, 1894 (Cladocera, Crustacea) CENO% (concentração de efeito não observado) - 7 dias, avalia efeitos adversos sobre a sobrevivência e reprodução do organismo. (NBR 13 373).

Eisenia foetida: Avalia os efeitos negativos sobre o desenvolvimento e reprodução de

minhocas. Estes organismos são bioindicadores.

3.2.3. Testes de Mutagenicidade avaliam o efeito que um agente tóxico pode ter sobre o material hereditário, proporcionando mutações, anomalias ou aberrações cromossômicas.

Teste de AMES com Salmonella typhimurium, avalia colônias mutantes em bactérias

quando expostas ao agente tóxico - EPA - USA.

Teste Padrão de Cebola com Allium cepa avalia o comportamento dos cromossomas mitóticos em meristemas de raízes de cebola, cultivados no agente tóxico. Determina a frequência de anomalias e aberrações cromossômicas método segundo (Fiskejó, G. 1985).

3.3- Os métodos de lixiviação para o preparo das amostras de lodo:

⇒AFNOR x 31 doc 8 1980

⇒EPA 600/8 - 81 - 0024, 1981. Lixiviação Aquosa (1:)

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos no programa experimental até o presente, com ensaios de toxicidade aguda e crônica com bactérias, microcrustáceos peixes (estudo em andamento) e genotoxicidade (teste de Ames) são apresentados nos quadros 04, 05 e 06.

QUADRO 04. Resultados das avaliações de toxicidade aguda com: S voluntans, V. Fischeri e D. similis toxicidade crônica com C. dubia e E. foetida, e genotoxicidade com S. tvphimurium e A. cepa. Anos: 1987 e 1988

RESULTADOS						
Lodo cru		Lodo Anaeróbico		Lodo Aeróbico		
1,25%	100%	1,25	100%	1,25%	100%	
N	P	N	N	N	N	
N	P	N	N	N	N	
N	P	N.R.	N.R.	N	N	
neres con		Print to make	ele elec	aboli do	or silve	
N.R.	P	N.R.	P	N.R.	N	
N.	N	N.R.	N.R.	N.	N	
15 1 DA - 16 DE SA	A STATE OF T		THE CASE	Name and		
N	N	N	N	N	N	
N	P	N	N	N	N	
	1,25% N N N N N.R. N.	1,25% 100% N	Lodo cru	Lodo cru Lodo Anaeróbico 1,25% 100% 1,25 100% N P N N N P N N N P N.R. N.R. N.R. P N.R. P N.R. P N.R. P N. N.R. N.R. N.R. N N N N	Lodo cru Lodo Anaeróbico Lodo Aeró 1,25% 100% 1,25 100% 1,25% N P N N N N P N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	

Onde: N = sem efeito tóxico ou mutagênico (negativo)

= com efeito tóxico ou mutagênico (positivo)

N.R. = não realizado por problemas técnicos

O quadro 04 mostra que as primeiras avaliações realizadas (1987 e 1988), com distintos tipos de lodo, em diferentes concentrações do lixiviado, os resultados permitem verificar que ocorre significativa redução de toxicidade aguda e crônica quando comparados com a toxicidades presente no lodo cru extraído dá ETE- Estação de Tratamento de Efluentes.

Portanto, os processos de fermentação anaeróbica e aeróbica, proporcionam num determinado período de tempo, uma estabilização deste lodo, devido a intensa atividade microbiana que atua na degradação de eventuais agentes tóxicos.

Ao proceder-se um estudo com amostras lixiviadas em concentração de 100% de lodo cru e o lodo aeróbico (compostado), os resultados confirmaram os experimentos pr

QUADRO 05. Resultados das avaliações de ensaios de toxicidade aguda e crônica de amostras do lodo cru e lodo aeróbico da RIOCELL.

ENSAIO TOXICIDADE	LODO CRU	LODO AERÓBIO	
intial semantia auk -	Concentração	100%	
Ensaio		The working	
S. voluntans MEC90 %	Statistical of the same of	NT	
V. fischeri (U.T)	The The Park	NT	
D. similis	T 35% Organis	NT	
(CE50 48)	mos imóveis	bottave a s	
Ensaio crônico	al sursidians andres of all	e residence	
C. dubia (UT)	10	NT	

T = Tóxica

NT = Não tóxica

A toxicidade aguda que se manifesta no lodo recém extraído do sistema, para S. volutans, V. fischeri e D. similis são classificadas como muito tóxica o CE50 e MEC90 correspondem a <25%, segundo classificação (CETESB-SP). O lodo aeróbico é NT (não toxica) para os mesmos ensaios.

Igualmente a toxicidade crônica para *C. dubia* com o CENO correspondendo 10%, o que equivale UT (Unidade Tóxica) igual a 10, logo nas amostras do lodo estabilizado por processo de fermentação, não é detectado a presença de toxicidade.

QUADRO 06. Resultados de ensaios de toxicidade aguda e crônica com *V. fischeri* (Microtox); *D. similis e C. dubia* de amostras do lodo cru (lixiviado) em 100% de concentração anos 1991, 1993, 1994 e 1995.

DATA DA	ORGANISMOS ENSAIO				
AMOSTRAGEM DO LODO	V. fischeri CE50 48 / UT	D. similis CE50 48 / UT	C. dubia CENO / e UT		
7 - 91		70 1,43	-		
4 - 93	restro u supulta	45% org. imov.	50 2		
3 - 94	10,37 9,64	8,32 12,02	6,25 16		
3 - 95	NT	IT	25 4		

Mais recentemente experimentos conduzidos com amostras do lodo cru (quadro 06) mostram que o nível de toxicidade aguda e crônica apresentam uma variabilidade nas amostras deste resíduo o que indica que esta variação ocorre em consequência dos diferentes processos que são gerados pela indústrias.

No que se refere a avaliação genotóxica através do teste de AMES com Salmonella/ Microsoma a qual possibilita obter-se informações sobre o dano genético a nível molecular (mutações gênicas) e permite o estudo do mecanismo de ação das substâncias no DNA através do uso de diferentes linhagens. Estudos e experimentos já realizados segundo ROLLA H.C. & HENRIQUES, J.A.P. 1995) amostras de lodo cru apresentam atividades mutagênicas para linhagem TA98, entretanto amostras do lodo compostado analisadas não mostraram mutagenicidade para as linhagens TA98 e TA100.

Segundo (ROLLA, H.C & HENRIQUES J.A.P. 1996) concluem que a compostagem dos lodos de tratamento de efluentes é bastante eficaz na degradação de compostos que

induzem a mutagenicidade pelo teste de AMES, não recomenda o uso do lodo cru para, fins agrícola, sugerindo o uso do monitoramento genotóxico para as industrias que gerem este tipo de lodo para avaliar seus impactos a nível ambiental.

5. CONCLUSÃO

Avaliação ecotoxicológica do lodo orgânico da ETE da Riocell foi orientada de uma forma similar à prática adotada para a avaliação dos efluentes hídricos da fábrica, observando-se o impacto em organismos aquáticos, através de ensaios de toxicidade aguda e crônica e ensaios de mutagenicidade. A utilização de organismos aquáticos ao invés de organismos edáficos deve-se ao fato dos ensaios, a nível mundial, terem sido desenvolvidos para a avaliação do impacto de efluentes líquidos industriais nos corpos receptores, e não do resíduo sólido sobre ambiente terrestre.

Os ensaios de toxicidade realizados com o lodo da Estação de Tratamento de Efluentes da Riocell, mostram que o material sem nenhum processo de estabilização, ou seja, o lodo cru, apresenta a toxicidade aguda e crônica para alguns organismos testados, na concentração máxima. Quando em diluição com solo, o efeito tóxico é eliminado.

O fertilizante orgânico obtido no processo final de fermentação aeróbia não apresenta nenhum indício de toxicidade aguda, toxicidade crônica ou mutagenicidade, tanto em diluição no solo como em concentração total.

6. BIBLIOGRAFIA

- ABNT. Resíduos sólidos classificação-NBR 10.004, Brasília, 1986. p. 63.
- ABNT Água Avaliação de toxicidade crônica utilizando *Ceriodaphnia dubia*, Richard 1894 (Cladocera, Crustacea) NBR 13373. Rio de Janeiro. p. 14.
- ABNT Água Ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis*, Claus, 1876 (Cladocera, Crustacea) NBR 12713. Rio de Janeiro. p.16
- AFNOR. Protocole de Preparation D'Extrait Aquenx D'Edrontillons de Residus ou Dechets Solides en vue notamment de la Mesure de la Toxicite. France 1980.
- BRASIL. Ministério de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente Resolução No. 00615. 06 . 1988. Diario Oficial da União 16.11 de 1988 Seção I. p. 22-123.
- CASARINI, D.C.P. et al Evaluation of Toxicity Test Procedure to Define Loading Rates in a Land Treatment System. Wat Sci Tech V. 24. 12 1991. p. 183-188.
- CETESB, São Paulo. Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos. São Paulo, 1990. p. 17.
- CETESB, São Implementação de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos. São Paulo, 1990. p. 7.

- CETESB Bioensaio de toxicidade aguda com *Photobacterium phosphoreum* Sistema Microtox Norma L 5.227. 1987. p 26.
- FISKEJÖ, G. The allium test as standard in environmental monitoring. **Hereditas 102**. Sweden. 1985. p. 99 112.
- HERRERA, J. Et al. A experiência na Reciclagem de Resíduos Sólidos Industriais. 1992. Guaíba. p. 48.
- MALTZ, R. "Avaliação ecotoxicológica do lodo da estação de tratamento de efluente da Riocell". Relatório Técnico Vida Produtos Biológicos Ltda. Guaíba. 1994.
- ROLLA, H.C. e HENRIQUES, J.A.P. Avaliação da Atividade Mutagênica de Amostras de Sedimento do Rio Guaiba e Lodo Proviniente da Indústria de Papel e Celulose. In: 28° Congresso-ABTCP. São Pulo. 1995. p. 561 575.
- ROLLA, H.C. e HENRIQUES, J.A.P. Avaliação da Atividade Mutagênica de Amostras de Sedimento do Rio Guaiba e Lodo Proviniente da Indústria de Papel e Celulose. In: 29° Congresso-ABTCP. São Paulo. 1996. p. 485 496.