

# Identificação da causa da toxicidade de efluentes de fábricas de celulose e papel da América Latina

## *Toxicity cause identification of Latin American pulp and paper mill effluents*

**Autor/Author\*:** Ph.D. Tatiana Heid Furley

ESTE ARTIGO FOI PREMIADO COMO O MELHOR DA SESSÃO TÉCNICA DE MEIO AMBIENTE NO ABTCP 2008.

THIS PAPER WAS AWARDED AS THE BEST ONE PRESENTED DURING THE ENVIRONMENT TECHNICAL SESSION AT ABTCP 2008.

**Palavras-chave:** celulose e papel, efluente, identificação da causa da toxicidade

**Keywords:** *effluent, pulp and paper mill, toxicity cause identification*

### RESUMO

Hoje em dia, em quase todo o mundo, a avaliação da qualidade de efluentes não se restringe apenas às análises físico-químicas, mas também inclui avaliações ecotoxicológicas. No Brasil, desde 2005, esse tipo de avaliação foi incorporado na Resolução CONAMA (Federal). Assim, vários estudos de toxicidade têm sido realizados em efluentes industriais, e valores máximos permissíveis de toxicidade têm sido estipulados para cada fábrica a partir dos órgãos ambientais estaduais. As fábricas de celulose e papel são conhecidas por apresentarem efluentes tóxicos, mesmo após tratamento primário, secundário e até terciário, em alguns casos. Para se reduzir a toxicidade desses efluentes, muito tempo pode ser gasto, uma vez que podem conter mais de dois mil compostos químicos. O TIE (Toxicity Identification Evaluation) é uma ferramenta muito útil na identificação da causa da toxicidade de efluentes. O presente trabalho apresenta os resultados da aplicação do TIE a dez diferentes efluentes de fábricas de celulose e papel da América Latina, bem como as alternativas de remediação que estão utilizando.

### ABSTRACT

*In our time, in almost all the world the environment quality evaluation of an effluent is not anymore limited to physical-chemical analyses, but it also includes ecotoxicological evaluations. In Brazil, since 2005, this type of evaluation was incorporated in CONAMA Resolution (Federal). Thus, many toxicity tests have been run on industrial effluents, and maximum permissible toxicity values has been stipulated for each plant by the environmental public agencies. The pulp and paper mills are known for presenting toxic effluents, this after primary, secondary and, in certain cases, even after tertiary treatment. To reduce the toxicity of these effluents, a long time may be necessary, since the effluent can have more than two thousand chemicals in it. The TIE (Toxicity Identification Evaluation) is a very useful tool for the effluents toxicity identification. This work presents the results of TIE application in ten different Latin America pulp and paper mills effluent, as well as the remediation alternatives these mills have adopted.*

### INTRODUÇÃO

Os efluentes de fábricas de celulose e papel são conhecidos por conterem muitos compostos (até mais de dois mil), e com isso apresentam alto potencial de toxicidade aos

### INTRODUCTION

*Pulp and paper mill effluents are known to contain many compounds (up to more than 2,000), thereby presenting a high potential toxicity for the*

#### \*Referências do Autor / Author's references:

Aplysia Tecnologia para o Meio Ambiente, Vitória, Brasil  
Aplysia Technology for the Environment, Vitória, Brazil  
E-mail: tatiana@aplysia.com.br

seres vivos aquáticos, mesmo após tratamento. De acordo com Orr *et al.*, (1996) a toxicidade dos efluentes tratados de fábricas de celulose e papel pode ocorrer em três diferentes situações, quando há:

1. Presença de compostos no efluente que não são totalmente removidos na Estação de Tratamento Biológico (ETB);
2. Redução na eficiência do tratamento biológico, permitindo a passagem de compostos tóxicos que deveriam ser completamente removidos;
3. Geração de compostos tóxicos na própria ETB, como H<sub>2</sub>S e amônia.

A melhor maneira de prevenir circunstâncias que podem resultar em efluente final tóxico é, segundo Orr *et al.* (1996), otimizar o sistema de tratamento de efluentes, avaliar a biodegradabilidade e toxicidade de produtos químicos usados na fábrica, ter um controle efetivo dos derrames, e fazer um trabalho de conscientização ambiental dos operadores do processo produtivo.

Para os casos em que os efluentes já se apresentam tóxicos, e quando a fábrica deseja ou é obrigada a reduzir a toxicidade do seu efluente, isso se torna uma tarefa difícil, uma vez que infinitas podem ser as causas da toxicidade. Com isso, muito tempo se passa até que se encontre a fonte do problema e se resolva. Esse tipo de problema não se limita ao setor de celulose e papel, mas também a vários outros segmentos industriais.

Nos anos 80 surgiu a técnica do TIE (Toxicity Identification Evaluation), que permite a identificação do composto ou grupo de compostos dentro do efluente ou na água do corpo receptor (Rumbold & Snedaker, 1999; Carr *et al.*, 2001; Burgess *et al.*, 2000; Anderson *et al.*, 2003; Elias-Samlalsingh & Agard, 2004; Elphick *et al.*, 2005) causadores da toxicidade (Nipper, 2000), permitindo, assim, tomadas de ações rápidas e direcionadas para sua redução. O TIE é um processo através do qual agentes tóxicos presentes numa amostra são caracterizados e identificados (Pelletier *et al.*, 2001). O TIE consiste de uma série de passos, onde uma amostra é fracionada e a toxicidade é isolada por tipos de contaminantes, como, por exemplo, metais (Burgess, 2000), oxidantes, orgânicos, etc.

A aplicação da TIE também no efluente industrial antes de ser tratado, pode indicar qual parte do processo de produção é responsável pela toxicidade do efluente, e, consequentemente, um manejo neste processo pode reduzir a toxicidade do efluente bruto para os microorganismos da ETB, elevando a qualidade do tratamento do efluente na ETB e, com isso, reduzindo a toxicidade no corpo receptor. Ainda, segundo Badaró-Pedroso & Rachid (2002), a identificação do composto responsável pela toxicidade da mistura é de grande valor, pois possibilita a escolha de uma ou mais tecnologias

*water life even after treatments. According to Orr et al. (1996), the toxicity of the treated effluent originating from paper and pulp mills can occur in three different situations:*

1. *Presence of compounds in the effluent that are not entirely removed at the BTP (Biological Treatment Plant);*
2. *Reduced efficiency of the biological treatment, allowing for the migration of the toxic compounds that should have been completely removed;*
3. *Generation of toxic compounds at the BTP itself, such as H<sub>2</sub>S and ammonia.*

*According to Orr et al. (1996), the best way to prevent the circumstances that can result in a toxic final effluent is to optimize the effluent treatment system, evaluate the biodegradability and toxicity of the chemical products used at the mill, ensure the effective control of spills and enhance the environmental awareness of the production process operators.*

*In cases when effluents are already known to be toxic and when the mill wants or is required to reduce the toxicity of its effluent, this can become a difficult task since there are countless possible causes for the toxicity. It takes a great deal of time to discover the source of the problem and have it solved. This kind of problem does not come about in the pulp and paper sector only, but also in several other industrial segments.*

*The 1980s marked the emergence of the TIE - Toxicity Identification Evaluation - technique, which allows the identification of the compound or group of compounds in the effluent or water of the receptor stream (Rumbold & Snedaker, 1999; Carr et al., 2001; Burgess et al., 2000; Anderson et al., 2003; Elias-Samlalsingh & Agard, 2004; Elphick et al., 2005) that cause the toxicity (Nipper, 2000), allowing to take quick and focused action to reduce said toxicity. The TIE is a process that characterizes and identifies the toxic agents present in a sample (Pelletier et al., 2001). It consists of a series of steps, where a sample is divided and the toxicity isolated by type of contaminant, for example: metal (Burgess, 2000), oxidants, organics, etc.*

*The application of the TIE on industrial effluent before its treatment can indicate which stage of the production process is responsible for the effluent toxicity. Consequently, a managing of this process can reduce the toxicity of the unprocessed effluent to the BTP microorganisms, increasing the wastewater treatment quality at the BTP, and thereby reducing the toxicity in the receptor stream. Furthermore, according to Badaró-Pedroso & Rachid (2002), identification of the compound responsible*

de tratamento de efluentes, com base nas informações sobre o composto responsável pela toxicidade.

O TIE vem sendo utilizado pelas indústrias dos EUA, Japão e Canadá - inclusive do segmento de celulose e papel - em função de exigências dos órgãos ambientais ou simplesmente já prevenindo futuras tendências.

Poucos estudos de TIE com efluentes de fábricas de papel e celulose foram publicados. Parte desses estudos referidos a fábricas de celulose e papel foi feita pelo NCASI (National Council for Air and Stream Improvement), centro de estudos especializado em emissões dos EUA, (Cook *et al.*, 1998 e Cook *et al.*, 2003). Podem ser também citados os trabalhos de Cherr e seus co-autores (1987), que usaram TIE para investigar a causa da toxicidade do efluente de uma fábrica de celulose kraft branqueada, enquanto Fein *et al.* (1994) o usaram para investigar a causa da toxicidade de duas plantas de papel. Belknap *et al.* (2006) identificaram compostos causadores de disfunções hormonais em peixes expostos a efluente de fábricas de celulose, e Onikura *et al.* (2008) detectaram compostos causadores de toxicidade em efluente de uma fábrica de papel e celulose do Japão, entre outros trabalhos.

Na América Latina, até pouco tempo a determinação federal da qualidade de um efluente se baseava apenas em suas características físico-químicas. No Brasil, a partir de 2005, a resolução CONAMA 357/05, que dispõe sobre condições e padrões federais para lançamento de efluentes, passou a exigir que o efluente não cause ou apresente potencial para provocar efeitos tóxicos no corpo receptor. Desde então, a busca pela redução na toxicidade de efluentes tem aumentado, mas apenas um trabalho sobre TIE de efluentes de fábricas de celulose e papel foi publicado até o momento (Furley *et al.*, 2006).

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os resultados da experiência da *Aplysia* na identificação da causa da toxicidade de efluentes de fábricas de celulose e papel da América Latina.

## **METODOLOGIA**

Durante os anos de 2003 a 2008 foram realizados estudos para a identificação da causa da toxicidade de 10 diferentes efluentes oriundos de 4 fábricas (Tabela 1). As fábricas A e C tinham como objetivo reduzir a toxicidade do efluente tratado; a fábrica B tinha como objetivo reduzir a toxicidade do efluente geral não tratado das Linhas 1 e 2, e também de reduzir a toxicidade de alguns efluentes setoriais também não tratados, que vinham causando impactos na microbiota da Estação de Tratamento Biológico (ETB); a fábrica D tinha como objetivo reduzir a toxicidade do efluente geral não tratado, que vinha causando impactos na microbiota da ETB e

*for the toxicity of the mix is extremely important, since this allows researchers to choose one or more wastewater treatment technologies based on the information they have got on the compound responsible for the toxicity.*

*The TIE has been used by industries in the United States, Japan and Canada – pulp and paper segment included - due to requirements imposed by environmental agencies or simply to prevent future problems.*

*Few TIE studies involving paper and pulp mill effluents have been published. Some of these studies were conducted by the US based NCASI - National Council for Air and Stream Improvement - (Cook *et al.* (1998) and Cook *et al.* (2003)). It is also important to mention the work of Cherr and co-authors (1987), who made use of the TIE to investigate the source of toxicity in an effluent from a bleached kraft pulp mill, while Fein *et al.* (1994) used the TIE to investigate the cause of toxicity at two paper mills. Belknap *et al.* (2006) identified the compounds that caused hormonal dysfunctions in fishes exposed to the pulp mill effluent, and Onikura *et al.* (2008) identified the effluent toxicity causes at a paper and pulp mill in Japan, among other studies.*

*Until recent times, in Latin America the federal regulation on effluent quality was based on its physical and chemical characteristics only. Starting in 2005, Brazil's CONAMA 357/05 Resolution, which establishes conditions and federal standards for the discharge of effluents, began requiring that the effluent were not to cause or induces any potential toxic effects in the receptor water stream. Since then, works to reduce effluent toxicity has increased, but only one study on the TIE of pulp and paper mill effluents has been published till now (Furley *et al.*, 2006).*

*The aim of this work is to report results of the *Aplysia* trials for the identification of the effluent toxicity causes in Latin American paper and pulp mills.*

## **METHODOLOGY**

*From 2003 to 2008, researchers have conducted studies to identify the cause of toxicity in ten different effluents originating from four mills (Table 1). Mills A and C planned to reduce toxicity of the treated effluent. Mill B aimed at toxicity reduction of the main non-treated effluent of Lines 1 and 2 and also decrease toxicity of certain process effluents also untreated, and which were negatively impacting the BTP microbiota. Mill D intended to reduce toxicity of the whole non treated efflu-*

**Tabela 1.** Descrição dos efluentes avaliados / *Table 1. Description of the evaluated effluents*

Fábrica/ <i>Mill</i>	Segmento/ <i>Segment</i>	Efluente/ <i>Effluent</i>	Tipo de tratamento <i>Type of treatment</i>	Matéria-prima <i>Raw material</i>
A	Papel / <i>Paper</i>	Tratado / <i>Treated</i>	Primário / <i>Primary</i>	Celulose e papel reciclado <i>Pulp and recycled paper</i>
B	Celulose / <i>Pulp</i>		Secundário / <i>Secondary</i>	Eucalipto / <i>Eucalyptus</i>
B1		Geral do processo - Linha 1 <i>Whole process - Line 1</i>	Não tratado / <i>Non-treated</i>	
B2		Geral do processo - Linha 2 <i>Whole process - Line 2</i>	Não tratado / <i>Non-treated</i>	
B3		Evaporação L2 <i>Evaporation L2</i>	Não tratado / <i>Non-treated</i>	
B4		Branqueamento L1 <i>Bleaching L1</i>	Não tratado / <i>Non-treated</i>	
B5		Branqueamento ácido L2 <i>Acid bleaching L2</i>	Não tratado / <i>Non-treated</i>	
B6		Branqueamento alcalino L2 <i>Alcaline bleaching L2</i>	Não tratado / <i>Non-treated</i>	
C	Celulose / <i>Pulp</i>	Tratado / <i>Treated</i>	Terciário / <i>Tertiary</i>	Eucalipto / <i>Eucalyptus</i>
D	Celulose / <i>Pulp</i>		Secundário / <i>Secondary</i>	Eucalipto / <i>Eucalyptus</i>
D1		Geral do processo <i>Whole process</i>	Não tratado / <i>Non-treated</i>	
D2		Tratado / <i>Treated</i>	Secundário / <i>Secondary</i>	

também reduzir a toxicidade do efluente tratado. Todas as fábricas de celulose avaliadas operavam branqueamento tipo ECF (Elemental Chlorine Free).

A metodologia utilizada para a identificação do composto causador da toxicidade foi o TIE; as manipulações das amostras de efluente foram realizadas conforme manual do EPA para testes agudos e crônicos (EPA, 1991 e 1992). Para cada efluente foram realizados no mínimo 60 testes de toxicidade, totalizando mais de 600 testes. Para os efluentes não tratados foram realizados testes de avaliação da toxicidade aguda utilizando a bactéria *Vibrio fischeri*; para os efluentes tratados foram realizados testes de avaliação da toxicidade crônica com o crustáceo *Ceriodaphnia dubia* ou ouriço *Echinometra lucunter*.

## RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta, para cada fábrica, o resultado da toxicidade original do efluente, a toxicidade desse efluente depois de manipulado (melhor situação) segundo metodologia do EPA, e os principais compostos causadores da toxicidade identificados após a avaliação dos resultados obtidos no TIE.

Os resultados do teste de TIE aplicado ao efluente da **fábrica A** demonstraram que a amônia e os sólidos dissolvidos eram causadores de parte da toxicidade desse efluente. Com a remoção desses compostos existia um potencial de redução em até 4x na toxicidade, mas existiam outros compostos, não

*ent that had been negatively impacting the BTP microbiota, as well as reduce the treated effluent toxicity. All of the evaluated pulp mills used the Elemental Chlorine Free (ECF) bleaching process.*

*The researchers have used the TIE methodology to identify compounds causing toxicity. The effluent samples were handled as per the Environmental Protection Agency (EPA) guidebook for acute and chronic tests (EPA, 1991 and 1992). At least 60 toxicity tests were performed on each effluent, amounting to a total of more than 600 tests. For the non-treated effluents, the researchers performed acute toxicity evaluation tests using the *Vibrio fischeri* bacteria. For the treated effluents, they conducted chronic toxicity evaluation tests with the crustacean *Ceriodaphnia dubia* or the *Echinometra lucunter* urchin.*

## RESULTS

*Table 2 shows original effluent toxicity results of each of the mills, including its toxicity after processing (best situation) by using the EPA methodology, and the main compounds responsible for causing the identified toxicity after evaluation of the results obtained through the TIE.*

*The TIE test results applied to the **Mill A** effluent proved that ammonia and dissolved solids were causing part of the toxicity of this effluent. By removing*

identificados, que também estariam interferindo. Na busca da redução da toxicidade, identificou-se que o alvejante utilizado na fábrica seria um suposto causador, uma vez que é rico em nitrogênio. Além disso, confirmou-se a necessidade de se instalar o tratamento secundário de efluentes, que já se encontra hoje em funcionamento.

Na **fábrica B**, observou-se um potencial muito grande de melhoria na qualidade dos efluentes setoriais e dos efluentes gerais não tratados das Linhas 1 e 2. Os valores de toxicidade (EC50) obtidos após as manipulações do TIE (todos maiores que 60%) garantem a proteção da microbiota da ETB e, conseqüentemente, a sua maior eficiência na remoção de compostos degradáveis. Verificou-se que o efluente geral da Linha 1 apresenta vários compostos causadores da toxicidade, enquanto que na Linha 2 apenas com a redução dos oxidantes já se teria uma ótima qualidade para um efluente não tratado. Nos setoriais, observou-se que ao se eliminar residuais de oxidantes e compostos voláteis de enxofre já se teria uma boa redução na toxicidade. No efluente alcalino do branqueamento seria necessária a eliminação dos metais.

Após a realização do TIE, a fábrica começou a monitorar diariamente a concentração de oxidantes na entrada da ETB e observou que realmente existia a presença desses compostos no efluente, em quantidade variável ao longo do tempo, ou seja, havia picos ocasionais de oxidantes. Assim, a fábrica passou a controlar quimicamente os oxidantes, que passaram para níveis não detectáveis no efluente não tratado. Além disso, realizaram melhorias no processo e passaram a utilizar menos produtos químicos. Em paralelo, foram feitas melhorias no *stripper*, diminuindo a concentração de voláteis no efluente. Diante disso, a microbiota da ETB apresentou-se muito mais estável e mais eficiente na remoção de compostos do efluente. Como conseqüência, o efluente tratado desta fábrica passou a apresentar menores concentrações de DBO e ausência de toxicidade aguda e crônica, mesmo quando testada a 100%, ou seja, sem diluição.

Na **fábrica C** identificou-se, através do estudo de TIE, que o sulfato de alumínio usado no tratamento terciário era o responsável por quase 100% da toxicidade. Estudos realizados internamente na fábrica C indicaram que a variabilidade nos resultados de toxicidade, constatada no monitoramento rotineiro do efluente, era explicada pela maior ou menor concentração de residuais de alumínio presentes no mesmo. Esta fábrica está em busca de alternativas para melhorias no tratamento biológico, o que implica na redução do uso de sulfato de alumínio no tratamento terciário, e também de alternativas para melhoria na aplicação do produto e/ou em sua substituição.

Na **fábrica D** obteve-se uma grande redução na toxicidade do efluente geral não tratado ao se eliminar a

*these compounds there would be a potential for reducing the toxicity by up to four times, but there were other unidentified elements also playing a role. Seeking to reduce the toxicity, the researchers found out that the bleaching agent used in the mill was a possible cause, because rich in nitrogen. The researchers also confirmed the need for the implementation of a secondary effluent treatment, which is now operating.*

*In Mill B, it was detected a very high potential for improving the quality of the sectorial effluents and the main untreated effluents from Lines 1 and 2. The toxicity values (EC50) obtained after the TIE manipulations (all above 60%) assure protection of the BTP microbiota, and, therefore, an enhanced efficiency when it comes to the removal of degradable compounds. They verified that the general effluent from Line 1 presents several compounds that cause toxicity, while in Line 2 they obtained a high quality non-treated effluent just by reducing the oxidants. For the sectorial effluents, the researchers observed that by eliminating the residual oxidant and volatile compounds of sulfur there would already be a consistent decrease in toxicity. In the alkaline bleaching effluent there would be need of metals removal.*

*After conducting the TIE, the mill started monitoring the oxidant concentration at the BTP entrance on a daily basis, and found out that a variable amount of these compounds was definitely present in the effluent over time, or, in other words, there were occasional oxidant peaks. Accordingly, the mill began to chemically control the oxidants, which turned afterwards to non-detectable levels in the non-treated effluent. They also improved the process and began using less chemical agents. At the same time, stripper performance was improved, thus reducing the concentration of volatiles in the effluent. After such actions, the BTP microbiota became much more stable and efficient in removing compounds in the effluent. As a consequence, the treated effluent from this mill presented lower concentrations of DBO and absence of acute and chronic toxicity, even when tested at 100%, or, in other words, without dilution.*

*At Mill C, the researchers identified, through the TIE study, that the aluminum sulfate used in the tertiary treatment was responsible for nearly 100% of the toxicity. Studies conducted internally at Mill C indicated that variability in toxicity results found during routine effluent monitoring was explained by the higher or lower concentration of residual aluminum present in it. This mill is currently seeking alternatives for improving the biological treatment, which means reduction of aluminum sulfate usage in the tertiary treatment, and implementation of alternatives for improving chemicals application and/or their substitution.*

*At Mill D, there was a major decrease in the non-*



al. (1994) atribuíram a toxicidade de 2 fábricas de papel principalmente aos biocidas. Cherr *et al.* (1987) citam que vários ácidos resínicos, ácidos graxos e clorofenóis (guaiacol) são tóxicos aos ouriços. Belknap *et al.* (2006) identificaram compostos do condensado como causadores de disfunções hormonais em peixes expostos a efluente de fábricas de celulose. Cook *et al.* (2003) citam que estudos prévios de TIE realizados com efluentes de fábricas de celulose e papel identificaram como principais agentes tóxicos: extrativos da madeira (especialmente os ácidos resínicos), biocidas, polímeros, amônia, sólidos filtráveis, sulfetos gerados na ETB e metais. Onikura *et al.* (2008) identificaram os metais como principais causadores da toxicidade crônica para as *Ceriodaphnias* em uma fábrica de celulose e papel do Japão.

Cook *et al.* (1998) citam que, dentre as nove fábricas de celulose e papel estudadas por eles, foram identificados como fontes de toxicidade para dafnídeos e ouriços: os sulfetos gerados na ETB, os sólidos filtráveis e polímeros da ETB, os compostos orgânicos apolares do processo, a amônia gerada na ETB pela adição de nutrientes, os ácidos resínicos gerados no processo e os compostos provenientes do condensado. Nestas fábricas, para remediar a toxicidade, foram feitas: melhorias na ETB e no processo produtivo (polimento do condensado, por exemplo), além do controle da biodegradabilidade e toxicidade dos produtos químicos usados nas fábricas.

Como é de observar, os resultados encontrados no presente trabalho, bem como as alternativas de remediação utilizadas, são muito semelhantes às citadas por outros autores de outros países.

Vale lembrar que dentre as alternativas de remediação citadas, o maior controle no processo produtivo (de cloro, condensados e licor) parece ser o meio mais eficiente na redução e/ou remoção da toxicidade do efluente no desempenho reprodutivo de peixes (Hewitt *et al.*, 2008). Alguns estudos citam que a filtração de condensados em osmose reversa reduz o impacto do efluente de fábricas de celulose na reprodução de peixes (Dubé & MacLatchy, 2001), sendo os extrativos de peso molecular superior a 240 amu os causadores da toxicidade (Hewitt *et al.*, 2002).

## CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a metodologia do TIE efetivamente ajudou na busca da causa e redução da toxicidade dos efluentes tratados e não tratados de fábricas de celulose e papel do Brasil.

O tempo de duração dos TIEs realizados foi de, no máximo, sei meses para cada efluente, e no caso da fábrica B, foram avaliados os seis efluentes em seis meses. Assim, pode-se concluir que ao se realizar o TIE é economizado

*et al.* (1987) cite that several resin acids, fatty acids and chlorophenols (guaiacol) are toxic to urchins. Belknap *et al.* (2006) identified condensate compounds as the cause for hormonal dysfunctions in fishes exposed to the pulp mill effluent. Cook *et al.* (2003) cite that previous TIE studies carried out with paper and pulp mill effluents identified the following, as the main toxic agents: wood extractives (especially resin acids), biocides, polymers, ammonia, filterable solids, sulfates generated at the BTP and metals. Onikura *et al.* (2008) identified metals originating from a paper and pulp mill in Japan as the main cause of chronic toxicity in *Ceriodaphnias*.

Cook *et al.* (1998) refer that among the nine paper and pulp mills they studied, the following were identified as source of toxicity to the daphnidae and urchin families: the sulfates generated at the BTP, the filterable solids and polymers from the BTP, the apolar organic compounds of the process, the ammonia generated at the BTP due to nutrients addition, the resin acids generated during the process and the compounds originating from the condensate. The following measures were taken to remediate the toxicity at these mills: BTP and production process improvements (condensate stripping, for example) in addition to controlling the biodegradability and toxicity of the chemical products used at the mills.

As it can be observed, the results found in this work and the remediation alternatives applied are very similar to those cited by authors from different countries.

It is important to point out that, among the aforementioned remediation alternatives, improved control during the production process (involving chlorine, condensates and liquor) appears to be the most efficient method for reducing and/or removing the effluent toxicity as it affects fishes reproduction (Hewitt *et al.*, 2008). Some studies cite that condensates filtration in reverse osmosis reduces the impact of the pulp mill effluent on fishes reproduction (Dubé & MacLatchy, 2001), being the extractives with molecular weight higher than 240 amu the sources of toxicity (Hewitt *et al.*, 2002).

## CONCLUSIONS

This work demonstrated the effectiveness of the TIE methodology in discovering the cause and reducing the toxicity of the treated and non-treated effluents from Brazilian paper and pulp mills.

The duration time of the performed TIEs has been of a maximum of six months for each effluent, and in the case of Mill B, the six effluents were evaluated along a six-months period. Therefore, it can be concluded that the TIE saves a great deal of time, since otherwise it could take years to identify the cause of toxicity in an

bastante tempo, uma vez que anos poderiam ser necessários para se identificar a causa da toxicidade num efluente tão rico em compostos, como os de celulose e papel.

As principais causas da toxicidade dos efluentes das fábricas de papel e celulose foram: sólidos dissolvidos, amônia, metais, oxidantes, compostos voláteis gerados no processo e na ETB, sólidos suspensos gerados na ETB.

Várias fábricas já tiveram a sua toxicidade reduzida, e as medidas de remediação tomadas foram:

- Maior controle do grau de degradação e toxicidade dos produtos químicos usados no processo produtivo e na ETB;
- Maior controle e avaliação dos efluentes setoriais, a fim de que, se necessário, sejam implementadas melhorias no processo ou pré-tratamentos;
- Maior controle dos derrames;
- Treinamentos de conscientização ambiental dos operadores do processo produtivo e da ETB;
- Realização de melhorias na Estação de Tratamento Biológico.

#### AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer às fábricas de celulose e papel que permitiram divulgar as informações contidas neste trabalho, bem como à equipe da Aplysia, que esteve arduamente envolvida nas atividades laboratoriais. ▲

*effluent so rich in compounds, such as those of the pulp and paper process.*

*The main causes of pulp and paper mill effluent toxicity were found to be the following: dissolved solids, ammonia, metals, oxidants, volatile compounds generated during the process and at the BTP and suspended solids generated at the BTP.*

*Several mills have already been able to reduce their toxicity levels and the remediation adopted actions have been:*

- *Improved control of the degradability and toxicity levels of the chemical agents used in the production process and at the BTP;*
- *Improved control and evaluation of the sectorial effluents in order to implement process improvements or pre-treatments, if necessary;*
- *Improved spills control;*
- *Training of environmental awareness for the production process and the BTP operators;*
- *Improvements effecting in the Biological Treatment Plant.*

#### ACKNOWLEDGMENT

*We would like to thank the paper and pulp mills that allowed us to publish the information contained in this work, as well as the Aplysia team that worked so arduously on the laboratory activities. ▲*

#### REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. ANDERSON, B.; HUNT, J.; PHILLIPS, B.; NICECY, P., 2003. *Ecotoxicologic impact of agricultural drain water in the Salinas river, California, USA*. Environmental Toxicology and Chemistry, 22 (10): 2375-2384.
2. BADARÓ-PEDROSO & RACHID, B. R. F. 2002. TIE- *Técnicas para identificação de agentes tóxicos e amostras líquidas*. In: Nascimento I; Sousa, E. C. P. M. & Nipper, M. Métodos em ecotoxicologia marinha. Aplicações no Brasil, cap.XIX, p. 217-232.
3. BELKNAP, A. M. SOLOMON. K. R., MACLATCHY, D. DUBE, M., HEWITT, M. 2006. *Identification of compounds associated with testosterone depressions in fish exposed to bleached kraft pulp and paper mill chemical recovery condensates*. Environmental Toxicology and Chemistry, 25(9): 2322-2333.
4. BURGESS, Robert M., CANTWELL, Mark G., PELLETIER, Marguerite C., 2000. *Development of a Toxicity Identification Evaluation Procedure for Characterizing Metal Toxicity in Marine Sediments*. Environmental Toxicology and Chemistry, v.19, n.4, pp.982-991.
5. BURGESS, Robert M., 2000. *Characterizing and Identifying Toxicants in Marine Waters: a Review of Marine Toxicity Identification Evaluations (TIEs)*. Int. J. Environment and Pollution, Vol.13 (1-6), pp.02-33.
6. CARR, R.S, NIPPER, M., BIEDENBACH, J.M., HOOTEN, R. L., MILLER, K., SAEPOFT, S., 2001. *Sediment Toxicity Identification Evaluation (TIE) Studies at Marine Sites Suspected of Ordnance Contamination Arch*. Environmental Contamination Toxicology., 41, p.298-307, New York.
7. CHERR, G.; SHENKER, J.; LUNDMARK, C.; TURNER, K., 1987. *Toxic effects of selected bleached kraft mill effluent constituents on the sea urchin sperm cell*. Environmental Toxicology and Chemistry, 6: 561-569.

8. COOK, D., BORTON, D., PARRISH, A. & HALL, T. 1998. *A summary of pulp and paper mill experience with toxicity reduction and toxicity identification evaluations (TRE/TIE)*. TAPPI International Environmental Conference, p. 1081-1094.
9. COOK, D., HALL, T., DUDLEY, J., BORTON, D. 2003. *Toxicity Reduction and toxicity identification evaluation response for the pulp and paper industry*. 5<sup>th</sup> International conference on fate and effects of pulp and paper mill effluents. Seattle.
10. DUBÉ, M. & MACLATCHY, D. 2001. *Identification and treatment of a waste stream at a bleached-kraft pulp mill that depresses a sex steroid in the mummichog (Fundulus heteroclitus)*. Environmental Toxicology and Chemistry, 20 (5): 985-995.
11. EPA, 1991. *Methods for aquatic toxicity identification evaluations – phase I Toxicity Characterization Procedures*, 2a Ed., EPA/600/6-91/003.
12. EPA, 1992. *Toxicity Identification Evaluation: Characterization of chronically toxic effluents, Phase I*. EPA/600/6-91/005F.
13. ELPHICK, J.R; BAILEY, H.C; HINDLE, A; BERTOLD, S.E. 2005. *Aeration with carbon dioxide-supplemented air as a method to control pH drift in toxicity tests with effluents from wastewater treatment plants*. Environmental Toxicology and Chemistry, 24 (9): 2222-2225.
14. FEIN, J.; OMOTANI, K.; HUNTER, H.; POTTS, D. 1994. *Toxicity identification and reduction for two fine paper mill effluents*. TAPPI Proceedings of International Environmental Conference. p.899-922.
15. FURLEY, TATIANA H., DALVI, L., PIEDADE, A. L. 2004. *Toxicity Identification Evaluation (TIE) of CENIBRA's Internal Effluents*. Anais do 6th International conference on fate and effects of pulp and paper mill effluents. Vitória – ES – Brasil.
16. HEWITT, M., SMYTH, S., DUBÉ, M., GILMAN, C., MACLATCHY, D. 2002. *Isolation of compounds from bleached kraft mill recovery condensates associated with reduced levels of testosterone in Mummichog (Fundulus heteroclitus)*.
17. HEWITT, L.M., KOVACS, T.G., DUBÉ, M.G., MACLATCHY, D.L., MARTEL, P.H., MCMASTER, M.E., PAICE, M.G., PARROTT, J.L., HEUVEL, M.R.V.D., KRAAK, G.J.V.D. 2008. *Altered reproduction in fish exposed to pulp and paper mill effluents: roles of individual compounds and mill operating conditions*. Environmental Toxicology and Chemistry, 27 (3): 682-697.
18. NIPPER, M., 2000. *Current approaches and future directions for contaminant-related impact assessments in coastal environments: Brazilian perspective* Aquatic Ecosystem Health and Management 3, p. 433-447.
19. ONIKURA, N., KISHI, K., NAKAMURA, A., TAKEUCHI, S. 2008. *A screening method for toxicity identification evaluation on an industrial effluent using Chelex-100 resin and chelators for specific metals*. Environmental Toxicology and Chemistry, 27 (2): 266-271.
20. ORR, P., RIEBEL, M.O, YAZER, M., 1996. *Approaches to Effluent Toxicity Reduction at Pulp and Paper Mills*. NCASI-Sponsored Workshop on TIE/TRE for Pulp and Paper Mills.
21. PELLETIER, M. *et al.*, 2001. *Use of Ulva lactuca to identify ammonia toxicity in marine and estuarine sediments*. Environmental Toxicology and Chemistry, 20 (12): 2852-2859.
22. RUMBOLD, D., SNEDAKER, S., 1999. *Sea-surface microlayer toxicity off the Florida keys*. Marine Environmental Research 47, pp.457-472.
23. ELIAS-SAMLALSINGH, N & AGARD, J.B.R. 2004. *Application toxicity identification evaluation procedures for characterizing produced water using the tropical mysid, metamyxidopsis insularis*. Environmental Toxicology and Chemistry, 23 (5): 1194-1203.