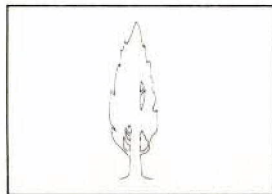


celulose e papel
organoclorados



INDEXADO

3200

Organoclorados em fábricas de celulose

Comitê de efluentes da ABTCP

1. Introdução

Os compostos orgânicos clorados (organoclorados) gerados em fábricas de pasta celulósica provêm de processos de branqueamento da pasta que empregam agentes de cloro.

O branqueamento de pastas celulósicas é uma operação cujo objetivo é obter, por processos econômicos e sem degradação apreciável dos polissacarídeos presentes, uma pasta alva e de brancura estável (1).

A celulose pura é branca, porém a pasta celulósica obtida de materiais lignocelulósicos pelos processos industriais correntes é colorida, variando desde o amarelo-claro até o marrom escuro, devido principalmente à presença de lignina e, também, em menores proporções, de resinas, materiais degradados e íons metálicos. Para tornar a pasta celulósica mais branca, estes materiais devem ser quimicamente modificados, a fim de reduzir suas características de absorção de luz. Além disto, podem ser oxidados, reduzidos ou hidrolisados para tornarem-se solúveis em soluções aquosas, sendo assim removidos.

O branqueamento com remoção dos materiais coloridos normalmente é feito em vários estágios, cada um consistindo da mistura da pasta com os reagentes químicos, da permanência da mistura em reatores adequados e da lavagem da pasta após a reação, a fim de se remover as substâncias solubilizadas.

Os branqueamentos multiestágios convencionais utilizam agentes de cloro. Porém, devido ao impacto ambiental causado pelos compostos formados com estes agentes de cloro, há uma tendência crescente no sentido de substituí-los, não total-

mente, mas pelo menos parcialmente, por outros compostos que causem um menor impacto ambiental.

Durante o branqueamento de uma pasta celulósica obtida pelo processo sulfato, 45 a 90 kg de material orgânico são dissolvidos por tonelada de pasta produzida. Deste material, 75 a 90% provém, em um sistema convencional, dos dois primeiros estágios do branqueamento (cloração e extração alcalina) e o restante, dos estágios subsequentes (2).

Na formação dos compostos de cloro, parte destes têm a molécula de cloro ligada de maneira covalente e outra parte iônica. Em ligações iônicas, o cloro é facilmente dissociado, fazendo com que estes compostos apresentem impactos ambientais quando comparados aos compostos ligados covalentemente.

O cloro ligado covalentemente também recebe comumente a denominação de cloro ligado organicamente. Com branqueamentos convencionais são produzidos, em média, 5 kg de cloro ligados organicamente por tonelada de pasta celulósica branqueada. Considerando-se uma produção mundial de pasta celulósica branqueada de 50 milhões de toneladas, são lançados anualmente cerca de 250 mil toneladas de cloro ligados organicamente (2).

2. Origem e natureza dos organoclorados

A pasta celulósica não branqueada tem os mesmos constituintes da matéria-prima lignocelulósica da qual proveio, porém em proporções diferentes e dependentes do processo empregado. Deste modo, nela se encontram: celulose, hemicelulose, lignina, materiais extraíveis em sol-

ventes orgânicos e sais minerais que resistiram ao processo de sua fabricação.

No branqueamento de pastas celulósicas o alvo é a lignina, porém os agentes alvejantes empregados também podem atacar os outros compostos presentes na pasta.

Até o momento, foram identificados, aproximadamente, 300 compostos diferentes em efluentes de fábricas de pasta celulósica branqueada. Dentre eles, mais de 200 são substâncias orgânicas cloradas (3). A Tabela I mostra os tipos principais.

Aproximadamente, 90% do cloro ligado organicamente presente em efluentes de pasta celulósica sulfato branqueada está em compostos de alto peso molecular (> 1.000), os quais não são de fácil identificação ou caracterização (3, 4, 5).

Estes compostos de alto peso molecular conferem muito da cor atribuída aos efluentes do branqueamento. Existem suposições de serem inativos biologicamente (devido aos seus tamanhos têm dificuldade de penetrar na membrana das células dos organismos). Deste modo, estes compostos pouco contribuem para o efeito tóxico do efluente e também para sua demanda bioquímica de oxigênio.

Tais compostos não são removidos através dos tratamentos primários e secundários para efluentes (5) e, a longo prazo, podem ser reduzidos em suas águas receptoras ou nos sedimentos a compostos menores, que, neste caso, serão biologicamente ativos e causadores de problemas ambientais (3, 4, 5). A biodegradação destes compostos de alto peso molecular causam a geração de com-

postos com propriedades lipofílicas, sendo citada a ação dos guaiacóis, veratróis e fenóis (6).

Já os compostos clorados de baixo peso molecular são tóxicos, mutagênicos e causam bioacumulação, uma vez que são capazes de penetrar na membrana das células (4, 5).

Os compostos fenólicos clorados (clorofenóis), que representam menos que 2% dos compostos orgânicos com o cloro ligado covalentemente, são os que mais contribuem para a toxicidade de efluentes do branqueamento juntamente com os ácidos resinosos e graxos (4). Verificou-se que tanto o nível de toxicidade como o de potencial de bioacumulação dos clorofenóis sobem com o aumento do número de átomos de cloro por molécula (2).

O Quadro 1 ilustra as fórmulas estruturais dos clorofenóis e a Tabela 2 mostra o teor destes compostos em efluentes combinados da cloração e da extração alcalina.

Devido a estes compostos serem derivados da lignocelulose e não dos extrativos da madeira, eles se encontram presentes na maioria dos efluentes

Tabela 1
Principais compostos orgânicos clorados em efluentes de fábricas de pasta celulósica branqueada

Tipo	Nº de variedades	Quantidade
Ácidos clorados	40	> 500 g/ton. pasta
Clorofenóis	40	> 100 g/ton. pasta
Aldeídos, cetonas e lactonas cloradas	45	~ 500 g/ton. pasta
Hidrocarbonetos clorados	45	---
Outros materiais clorados	20	---
Material clorado de alto peso molecular	---	> 4 kg Cl ₂ /ton. pasta

Fonte: Reeve e Earl (3)

do branqueamento de coníferas produzem, em alguns casos, aproximadamente duas vezes mais AOX (ver item 3) do que as plantas de branqueamento de folhosas (6, 8).

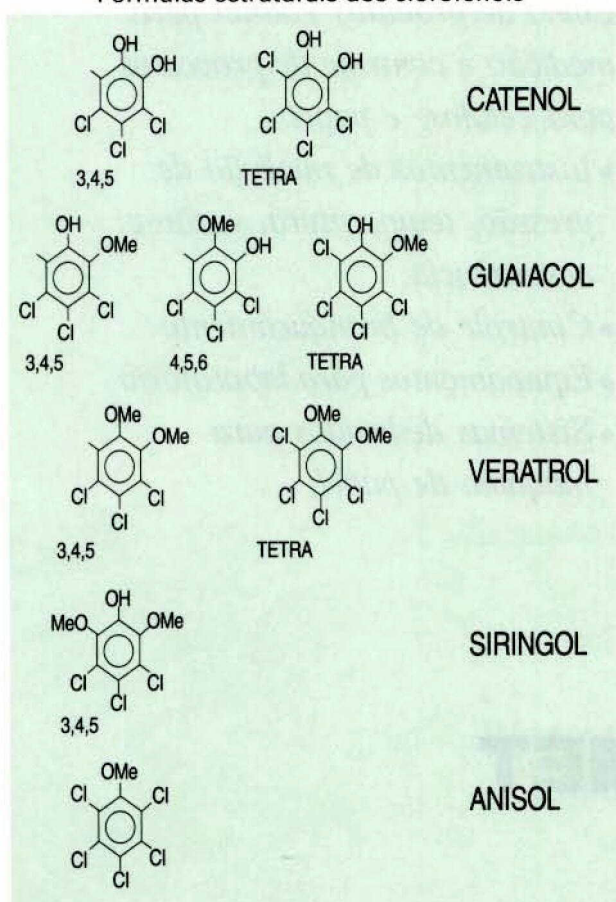
Os clorofenóis presentes em efluentes do branqueamento podem ser metilados através da ação de bactérias presentes no sedimento e podem tornar-se anisóis e veratróis clorados, que são mais tóxicos e têm maior potencial de bioacumulação (11).

Os clorofenóis predominantes no

estágio de cloração são os clorocatecóis e no estágio de extração alcalina, os cloroguaiacóis (4). Estes compostos não são facilmente biodegradados, especialmente em ambiente aeróbio (12).

Grande parte da toxicidade aguda de efluentes, da extração alcalina vem dos tricloroguaiacóis, tetracloroguaiacóis, ácidos mono e dicloroabiéticos, ácido 9, 10 - dicloroestereático e ácido 9, 10 - epoxiestereático (12). Dentre estes compos-

Quadro 1
Fórmulas estruturais dos clorofenóis



Fonte: Neilson (9)

Tabela 2
Compostos fenólicos clorados em efluente combinado da cloração e da extração alcalina

Composto	Gramas por tonelada de pasta não branqueada, seca em estufa no filtrado C+E.
Compostos diclorados	
2,4 diclorofenol	nd*
3,5 diclorocatecol	1,0
4,5 diclorocatecol	13,0
4,5 dicloroguaiacol	15,0
subtotal	29,0
Compostos triclorados	
2,4,6 triclorofenol	6,9
3,4,5 triclorocatecol	17,0
3,4,5 tricloroguaiacol	21,0
4,5,6 tricloroguaiacol	8,2
subtotal	53,0
Compostos tetraclorados	
2,3,4,6 tetraclorofenol	nd*
tetracloroguaiacol	7,3
tetraclorocatecol	9,3
subtotal	17,0
pentaclorofenol	nd*
Total de compostos fenólicos clorados	99,0
AOX (g Cl ₂ /ton. pasta) **	5300
Heptano-EOX (g Cl ₂ /ton. pasta) **	68,0

*nd= não detectado (< 0,6 g/ton. pasta)

** ver definição no item 3

Fonte: Earl e Reeve (10)

tos, o tetracloroguaiacol é o mais tóxico, o que se explica pelo número alto de cloro presente em sua molécula (12).

A quantidade de compostos clorados gerados na cloração e na extração alcalina é função direta da quantidade de cloro aplicada (4). Na cloração convencional da pasta celulósica, a carga de cloro é determinada pela quantidade de lignina residual na pasta, que, por sua vez, é indiretamente avaliada pelo teste de número Kappa ou número de permanganato. Deste modo, tais testes, quando empregados comparativamente em branqueamentos convencionais, são indicativos de onde haverá maior geração de compostos orgânicos clorados (8). No entanto, tal geração pode variar significativamente, dependendo das condições usadas no branqueamento, tais como temperatura, pH, consistência, tempo de retenção, etc. (5).

Sistemas anaeróbicos têm-se mostrado promissores na remoção de AOX (ver item 3), sendo que sistemas aeróbicos são menos eficientes (13).

Para os sistemas de tratamento secundário aeróbio, normalmente usados nas indústrias de celulose e papel (lodos ativados e lagoas aeradas), as reduções dos níveis de AOX no efluente ocorrem paralelamente com a redução mais intensa da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), COT (Carbono Orgânico Total) e da toxicidade (8).

Além dos compostos orgânicos clorados, mencionados até o momento, detectou-se em alguns efluentes do branqueamento e também em lodo e pasta celulósica branqueada a presença de dioxinas e furanos, o que colocou a indústria de pasta celulósica branqueada e a de papel na lista sempre crescente de uma das responsáveis pela geração de dioxinas.

O assunto dioxinas/furanos tornou-se tão polêmico que merece ser tratado com mais detalhes, o que será feito posteriormente em outro artigo. Por hora, é importante saber que as dioxinas (policlorados dibenzodioxinas - PCDD) e os furanos (policlorados dibenzofuranos - PCDF) são compostos aromáticos tricíclicos que possuem propriedades físico-químicas e biológicas semelhantes (14).

A Figura 1 mostra a fórmula estru-

tural e o sistema de numeração das PCDD e PCDF. Cabe lembrar que estes compostos formam uma grande família isomérica (75 para os PCDD e 135 para os PCDF) de acordo com o número de átomos de cloro presentes e a sua distribuição (14).

Acredita-se que a maior parte dos PCDD e PCDF originam-se nas etapas de cloração e extração alcalina (14) e, também, que algumas classes de produtos clorados oriundos da reação com a lignina são precursores de PCDD e PCDF (15).

Os níveis encontrados de PCDD e PCDF são baixos, em uma escala de picograma/quilograma de água (ppq).

- mineralização, ou seja, a conversão do cloro ligado covalentemente em íons cloretos;

- determinação dos íons cloretos.

Os métodos para medir a quantidade de cloro ligado de maneira covalente a compostos orgânicos são conhecidos com a seguinte nomenclatura (3) :

CLOT = cloro orgânico total (em inglês é TOCL - *total organic chlorine*)

XOT = halogênio orgânico total (em inglês é TOX - *total organic halogen*).

XOA = halogênio orgânico adsorvido (em inglês é ADX - *adsorbable organic halogen*). Esta técnica

mede também compostos orgânicos voláteis, como por exemplo, o clorofórmio, pois se utiliza adsorção em carvão ativo.

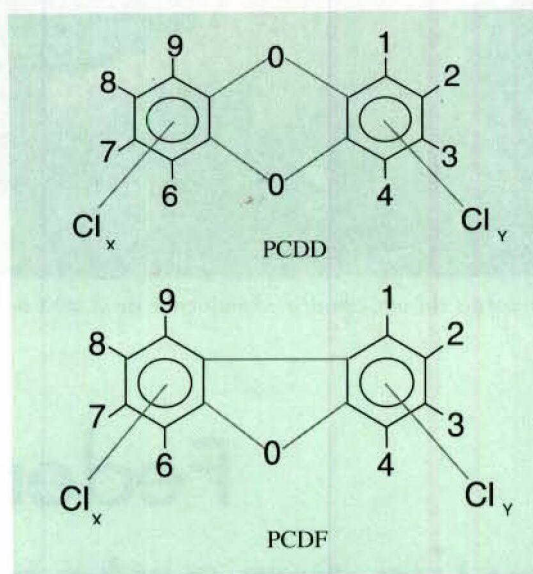
CLOE = quantidade de cloro ligado organicamente e que pode ser extraído com solvente (em inglês é EOCL - *solvent extractable chlorinated organic material*)

XOE = quantidade de halogênio ligado organicamente e que pode ser extraído com solvente (em inglês é EOX - *solvent extractable halogenated organic material*).

O AOX é um termo genérico que inclui compostos cujo peso molecular varia de 40 a 40000 (8). Os valores de AOX e TOX nada dizem sobre a toxicidade dos compostos orgânicos individuais neles computados. O efeito biológico só ocorre quando a substância em partículas é tomada pelo organismo vivo. No ambiente aquático, substâncias bioacumuladoras concentram-se nas camadas gordas ou nos tecidos graxos do organismo. A determinação de EOCL e EPOCL (*extractable persistent organically bound chlorine*) pode dar alguma informação sobre a capacidade potencial de bioacumulação de efluentes do branqueamento (12).

A formação de AOX pode ser

Figura 1
Fórmula estrutural e sistema de numeração dos PCDD e do PCDF



Fonte: Rebolledo (14).

3. Análise dos Organoclorados

Embora este seja um tema que também deverá ser tratado com mais detalhes em um artigo posterior, aqui serão mencionados os métodos existentes para análise dos organoclorados, principalmente devido à sua nomenclatura especial que é largamente utilizada em toda literatura pertinente a estes compostos.

Devido à um grande número e variedades de compostos orgânicos clorados, foram desenvolvidos métodos para sua determinação genérica. Estes métodos normalmente seguem as seguintes etapas (3) :

- separação do cloro ligado covalentemente dos íons cloretos;

aproximadamente estimada pelas cargas de cloro e dióxido de cloro usadas no branqueamento, de acordo com a equação de Germgard, descrita a seguir (6, 16):

$AOX, \text{ kg/tsa} = 0,1 (\text{CL}_2 + 0,526 \text{ CLO}_2)$ sendo que $\text{CL}_2, \text{ CLO}_2$ são expressos em kg de cloro ativo/tsa.

Esta equação é válida apenas para o primeiro estágio de branqueamento, quer seja efetuado somente com cloro molecular ou com este combinado com dióxido de cloro ou hipoclorito (3).

Os compostos determinados pelo método EOCL são mais lipofílicos o que significa que são atraídos pela gordura e, portanto, tendem a se bioacumular, representando uma ameaça maior ao ambiente. O valor de EOX varia de acordo com o solvente empregado. Solventes apolares, como heptano e ciclohexano, extraem materiais mais lipofílicos (2).

A Figura 2 mostra os teores de CLOT em frações de efluentes C e E com massas moleculares diferentes (4). A Figura 3 mostra o efeito da ordem de mistura de efluentes de fábricas de celulose no teor de clorofórmio (17, 18).

4. Comentários

A literatura relativa aos organoclorados é bastante vasta no que se refere à fábricas de pasta celulósica branqueada. Apesar de alguns trabalhos emitirem conclusões contrárias sobre um mesmo ponto (por exemplo, referências 2 e 18), todos concordam com o fato de que os organoclorados são indesejáveis nos efluentes de fábricas de celulose e papel e cada vez mais serão objetos de controle.

O uso de cloro como agente de branqueamento resulta na geração de uma ampla série de compostos organoclorados, sendo que muitos são citados de direta significância toxicológica, enquanto outros podem ser modificados pela ação de microorganismos tornando-se mais tóxicos, mais persistentes e mais passíveis de bioacumulação do que os compostos originais.

Muitos dos compostos descarregados permanecem não identificados, apesar de consideráveis pesquisas direcionadas na caracterização do licor de branqueamento com cloro.

Quanto à avaliação toxicológica dos efluentes, o simples uso de testes de toxicidade com alguns dos organismos bioindicadores de toxicidade aguda e crônica não se

mostram suficientes para prever efeitos das descargas às comunidades ecológicas no corpo receptor, isto decorrente da diversidade de respostas toxicológicas baseadas em diferenças no habitat, metabolismo e no tipo de resposta específica destes testes (efeito agudo e crônico). Tem sido sugerido não existir ligação direta entre o AOX e a toxicidade do efluente, devido à presença de outros compostos não-organoclorados também causadores de toxicidade.

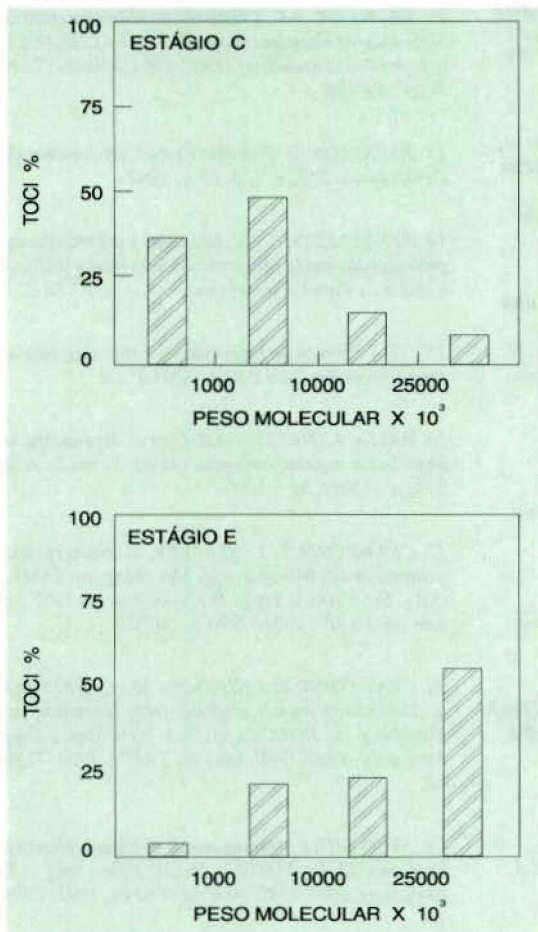
Tentativas direcionadas em se reduzir a demanda de cloro na seqüência de branqueamento para menor geração de organoclorados tem sido realizadas de várias maneiras; porém, as alterações no processo de branqueamento objetivando a redução na carga poluente do efluente podem diminuir a qualidade do produto e requerem investimentos capitais em instalações e no uso de químicos alternativos com conseqüente elevação no custo de obtenção da polpa.

De outra forma, a redução nas cargas de AOX presente no efluente podem ser significativamente obtidas através de processos de tratamentos químicos e biológico, combinados ou não. Porém, as conseqüências ambientais de baixas cargas lançadas ao ambiente ainda não é seguramente conhecida.

Nos países industrializados como Alemanha, Suécia, EUA e outros já estão sendo impostos limites e metas para o lançamento de organoclorados expressos na forma de AOX, com sucessivas restrições para os anos futuros. Os limites adotados e propostos por alguns países serão citados em artigo posterior.

Figura 2

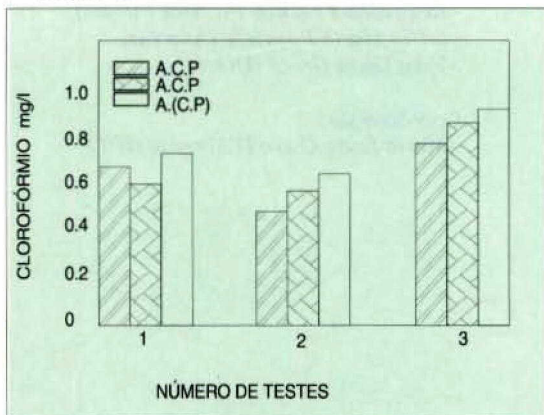
Distribuição de TOCI em frações de massa molecular, separados dos estágios C e E do branqueamento



Fonte: Heimburger et alli (4)

Figura 3

O efeito da ordem de mistura de efluentes ácidos da planta de branqueamento. C = efluente cáustico do branqueamento. P = efluente da polpação.



Fonte: Crawford e Stryker (17)