

ROBSON SILVA MENDES JÚNIOR

**TESTE RESPIROMÉTRICO NA PREDIÇÃO DE EFEITOS ADVERSOS
AO TRATAMENTO BIOLÓGICO EM PARADAS GERAIS DE
FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA – MINAS GERAIS
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

M538t
2015

Mendes Júnior, Robson Silva, 1989-
Teste respirométrico na predição de efeitos adversos ao
tratamento biológico em paradas gerais de fábricas de polpa
celulósica e papel / Robson Silva Mendes Júnior. – Viçosa, MG,
2015.

ix, 53f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Cláudio Mudado Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.49-53.

1. Resíduos industriais - Tratamento biológico - Toxicidade.
2. Indústria de celulose. 3. Papel - indústria. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal.
Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 628.51

ROBSON SILVA MENDES JUNIOR

**TESTE RESPIROMÉTRICO NA PREDIÇÃO DE EFEITOS ADVERSOS
AO TRATAMENTO BIOLÓGICO EM PARADAS GERAIS DE
FÁBRICAS DE POLPA CELULÓSICA E PAPEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

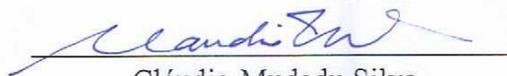
APROVADA: 28 de setembro de 2015.



Ana Augusta Passos Rezende



Hygor Aristides Victor Rossoni



Cláudio Mudadu Silva
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), pela oportunidade de realizar este curso.

Ao meu orientador, professor Dr. Cláudio Mudadu Silva, pela amizade, pelo permanente incentivo, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho e pelas diversas oportunidades que me ofereceu.

À professora Ana Augusta, pelo apoio, pela amizade e pelo incentivo; e ao professor Hygor, pelos ensinamentos e pelas valiosas sugestões de melhorias no trabalho.

Aos demais professores do Laboratório de Celulose e Papel (LCP), pelos ensinamentos e pelas amizades construídas.

Aos colegas do LCP, pela disposição em ajudar sempre que necessário e pela boa convivência durante o período em que por lá estive. Em especial, aos colegas do Laboratório de Meio Ambiente Pedro Maia, Luís Eduardo, Larissa Quartaroli, Tatiana Condezo, Rafles, Ismarley, Rafael Quezada e Raquel; aos estagiários e a todos os outros que estiveram conosco.

Aos amigos e agora colegas de trabalho da Suzano Papel e Celulose, unidade Mucuri, pelo apoio e pela disponibilização de meios para desenvolvimento do projeto.

À minha namorada-noiva-esposa, Hiani, de cuja convivência por vezes me privei, em função da necessidade de dedicação à vida profissional e ao aprimoramento dos estudos.

Agradeço principalmente aos meus pais: do exemplo que me dão no dia a dia emana a força e a perseverança para continuar e a sabedoria de vida que tento absorver.

SUMÁRIO

Página

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Os processos de produção de polpa celulósica kraft branqueada e os efluentes gerados	5
2.2 Parâmetros de qualidade dos efluentes e tratamento biológico.....	6
2.3 Toxicidade dos efluentes da indústria de polpa celulósica	7
2.4 Toxicidade de licores, condensados, lixiviados e substâncias utilizadas na indústria de polpa celulósica	10
2.5 Spirometria.....	15
3 MATERIAL E MÉTODOS	21
3.1 Efluentes	21
3.2 Caracterização dos efluentes.....	22
3.2 Testes respirométricos.....	22
3.3 Tratamento estatístico	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 Caracterização dos efluentes.....	25
4.2 Testes respirométricos.....	26
4.2.1 Licor preto a 1% (LP1%).....	27
4.2.2 Licor verde	29
4.2.3 Condensado terciário	32
4.2.4 Lixiviado de cinzas	35
4.2.5 Água industrial contendo traços de clorato	38
4.2.6 Anilina.....	41
4.2.7 Biocida	43
4.3 Relações entre dosagem e efeito esperado	45
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Relação entre dosagem de diclorofenol e atividade respirométrica.....	17
Figura 2 – Relação entre dosagem de diclorofenol e remoção de DQO.....	18
Figura 3 – Fluxograma de realização de testes respirométricos.	23
Figura 4 – Taxas de utilização de oxigênio nos testes com licor preto a 1%.....	27
Figura 5 – Variação da TUO no teste com licor negro (1%).	28
Figura 6 – TUO no teste com licor verde.....	31
Figura 7 – TUO no teste com condensado terciário.....	33
Figura 8 – Toxicidade do condensado contaminado.....	34
Figura 9 – TUO no teste com lixiviado de cinzas – testes com dosagens pequenas.....	36
Figura 10 – TUO no teste com lixiviado de cinzas – testes com dosagens maiores.	37
Figura 11 – Efeito da adição de lixiviado de cinzas nos testes respirométricos ¹	38
Figura 12 – Perfil da TUO antes e após adição do contaminante.	39
Figura 13 – Inibição respirométrica proveniente da adição de água industrial contendo traços de clorato.	40
Figura 14 – TUO nos testes com anilina.....	42
Figura 15 – Toxicidade da anilina.....	43
Figura 16 – Perfis respirométricos dos testes com biocida.	44
Figura 17 – Toxicidade do biocida.	45

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Características dos efluentes setoriais em fábricas de polpa celulósica e papel.....	6
Tabela 2 – Informações ecotoxicológicas do biocida	15
Tabela 3 – Informações ecotoxicológicas do alvejante anilina	15
Tabela 4 – Efluentes testados e suas origens durante PG.....	22
Tabela 5 – Métodos utilizados nas análises químicas e físicas	22
Tabela 6 – Métodos utilizados nas análises químicas e físicas	24
Tabela 7 – Caracterização de E1 e E2 usado nos testes respirométricos	25
Tabela 8 – Caracterização dos efluentes setoriais selecionados.....	26
Tabela 9 – Efeitos da adição de licor negro 1% sobre a TUO do reator de bancada	28
Tabela 10 – TUO Licor preto – resumo estatístico	30
Tabela 11 – TUO licor verde – resumo estatístico.....	32
Tabela 12 – TUO Condensado terciário – resumo estatístico	34
Tabela 13 – Toxicidade observada: condensado terciário.....	34
Tabela 14 – Resumo estatístico do teste com lixiviado de cinzas em baixas concentrações	36
Tabela 15 – Resumo estatístico do teste com lixiviado de cinzas em concentrações mais altas	37
Tabela 16 – Efeito da adição de lixiviado de cinzas sobre a TUO.....	37
Tabela 17 – Resultados ecotoxicológicos do teste com lixiviado de cinzas	38
Tabela 18 – Resumo estatístico dos testes respirométricos com água industrial contendo traços de clorato em menores proporções	39
Tabela 19 – Resumo estatístico dos testes respirométricos com água industrial contendo traços de clorato em maiores proporções.....	40
Tabela 20 – Resultados ecotoxicológicos do teste com água industrial contendo traços de clorato.....	41
Tabela 21 – Resumo dos testes com anilina.....	42
Tabela 22 – Resultados ecotoxicológicos do teste com anilina	43
Tabela 23 – Resumo dos testes com biocida.....	44
Tabela 24 – Resultados ecotoxicológicos do teste com biocida	45
Tabela 25 – Recomendações para o descarte dos efluentes testados	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
PG	Parada geral para manutenção
TUO	Taxa de Utilização de Oxigênio
CE ₅₀	Concenração Efetiva a 50% da população
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
ECF	<i>Elementar Chlorine Free</i>
TCF	<i>Total Chlorine Free</i>
AOX	Halogênios Orgânicos Adsorvíveis
LP1%	Licor Preto a 1% de consistência

RESUMO

MENDES JÚNIOR, Robson Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, setembro de 2015. **Teste respirométrico na predição de efeitos adversos ao tratamento biológico em paradas gerais de fábricas de polpa celulósica e papel.** Orientador: Cláudio Mudado Silva.

No presente trabalho buscou-se determinar as taxas máximas de envio de efluentes setoriais de fábricas de polpa celulósica e papel para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) durante o período de paradas gerais (PG), sem que ocorram efeitos adversos ao bom funcionamento da ETE e ao meio ambiente. Durante as PG alguns tanques e linhas de transferência precisam ser drenados, mas possuem substâncias potencialmente tóxicas em seu interior. O objetivo deste estudo foi determinar formas de drenar essas substâncias sem causar efeitos adversos especialmente no estágio de tratamento biológico. Amostras de efluentes e lodo biológico da ETE de uma fábrica integrada de polpa celulósica e papel foram utilizadas nos testes. Os testes respirométricos, utilizando reatores de bancada, foram montados para determinar as proporções máximas de adição desses efluentes setoriais com o mínimo efeito sobre a respiração celular dos microrganismos presentes no reator biológico. Durante os testes todas as condições ambientais foram mantidas dentro das faixas ideais, de acordo com a literatura. A taxa de utilização de oxigênio (TUO) foi medida antes e depois da adição de cada efluente. A inibição da respiração microbiológica foi utilizada para determinação da Concentração de Efeito para 50% da população (CE_{50}) e Concentração de Efeito Não Observado (CENO). Os testes se mostraram bastante sensíveis e adequados à previsão de efeitos tóxicos sobre sistemas de tratamento biológicos aeróbios. Os resultados, assim como o método utilizado, podem ser utilizados para melhorar o gerenciamento de envios de efluentes tóxicos à ETE durante as paradas gerais. Foram testadas cinco substâncias presentes nas fábricas de polpa celulósicas e duas substâncias comumente utilizadas em fábricas de papel: licores preto e verde, condensado terciário (contaminado), lixiviado de cinzas da caldeira de recuperação (*Ash Leaching*), água industrial proveniente do processo de síntese de dióxido de cloro, contendo traços dos reagentes e produtos utilizados nesse processo, e, por último, as duas substâncias utilizadas em fábricas de papel: biocida e anilina azul. Dentre as substâncias testadas, o método utilizado apontou para efeitos tóxicos do condensado

terciário, da água industrial proveniente do gerador de dióxido de cloro, do lixiviado de cinzas, do biocida e da anilina azul. Para essas substâncias foram estabelecidas recomendações sobre taxas de descarte para a ETE de forma a evitar a ocorrência de danos ao sistema biológico de tratamento de efluentes. Todos os resultados foram aplicados a uma situação real em uma fábrica de polpa celulósica, e após cada parada geral o sistema de tratamento se manteve tão eficiente quanto antes do início das drenagens.

ABSTRACT

MENDES JÚNIOR, Robson Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, September of 2015. **Respirometric test in prediction of adverse effects on biological treatment during maintenance shutdowns in pulp and paper mills.** Adviser: Cláudio Mudadu Silva.

This work deals with the determination of maximum sectorial effluents flow rates to the Wastewater Treatment Plant (WWTP) during maintenance shutdowns on Pulp and Paper Mills without any important consequence to the treatment facility. During shutdowns some tanks and pipe lines must be drained, but sometimes they have toxic substances in them, the major purpose of this work was to determine ways to drain these substances causing no undesirable effect especially on the biological effluent treatment stage. Effluents samples of a Brazilian pulp and paper integrated mill and its biological WWTP sludge were used in the tests. Respirometric tests in lab scale reactors were used to determine the major acceptable flux of each considerate sectorial effluent without causing any significant toxic effect to the biological treatment system. During tests each environmental condition was kept in the best range, accordingly to the literature. The Oxygen Uptake Rate (OUR) was measured before and after sectorial effluent incorporation. The inhibition of microbial respiration was considered to determine the Medium Inhibitive Concentration (IC₅₀) and the no-observed-effect-concentration (NOEC). Five substances from pulp mill and two from the paper mill were tested, they are: black and green liquor, foul condensate, ash leaching, contaminated water from chloride dioxide generation process, and the two substances from paper mill: a biocide and blue aniline. Between the tested substances, the foul condensate, ash leaching, contaminated water from chloride dioxide generation process, the biocide and blue aniline appeared to be toxic to the biological stage of the WWTP. The results and the proposed methodology seem to be useful in the definition of strategies to the optimization of drainages occurring during maintenance shutdowns of Pulp and Paper Mills and can be often used as a strategy to increase system stability. All the results were applied to a real situation in a 2 million tons per year pulp and paper mill, and after each maintenance shutdown the biological system kept as efficient as before the drainages started.

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes para adequação aos padrões legais de lançamento tem sido uma grande preocupação da indústria de polpa celulósica e papel, pois gera grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e presença de cor. Além do estrito cumprimento da legislação ambiental, outro aspecto igualmente importante se refere à imagem da empresa junto à opinião pública, aos clientes e à sociedade de modo geral, cada vez mais atentos e exigentes, principalmente devido ao fácil acesso às informações divulgadas nas mídias.

A indústria de polpa celulósica e papel é uma grande consumidora de água. Além do consumo em todas as etapas do processo, a água é utilizada na lavagem de máquinas, tubulações e pisos e é incorporada também aos produtos e resíduos gerados. O consumo médio de água das fábricas de polpa celulósica era de aproximadamente 110 m^3 por tonelada de polpa celulósica seca ao ar na década de 1970. Hoje esse consumo varia entre 30 e $60 \text{ m}^3 \text{ tsa}^{-1}$. Embora tenha havido uma grande redução no período, o volume de efluentes a serem tratados antes do lançamento nos corpos d'água receptores ainda é muito expressivo.

O lançamento de efluentes também passou a ser considerado um assunto de interesse econômico após a promulgação da Lei nº 9.433/97, que instituiu a Política Nacional dos Recursos Hídricos no Brasil. No ano seguinte, foi promulgada a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, que dispõe sobre sanções penais e administrativas para condutas e ações que degradem o meio ambiente, o que levou as empresas a fortalecerem a pauta sobre o meio ambiente nas suas decisões.

As indústrias de polpa celulósica e papel, de modo geral, utilizam sistemas de tratamento de efluentes compostos por:

- a) tratamento preliminar para remoção de sólidos grosseiros;
- b) tratamento primário para remoção de sólidos suspensos, ajuste de pH e temperatura;
- c) tratamento secundário para remoção de matéria orgânica (normalmente medidas pela Demanda Química de Oxigênio (DQO) e pela Demanda Bioquímica de Oxigênio – DBO₅); e
- d) tratamento terciário para remoção da DQO recalcitrante e cor, quando necessário.

Os efluentes gerados caracterizam-se, entre outros fatores, por possuírem alta carga orgânica, sendo comum a utilização de uma etapa biológica para o seu tratamento. Dentre os sistemas biológicos mais utilizados nessa tipologia industrial destacam-se os sistemas de lodos ativados e os sistemas de lagoas aeradas. Esses sistemas se baseiam na utilização de microrganismos aeróbios para conversão de matéria orgânica afluyente em gases e lodo biológico, que é retido e retirado do sistema.

Assim como em qualquer sistema biológico, a atividade microbiológica em sistemas de tratamento pode ser afetada pela presença de compostos químicos que exerçam efeitos tóxicos ou inibitórios sobre o metabolismo desses microrganismos (JORDÃO; PESSOA, 2011). Em indústrias de polpa celulósica e papel o lançamento de alguns efluentes setoriais no sistema de tratamento de efluentes pode exercer efeito tóxico sobre os microrganismos responsáveis pela transformação da matéria orgânica, o que é um sério problema quando é necessário fazê-lo (SMITH *et al.*, 2003).

Durante as paradas gerais (PG), que consistem em paradas no processo de produção destinadas à manutenção corretiva e preventiva de equipamentos e instalações, pode ser necessária a realização de descarte de diversas correntes aquosas tidas como atípicas ao sistema de tratamento de efluentes, além de haver variações na qualidade e na quantidade dos efluentes gerados. Em unidades industriais essa é uma das poucas oportunidades no decorrer de um ano para parada de equipamentos, inspeção de tanques e linhas de transferência de materiais, sendo necessário esvaziá-los para permitir a entrada e intervenção. O esvaziamento desses tanques e linhas de transferência pode ser feito para a ETE ou recuperado em outros tanques, no entanto para diminuir o tempo parado as fábricas de polpa celulósica e papel buscam fazê-lo da forma mais rápida possível.

Durante o processo de parada de produção há redução gradual do ritmo de produção e, conseqüentemente, da geração de efluentes. Pode haver picos momentâneos de geração de efluentes em decorrência do início da drenagem de materiais estocados em tanques e linhas que comecem a ser disponibilizados para manutenção, no entanto esses efluentes podem ter composições significativamente diferentes das composições dos efluentes normalmente recebidos na ETE.

Smith *et al.* (2003) demonstraram ser possível, a partir da definição de uma estratégia de operação do sistema de tratamento de efluentes durante as PG, manter e/ou recuperar rapidamente a eficiência do sistema biológico de tratamento de efluentes após a parada geral. No entanto, Rodrigues *et al.* (2010) mostraram haver efeitos tóxicos e

consequentemente diminuição da eficiência do sistema biológico de tratamento em decorrência da realização de drenagens durante as PG.

As fábricas contam geralmente com lagoas de derrames (emergência), que são operadas desviando-se efluentes potencialmente tóxicos. O desconhecimento acerca do nível de toxicidade dos efluentes setoriais faz com que os desvios sejam realizados desnecessariamente, e apesar de a capacidade dessas lagoas ser variável, esses desvios aceleram o enchimento das lagoas, podendo vir a restringir a realização de novos desvios durante a PG. Além disso, a própria drenagem da lagoa de derrames deve ser realizada de modo a não gerar efeitos tóxicos sobre a ETE.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Os objetivos deste trabalho foram avaliar, por meio de testes respirométricos, a toxicidade de efluentes eventualmente descarregados em fábricas de polpa celulósica e papel durante paradas gerais programadas e padronizar uma metodologia para definição de taxas máximas de envio desses efluentes nessas ocasiões, visando definir as estratégias de drenagens durante PG.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste estudo foram:

Implementar uma metodologia para definição de taxa máxima de drenagem de tanques de contenção e lagoa de emergência contendo efluente contaminado com tipologias e concentrações de substâncias desconhecidas, cuja caracterização laboratorial (marcha analítica) seja muito dispendiosa e/ou inútil.

Definir a taxa máxima de drenagem de efluentes e substâncias selecionados que sejam passíveis de ser drenados de forma planejada ou em decorrência de derrames acidentais.

Conhecer níveis de toxicidade de efluentes selecionados para gerar conhecimento técnico capaz de embasar critérios de desvios de efluentes para tanques de contenção ou lagoas de emergência em decorrência de toxicidade conhecida ao sistema de tratamento de efluentes.

Definir estratégia para realização segura de drenagens de efluentes setoriais, considerados atípicos na indústria de polpa celulósica.

Adaptar e simplificar o teste da taxa específica de utilização de oxigênio (TEUO) descrito por APHA (2012), Método 2710B, para uso em indústria de polpa celulósica e papel, tornando-o mais prático e adequado às necessidades da indústria.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Os processos de produção de polpa celulósica kraft branqueada e os efluentes gerados

A indústria de polpa celulósica é altamente dependente da disponibilidade de água. Seus processos industriais demandam intensa utilização de água, conseqüente-mente há significativa geração de efluentes.

Parte expressiva da madeira que entra em uma fábrica de polpa celulósica não é convertida em produto final. Seu destino é variável, mas envolve produto final, queima em caldeira de força (principalmente cascas), transformação em resíduos, transformação em material orgânico queimado em caldeiras de recuperação e carga orgânica de efluentes. Esse é o principal motivo de os efluentes das indústrias de polpa celulósica possuírem elevada carga orgânica. Esses efluentes ainda têm grande potencial de gerar efeitos danosos ao meio ambiente aquático, uma vez que carregam grande Demanda Bioquímica por Oxigênio (DBO), podem conter substâncias orgânicas halogenadas com diferentes níveis de substituição aromática (função do processo utilizado no branqueamento da polpa), além de carregarem sólidos em suspensão (principalmente fibras perdidas no processo), carboidratos, lignina, extrativos da madeira, compostos sulforosos, dentre uma infinidade de substâncias.

Algumas dessas substâncias são de ocorrência natural na madeira, como taninos, ácidos resinosos e fragmentos de lignina. Outras são compostos xenobióticos, ou seja, formados durante o processo de produção de polpa celulósica, como compostos organoclorados (ALI; SREEKRISHNAN, 2001).

Apesar de ser um produto que chega ao mercado com pequena quantidade de água (5 a 10%), a polpa celulósica passa por diversas lavagens e por tratamentos com soluções aquosas. A água é também utilizada como meio de transporte de fibras nos processos fabris, e como resultado são gerados efluentes setoriais com características totalmente diferentes, que se somam para gerar efluentes com alta carga orgânica e elevada cor, além da marcante presença de organoclorados e compostos oriundos da madeira. Pokhrel e Viraraghavan (2004) dividem os efluentes gerados na indústria de polpa celulósica em cinco grandes categorias, como apresentado resumidamente na Tabela 1. Como pode ser constatado, as características do efluente estão diretamente relacionadas ao processo que o

origina, variando bastante, entre os efluentes setoriais, em quantidade e qualidade dentro de uma mesma indústria.

Tabela 1 – Características dos efluentes setoriais em fábricas de polpa celulósica e papel

Origem	Características Principais
Preparação da madeira (Pátio de Madeiras)	Sólidos sedimentáveis <ul style="list-style-type: none"> • Areia • Cascas/fragmentos de madeira • Cavacos • Outros sólidos grosseiros
Digestão da madeira (Digestor)	Elevada carga orgânica, cor, condutividade elétrica e pH elevados <ul style="list-style-type: none"> • Fragmentos de lignina • Extrativos da madeira • Compostos de enxofre • Sais mineirais
Branqueamento	Elevada vazão Elevada carga orgânica e cor <ul style="list-style-type: none"> • Fragmentos de lignina dissolvidos • Carboidratos dissolvidos • Compostos orgânicos halogenados • Compostos inorgânicos (residual dos químicos e co-produtos das reações de branqueamento)
Máquina de Papel	Fibras (sólidos em suspensão) e carga orgânica <ul style="list-style-type: none"> • Fibras (e fragmentos) • Carga mineral • Aditivos não retidos

Fonte: adaptado de Pokhrel e Viraraghavan (2004).

2.2 Parâmetros de qualidade dos efluentes e tratamento biológico

Em grande parte das fábricas de polpa celulósica o tratamento de efluentes é composto por uma sequência de tratamentos classicamente divididos em preliminar, primário e secundário, sendo ainda raro no Brasil os sistemas de tratamento que contemplem uma etapa terciária.

O tratamento secundário ou biológico pode ser realizado por meio de diferentes tecnologias. Entre as tecnologias aeróbias e anaeróbias, as primeiras são preferidas pelas fábricas de polpa celulósica.

É sabido que a eficiência de qualquer sistema biológico de tratamento de efluentes é função não somente dos parâmetros de qualidade do efluente tratado, mas também de suas variações de qualidade (CARTER; BARRY, 1975; DIEZ *et al.*, 2002; JORDÃO; PESSOA, 2011).

Classicamente, a literatura especializada lista uma série de parâmetros de qualidade de maior ou menor importância para o tratamento biológico. São citados os parâmetros de natureza física, química e biológica, assim como suas faixas ideais de variação para que o tratamento biológico de efluentes seja otimizado.

A busca pela otimização operacional deve resultar em dois aspectos em uma ETE: primeiro estabilidade e segundo desempenho otimizado (von SPERLING, 1996). Assim, deve-se atentar para os parâmetros que são variáveis e controláveis no processo de tratamento de efluentes, como: pH, temperatura, presença/ausência de oxigênio e sua concentração, concentração de nutrientes e, dentre diversos outros fatores, a toxicidade.

Diez *et al.* (2002) demonstraram a importância de manutenção de nutrientes, temperatura e concentração de sólidos em níveis adequados para que o sistema de tratamento de efluentes de indústrias de polpa celulósica se mantenha eficiente. Variações abruptas de qualidade do efluente também podem gerar efeitos indesejáveis na qualidade do efluente, assim como variações significativas na população microbiológica presente nos sistemas aerados de tratamento (CARTER; BARRY, 1975; SMITH *et al.*, 2003).

2.3 Toxicidade dos efluentes da indústria de polpa celulósica

Os poluentes descarregados no efluente das indústrias de papel e polpa celulósica afetam, em vários aspectos, os ambientes aquáticos. Diversos autores, em diferentes ocasiões, reportaram efeitos tóxicos ocasionados por exposição desses efluentes.

Muitos autores relataram a presença de compostos tóxicos em peixes ou efeitos desses compostos, como a observação de estresse respiratório, alteração da atividade de enzimas, mortalidade, mutagenicidade, danos hepáticos e genotóxicos (LEPPÄNEN; OIKARI, 1999; ERICSON; LARSSON, 2000; SCHNELL *et al.*, 2000).

Em situações em que ainda ocorre lançamento de efluentes sem tratamento, esses efeitos são mais marcantes, tal como descrito por Baruah e Das (1997), analisando os efeitos do descarregamento de efluente de indústria de polpa celulósica sem tratamento em regiões alagadas da Índia, onde estaria acontecendo significativa redução da população de plancton em decorrência de seus efeitos tóxicos.

Alguns compostos comumente presentes em efluentes de indústrias de polpa celulósica e papel são considerados tóxicos a diversos níveis tróficos, tanto para organismos simples (procariontes) quanto para organismos mais complexos (eucariontes de reinos superiores). Segundo Ali e Sreekrishnan (2001), alguns dos compostos orgânicos

halogenados, os de maior número de substituição por halogênios, são altamente tóxicos, persistentes e bioacumulativos. Por mais que as dioxinas e os furanos não sejam mais compostos comumente encontrados em efluentes de indústrias de polpa celulósica (BAJPAI, 2011), há outros compostos que conferem toxicidade aguda e/ou crônica aos efluentes dessa tipologia industrial (ALI; SREEKRISHNAN, 2001).

Em alguns estudos a presença de taninos, compostos fenólicos poliméricos, foi associada a efeitos tóxicos letais e subletais. Temmink *et al.* (1989), por exemplo, encontraram efeitos tóxicos agudos usando carpas (*Cyprus carpiu* L.) como organismos testes em solução contendo elevada concentração de taninos, simulando os possíveis efeitos do licor preto. Os taninos e os compostos formados de sua biodegradação também são relatados como tóxicos a bactérias metanogênicas, com dose letal para 50% da população (DL₅₀) próxima a 600 mg DQO.L⁻¹ (expresso como DQO).

Em se tratando de indústrias de polpa celulósica kraft branqueada, a maior parte dos estudos e efeitos conhecidos se relaciona à presença de organoclorados. De fato, estudos mostram que a maior parte da toxicidade aguda detectada em efluentes de indústrias de polpa celulósica provém dos efluentes dos estágios de branqueamento (MARIA *et al.*, 2014).

A descoberta da presença dos compostos dibenzodioxinas policloradas e dibenzofuranos policlorados, considerados como dois dos grupos de substâncias mais tóxicos existentes, forçou e acelerou a troca dos agentes branqueadores utilizados na indústria de polpa celulósica, deixando de usar o cloro (Cl₂) e demais sais à base de cloro (BAJPAI, 2011). Essa evolução levou ao desenvolvimento de processos alternativos, como: *Elementar Chlorine Free* (ECF), *Elementar Chlorine Free light* (ECF light) e *Total Chlorine Free* (TCF). A tecnologia ECF não utiliza cloro (Cl₂), mas utiliza dióxido de cloro (ClO₂); a ECF light tem uso reduzido de dióxido de cloro (ClO₂); e a TCF não utiliza qualquer composto à base de cloro. As tecnologias ECF e ECF light são as mais utilizadas atualmente para produção de polpa de alta alvura (VENTORIM *et al.*, 2009).

Bajpai e Bajpai (1996) ressaltaram que são muitos os compostos orgânicos clorados (mais de 200) já identificados em filtrados do branqueamento. Segundo eles, os efluentes do branqueamento apresentam alta toxicidade a diversos organismos e boa parte da toxicidade observada se deve à presença de organoclorados, especialmente quando o Cl₂ é usado como agente de branqueamento. A toxicidade de compostos organoclorados cresce com o aumento do número de substituição por átomos de cloro na estrutura (BERRY *et al.*, 1991). Acredita-se que alguns dos compostos mais clorados formados possuem efeitos

drásticos sobre a ação de algumas enzimas por terem o tamanho exato para se acoplarem a algumas moléculas orgânicas essenciais (BAJPAI; BAJPAI, 1996). De fato, a ação de substâncias policíclicas aromáticas, cloradas ou não, como a conhecida dibenzo-p-dioxina ou furano, flavonoides e fitoesteroides e outros compostos presentes no efluente de indústrias de polpa celulósica, é citada como inibidoras da ação de enzimas oxigenases (BERRY *et al.*, 1991).

No entanto, apesar de as indústrias modernas não utilizarem o cloro como agente de branqueamento, utilizam majoritariamente o dióxido de cloro como seu substituto. A atuação do dióxido de cloro sobre a polpa não propicia a geração de organoclorandos, no entanto no processo de branqueamento há formação de cloro (Cl_2), dentre outros subprodutos de formação intermediária, que pode propiciar a formação de compostos organoclorados (KOLAR *et al.*, 1983; GELLERSTEDT *et al.*, 1995; VENTORIM *et al.*, 2009).

Desvios operacionais podem gerar maior quantidade de organoclorados, conforme abordado por Gellerstedt *et al.* (1995), que demonstraram que no estágio de dióxido de cloro, usando pH em torno de 3 ou superior, consegue-se grande remoção de lignina, mas não há grande cloração dos compostos orgânicos, isto é, os organoclorados formados no estágio têm pequena substituição por cloro. O contrário em relação aos organoclorados é obtido quando a reação com dióxido ocorre em pH menor que 1, o que, segundo os autores, é devido à alta conversão de ácido hipocloroso a cloro elementar, produtos intermediários da reação do dióxido com a polpa. Menores teores de AOX são obtidos pelo decréscimo da consistência de reação e pelo aumento de pH (REEVE *et al.*, 1995, citados por VENTORIM *et al.*, 2002), o que pode ser explicado pelo baixo poder do HOCl em realizar reações de cloração, quando comparado ao do Cl_2 (VENTORIM *et al.*, 2009).

A geração de organoclorados nos estágios de branqueamento está associada à toxicidade dos efluentes ácidos e alcalinos dessa operação. Maria *et al.* (2014) encontraram expressiva toxicidade aguda e crônica, usando os organismos testes *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia* para avaliar a toxicidade dos efluentes do branqueamento. Os autores relataram também que os efluentes do branqueamento foram responsáveis pela maior parcela da toxicidade total do efluente de uma fábrica de polpa celulósica kraft branqueada e que mesmo após passarem por tratamento biológico e terem sua toxicidade aguda reduzida a níveis não detectáveis ainda conservavam alguma toxicidade crônica, a depender das condições e da eficiência do tratamento.

Segundo Guaglianoni e Pires (1997), citados por Maria *et al.* (2014), a toxicidade do efluente gerado nos processos de extração alcalina, denominado efluente alcalino, se deve à presença dos cloroguaiacóis (clorofenol) predominantes nesse estágio, os quais não são facilmente biodegradados em ambiente aeróbio.

Diversos trabalhos associam diretamente os efluentes dos processos de branqueamento a efeitos tóxicos diversos, tanto agudos quanto crônicos. Ainda há discordância na literatura sobre os efeitos tóxicos crônicos desses efluentes, especialmente em se tratando de efeitos somente observáveis com exposições continuadas e por longo prazo, além de haver discordância acerca dos principais compostos relacionados a essa toxicidade (ALI; SREEKRISHNAN, 2001; LOPES *et al.*, 2012).

2.4 Toxicidade de licores, condensados, lixiviados e substâncias utilizadas na indústria de polpa celulósica

As indústrias de polpa celulósica kraft branqueada e as indústrias de papéis utilizam uma diversidade de químicos em seus processos. Parte desses químicos tem grande potencial de gerar danos ao ambiente e inibição do sistema biológico de tratamento de efluentes.

No processo de fabricação de polpa celulósica pelo método kraft há um circuito de licores que são processados e transformados uns nos outros pelas etapas de recuperação química. Grandes estoques de licor preto são mantidos a fim de garantir o abastecimento de caldeiras de recuperação. De acordo com Cardoso *et al.* (2000), em trabalho que caracterizou licores pretos de diversas indústrias brasileiras, sua composição elementar é rica em elementos inorgânicos como sódio e enxofre (que, segundo o autor, apresenta variação no seu estado de oxidação, mas predominantemente possui compostos reduzidos), assim como elevada carga orgânica. Os autores ressaltaram ainda que o licor preto é rico em fragmentos de lignina e que esses fragmentos têm massa molecular menor do que os fragmentos encontrados em indústrias estrangeiras (que produzem polpa celulósica a partir de culturas de fibra longa).

Segundo Palmeiras (2010), de forma semelhante aos compostos reduzidos de enxofre, há formação do metanol durante a polpação alcalina em digestores. Por meio de testes cromatográficos, esses autores demonstraram que em licor preto proveniente de

polpação por meio do processo kraft com madeiras de variações clonais de eucalipto obtêm-se concentrações de metanol superiores a $1,4 \text{ g.L}^{-1}$.

Peralta-Zamora *et al.* (1998) observaram, por meio de testes respirométricos, efeitos tóxicos provenientes da adição de licor preto em diluição de até 100 vezes. Além disso, Gutierrez *et al.* (2002) alertam que, apesar de os testes respirométricos terem sido inconclusivos quanto à toxicidade de amostra de efluente sintético rica em sulfeto, a adição dessa amostra em meio oxidante promoveu rápido consumo de oxigênio dissolvido, o que pode ser esperado para o licor preto. Santos *et al.* (2015), em teste de biotratabilidade de licor preto, constataram que sua dosagem deve ser aumentada gradualmente, caso contrário observa-se a falência completa do sistema, ou seja a degradação da matéria orgânica é cessada. Os autores não fizeram uma caracterização do licor preto, assim como não citaram em qual concentração foi testado, mas o fato de ter gerado falência total do sistema, mesmo tendo corrigido seu pH, gera a suspeita de que tenha havido um choque de toxicidade no sistema.

Rodrigues *et al.* (2010) concluíram que a queda na eficiência da planta de tratamento de efluentes de uma indústria de polpa celulósica esteve relacionada a drenagens de licor preto e condensados da evaporação durante uma PG.

Há ainda diversos trabalhos que correlacionam a presença de ácidos resinosos e terpenos com toxicidade a peixes e a microcrustáceos, especialmente em se tratando de licor preto e condensados gerados em indústrias de polpa celulósica do Hemisfério Norte que processam madeira de fibra longa (ROGERS, 1978; TEMMINK *et al.*, 1989).

A composição do licor verde está diretamente relacionada à composição do licor preto e à eficiência de redução durante etapa de combustão na caldeira de recuperação. Trata-se de material com elevada relação inorgânicos/orgânicos, sendo composto de carbonatos de sódio, sulfeto de sódio, hidróxido de sódio e sulfato de sódio, além de elementos não processáveis (ENP) que se encontram idealmente em menores teores (LIMA, 1987).

Sua composição inorgânica é semelhante à do licor preto, no entanto salienta-se que o estágio de oxidação dos compostos minerais tende a ser menor (compostos em estágio reduzido) e os compostos orgânicos não estão presentes (LIMA, 1987). Não foram encontradas referências específicas dos efeitos do licor verde sobre organismos aquáticos, uma vez que dificilmente se faz o descarte desse tipo de material.

No processo de concentração do licor preto para posterior queima em caldeira, são gerados condensados com maior ou menor grau de contaminação. O condensado tido como

contaminado possui elevada carga orgânica, expressa como DBO e DQO, elevada concentração de compostos reduzidos de enxofre, expressa como TRS, e elevada concentração de metanol (DIAS *et al.*, 2005). Driessen *et al.* (2000) reportaram resultados de DQO de condensados variando entre 2.500 mg.L⁻¹ e 6.500 mg.L⁻¹. Ainda segundo os autores, a toxicidade desses condensados parece estar majoritariamente relacionada à presença de terpenos e de sulfeto de hidrogênio (H₂S), fato também verificado por Badshah *et al.* (2012), que não constataram haver elevação da toxicidade do efluente com a adição de metanol.

Dias *et al.* (2005) relataram que após um período de aclimação é possível tratar condensado contaminado em um biorreator a membranas e ainda obter elevada remoção de matéria orgânica e metanol (97% de remoção de matéria orgânica, em termos de DQO, e 99,4% de remoção de metanol, analisado por cromatografia gasosa), além de terem obtido completa remoção de compostos reduzidos de enxofre.

Ainda no ciclo de recuperação química, na indústria de polpa celulósica, há geração de um lixiviado de elevada concentração de sais. Atualmente nas fábricas de polpa celulósica kraft utiliza-se, quase que obrigatoriamente, um sistema de recuperação de minerais contidos nas cinzas emitidas pela combustão do licor preto, o que diminui a demanda de reposição de compostos de enxofre e sódio (sulfatos e hidróxido de sódio). Como efeito colateral ocorre a concentração de elementos não processáveis, como compostos contendo cloreto e potássio (KCl, NaCl, K₂SO₄). Esses compostos são indesejáveis por tenderem a diminuir a temperatura de fusão das cinzas, principal fator da elevação da deposição das cinzas nos equipamentos auxiliares e que provoca sérios problemas, como incrustações e corrosão nas tubulações por onde passam os licores, inclusive na própria caldeira de recuperação. Dessa forma, os sistemas que removem pelo menos parcialmente esses compostos se tornam de extrema importância por manter os elementos não processáveis em níveis adequados (SATURNINO, 2003; JOHANSSON, 2005).

O lixiviado contendo elevados teores de íons, especialmente de cloretos e potássio, é geralmente descartado, como forma de purgar os elementos não processáveis do sistema. Além de afetar o equilíbrio osmótico na membrana celular, podendo gerar plasmólise, a exposição a altas concentrações de sais pode ter outros efeitos sobre sistemas de tratamento de efluentes, como alterações em propriedades dos flocos (sedimentabilidade, alteração da biodiversidade e das espécies dominantes no sistema de tratamento, dentre outras) (REID *et al.*, 2006).

Reid *et al.* (2006) enfatizam que manter sistemas de biotratamento de efluentes operando em alta salinidade ou manter sua operação após choques de salinidade são desafios nas instalações sujeitas a essas condições. Salinidades variando de moderada à alta são conhecidas por gerar efeitos inibitórios ou tóxicos em bactérias não adaptadas. Altas concentrações de sal ($[\text{NaCl}] > 1\%$) são passíveis de gerar plasmólise ou perda de eficiências de células, resultando em significativa perda de eficiência de sistema de tratamento (KARGI; DINCER, 1996).

Em um estudo em que o cloreto de sódio foi adicionado em dosagens sucessivamente maiores a um reator de bancada trabalhando em batelada e simulando um reator de lodos ativados de mistura completa, notou que em adições de até 5.000 mg/L houve aumento da atividade respirométrica, enquanto após adição de dosagens superiores a 10.000 mg/L houve constante e progressiva queda da atividade respirométrica e da taxa de remoção de matéria orgânica.

Durante uma PG, em indústrias de polpa celulósica kraft branqueada do tipo ECF, pode haver a necessidade de drenar tanques utilizados na geração de dióxido de cloro. A geração de dióxido de cloro pode ser realizada por diversos processos, diferenciados principalmente pelo agente redutor utilizado. O processo mais comumente utilizado ocorre a partir da reação entre clorato de sódio, ácido sulfúrico e metanol, gerando dióxido de cloro, sesquissulfato de sódio e ácido fórmico. A partir desse processo é gerada uma solução de 8 a 10 g.L⁻¹ de dióxido de cloro, possivelmente com residuais dos reagentes descritos (DENCE, 1996).

A toxicidade do dióxido de cloro é abordada em diversos trabalhos (WILDE *et al.*, 1983; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; SIMPSON *et al.*, 1993; GORDON; ROSENBLATT, 2005), devendo-se lembrar que se trata de um forte e eficiente biocida, utilizado em várias plantas de desinfecção de água e efluentes em dosagens típicas em torno de 10 mg.L⁻¹ (GORDON; ROSENBLATT, 2005; LAPOLLI *et al.*, 2005). Simpson *et al.* (1993), em ampla revisão acerca da toxicidade do dióxido de cloro, encontraram conclusões contraditórias na literatura quando compararam a toxicidade do dióxido de cloro com a toxicidade do gás cloro. Segundo os autores, nos trabalhos em que o dióxido foi relatado com sendo mais tóxico que o cloro, os efeitos dos subprodutos da síntese do dióxido de cloro tinham também sido levados em consideração.

Há ainda de se considerar o efeito tóxico dos demais compostos eventualmente presentes na água industrial drenada a partir da planta de geração de dióxido em indústrias de polpa celulósica e papel, tal como o clorato. Vanwijk e Hutchinson (1995) obtiveram

concentrações efetivas a 50% da população, ou seja, concentração que gera mortalidade de 50% da população do organismo teste (CE_{50}) de $34,51 \text{ mg.L}^{-1}$ de clorato de sódio, utilizando metodologia Microtox, e efeitos tóxicos a partir de dosagens de $1,91 \text{ mg.L}^{-1}$ de clorato de potássio em teste de inibição de crescimento de culturas de *Pseudomonas putida*. van Wijk *et al.* (1998) demonstraram, em uma série de testes ecotoxicológicos com clorato, que esse íon é significativamente mais tóxico a um grupo específico de algas marinhas, conhecidas como algas marrons (teste de inibição do crescimento de culturas de *Selenastrum capricornutum*), no entanto encontraram significativa toxicidade atribuída ao íon clorito (ClO_2^-) para cinco das sete espécies de algas e bactérias testadas. Não foram encontrados trabalhos que evidenciassem toxicidade de clorato a sistemas aeróbios de tratamento, mas é sabido que esse íon pode ser rapidamente convertido em cloreto em condições anóxicas por uma série de grupos de bactérias (VANWIJK; HUTCHINSON, 1995; LOGAN, 1998; COATES; ACHENBACH, 2004).

Em se tratando de fábricas de polpa celulósica e papel integradas, devem ser consideradas também as drenagens realizadas pela fábrica de papel. O papel é produto da combinação de celulose com minerais e aditivos químicos, sintéticos ou não. No processo para fabricação de papel branco de alta alvura e brancura, tal como o papel *offset* tradicional, há incorporação de alvejantes ópticos para aumento de brancura, característica exigida pelos consumidores.

As máquinas usadas para fabricar papel geralmente apresentam grande consumo de água, no entanto geram efluentes com características bastante diferentes dos efluentes das indústrias de polpa celulósica. Algumas plantas conseguem recuperar parte dos efluentes gerados e trabalhar com circuitos bastante fechados, no entanto esse fechamento tende a favorecer algo que é problema comum em máquinas para fabricação de papel – o crescimento microbiológico. Para controlar o crescimento de microrganismos e evitar problemas com a qualidade do papel, são utilizados biocidas em pequenas doses para manter telas, feltros, tanques e o próprio papel produzido livres de contaminação (SILVA, 2011).

É notável que a fábrica de papel utiliza uma vasta gama de aditivos químicos em seu processo, como colas, alvejantes, biocidas, antiespumantes, dentre outros. Os compostos sintéticos utilizados como alvejantes e/ou como biocidas são conhecidamente tóxicos, de acordo com os próprios fabricantes (BASF, 2011; BUCKMAN, 2014).

Por questões de proteção de segredo industrial, o fabricante do biocida opta por não descrever detalhadamente a composição de seu produto, apresentando apenas os dados exigidos por lei.

O fabricante define assim os parâmetros ecotoxicológicos de seu produto (Biocida) (BUCKMAN, 2014):

“Muito tóxico para os organismos aquáticos, com efeitos prolongados.”

“Espera-se que o produto apresente persistência e não seja rapidamente degradado.”

As doses letais do biocida em questão estão na Tabela 2.

Tabela 2 – Informações ecotoxicológicas do biocida

Organismos-Teste	CL ₅₀ (mg.L ⁻¹)
<i>Lepomis macrochirus</i> , 96 horas	0,210
<i>Daphnia magna</i> , 48 horas	0,070
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> , 72 horas	0,010
Peixes, 96 horas	0,029
Crustáceos, 48 horas	0,020
Algas, 72 horas	0,430

Fonte: Buckman (2014, p. 10).

Assim como para o caso do biocida, o fabricante do alvejante testado também apresenta dados resumidos sobre a composição de seu alvejante óptico, doravante chamado apenas de anilina, usando como frase de advertência (BASF, 2011, tradução nossa)

“Nocivo para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. ”

As doses letais do alvejante em questão estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Informações ecotoxicológicas do alvejante anilina

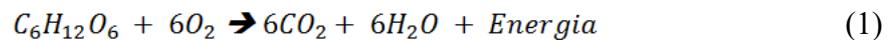
Organismo-Teste	CL ₅₀ (mg.L ⁻¹)
<i>Brachydanio rerio</i>	>100
<i>Daphnia magna</i>	>12,0
Microrganismos / Lodos ativados	>100

2.5 Respirometria

Ricco *et al.* (2004) explicam que a predição de efeitos tóxicos é uma tarefa complexa e que os efeitos tóxicos incluem tanto inibição da atividade de biodegradação orgânica quanto redução da eficiência de separação sólido-líquido, por modificar

características de sedimentação do lodo biológico. Segundo Guwy *et al.* (1998), a determinação da viabilidade da biomassa heterotrófica existente em um reator biológico é um reconhecido problema, existindo uma série de métodos bioquímicos. Ainda segundo os autores, a utilização de contagem de células, a turbidez e a avaliação da concentração de sólidos são métodos possíveis, porém passíveis de uma série de interferências. von Sperling (1996) classifica a biomassa presente em um reator em termos de viabilidade em biomassa ativa e resíduo inerte. Biomassa ativa é aquela responsável pela degradação biológica da matéria. Segundo o autor, devido à dificuldade de caracterização dos sólidos biológicos, a maior parte dos modelos matemáticos assume a biomassa ativa expressa como sólidos suspensos voláteis (SSV), no entanto nem toda a fração orgânica da biomassa é ativa.

Em se tratando de sistemas aeróbios, um indicativo da atividade do sistema biológico é a velocidade com a qual esses microrganismos consomem o oxigênio. A partir da equação geral da respiração aeróbia (equação 1), pode-se inferir que alterações na atividade respirométrica de sistemas biológicos aeróbios resultem em alterações nas taxas de degradação biológica da matéria orgânica (von SPERLING, 1996).



Broecker e Zahn (1977) demonstraram haver íntima relação entre a taxa de consumo de oxigênio em reator submetido a estresse tóxico com 2,5-diclorofenol e a viabilidade da biomassa. Demonstraram também que a remoção de DQO do efluente sintético testado foi gradativamente menor quando a taxa respirométrica diminuía, o que pode ser comprovado nas Figuras 1 e 2.

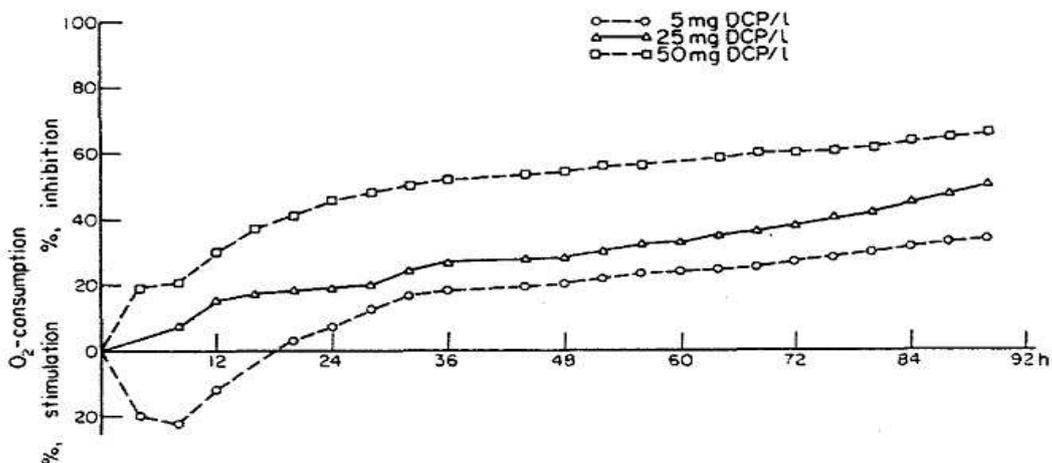


Figura 1

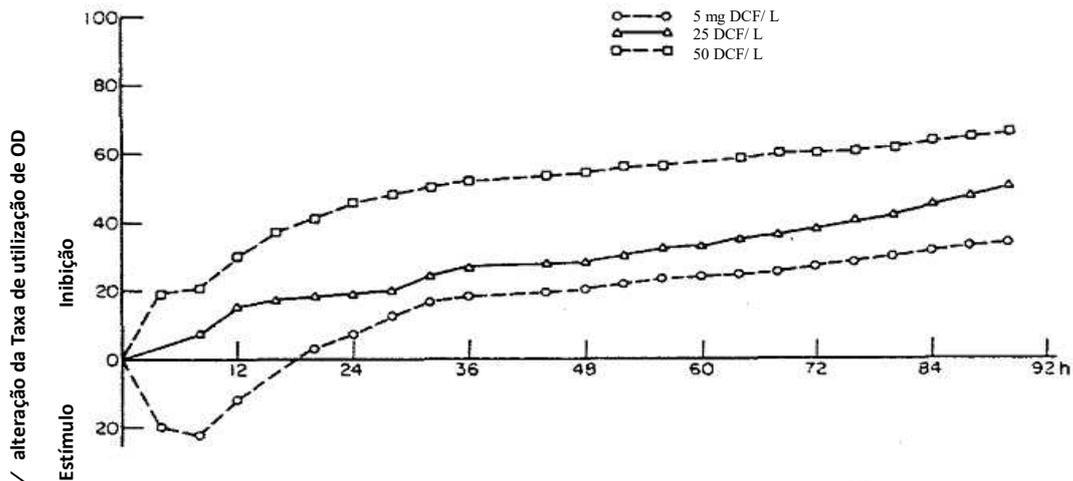


Figura 1 – Relação entre dosagem de diclorofenol e atividade respirométrica.

Fonte: Broecker e Zahn (1977, p. 166).

Smith *et al.* (2003) constataram que havia clara relação entre a taxa de consumo de oxigênio e a eficiência de remoção de DBO durante paradas gerais de fábricas de polpa celulósica, assim como observaram a mesma relação durante as repartidas das unidades estudadas.

Guwy *et al.* (1998) acreditam que a medição da taxa de respiração em reatores de lodos ativados seja uma informação mais importante do que a concentração de sólidos voláteis como forma de medir a atividade microbiológica. Além disso, a medição tradicional de biomassa ativa por meio de SSV é inútil quando se pretende observar efeitos tóxicos em testes de curta duração (HUANG; CHENG, 1984).

Segundo Fernandes *et al.* (2001), a redução na taxa de utilização de oxigênio (TUO) pode ser indicativa da presença de substância tóxicas ou inibidoras no efluente.

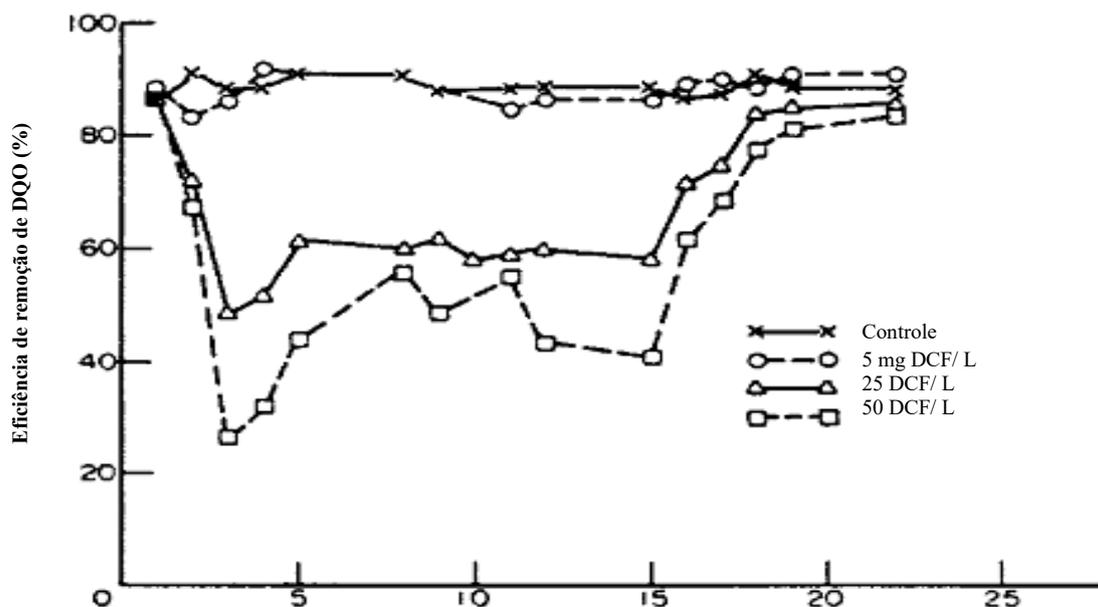


Figura 2 – Relação entre dosagem de diclorofenol e remoção de DQO.

Fonte: Broecker e Zahn (1977, p. 167).

Guwy *et al.* (1998) ressaltam que a TUO é uma função não só do número de células viáveis disponíveis, mas também da atividade respiratória dessas células, uma vez que é possível que possuam sua atividade reduzida, sem que necessariamente ocorra a morte celular.

Madoni *et al.* (1999) utilizaram a TUO e o teste de inibição da nitrificação para avaliar a sensibilidade da biomassa de um sistema de lodos ativados a metais pesados, encontrando melhor resposta com a utilização da TUO. Fernandes *et al.* (2001) usaram um respirômetro para monitorar a chegada de fluxos tóxicos a um reator de lodos ativados. Ricco *et al.* (2004) enfatizam que o método respirométrico, quando usado em toximetria, possui a vantagem de usar como organismos testes os próprios microrganismos do sistema de tratamento de efluentes, conferindo boa especificidade ao método. Em contrapartida, ainda segundo os autores, trata-se de um método de mais difícil padronização, quando comparado a métodos que utilizam culturas puras de microrganismos.

Testes ecotoxicológicos indicam os efeitos que substâncias e efluentes diversos podem exercer sobre o ambiente ou sobre o sistema de tratamento. A escolha do organismo teste deve ser realizada levando em consideração, dentre outros fatores, a representatividade do organismo teste. Nesse aspecto, em estudo comparativo entre sensibilidade do teste com bactéria fosforescente (*Vibrio fischeri* – método Microtox[®]) e teste respirométrico, Gutierrez *et al.* (2002) observaram que o Microtox[®] foi

mais sensível às substâncias testadas. Segundo os autores, o método Microtox acusou toxicidade para o surfactante (*linear sodium dodecylbenzene sulfonate* – LAS), enquanto no teste respirométrico o surfactante apresentou rápida e fácil biodegradação, resultado idêntico ao obtido por Dalzell *et al.* (2002). Os autores concluíram que o teste respirométrico deve ser usado para predição de efeitos tóxicos sobre o sistema biológico de tratamento (lodos ativados) e que outros métodos serviriam apenas para obter apenas uma estimativa da realidade.

Dalzell *et al.* (2002) propuseram, a partir de um teste com nove substâncias diferentes, um ranque dos testes ecotoxicológicos mais sensíveis. Foram avaliados cinco testes: inibição da nitrificação (medida a partir da medição da taxa de nitrificação em reator de bancada), inibição respirométrica, teste de luminescência da adenosina trifosfato, inibição enzimática e Microtox[®]. Os resultados apontaram o teste respirométrico como o terceiro método mais sensível à presença de substâncias tóxicas, não sendo sensível apenas ao LAS. Ainda segundo os autores, os testes respirométricos foram aqueles com menor custo por teste, sendo o Microtox[®] o de menor relevância para o sistema de tratamento de efluentes.

Dalzell *et al.* (2002) apontaram como a maior dificuldade relacionada aos testes respirométricos a menor repetitividade de resultados entre os três laboratórios envolvidos nos testes.

Gutierrez *et al.* (2002) repetiram por dez vezes os testes respirométricos com três diferentes substâncias (3,5-diclorofenol, solução contendo cromo e solução contendo zinco) e chegaram a um coeficiente de variação (CV) que trabalhou na faixa de 9,2 a 30,7%.

Foi demonstrado que o teste respirométrico apresenta dificuldade para testar substâncias reduzidas e que reajam prontamente com o oxigênio dissolvido, como é o caso de sulfetos (S^{-2}). Em faixa de pH próximo à neutralidade há rápida formação de sulfeto de hidrogênio (equação 2) e gradativa oxidação a ácido sulfúrico (equação 3) (GUTIERREZ *et al.*, 2002).



Essa reação impediu que o método respirométrico chegasse a resultados conclusivos sobre a toxicidade do sulfeto ao sistema de tratamento de efluentes, uma vez que houve rápida

depleção da concentração de oxigênio no meio, não estando relacionada ao consumo biológico (GUTIERREZ *et al.*, 2002).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Efluentes

Os efluentes comuns e os setoriais foram coletados na fábrica integrada de polpa celulósica e papel da Suzano, em Mucuri, BA. Essa fábrica produz cerca de 1,5 milhão de toneladas de celulose kraft branqueada ao ano e 300 mil toneladas de papel *offset*. Seu sistema de tratamento de efluentes é composto por tratamento preliminar (gradeamento e resfriamento), primário (decantação) e secundário, composto por um conjunto de lagoa aeróbia, seguida por um reator de leito móvel (MBBR – *Moving Bed Biofilm Reactor*) e por duas lagoas de decantação. Os estágios biológicos do sistema de tratamento de efluentes são responsáveis por um abatimento médio de 90% da carga orgânica do efluente, expressa como DBO total. Além disso, a ETE conta com uma lagoa de derrames de capacidade útil de aproximadamente 50 mil m³ e outra com capacidade de 20 mil m³, totalizando cerca de 70 mil m³. Essas lagoas são somente utilizadas se, por ventura, derrames de substâncias tóxicas na fábrica atingirem as canaletas de efluente.

A vazão média de efluentes da fábrica é de 5.500 m³ por hora e a carga orgânica de entrada, expressa como DQO total, varia entre 140 e 175 mil toneladas por dia, em dias de operação normal, ou, se expressa como DBO total, entre 60 e 80 mil toneladas por dia.

O efluente bruto (E1) foi amostrado na entrada da lagoa aerada, região onde apresenta concentração de microrganismos relativamente baixa e alta concentração de matéria orgânica. Uma segunda amostra (E2) foi retirada na saída da lagoa aerada, apresentando alta concentração de microrganismos e baixa concentração de matéria orgânica solúvel, quando comparada a E1. A coleta foi realizada em dia de operação normal da fábrica. Ambas as amostras foram estocadas a 4 °C. A coleta de efluentes nesses dois pontos visou garantir que houvesse tanto concentração de material orgânico quanto de microrganismos em níveis suficientes para realização de testes respirométricos com curta duração (6 minutos de duração). A proporção em que foram utilizados nos testes respirométricos foi determinada por meio de testes preliminares, a fim de gerar um consumo facilmente mensurável de OD ao final de 6 minutos de teste. Os efluentes foram coletados em dia de operação normal da fábrica e da ETE.

A definição de quais efluentes atípicos e substâncias potencialmente tóxicas a serem descartados foi feita com base no cronograma de drenagens de uma parada geral da fábrica de polpa celulósica, já os compostos da fábrica de papel foram escolhidos em

função do risco de derrames e vazamentos durante seu preparo ou dosagem. Essas amostras foram coletadas diretamente nos tanques em que são armazenadas, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Efluentes testados e suas origens durante PG

Efluente	Origem
Licor Negro Fraco (1% de consistência)	Descarregamento e lavagem de tanques de armazenagem de licor negro
Licor Verde	Descarregamento e lavagem de tanques de armazenagem de licor verde
Condensado Contaminado	Condensado sujo do setor de evaporação a ser descartado/lavagem de tanques
Lixiviado de Cinzas (<i>Ash Leaching</i>)	Sistema de recuperação de cinzas da caldeira
Água Industrial Contendo Traços de Clorato	Planta química - geração de dióxido de cloro.
Anilina	Fábrica de papel
Biocida	Fábrica de papel

2.2 Caracterização dos efluentes

Os efluentes comuns (E1 e E2) foram caracterizados no Laboratório de Meio Ambiente/Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. Foram feitos os seguintes testes: DQO solúvel e total, DBO solúvel e total, nitrogênio amoniacal e Kjeldhal solúvel e total, sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV), pH e condutividade elétrica. As análises químicas e físicas realizadas seguiram as metodologias recomendadas por APHA (2012), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Métodos utilizados nas análises químicas e físicas

Parâmetro	Método
pH	4500H ⁺ B
Condutividade Elétrica	2510B
DQO Total e Solúvel	5220D
DBO ₅ Total e Solúvel	5210B
Nitrogênio Solúvel	4500-NH ₃ B e C
Fósforo	4500-P D
SST	2540D
SSV	2540E

3.2 Testes respirométricos

Após testes preliminares para determinar a melhor proporção entre E1 e E2, foi definido que para obter testes com consumo superior a 1 mg.L^{-1} ao final de cada teste deveriam ser usados 400 mL de E1 e 100 mL de E2 nos reatores de bancada. Essa proporção foi definida com a finalidade de propiciar a montagem de reatores com elevada concentração de microrganismos (SSV) e elevada carga orgânica, combinação ideal para aumentar a TUO. Após a mistura dos efluentes, antes da realização de qualquer ensaio respirométrico, os reatores foram mantidos sob aeração por 2 horas, utilizando bomba de aeração e pedra porosa para difusão do ar.

Os ensaios respirométricos seguiram uma mesma ordem de execução: duas repetições do branco, contendo apenas o misto de E1 com E2, seguidas pelos testes com adição das substâncias teste. Foram feitas repetições dos testes com as referidas substâncias após 30 e 60 minutos de sua adição ao sistema, como descrito na Figura 3 e, em seguida, foram feitas repetições com o aumento das dosagens.

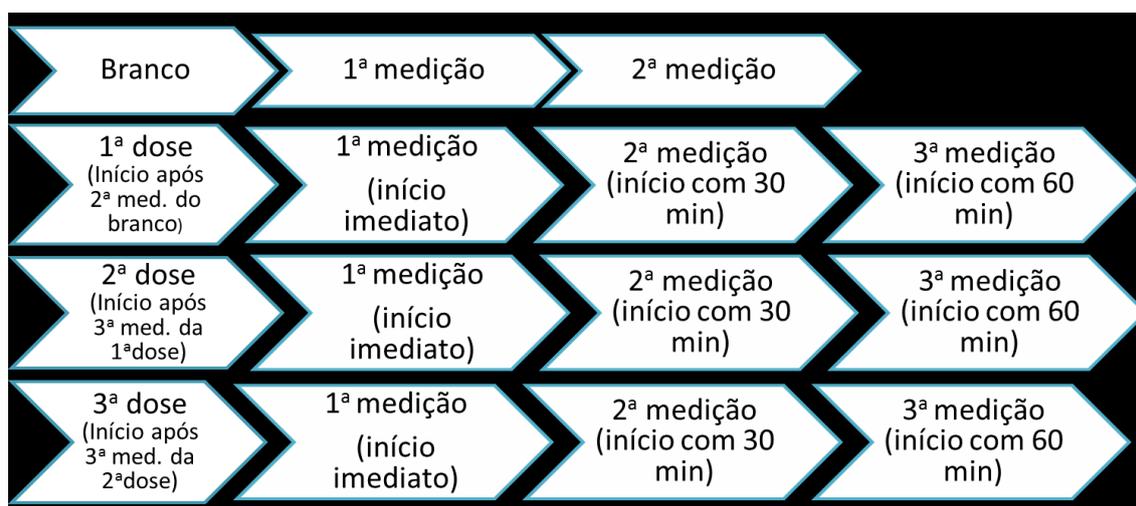


Figura 3 – Fluxograma de realização de testes respirométricos.

Após a adição da substância a ser testada, foi feita a correção do pH final para valores entre 6,5 e 7,5, com a utilização de H_2SO_4 (1N) e NaOH (1N). O volume de cada amostra a ser testada foi determinado em função de testes feitos preliminarmente, observando-se os efeitos gerados pela adição de cada uma.

O acompanhamento da queda das concentrações de oxigênio dissolvido (OD) iniciou-se após a correção de pH e a paralisação da aeração, e o registro de valores de OD foi feito a cada 10 segundos, cessando com 6 minutos. A temperatura do líquido não foi controlada, tendo ele sido mantido à temperatura ambiente.

As medições das concentrações de OD foram feitas com o medidor multiparâmetros Hach 40D, associado à sonda de oxigênio Hach LBOD101-01. A agitação

necessária para manutenção dos sólidos em suspensão foi provida pelo sistema de agitação embutido nessa sonda. Os dados registrados foram exportados e tratados, utilizando-se o *software* Microsoft Excel©. A taxa de utilização de oxigênio foi estimada por regressão linear dos dados obtidos e a concentração efetiva (CE₅₀) foi estimada por regressão linear a partir dos pares concentração e efeito.

As análises de pH e TUO seguiram as metodologias recomendadas por APHA (2012), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Métodos utilizados nas análises químicas e físicas

Parâmetro	Método
pH	4500H ⁺ B
TUO (mg O ₂ L ⁻¹ min ⁻¹)	2710B

3.3 Tratamento estatístico

Os dados gerados nos testes respirométricos foram testados para linearidade com base na análise de variância. A TUO de cada amostra pode ser então calculada com base em regressão linear, em que a TUO equivale ao coeficiente de inclinação da reta.

De posse dos valores de TUO de cada amostra para cada dosagem, foi então calculado o percentual de efeito, comparando-se com o branco, isto é, considera-se efeito da dosagem do efluente setorial a diferença entre a TUO medida após a dosagem e a TUO do branco, realizada antes da dosagem. O percentual de efeito pode ser descrito conforme equação 4.

$$Efeito (\%) = \frac{(TUO_{branco} - TUO_{pós\ dosagem})}{TUO_{branco}} * 100\% \quad (4)$$

Os pares de dados, dosagem e efeito, foram então utilizados em nova regressão linear para cálculo da CE₅₀ e Concentração de Efeito Não Observado (CENO). O efeito inibitório esperado para uma determinada dose pode então ser estimado por meio da equação que descreve a reta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização dos efluentes

Os efluentes E1 e E2 foram caracterizados em termos de seus pH, condutividade elétrica, DQO solúvel, nitrogênio amoniacal solúvel, fósforo (ortofosfato solúvel), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos suspensos voláteis (SSV). Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Caracterização de E1 e E2 usado nos testes respirométricos

Amostra	E1 – Efluente Bruto	E2 – Saída da Lagoa Aerada
pH	6,90	6,85
Condutividade (mS. cm ⁻¹)	2,57	3,20
DQO solúvel (mg.L ⁻¹)	991,00	372,00
Nitrogênio solúvel (mg N-NH ₃ .L ⁻¹)	<5 (0,30)	5,60
Fósforo (mg P-PO ₄ .L ⁻¹)	1,35	1,93
SST (mg.L ⁻¹)	300,00	533,00
SSV (mg.L ⁻¹)	235,00	397,00

Os efluentes apresentam características típicas de efluentes de indústrias de papel e polpa celulósica. Constatou-se que as características dos sólidos suspensos nos dois pontos são bastante diferentes, uma vez que havia muitas fibras celulósicas suspensas em E1. Mesmo assim a concentração de SSV em E2 é maior, por isso tornou-se interessante usar um misto de E1 com E2 para obtenção de testes respirométricos que, no modo em que foram montados, tivessem uma concentração de microrganismos suficiente para tornar os testes capazes de verificar significativo decréscimo na concentração de OD. A atividade microbiana no meio líquido apresentou taxas de consumo de oxigênio facilmente mensuráveis.

Não foi necessário fazer quaisquer correções em teores de nutrientes ou pH das amostras de efluentes brutos antes da execução dos testes respirométricos. Por terem sido armazenados durante alguns dias antes do início dos testes, não são apresentadas as medições de oxigênio dissolvido nos efluentes, sendo esses aerados por duas horas antes do início dos testes respirométricos.

Os efluentes setoriais foram caracterizados em termos de pH e condutividade elétrica, que indica a concentração de sais dissolvidos. Esses parâmetros são de simples determinação e de grande importância em sistemas biológicos de tratamento.

A Tabela 8 resume os resultados obtidos.

Tabela 8 – Caracterização dos efluentes setoriais selecionados

Efluente	pH	Condutividade Elétrica (mS. cm ⁻¹)
Licor Preto 1%	12,00	7,29
Licor Verde	13,43	122,30
Condensado terciário	9,09	1,88
Lixiviado de cinzas (<i>Ash Leaching</i>)	11,61	97,70
Água Industrial contendo traços de clorato	0,00	119,80
Anilina	5,99	0,90
Biocida	12,06	106,10

Nas substâncias e nos efluentes setoriais testados houve grande variabilidade de valores de pH e de condutividade elétrica, algumas delas apresentando valores de pH bastante díspares dos valores recomendados para sistemas biológicos de tratamento de efluentes (em torno da neutralidade), o que pode causar significativos danos e prejudicar a estabilidade desse tipo de sistema. No entanto, esse efeito foi minimizado nos testes respirométricos por meio de correção do pH previamente ao início do teste, simulando uma situação próxima a que ocorreria no sistema original, visto que o pH seria corrigido antes da entrada do sistema biológico.

As elevadas condutividades elétricas dos licores, do lixiviado de cinzas, do biocida e da água industrial contendo traços de clorato indicam, *a priori*, limitações no descarte desses efluentes e possíveis efeitos tóxicos nos testes respirométricos.

4.2 Testes respirométricos

Os resultados dos diversos testes respirométricos realizados mostraram que alguns dos efluentes testados são bastante prejudiciais ao funcionamento do sistema biológico, mesmo quando em baixas dosagens.

Os resultados serão apresentados a seguir, segmentados por tipo de efluente testado.

4.2.1 Licor preto a 1% (LP1%)

A adição de licor preto fraco (concentração de sólidos de 1%) no reator de bancada foi acompanhada pelo aumento da taxa de consumo de OD (Figura 4). Esse fenômeno parece estar relacionado à elevada concentração de matéria-orgânica, além de uma possível redução da solubilidade do oxigênio quando o licor é adicionado ao reator de bancada, devido à sua alta salinidade.

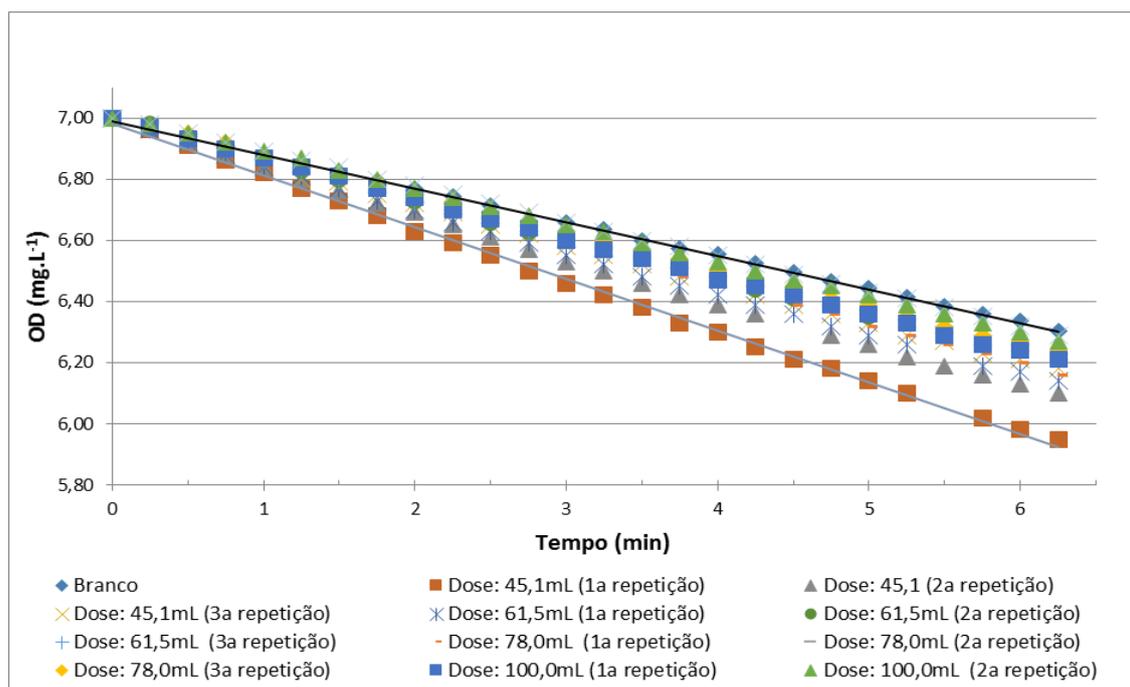


Figura 4 – Taxas de utilização de oxigênio nos testes com licor preto a 1%.

A taxa de utilização de oxigênio se eleva com o aumento da dosagem de licor preto a 1%, fato que mostra que nas concentrações testadas parece não haver efeitos tóxicos decorrentes da adição desse efluente, a menos que o efeito ocorra posteriormente ao período de duração dos testes (60 minutos).

O efeito de adições sucessivas desse licor, apesar de ter gerado aumento da TUO para todas as doses testadas, não gerou uma relação de crescimento da taxa de utilização de oxigênio em função do aumento de dose de licor preto. Conforme pode ser avaliado na Tabela 9 e na Figura 5, as variações da TUO, quando comparadas às do branco, foram sempre positivas, não havendo indicação de efeitos tóxicos com a adição de licor preto nas dosagens testadas.

Tabela 9 – Efeitos da adição de licor negro 1% sobre a TUO do reator de bancada

Dose (%)	Medição	TUO (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	Varição (%)
0	1 e 2	0,11	--
8,3	1	0,17	54
	2	0,15	32
	3	0,13	19
10,9	1	0,14	25
	2	0,13	16
	3	0,12	12
13,5	1	0,13	22
	2	0,13	15
	3	0,12	12
16,7	1	0,13	16
	2	0,12	7
	3	0,11	4

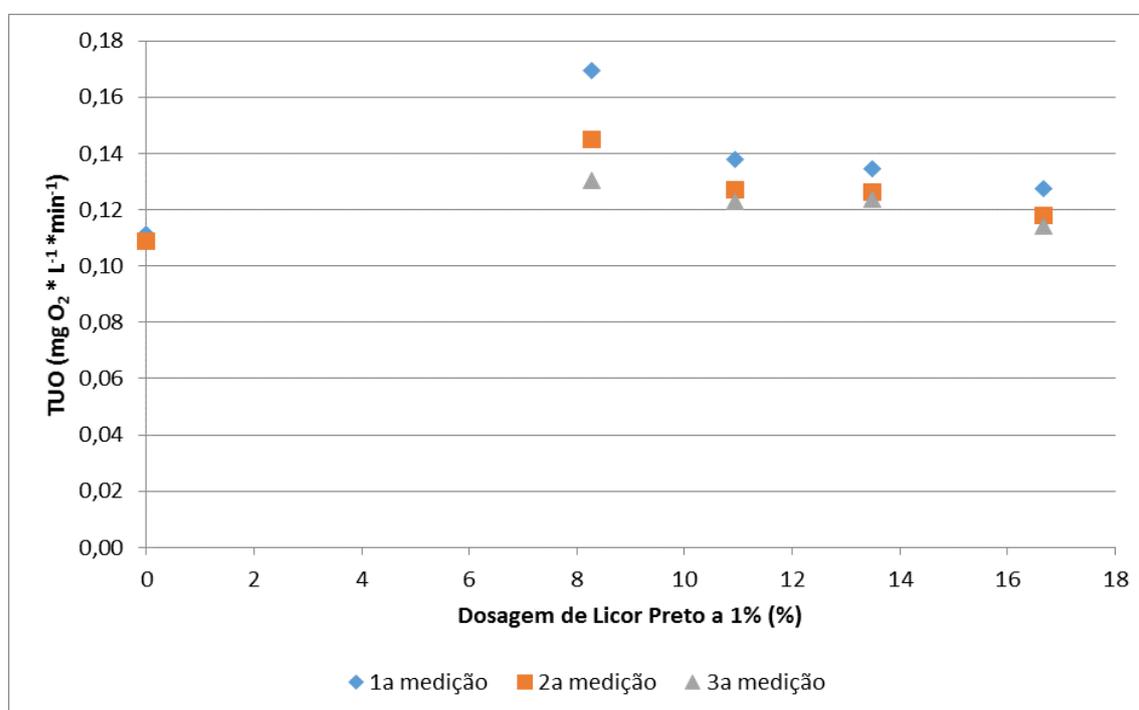


Figura 5 – Variação da TUO no teste com licor negro (1%).

Os resultados demonstram outro ponto de atenção quando é necessário realizar a drenagem de licor preto, o aumento do consumo de OD e a possibilidade de depleção radical da concentração de oxigênio no sistema de tratamento, fator que é especialmente importante em situações em que o sistema esteja trabalhando sobrecarregado ou no limite de sua capacidade. Também é um fator importante para sistemas de altas taxas, uma vez que pode gerar morte celular por falta de oxigênio.

A linearidade das regressões lineares, assim como o valor absoluto de TUO em cada um dos testes com LP1%, pode ser visualizada na Tabela 10.

Todos os testes respirométricos com licor preto a 1% resultaram em curvas significativamente lineares.

Esses resultados são bastante diferentes dos obtidos por Peralta-Zamora *et al.* (1998), que detectaram 100% de inibição respirométrica em teste com *E. colli*, quando avaliaram licor preto em concentração menor que 1%. No entanto, são condizentes com os resultados obtidos por Gutierrez *et al.* (2002), que relataram que os testes respirométricos podem ser mascarados por consumo químico de oxigênio dissolvido quando são adicionados compostos reduzidos, mas não há indicação de toxicidade. Não foi observada a falência do sistema, conforme descrito por Santos *et al.* (2015), provávelmente devido às concentrações e dosagens escolhidas para o teste respirométrico.

4.2.2 Licor verde

Semelhantemente aos testes com licor preto, nos testes com licor verde houve significativo aumento do consumo de OD, no entanto, aparentemente, os fatores predominantes são diferentes.

O licor verde (LV), ou licor da caustificação, é proveniente da queima do licor preto em ambiente preponderantemente redutor, isto é, no leito da caldeira de recuperação há ambiente com potencial suficientemente redutor para conservar o sulfeto de sódio e transformar sulfatos em sulfeto, evitando sua perda por volatilização e oxidação a sulfato. Nesse contexto a sulfidez do LV pode contribuir significativamente para o consumo rápido e abrupto do oxigênio dissolvido no meio, conforme pode ser visto na Figura 6.

Cabe ressaltar que não foram feitas quaisquer diluições no LV enviado pela fábrica.

Constatou-se que mesmo com dosagens pequenas, equivalentes a 4,0% do volume total do reator, houve imediata e acentuada depleção da concentração de OD. Esse fenômeno, no entanto, não voltou a ocorrer na terceira repetição dos testes com dosagens maiores. Esse fato pode estar relacionado com a oxidação dos compostos inorgânicos presentes na amostra (principalmente de sulfetos), visto que a amostra permaneceu sob aeração.

Tabela 10 – TUO Licor preto – resumo estatístico

Resultados dos Testes Respirométricos com Licor Preto 1%													
Dosagem (%)	0	8	8	8	11	11	11	13	13	13	17	17	17
Medição (min.)	0	0	30	60	0	30	60	0	30	60	0	30	60
TUO (mg OD.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,11	0,17	0,15	0,13	0,14	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	0,12	0,11
F _{calc.}	18.87 3	11.15 7	8.655	12.30 6	9.811	12.35 4	6.144	3.672 6	2.423 0	3.642 1	2.338 3	57.39 1	85.21 5
F tab. 1%	8,29	8,40	8,40	8,40	8,40	8,29	8,29	8,53	8,53	8,29	8,29	8,29	8,29
Linear?	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00

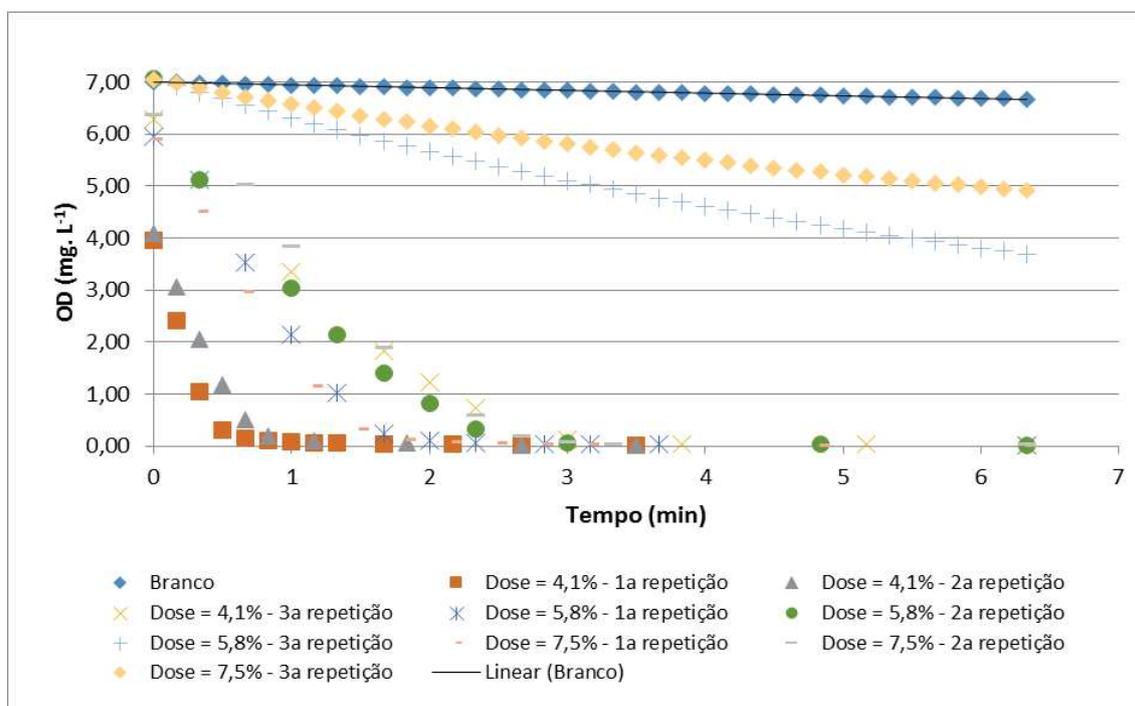


Figura 6 – TUO no teste com licor verde.

Os últimos resultados (terceira repetição da terceira dosagem) não apresentaram indícios de toxicidade em decorrência da adição de LV nas dosagens praticadas, entretanto, assim como ocorre para o licor preto, é possível que o fato de a TUO nessa última repetição ser maior que a do branco ainda se deve a efeitos químicos (interação residual de compostos reduzidos com o oxigênio e outras interações químicas e físicas relacionadas à elevação da salinidade no meio). Testes adicionais não foram realizados, pois o intenso consumo de oxigênio já é considerado restritivo para realização de drenagens.

Ressalta-se que o descarte de licores no efluente não faz parte do cotidiano da indústria, pois é o ciclo de recuperação química que garante a viabilidade econômica do processo kraft, sendo altamente desejável recuperar todos os licores.

Na Tabela 11 está o resumo estatístico dos testes realizados com licor verde. Como se pode inferir pela Figura 6 os primeiros testes respirométricos realizados não resultaram em pares de dados que pudessem ser representados por uma reta, fato confirmado por teste de linearidade de dados.

A repetição desse fenômeno em teste com adição das mesmas dosagens desse licor em água deionizada e saturada em oxigênio ($>7 \text{ mg.L}^{-1}$) confirmou que a redução abrupta do OD é decorrente da redução da solubilidade do oxigênio e/ou decorrente de consumo químico. A adição o licor verde foi feita após intensa aeração da água

Tabela 11 – TUO licor verde – resumo estatístico

Resultados dos Testes Respirométricos com Licor Verde										
Dosagem (%)	0	4,1	4,1	4,1	5,8	5,8	5,8	7,5	7,5	7,5
Medição (min)	0	0	30	60	0	30	60	0	30	60
TUO (mg OD.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,05	0,68	1,29	1,14	1,61	2,34	0,52	1,16	1,05	0,33
F calc	38.374	5,57	7,43	12,20	10,46	11,15	2.753,49	8,68	12,25	2.709
F tab (1%)	7,56	9,65	11,26	12,25	10,56	11,26	7,56	10,04	12,25	7,56
Linear?	Sim	Não	Não	Não	Não	Não	Sim	Não	Não	Sim
R ²	0,999	0,336	0,481	0,635	0,511	0,582	0,987	0,465	0,636	0,987

deionizada, e os resultados foram iguais aos observados nos testes respirométricos: intenso consumo de oxigênio imediatamente após adição do licor.

Na ocasião de derrames ou descarte desses licores em indústrias de polpa celulósica, deve-se atentar para os efeitos gerados por eventuais choques de pH e pela provável depleção da concentração de OD por meio de consumo químico e biológico, assim como por efeitos decorrentes da exposição continuada a efluentes com alta salinidade e sodicidade.

Na literatura há poucas referências à toxicidade gerada pelo licor verde, no entanto a rápida depleção da concentração de OD já foi amplamente discutida por Gutierrez *et al.* (2002), em teste realizado com efluente sintético rico em sulfeto. Os testes respirométricos podem ter sido mascarados e não terem revelado eventuais efeitos tóxicos em função da demanda química por oxigênio.

É referenciado também o efeito tóxico de substâncias com elevada concentração de sais, o que pode gerar morte celular por meio de drásticos efeitos osmóticos (KARGI; DINCER, 1996; REID *et al.*, 2006). Os testes respirométricos podem ter sido mascarados e não terem revelado eventuais efeitos tóxicos em função da demanda química por oxigênio.

4.2.3 Condensado terciário

Os condensados provenientes do sistema de evaporação de indústrias de polpa celulósica kraft possuem elevados níveis de contaminação por compostos sulfurados e álcoois, principalmente metanol.

Nos testes foi usado um condensado terciário, contaminado por compostos que podem ser tóxicos ao processo de tratamento biológico de efluentes. O condensado terciário, ou condensado contaminado, é gerado nos estágios mais avançados de evaporação em uma planta de evaporação de licor preto ou nos estágios de condensação de

vapores gerados nos digestores alcalinos. São esperados significativos efeitos tóxicos sobre a microbiota em sistemas de tratamento de efluentes.

Nos testes com o condensado contaminado, similar ao ocorrido com os licores testados, houve rápido decréscimo da concentração de OD no meio líquido, no entanto essa tendência se inverteu com o tempo, revelando seu efeito tóxico sobre os microrganismos (Figura 7).

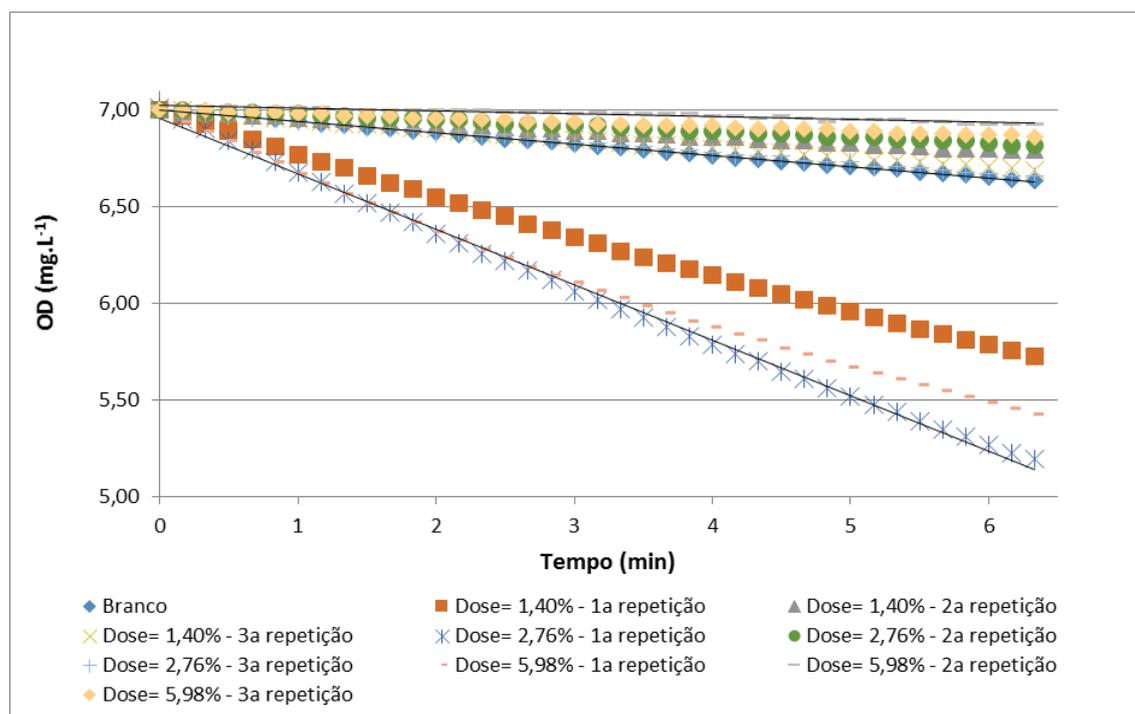


Figura 7 – TUO no teste com condensado terciário.

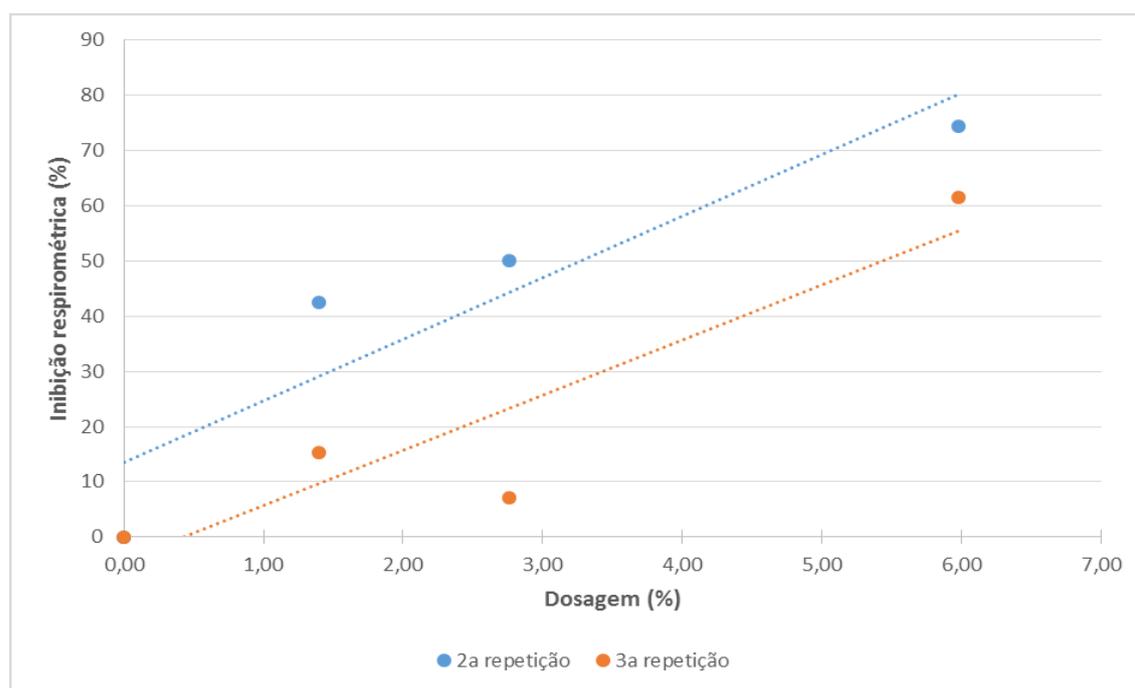
Todas os testes realizados com condensado foram significativamente lineares, conforme apresentado na Tabela 12.

A execução do teste com três medições sequenciais (imediate, 30 minutos e 60 minutos após a dosagem do condensado terciário) revelou-se importante para que fossem observados efeitos tóxicos.

Observa-se tendência de aumento da inibição da respiração celular com o aumento da dosagem de condensado terciário quando consideradas as medições de 30 (segunda medição) e 60 minutos (terceira medição), como pode ser constatado na Figura 8.

Tabela 12 – TUO Condensado terciário – resumo estatístico

Resultados dos Testes Respirométricos com Condensado Contaminado										
Dosagem (%)	0,0	1,4	1,4	1,4	2,8	2,8	2,8	6,0	6,0	6,0
Medição (min)	0	0	30	60	0	30	60	0	30	60
TUO (mg OD. L ⁻¹ . min ⁻¹)	0,06	0,20	0,03	0,05	0,29	0,03	0,05	0,25	0,01	0,02
F calc	61.978	14.886	10.320	21.369	16.325	8.234	21.356	3.557	894	6.018
F tab (1%)	7,56	8,56	9,56	10,56	11,56	12,56	13,56	14,56	16,56	17,56
Linear?	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
R ²	0,999	0,998	0,996	0,998	0,998	0,996	0,998	0,990	0,960	0,994

**Figura 8** – Toxicidade do condensado contaminado.

A Concentração Efetiva e a Concentração de Efeito Não Observado podem então ser calculadas para cada uma das repetições com base nas equações de correlação obtidas entre dosagem e efeito (apresentadas na Figura 8); dados estes apresentados na Tabela 3.

Tabela 13 – Toxicidade observada: condensado terciário

	CE ₅₀ (%)	CENO (%)
Segunda Medição	2,58	0
Terceira Medição	4,98	1,3

Constata-se que a terceira medição resultou em toxicidade ligeiramente menor que na segunda repetição.

A toxicidade gerada pela presença de compostos sulfurados foi relatada por Driessen *et al.* (2000) e por Dias *et al.* (2005). Estes últimos autores mostraram que apesar do efeito tóxico relacionado à dosagem de condensado terciário é possível promover o tratamento biológico desse efluente após um período de adaptação, em que a concentração do condensado deve ser aumentada cautelosamente.

4.2.4 Lixiviado de cinzas

O lixiviado de cinzas é proveniente do sistema de recuperação de minerais nas cinzas recolhidas pelos equipamentos de controle de emissão de particulados de caldeiras de recuperação.

Conforme apresentado anteriormente, o sistema de lixiviação de cinzas é o mais utilizado atualmente para promover lixiviação de cloretos e potássio das cinzas recuperadas em sistemas de abatimento de material particulado de caldeiras de recuperação.

Esse sistema é responsável pela geração de uma corrente de efluente com elevada concentração de íons, medida pela sua condutividade elétrica (CE).

Conforme discutido, a interação entre microbiota não adaptada à elevação da salinidade e diversos íons não é bem entendida, e pode gerar efeitos crônicos e/ou agudos. No presente trabalho buscou-se avaliar apenas os efeitos agudos de uma exposição eventual aos sais do lixiviado de cinzas.

Foram feitos testes mais amplos com o lixiviado de cinzas por entender que esse lixiviado possa ser drenado em faixas de vazões mais amplas, uma vez que não faz parte de circuitos essenciais no processo produtivo (as velocidades de drenagem dos tanques de lixiviado não são tão importantes durante uma PG). Observou-se que para as menores dosagens testadas houve incremento na taxa de utilização de oxigênio, enquanto a partir de determinada dosagem do lixiviado houve inibição da respiração celular.

A Figura 9 apresenta os resultados com as menores dosagens de lixiviado de cinzas testada (0,21% e 0,42%).

O resumo estatístico dos dados obtidos no teste com as menores dosagens de lixiviado de cinzas mostra que todos os resultados foram satisfatoriamente lineares e que houve aumento da TUO nas duas dosagens testadas (Tabela 14).

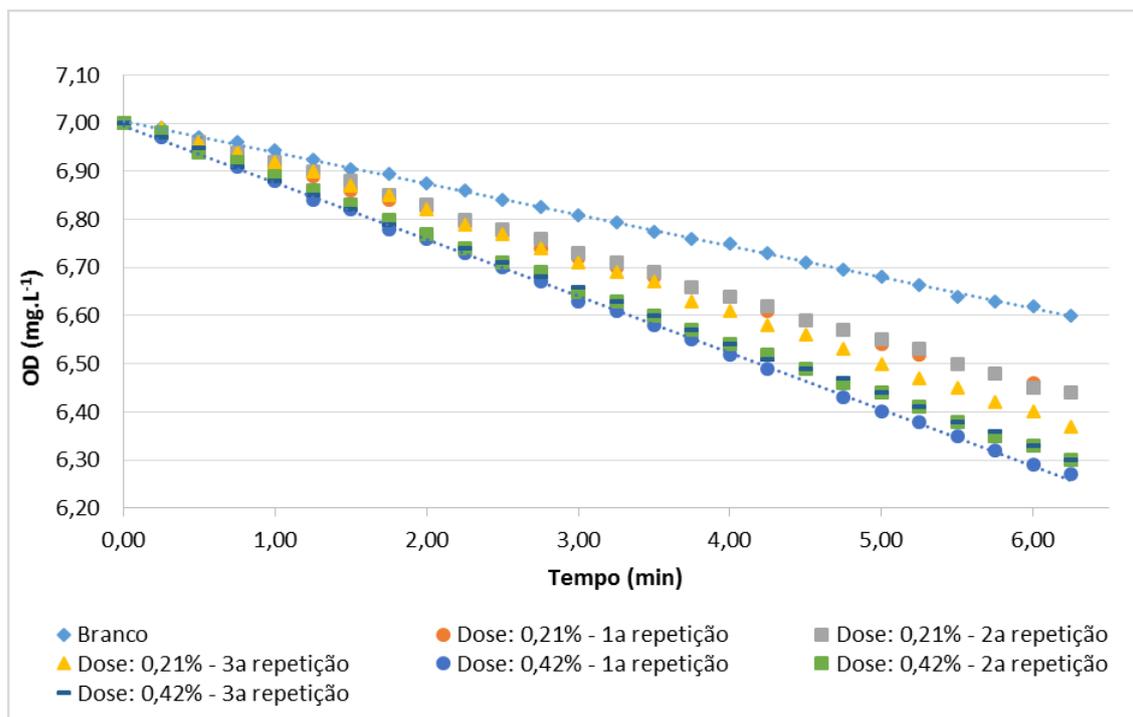


Figura 9 – TUO no teste com lixiviado de cinzas – testes com dosagens pequenas.

Tabela 14 – Resumo estatístico do teste com lixiviado de cinzas em baixas concentrações

Resultados dos Testes Respirométricos com Lixiviado de Cinzas							
Dosagem (%)	0,00	0,21	0,21	0,21	0,42	0,42	0,42
TUO (mg OD.L-1.min-1)	0,07	0,09	0,09	0,10	0,12	0,11	0,11
Fcalc	39.931	40.420	38.582	19.631	45.583	45.750	33.770
F tab 1%	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82
Linear?	Sim						
R ²	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999

Nas dosagens maiores (1,05% e 2,10%) foi observada inibição da respiração celular, ou seja, redução da TUO conforme a dose de lixiviado aumentava (Figura 10).

Todos os resultados obtidos nos testes com as dosagens de 1,05% e 2,10% também foram significativamente lineares. Os valores das taxas de utilização estão na Tabela 15.

Como pode ser constatado na Tabela 16 e na Figura 11, há tendência de redução da taxa respirométrica quando a aplicação de lixiviado atinge concentrações da ordem de 1%.

Para cálculo da CE₅₀ e da CENO foram consideradas apenas as dosagens que geraram redução da TUO (Tabela 17).

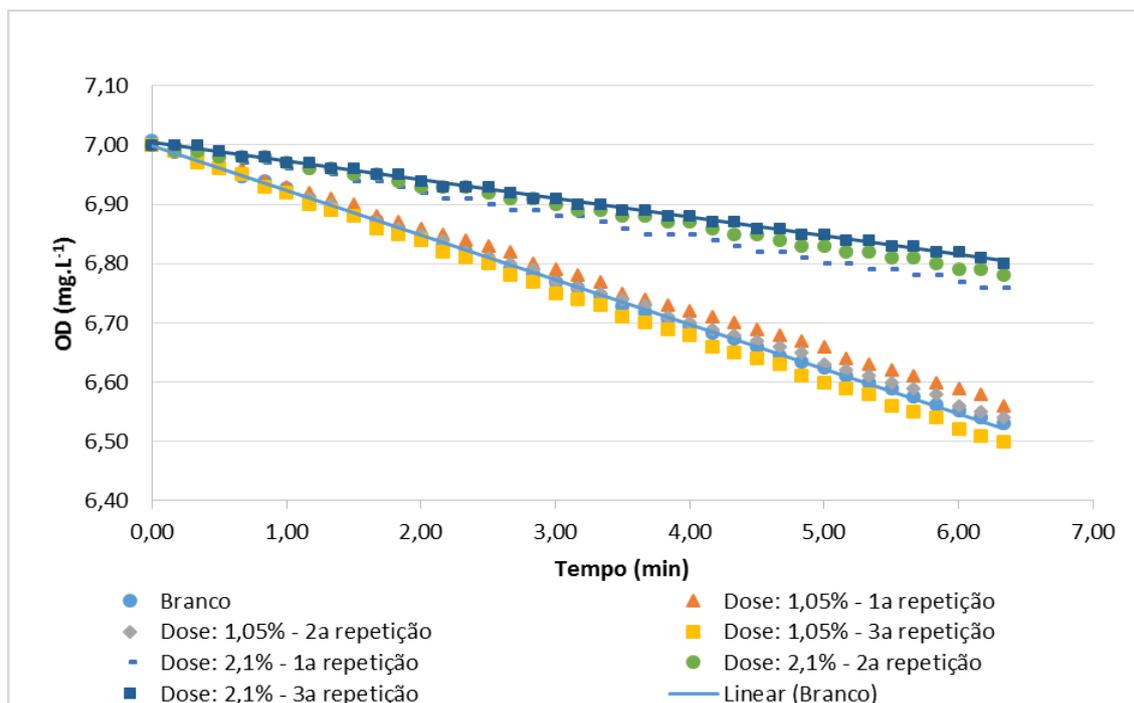


Figura 10 – TUO no teste com lixiviado de cinzas – testes com dosagens maiores.

Tabela 15 – Resumo estatístico do teste com lixiviado de cinzas em concentrações mais altas

Resultados dos Testes Respirométricos com Lixiviado de Cinzas							
Dosagem (%)	0,00	1,05	1,05	1,05	2,08	2,08	2,08
TUO (mg OD.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,08	0,07	0,07	0,08	0,04	0,04	0,03
F _{calc}	50.948	51.910	32.105	50.473	14.395	12.561	13.302
F _{tab 1%}	7,31	7,31	7,31	7,31	7,31	7,31	7,31
Linear?	Sim						
R ²	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997	0,997	0,997

Tabela 16 – Efeito da adição de lixiviado de cinzas sobre a TUO

Medição	Efeito Sobre a TUO inicial (%) ¹			
	0,2%	0,4%	1,1%	2,1%
1	+39%	+81%	-6%	-48%
2	+41%	+73%	-3%	-50%
3	+59%	+71%	+6%	-57%

Os indicadores toxicológicos indicam que há pequena redução da CE₅₀, comparando-se a primeira, a segunda e a terceira repetições.

¹ Os percentuais indicados como positivos evidenciam que a adição de lixiviado de cinzas elevou o consumo de oxigênio no teste. Os percentuais negativos indicam que houve inibição.

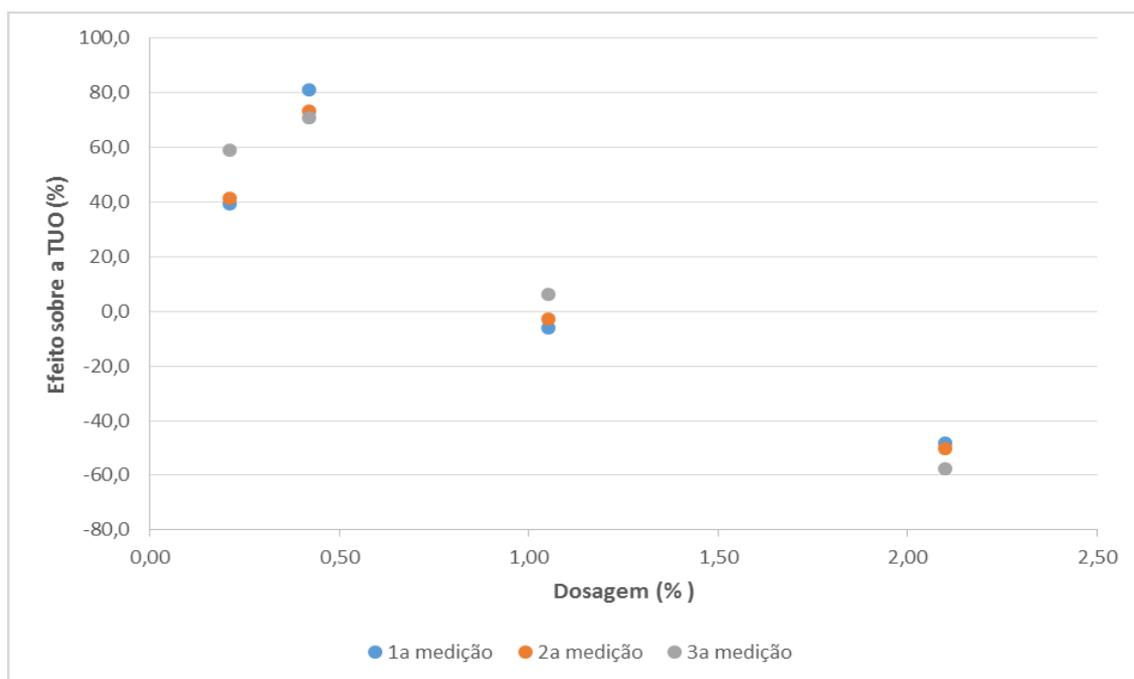


Figura 11 – Efeito da adição de lixiviado de cinzas nos testes respirométricos¹.

Tabela 17 – Resultados ecotoxicológicos do teste com lixiviado de cinzas

	CENO (%)	CE ₅₀ (%)
Primeira medição	0,91	2,14
Segunda medição	0,99	2,09
Terceira medição	1,16	1,98

Apesar de haver poucas referências específicas sobre o efeito do envio do lixiviado de cinzas para o tratamento biológico, alguns autores levantam hipóteses de que a exposição a determinados sais pode favorecer a formação de flocos, enquanto a exposição a outros sais pode prejudicar a formação (REID *et al.*, 2006). No estudo desenvolvido por Dos Santos (2012), embora tenha sido realizado com cloreto de sódio, chegou-se à conclusão semelhante, na qual a atividade respirométrica tornou-se mais intensa até concentrações da ordem de 5.000 mg. L⁻¹, decaindo com concentrações superiores a esse patamar.

4.2.5 Água industrial contendo traços de clorato

A geração de dióxido de cloro ocorre a partir da reação entre clorato de sódio, ácido sulfúrico e metanol, gerando dióxido de cloro, sesquissulfato de sódio e ácido fórmico (DENCE, 1996). O efluente testado foi descrito como água industrial contendo traços de

clorato, por ter sido coletado no gerador de dióxido de cloro, ou seja, contém traços de todos os elementos descritos.

Todos esses elementos são suspeitos de gerar toxicidade, não interessando, no presente trabalho, conhecer a contribuição de cada um deles.

Os perfis dos testes respirométricos podem ser visualizados na Figura 12. As inclinações das curvas de decaimento de oxigênio (TUO)(Figura 12) são menores de acordo com o aumento da dosagem. A respiração celular cessou por completo quando a dosagem foi de 0,38%.

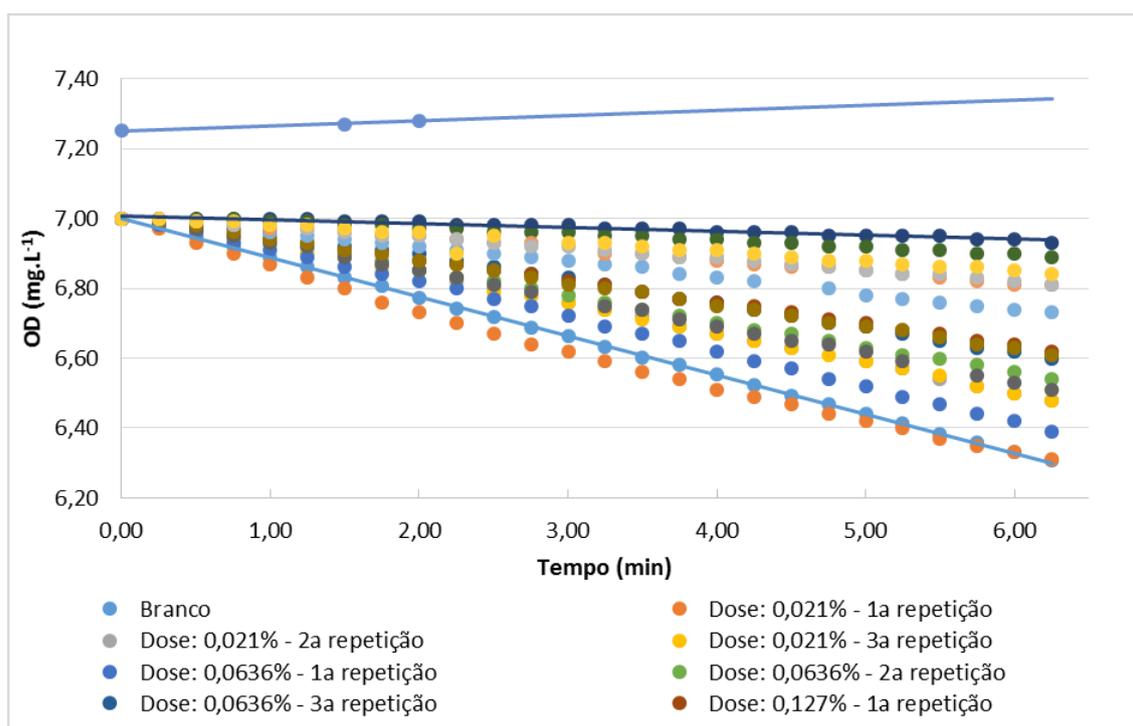


Figura 12 – Perfil da TUO antes e após adição do contaminante.

O resumo estatístico dos dados obtidos no teste com o efluente teste está apresentado nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 – Resumo estatístico dos testes respirométricos com água industrial contendo traços de clorato em menores proporções

Resultados dos Testes Respirométricos com Água Industrial Contendo Traços de Clorato										
Dosagem (%)	0,00	0,02	0,02	0,02	0,06	0,06	0,06	0,13	0,13	0,13
TUO (mg OD. L ⁻¹ . min ⁻¹)	0,11	0,11	0,08	0,08	0,10	0,08	0,07	0,06	0,08	0,06
F _{calc}	118.263	3.190	24.359	24.833	29.992	21.454	7.061	29.842	27.676	26.582
F _{tab 1%}	7,82	7,82	7,88	7,88	7,82	7,82	7,88	7,82	7,95	7,82
Linear?	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
R ²	1,000	0,993	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997	0,999	0,999	0,999

Tabela 19 – Resumo estatístico dos testes respirométricos com água industrial contendo traços de clorato em maiores proporções

Resultados dos testes Respirométricos com Água Industrial contendo Traços de Clorato							
Dosagem (%)	0,21	0,21	0,21	0,25	0,25	0,25	0,38
TUO (mg OD. L ⁻¹ . min ⁻¹)	0,01	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03	-0,01
F _{calc}	775	2266	11092	5120	7120	506	241
F _{tab 1%}	7,82	7,82	7,88	7,88	7,82	7,88	98,50
Linear?	Sim						
R ²	0,970	0,990	0,998	0,996	0,997	0,956	0,992

Conforme descrito na literatura, esse efluente foi um dos que apresentaram maior capacidade de inibir a respiração celular, revelando-se altamente tóxico à microbiota (Figura 13).

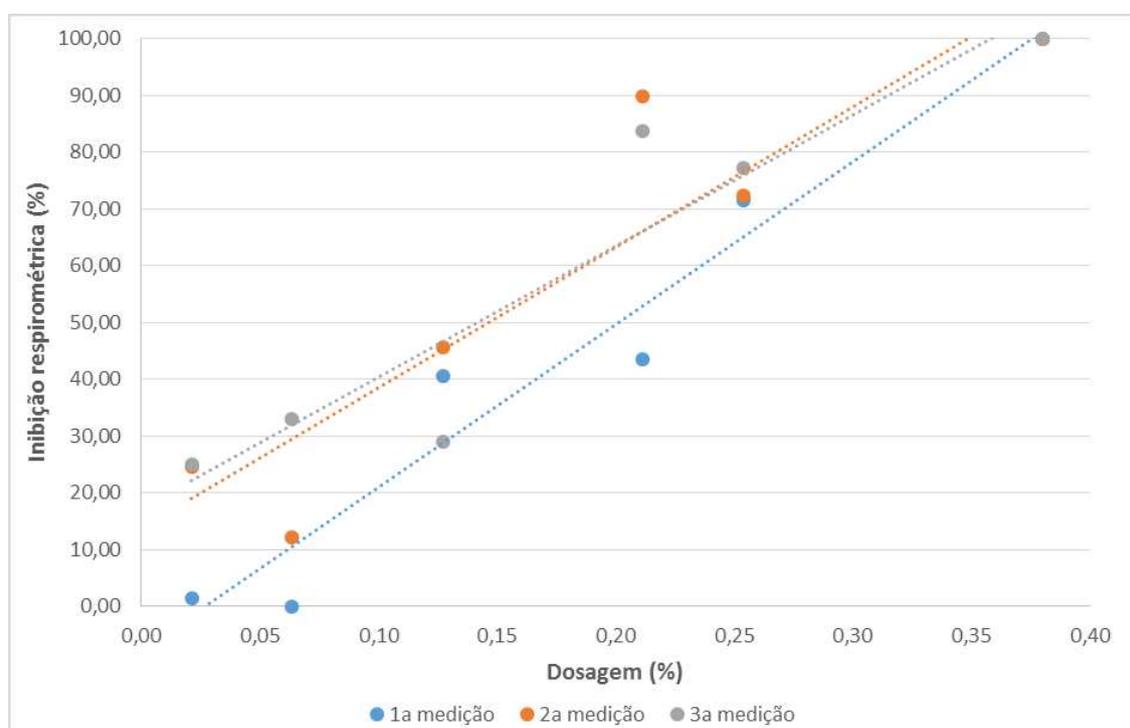


Figura 13 – Inibição respirométrica proveniente da adição de água industrial contendo traços de clorato.

Constatou-se que a CE₅₀ e a CENO obtidas para as segunda e terceira repetições são bastante próximas. Os valores precisos estão na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados ecotoxicológicos do teste com água industrial contendo traços de clorato

CE ₅₀ (%)	CENO (%)
0,20%	0,03%
0,15%	0,00%
0,15%	0,00%

Os resultados obtidos para esse efluente já eram esperados, uma vez que a literatura relata os efeitos tóxicos dos seus constituintes. A literatura é ampla em relação ao uso do dióxido de cloro como poderoso desinfetante, mesmo em concentrações muito menores que a utilizada na indústria de polpa celulósica para fins de branqueamento (WILDE *et al.*, 1983; GORDON; ROSENBLATT, 2005; LAPOLLI *et al.*, 2005).

4.2.6 Anilina

A anilina é um composto usado na fábrica de papel para aumentar a brancura do papel. Esse composto é geralmente diluído antes de sua aplicação, no entanto o maior risco de derrames reside nas operações de transferência (descarregamento de carreta ou de *containers*).

Nos testes com anilina houve necessidade de sua diluição prévia para que a menor dosagem testável não inibisse por completo a respiração celular. As dosagens testadas, considerando as correções de diluição, foram de 0,006%, 0,013% e 0,025%.

Na Figura 14 estão os perfis respirométricos obtidos nos testes com a anilina.

Todas as curvas obtidas nos testes com anilina foram suficientemente lineares e puderam ser utilizadas para cálculo da TUO (Tabela 21)

Os cálculos de concentração efetiva e CENO foram realizados com base nas relações apresentadas na Figura 15.

Nota-se que a CE₅₀ e a CENO obtida para as segunda e terceira repetições são bastante próximas; os valores exatos estão na Tabela 22.

A anilina é um composto altamente tóxico e seu descarte deve ser evitado ao máximo. O risco de gerar efeitos indesejáveis sobre uma microbiota não adaptada é elevado.

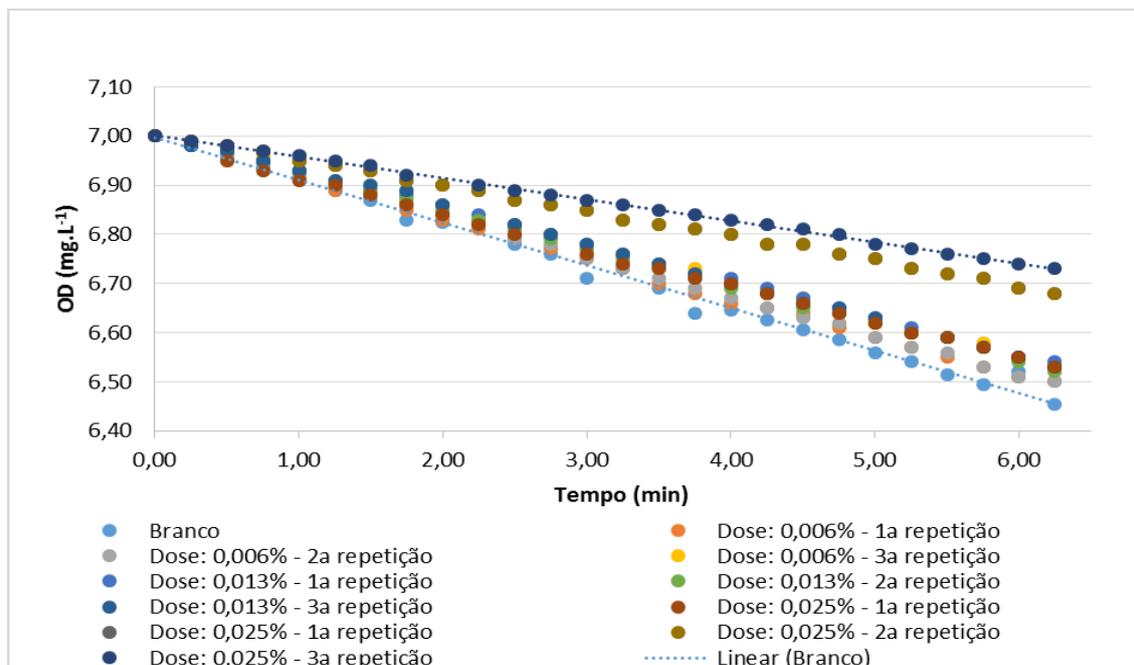


Figura 14 – TUO nos testes com anilina.

Tabela 21 – Resumo dos testes com anilina

Resultados dos Testes Respirométricos com Anilina										
Dosagem (%)	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03
TUO (mg OD.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	0,08	0,07	0,05	0,04
F _{calc}	3.573	17.212	32.050	13.585	41.857	28.649	19.913	13.120	19.056	21.478
F _{tab 1%}	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,82	7,88	7,88	7,82	7,88
Linear?	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Os resultados obtidos são plenamente compatíveis com aqueles garantidos pelo fornecedor. As comparações com outras referências na literatura tornam-se inválidas na medida em que a composição desse produto é tratada como segredo industrial pelo fabricante.

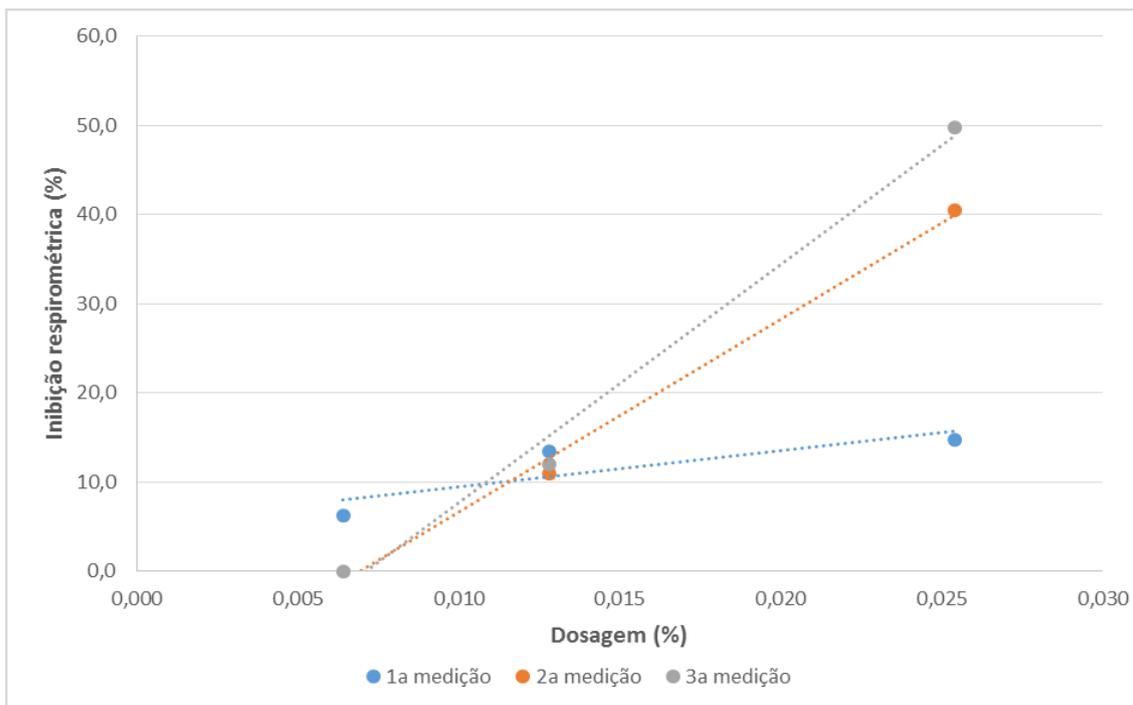


Figura 15 – Toxicidade da anilina.

Tabela 22 – Resultados ecotoxicológicos do teste com anilina

CE ₅₀ (%)	CENO (%)
0,0930	0
0,0202	0,005
0,0162	0,005

4.2.7 Biocida

Assim como nos testes com a anilina, houve necessidade de diluição do biocida em água desmineralizada antes dos testes respirométricos, por ele ter cessado por completo a respiração celular já com as menores dosagens testadas nos testes preliminares. Todos os resultados apresentados consideram correções, ou seja, resultado expresso como se o teste tivesse sido realizado com a concentração inicial do biocida.

Evidentemente que o produto testado seria tóxico, afinal é esta a sua função na fábrica de papel. O objetivo do teste seria única e exclusivamente verificar se há alguma condição segura e razoável para que o produto possa ser descartado para a ETE.

Os perfis respirométricos dos testes validados com o biocida estão apresentados na Figura 16.

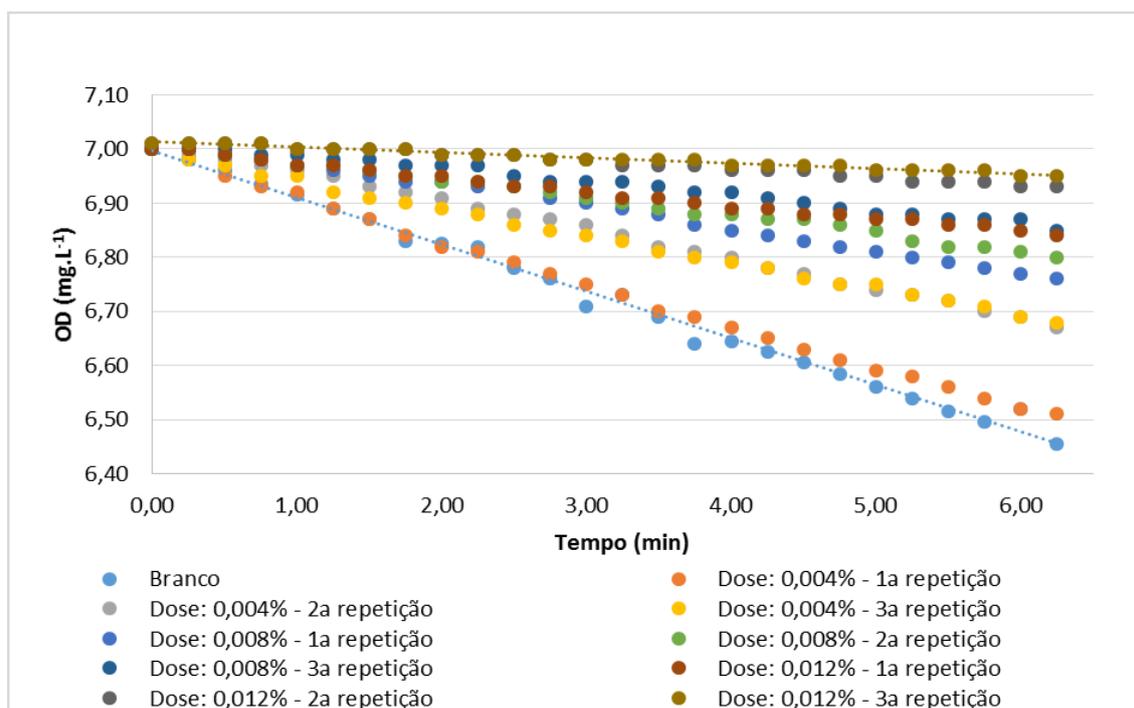


Figura 16 – Perfis respirométricos dos testes com biocida.

Conforme esperado, a dosagem de apenas 0,012% cessou quase que por completo a atividade respirométrica da amostra. Todos os testes com o biocida resultaram em curvas de depleção de oxigênio estáveis e lineares, conforme resumido na Tabela 23.

Tabela 23 – Resumo dos testes com biocida

Resultados dos Testes Respirométricos com Biocida

Dosagem (%)	0,000	0,004	0,004	0,008	0,008	0,008	0,013	0,013	0,013
TUO (mg OD.L ⁻¹ .min ⁻¹)	0,09	0,08	0,05	0,05	0,04	0,03	0,02	0,03	0,01
F _{calc}	12.488	11.904	10.756	8.941	5.561	4.566	1.563	3.794	1.238
F _{tab 1%}	7,82	7,82	7,82	7,82	7,88	7,82	7,82	7,82	7,82
Linear?	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
R ²	0,998	0,998	0,998	0,997	0,996	0,995	0,985	0,994	0,981

Novamente a CE₅₀ e a CENO puderam ser calculadas pelas relações entre dosagem e inibição da atividade respirométrica (Figura 17). Os valores absolutos estão na Tabela 24.

Constatou-se que mesmo em concentrações da ordem de 0,005% o biocida testado tem potencial de gerar efeitos deletérios à microbiota, sendo altamente recomendável não realizar descartes desse tipo de material junto ao efluente.

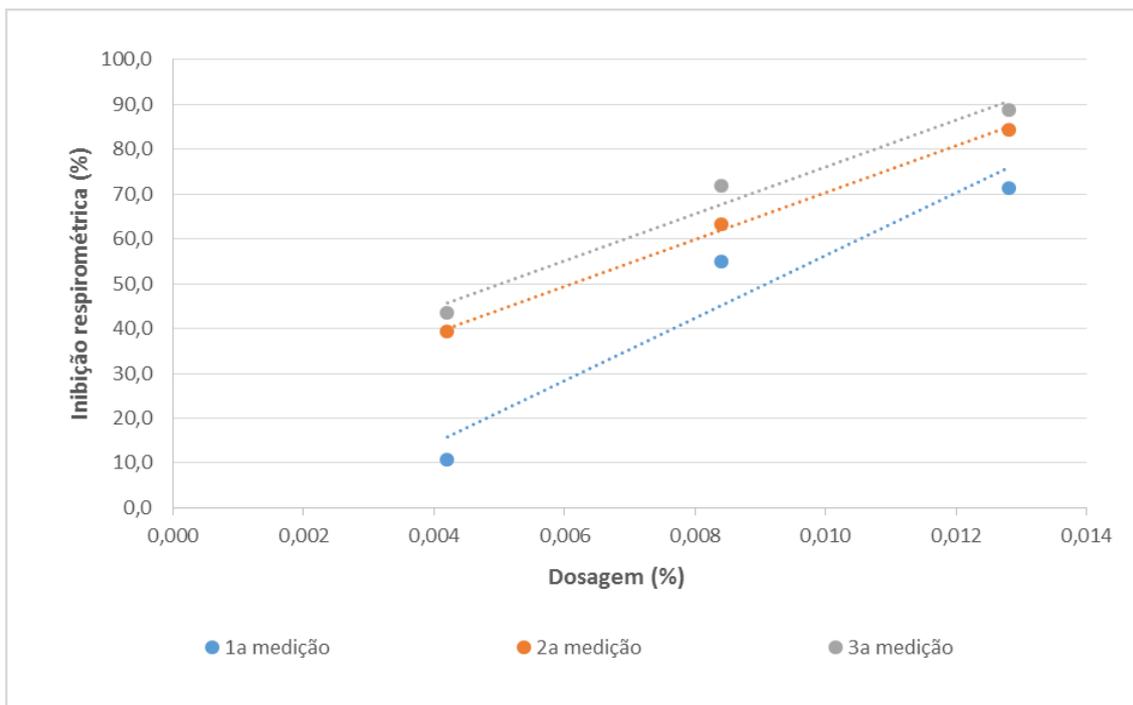


Figura 17 – Toxicidade do biocida.

Tabela 24 – Resultados ecotoxicológicos do teste com biocida

CE ₅₀ (%)	CENO (%)
0,0090	0,000
0,0061	0,000
0,0051	0,000

Os resultados obtidos são plenamente compatíveis com aqueles garantidos pelo fornecedor. As comparações com outras referências na literatura tornam-se inválidas na medida em que a composição desse produto é tratada como segredo industrial pelo fabricante.

4.3 Relações entre dosagem e efeito esperado

Na Tabela 25 estão apresentados resumidamente os resultados obtidos por meio dos testes respirométricos na forma de equações que correlacionam dosagem e efeito inibitório esperado. Essas relações podem ser usadas como ferramenta gerencial, associando o efeito previsto de uma determinada vazão de drenagem ao risco que se possa assumir de gerar efeitos ao tratamento biológico.

Tabela 25 – Recomendações para o descarte dos efluentes testados

Efluente	CENO (%)	Equação de Efeito-Dose	Recomendações Adicionais
Licor Preto (1%)	ND*	ND	Necessário fazer a correção do pH e o monitoramento de oxigênio dissolvido (elevada concentração de matéria orgânica).
Licor Verde	ND	ND	Necessário fazer a correção do pH e o monitoramento de oxigênio dissolvido (elevada concentração de matéria orgânica).
Condensado Contaminado	1,34	$D(\%) = 1,34\% + 0,073 * E(\%)$	Necessário fazer a correção do pH e o monitoramento de oxigênio dissolvido (elevada concentração de matéria orgânica).
Água Industrial contendo traços de clorato	0,035	$D(\%) = 0,035\% + 0,0033 * E(\%)$	Necessário fazer a correção do pH.
Lixiviado de Cinzas	1,16	$D(\%) = 1,16\% + 0,016 * E(\%)$	Atenção ao pH do efluente final.
Anilina	0,005	$D(\%) = 4,69 * 10^{-3} \% + 0,00042 * E(\%)$	Não lançar no sistema de tratamento.
Biocida	0**	$D(\%) = -4,21 * 10^{-3} \% + 0,00019 * E(\%)$	Não lançar no sistema de tratamento.

*ND = Não detectado.

** Não foi possível determinar a dosagem mínima para a qual não seja observado efeito.

As recomendações adicionais que constam na tabela são baseadas em observações feitas durante o experimento, ou seja, variações bruscas de pH, condutividade e de concentração de oxigênio podem ter outros efeitos significativos em plantas de tratamento de efluente.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os testes respirométricos executados apresentaram sensibilidade a cinco dos sete efluentes testados, sendo os licores preto e verde as únicas exceções. Os testes revelaram que os efluentes gerados durante a PG podem ser consideravelmente tóxicos ao sistema biológico de tratamento, mas também podem ser drenados seguramente desde que respeitadas as vazões de drenagem que garantam a diluição mínima desses efluentes. Por meio dos resultados obtidos também é possível estimar o risco associado à drenagem.

O fato de utilizar o próprio ecossistema microbiológico responsável pelo tratamento dos efluentes como organismo teste permite a extrapolação mais segura dos resultados e reduz o inconveniente da obtenção de respostas sobre toxicidade que dificilmente podem ser utilizadas em situações práticas.

O descarte de qualquer tipo de material nos canais de coleta de efluentes e no ambiente somente deve ser feito se não estiver em desacordo com a legislação. Assim, além dos efeitos que podem causar ao sistema de tratamento, também devem ser observados os limites de lançamentos de cada substância em corpos receptores. Não é aconselhável realizar o lançamento de qualquer tipo de material que não seja removido, degradado ou inativado pelo sistema de tratamento, sob o risco de gerar danos ao ambiente natural onde os efluentes são lançados. Portanto, estudos complementares devem ser realizados com o objetivo de assegurar que essas substâncias ou seus subprodutos não gerem danos ambientais.

Por mais que os resultados apresentados revelem a necessidade de correções nas taxas de envio de efluentes setoriais no decorrer de paradas de fábrica, há variações na concentração e nas características próprias de cada um dos efluentes testados entre diferentes fábricas de polpa celulósica, de tal forma que não é sugerida a extrapolação direta e generalizada dos resultados apresentados. Ademais, a repetição de testes respirométricos mostrou-se rápida, pouco laboriosa e com baixa demanda de consumíveis, podendo ser facilmente repetida *in loco* e possivelmente até *on line*.

Por fim, ressalta-se que substâncias altamente tóxicas como biocidas e anilina devem ser tratadas como resíduos perigosos, ou submetidas a algum tratamento preliminar que seja capaz de eliminar sua toxicidade para que se tornem passíveis de lançamento no sistema de efluentes. Esses resultados também demonstram a importância dos sistemas de

retenção desses produtos, uma vez que vazamentos de pequenos volumes podem gerar danos significativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, M.; SREEKRISHNAN, T. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review. **Advances in Environmental Research**, v. 5, n. 2, p. 175-196, 2001.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

BADSHAH, M.; PARAWIRA, W.; MATTIASSON, B. Anaerobic treatment of methanol condensate from pulp mill compared with anaerobic treatment of methanol using mesophilic UASB reactors. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 318-327, 2012.

BAJPAI, P. **Environmentally friendly production of pulp and paper**. New York: John Wiley & Sons, 2011.

BAJPAI, P.; BAJPAI, P. K. **Organochlorine compounds in bleach plant effluents: genesis and control**. Leatherhead: PIRA International, 1996.

BARUAH, B.; DAS, M. Effect of paper mill effluent on plankton population of wetland. **Environment and Ecology**, v. 15, n. 4, p. 770-777, 1997.

BASF. **MSDS - Pergasol Blue**. Waterloo, Bélgica. 2011

BROECKER, B.; ZAHN, R. The performance of activated sludge plants compared with the results of various bacterial toxicity tests—A study with 3, 5-dichlorophenol. **Water Research**, v. 11, n. 2, p. 165-172, 1977.

BUCKMAN, L. L. **FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos: BUSANG 1290**. 2014, p. 19. 2014

CARDOSO, M.; GONCALVES, C. R. S.; OLIVEIRA, Éder Domingos de; PASSOS, Maria Laura de Azevedo. Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras. In: CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA E PAPEL, 2000, Iguazú - Misiones - Argentina; CONGRESSO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACIÓN EN CELULOSA E PAPEL, Iguazú - Misiones - Argentina: Universidad Nacional de Misiones, 2000. p. 1-08. v. CDROM.

CARTER, J. L.; BARRY, W. F. Effects of shocks temperature in biological systems. **J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.**, v. 101, p. 229-243, 1975.

BERRY, R. M.; LUTHE, C. E.; VOSS, R. H. *et al.* The effects of recent changes in bleached softwood kraft mill technology on organo fluorine emissions: An international perspective. **Pulp & Paper Canada**, v. 92, n. 6, 1991.

COATES, J. D.; ACHENBACH, L. A. Microbial perchlorate reduction: rocket-fuelled metabolism. **Nature Reviews Microbiology**, v. 2, n. 7, p. 569-580, 2004.

DALZELL, D.; ALTE, S.; ASPICHUETA, E.; DE LA SOTA, A.; ETXEBARRIA, J.; GUTIERREZ, M.; HOFFMANN, C.; SALES, D.; OBST, U.; CHRISTOFI, N. A

comparison of five rapid direct toxicity assessment methods to determine toxicity of pollutants to activated sludge. **Chemosphere**, v. 47, n. 5, p. 535-545, 2002.

DENCE, C. W. Pulp bleaching principles and practice. **TAPPI**, p. 812-815, 1996.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2. ed. São Carlos: RiMa, 2005. v. 2. 1.087 p.

DIAS, J. C. T.; REZENDE, R. P.; SILVA, C. M.; LINARDI, V. R. Biological treatment of kraft pulp mill foul condensates at high temperatures using a membrane bioreactor. **Process biochemistry**, v. 40, n. 3, p. 1125-1129, 2005.

DIEZ, M.; CASTILLO, G.; AGUILAR, L.; VIDAL, G.; MORA, M. Operational factors and nutrient effects on activated sludge treatment of *Pinus radiata* kraft mill wastewater. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 2, p. 131-138, 2002.

DOS SANTOS, L. S. **A influência da salinidade nos processos de tratamento de efluentes por lodos ativados**. 2012. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

DRIESSEN, W.; TIELBAARD, M.; HABETS, L.; YSPEERT, P. Anaerobic treatment of evaporator condensates from the chemical pulp industry. In: LATIN AMERICAN IWA WORKSHOP AND SEMINAR ON ANAEROBIC DIGESTION, 6., 2000. Recife, Brasil. **Anais...** Recife, 2000. 9 p.

ERICSON, G.; LARSSON, A. DNA adducts in perch (*Perca fluviatilis*) living in coastal water polluted with bleached pulp mill effluents. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 46, n. 2, p. 167-173, 2000.

FERNANDES, J. G. S.; VAN HAANDEL, A.; CAVALCANTI, P. F. F.; COURA, L. R. Utilização da respirometria no controle operacional de sistemas aeróbios de tratamento de águas residuárias: a experiência da Cetrel. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 6, n. 3, p. 131-137, 2001.

GELLERSTEDT, G.; LINDFORS, E.-L.; PETTERSSON, M.; ROBERT, D. Reactions of lignin in chlorine dioxide bleaching of kraft pulps. **Research on Chemical Intermediates**, v. 21, n. 3-5, p. 441-456, 1995.

GORDON, G.; ROSENBLATT, A. A. Chlorine dioxide: the current state of the art. **Ozone: Science & Engineering**, v. 27, n. 3, p. 203-207, 2005.

GUTIERREZ, M.; ETXEBARRIA, J.; DE LAS FUENTES, L. Evaluation of wastewater toxicity: comparative study between Microtox® and activated sludge oxygen uptake inhibition. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 919-924, 2002.

GUWY, A.; BUCKLAND, H.; HAWKES, F.; HAWKES, D. Active biomass in activated sludge: comparison of respirometry with catalase activity measured using an on-line monitor. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3705-3709, 1998.

HUANG, J. Y.; CHENG, M.-D. Measurement and new applications of oxygen uptake rates in activated sludge processes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 56, n. 3, p. 259-265, 1984.

JOHANSSON, U. Different methods for the purge of chlorides and potassium from electrostatic precipitator dust in the kraft mill. **Department of Chem. Engineering**, 2005, Lund. p. 73,

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. A. **Tratamento de esgotos sanitários**. 6. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

KARGI, F.; DINCER, A. R. Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 19, n. 7, p. 529-537, 1996.

KOLAR, J.; LINDGREN, B.; PETTERSSON, B. Chemical reactions in chlorine dioxide stages of pulp bleaching. **Wood Science and Technology**, v. 17, n. 2, p. 117-128, 1983.

LAPOLLI, F. R.; HASSEMER, M. E. N.; CAMARGO, J. G.; DAMÁSIO, D. L.; LOBO-RECIO, M. A. Desinfecção de efluentes sanitários através de dióxido de cloro. **Eng. sanit. ambient**, v. 10, n. 3, p. 200-208, 2005.

LEPPÄNEN, H.; OIKARI, A. Occurrence of retene and resin acids in sediments and fish bile from a lake receiving pulp and paper mill effluents. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 18, n. 7, p. 1498-1505, 1999.

LIMA, A. F. Produção de Licor Branco. **O papel**, p. 51-61, 1987.

LOGAN, B. E. A review of chlorate-and perchlorate-respiring microorganisms. **Bioremediation Journal**, v. 2, n. 2, p. 69-79, 1998.

LOPES, A. C.; MOUNTEER, A. H.; STOPPA, T. V.; AQUINO, D. S. Biological activity of bleached kraft pulp mill effluents before and after activated sludge and ozone treatments. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 2, p. 333, 2012.

MADONI, P.; DAVOLI, D.; GUGLIELMI, L. Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2459-2464, 1999.

MARIA, M. A.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. Avaliação da toxicidade de efluentes de branqueamento de pasta celulósica pré e pós-degradação biológica. **Eng. Sanit. Ambient**, v. 19, n. 4, p. 417-422, 2014.

PALMEIRAS, L. P. S. **Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação**. 2010. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2010.

PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE, M.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the

photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v. 36, n. 9, p. 2119-2133, 1998.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. **Science of the Total Environment**, v. 333, n. 1, p. 37-58, 2004.

REID, E.; LIU, X.; JUDD, S. Effect of high salinity on activated sludge characteristics and membrane permeability in an immersed membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 283, n. 1, p. 164-171, 2006.

RICCO, G.; TOMEI, M. C.; RAMADORI, R.; LAERA, G. Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: comparison between respirometry and Microtox[®]. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2103-2110, 2004.

RODRIGUES, C.; MOUNTEER, A.; STOPPA, T.; DALVI, L. Chemical components of bleached eucalypt kraft pulp effluent COD and treatment removal efficiency during normal mill operation and maintenance shutdowns. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 7, p. 1567, 2010.

ROGERS, I. Environmental effects of terpenoid chemicals: a review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 55, n. 2, p. A113-A118, 1978.

SANTOS, L.; PAIVA, T.; SILVA, F. Microrganismos encontrados no sistema de lodos ativados aplicado ao tratamento do licor negro. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 8071-8078, 2015.

SATURNINO, D. M. **Redução dos teores dos íons cloreto e potássio na unidade de recuperação do licor preto das indústrias de papel e celulose**. 2003. f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

SCHNELL, A.; HODSON, P. V.; STEEL, P.; MELCER, H.; CAREY, J. H. Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents - II. Reduction of mixed function oxygenase (MFO) induction in fish. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 501-509, 2000.

SILVA, A. P. M. M. D. **Controlo de águas do processo e optimização da produção de papel**. 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Lisboa, 2011.

SIMPSON, G.; MILLER, R.; LAXTON, G.; CLEMENTS, W. A focus on chlorine dioxide: The "ideal" biocide. In: CORROSION-NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS ANNUAL CONFERENCE, 1993. **Anais**. NACE, 1993.

SMITH, N. R.; YU, Z.; MOHN, W. W. Stability of the bacterial community in a pulp mill effluent treatment system during normal operation and a system shutdown. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4873-4884, 2003.

TEMMINK, J.; FIELD, J.; VAN HAASTRECHT, J.; MERKELBACH, R. Acute and sub-acute toxicity of bark tannins in carp (*Cyprinus carpio* L.). **Water Research**, v. 23, n. 3, p. 341-344, 1989.

van WIJK, D. J.; KROON, S. G.; GARTTENER-ARENDS, I. C. Toxicity of chlorate and chlorite to selected species of algae, bacteria, and fungi. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 40, n. 3, p. 206-211, 1998.

VANWIJK, D.; HUTCHINSON, T. H. The ecotoxicity of chlorate to aquatic organisms: a critical review. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 32, n. 3, p. 244-253, 1995.

VENTORIM, G.; COLODETTE, J.; EIRAS, K. O destino de espécies de cloro durante o branqueamento com dióxido de cloro a altas temperaturas. **O Papel**, v. 70, n. 8, p. 39-50, 2009.

von SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 211 p.

WILDE, E.; SORACCO, R.; MAYACK, L.; SHEALY, R.; BROADWELL, T.; STEFFEN, R. Comparison of chlorine and chlorine dioxide toxicity to fathead minnows and bluegill. **Water Research**, v. 17, n. 10, p. 1327-1331, 1983.