

PRINCIPAIS QUESTÕES AMBIENTAIS CAUSADAS PELOS EFLUENTES DE FÁBRICAS DE CELULOSE DA AMÉRICA LATINA

Autores: Tatiana Heid Furley¹, Fernando Aquinoga de Mello¹, Joselaine Broetto Lombardi Siqueira¹

¹ APLYSIA Soluções Ambientais. Brasil

RESUMO

Os efluentes de fábricas de celulose apresentam uma grande variedade de compostos químicos, provenientes de diferentes setores da fábrica, que podem ser tóxicos à biota aquática do corpo receptor, mesmo após o seu tratamento. Os principais problemas desses efluentes estão correlacionados com a alta carga orgânica, a coloração marrom escuro, presença de AOX, e de poluentes tóxicos.

Neste estudo buscou-se avaliar os efeitos dos efluentes de celulose na reprodução de peixes em países onde os efeitos reprodutivos na biota aquática e as indústrias estão bem estabelecidos (Canadá, Nova Zelândia), em comparação com países onde as fábricas são recém-construídas e de última geração, porém com poucos dados de efeitos (América Latina). Além disso, objetivou-se esclarecer, por meio de dados laboratoriais de ensaios de toxicidade, se o potencial tóxico agudo dos efluentes das fábricas de celulose da América Latina está diminuindo e ainda qual área da fábrica e qual grupo químico mais contribuem para a toxicidade aguda do efluente tratado.

Os resultados demonstram que a presença de sólidos suspensos nos efluentes pode interferir na reprodução de peixes, o que corrobora com estudos realizados no Canadá, onde verificou-se que a redução da carga orgânica proporcionou o maior potencial em redução dos efeitos sobre a reprodução de peixes nos testes laboratoriais. Para a avaliação de ecotoxicidade notou-se que o potencial tóxico agudo dos efluentes das fábricas da América Latina tem diminuído ao longo dos anos, sendo os efluentes setoriais do condensado, chorume e branqueamento ácido, os que mais contribuem para a toxicidade do efluente final. As principais causas da toxicidade aguda dos efluentes foram os sólidos dissolvidos, amônia, metais, oxidantes, compostos voláteis do processo e da ETE e sólidos suspensos da ETE.

Palavras-chave: efluentes celulose e papel, toxicidade, reprodução peixes.

INTRODUÇÃO

Os benefícios econômicos da indústria de celulose e papel a levaram a ser um dos segmentos industriais mais importantes do mundo. No entanto, nos últimos anos, as fábricas de celulose e papel estão enfrentando desafios com os mecanismos de eficiência energética e gestão dos poluentes resultantes, considerando os feedbacks ambientais e as exigências legais em curso. (Kamali and Khodaparast, 2015).

Os efluentes das fábricas de papel e celulose podem ser altamente tóxicos e constituem uma fonte importante de poluição aquática. Na produção de polpa de celulose e papel existe a formação de centenas de compostos produzidos em diferentes estágios do processo produtivo, que podem causar efeitos adversos aos organismos tanto da estação de tratamento de efluentes (ETE) quanto do corpo receptor do efluente. Os efeitos ambientais dos efluentes de fábricas de celulose e papel foram atribuídos aos produtos químicos introduzidos durante o processo de fabricação, aos compostos naturais liberados a partir de material vegetal fornecido às fábricas, às interações destes compostos uns com os outros e às interações com a biota no efluente da fábrica durante o tratamento de águas residuais (Hewitt *et al.*, 2006).

Os principais problemas desses efluentes são o alto conteúdo orgânico, a coloração marrom escuro, o AOX, e os poluentes tóxicos. As fontes mais significativas de poluição na indústria de celulose e papel são as etapas de digestão de madeira, polpação, lavagem de celulose, branqueamento e secagem.

Os efluentes, apesar de serem tratados, podem causar impactos nos rios ou mares nos quais são lançados, devido ao seu grande volume e por possuírem uma matéria orgânica biorrecalcitrante proveniente do uso da madeira, principal matéria-prima nos processos de fabricação de celulose (Rabelo, 2005).

Vários desses compostos encontrados nos efluentes de celulose e papel podem ser tóxicos à biota aquática, causando efeitos agudos e crônicos, principalmente aos peixes. Estudos conduzidos na Suécia

no início dos anos 1980 forneceram algumas das primeiras evidências de que os efluentes de algumas fábricas de celulose eram capazes de induzir respostas tóxicas em peixes em concentrações muito baixas no ambiente receptor. Em resposta a tais achados, foram iniciados estudos no Canadá e encontrados os impactos do efluente de fábricas de Kraft branqueado tratado primariamente na função reprodutiva em peixes. (McMaster ME, *et al.*, 2006).

Nos últimos anos, surgiram preocupações sobre o destino e os efeitos dos efluentes das fábricas de celulose e papel no meio ambiente. Países de todo o mundo começaram a concentrar a sua atenção na implementação de programas de regulamentação e monitoramentos. Em resposta, a indústria começou a implementar uma variedade de tecnologias de processo e tratamento projetadas para minimizar ou eliminar os impactos potenciais. No Canadá, por exemplo, novas regulamentações mais rígidas foram elaboradas, as quais incluíram requisitos para o monitoramento de efeitos ambientais (EEM) em todos os locais – o que permitiu avaliar a eficácia dos limites de controle para a proteção e *habitat* dos peixes e da utilização humana dos recursos relativos à pesca.

No Brasil, em 1986, uma Resolução Federal estabeleceu o nível de qualidade da água para seu uso com base em parâmetros químicos. Esta resolução foi revisada em 2005, incluindo ensaios de ecotoxicologia para monitorar efluentes e corpos de água. Posteriormente, esta resolução foi revista em 2011, incluindo a avaliação de pelo menos dois níveis tróficos e limitando o fluxo de efluente de acordo com os resultados tóxicos.

Os bioensaios que avaliam o efeito da toxicidade representam uma importante ferramenta na gestão de fábricas de celulose e papel, pois permitem diagnosticar efluentes com potencial tóxico ao corpo receptor, além de auxiliar na identificação de compostos que geram a toxicidade nesses efluentes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efluentes dos países onde os efeitos reprodutivos na biota aquática e onde as indústrias estão bem estabelecidas (Canadá, Nova Zelândia), em comparação aos países em que as fábricas são recém-construídas e de última geração, com poucos dados de efeitos (Brasil). Além disso, explorar extrativos de madeira como fonte de compostos disruptores endócrinos em efluentes tratados. Neste trabalho, buscou-se também esclarecer, por meio de dados laboratoriais de toxicidade, se o potencial tóxico agudo dos efluentes das fábricas de papel e celulose da América Latina está diminuindo e ainda qual área da fábrica e qual grupo químico mais contribuem para a toxicidade aguda do efluente tratado.

MÉTODOS

Para a avaliação dos efeitos reprodutivos na biota aquática foram escolhidas onze fábricas, com processos diferenciados, sendo cinco fábricas localizadas no Brasil (4 ECF kraft, 1 kraft não branqueado); quatro fábricas localizadas no Canadá (2 ECF kraft, 2 TMP) e duas fábricas situadas na Nova Zelândia (1 ECF kraft e 1 TMP).

Os efluentes tratados de cada fábrica e as matérias-primas foram

avaliados para os parâmetros extrativos de efluentes convencionais e perfis GCI; atividades androgênicas e estrogênicas, incluindo Goldfish testes de ligação do receptor de andrógeno (AR) e levedura ligação ao receptor de estrogênio (RE); substâncias neuroativas que afetam o controle neuroendócrino da ovulação: monoamina oxidase (MAO) e inibição de ácido glutâmico descarboxilase (GAD).

Quanto à avaliação ecotoxicológica para estudo do potencial tóxico dos efluentes foram realizadas análises em 210 amostras de efluentes setoriais e 862 amostras de efluentes tratados provenientes de fábricas de celulose e papel da América Latina. Os efluentes foram analisados quanto à ecotoxicidade aguda para a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* (MICROTOX®).

Os resultados foram expressos em UT (Unidade Tóxica = 100/CE50 [concentração que causou efeito a 50% dos organismos expostos]), que é um valor diretamente proporcional à toxicidade da amostra. A carga tóxica proveniente de cada linha do processo de produção foi estimada segundo a metodologia descrita por Scroggins (1986), por intermédio do cálculo da Taxa de Emissão Tóxica (TET), que estabelece a relativa importância de cada carga. A TET foi calculada multiplicando a ecotoxicidade de um efluente em termos de UT pela vazão do efluente e foi expressa em UT m³/d.

Para o estudo de identificação da causa da toxicidade foram analisados dez diferentes efluentes oriundos de quatro fábricas de celulose e papel da América Latina. A metodologia utilizada para a identificação do composto causador da toxicidade foi a realização de manipulações das amostras de efluente, conforme estabelecido no 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 E DISCUSSÃO

Avaliação dos efeitos reprodutivos

Já se sabe que efluentes de celulose e papel podem causar sobre organismos aquáticos desde modificações de comportamento e de distribuição populacional (Munkittrick, *et al.*, 1994) até efeitos mais drásticos como alterações no crescimento, lesões de órgãos, e desregulação hormonal, entre outros (Owens, 1991; MacLatchy *et al.*, 1997). Nos últimos anos, o impacto dos químicos ambientais com atividade endócrina, também chamados de substâncias endócrino desreguladoras (SEDs), na diferenciação sexual de peixes tem sido a principal preocupação (Arcand-Hoy, 1998; Jobling *et al.*, 1998; Lange *et al.*, 2001). Uma pesquisa realizada por Larsson & Forlin em 2002 mostrou que a masculinização de peixes tem sido reportada em águas próximas ao lançamento de efluente de papel e celulose na Suécia.

A reprodução dos peixes é a fase mais importante na vida do ani-

mal, pois é por ela que ele garante a manutenção de sua espécie. É um processo fisiológico mediado pela complexa atuação de eventos neuro-hormonais que, desencadeado por estímulos ambientais, provocam no peixe reações específicas que culminam com a desova (Zunino, 2006).

Os resultados para a avaliação dos efeitos reprodutivos em peixes já foram publicados em Milestone *et al.* 2012 e estão apresentados na Figura 1. Para o índice de cromatografia gasosa (GCI) analisado nas matérias-primas notou-se que as resinosas têm GCIs muito mais elevados do que as madeiras. Esse resultado foi observado para as fábricas do Brasil e da Nova Zelândia, que possuem o Pinus como matéria-prima. Em contrapartida, as fábricas do Canadá e as do Brasil que utilizam Eucalipto apresentaram menores valores de GCI.

Em relação ao índice de cromatografia gasosa para o efluente, a maioria dos efluentes analisados apresentaram resultados semelhantes, exceto para uma fábrica canadense, que apresentou resultado de GCI próximo a 60. Ressalta-se que esta fábrica obteve alta concentração de sólidos suspensos em seu efluente (Figura 1 – b). Com exceção deste resultado, os efluentes das fábricas canadenses se destacam com os menores valores de GCI em relação aos demais efluentes analisados.

Tanto para o efluente como para a madeira, o GCI correlaciona-se com a resina total e os ácidos graxos (Figuras 1 – a e 1 – b).

Para o teste de androgenicidade na madeira, foi possível observar que a madeira macia contém considerável androgenicidade, em frações não polares. Por outro lado, a madeira dura contém pouca androgenicidade (Figura 1 – c).

No mesmo teste realizado com amostras de efluente foram observadas duas exceções: TMP com alta concentração de TSS (378 mg/L) na fábrica Kraft ECF com novo sistema de tratamento e uma fábrica do Brasil com TSS registrado entre 40 – 70 mg/L, sendo uma fábrica com processo de produção de polpa não branqueada (Figura 1 – d).

De forma geral, os resultados de androgenicidade para a matéria-prima estão correlacionados com o tipo de madeira, sendo observados valores consideráveis nas fábricas dos três países avaliados. Para os dados obtidos nos efluentes tratados, excluindo-se os resultados associados com a alta concentração de sólidos, o comportamento para este parâmetro foi semelhante entre os efluentes dos três países analisados, com destaque para os efluentes das fábricas canadenses, que obtiveram valores inferiores quando comparados aos demais.

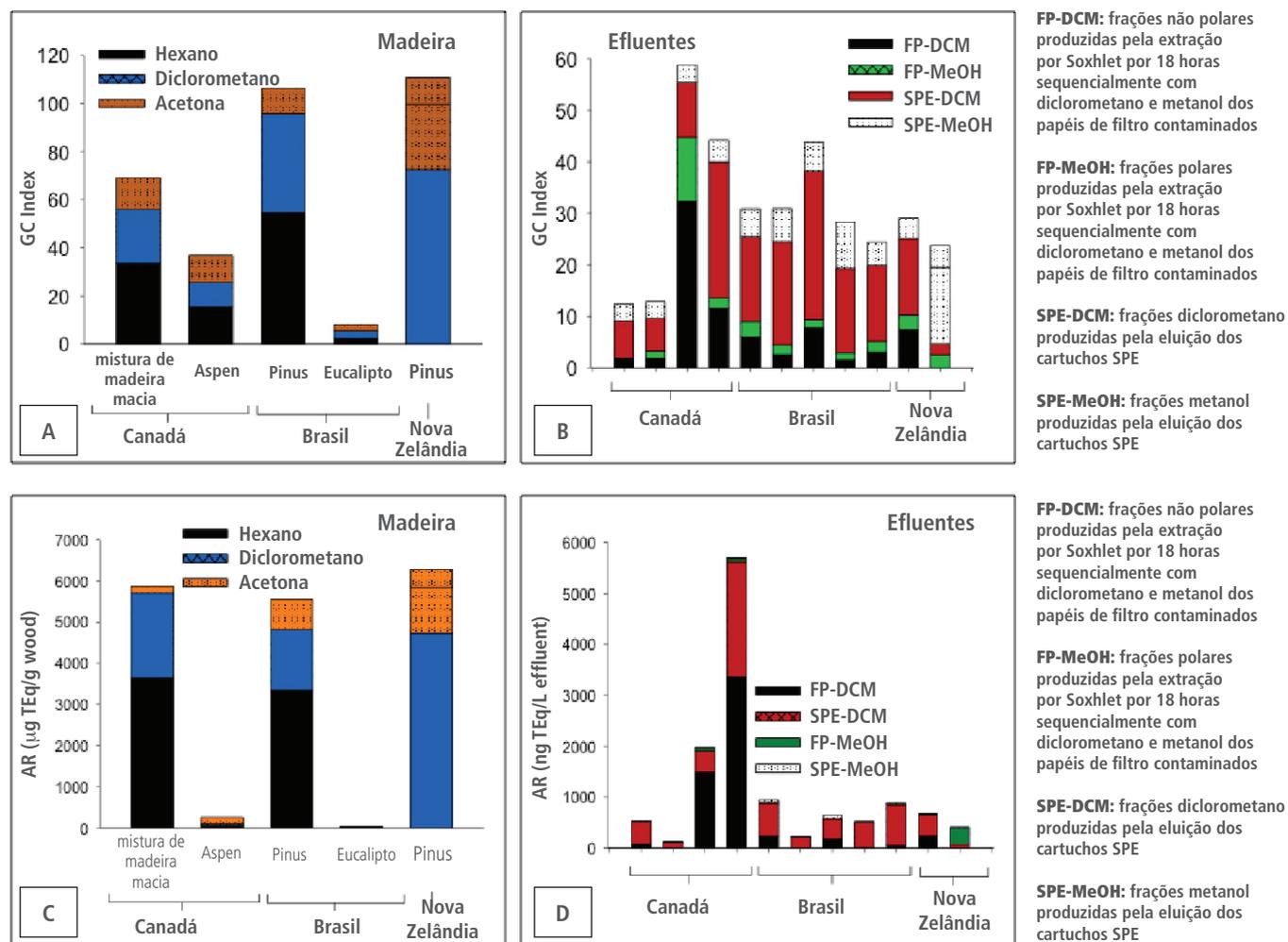


Figura 1. Resultados da avaliação reprodutiva em peixes. GC Index – Índice de Cromatografia Gasosa, AR – Teste Goldfish de ligação do receptor de andrógeno. Fonte: Milestone *et al.* 2012

Diversos estudos têm relacionado as anormalidades no sistema reprodutivo masculino e feminino à exposição a compostos com atividade estrogênica (DASTON *et al.*, 1997; GOTZ *et al.*, 2001; KIM *et al.*, 2002). A exposição de diferentes espécies animais a um ou mais compostos químicos estrogênicos tem resultado em vários efeitos adversos ao sistema reprodutivo, como hermafroditismo, hipospádia, criptorquidismo, redução no tamanho do pênis ou testículos, comprometimento da função das células de Leydig, redução da qualidade e quantidade de espermatozoides e alteração do ciclo estral (Sharpe, 1994; Ohi *et al.*, 2004).

Um estudo conduzido por pesquisadores canadenses buscou avaliar se as perdas orgânicas nos efluentes, medidas por DBO₅ e GCI, refletidas pelas condições de operação das fábricas, são relevantes para a reprodução de peixes por meio do setor de celulose canadense. Para a maioria das fábricas participantes desse estudo, a redução das cargas orgânicas proporcionou maior potencial de diminuição dos efeitos sobre a reprodução de peixes nos testes laboratoriais. Os dados dos ensaios fornecem fortes evidências de que o limite de <20 mg/L é robusto e que os esforços das fábricas para reduzir sua DBO abaixo desse nível resultarão na melhoria da qualidade do efluente e na tendência para a eliminação dos efeitos sobre a reprodução dos peixes (Martel *et al.*, 2017).

Avaliação ecotoxicológica dos efluentes

Com o intuito de responder se o potencial tóxico agudos dos efluentes das fábricas de papel e celulose está diminuindo, foram avaliados os resultados de diversas amostras de efluentes tratados para a toxicidade aguda, considerando o ano de 2001 a 2015.

Com um total de 862 amostras de efluentes analisadas ao longo do período citado, notou-se que a toxicidade aguda esteve com valor acima de 100 UT (unidade tóxica) no ano de 2008, permaneceu elevada nos anos de 2009 e 2010 e começou a reduzir nos anos seguintes, atingindo valores menores do que 10 UT (Figura 2). Tais resultados evidenciam um decréscimo da toxicidade aguda nos efluentes tratados analisados ao longo dos anos.

Esse novo comportamento pode ser explicado pela aplicação do controle interno dos processos de produção, que geralmente envolve a prevenção de perdas na fonte recuperando e/ou reduzindo os transbordos, drenagens ou fechando o circuito de água. Esse tipo de controle é geralmente preferido sobre os controles externos (tratamentos primários e secundários do efluente), pois ele pode trazer retorno no investimento como a recuperação de fibras, químicos e energia (Scroggins, 1986). Em muitos casos, quando não existe o controle interno de seus efluentes, eles podem chegar até a ETE com ecotoxicidade elevada e causar impactos à microbiota do sistema de tratamento de efluentes e, como consequência, reduzir a sua eficiência (Furley *et al.*, 2002).

Em relação à toxicidade dos efluentes setoriais foram selecionadas 210 amostras de efluentes provenientes de diversas áreas do processo de produção de celulose e papel. Estas amostras foram analisadas quanto ao potencial tóxico agudo.

Entre os efluentes avaliados, o condensado se destacou, apresentando a maior toxicidade, com resultado acima de 900 UT, seguido pelo efluente originado em aterro (chorume), com média de 140,85 UT e pelo efluente geral ácido com média de 98,81 UT (Figura 3).

Por meio da Figura 4 é possível observar que os resultados de

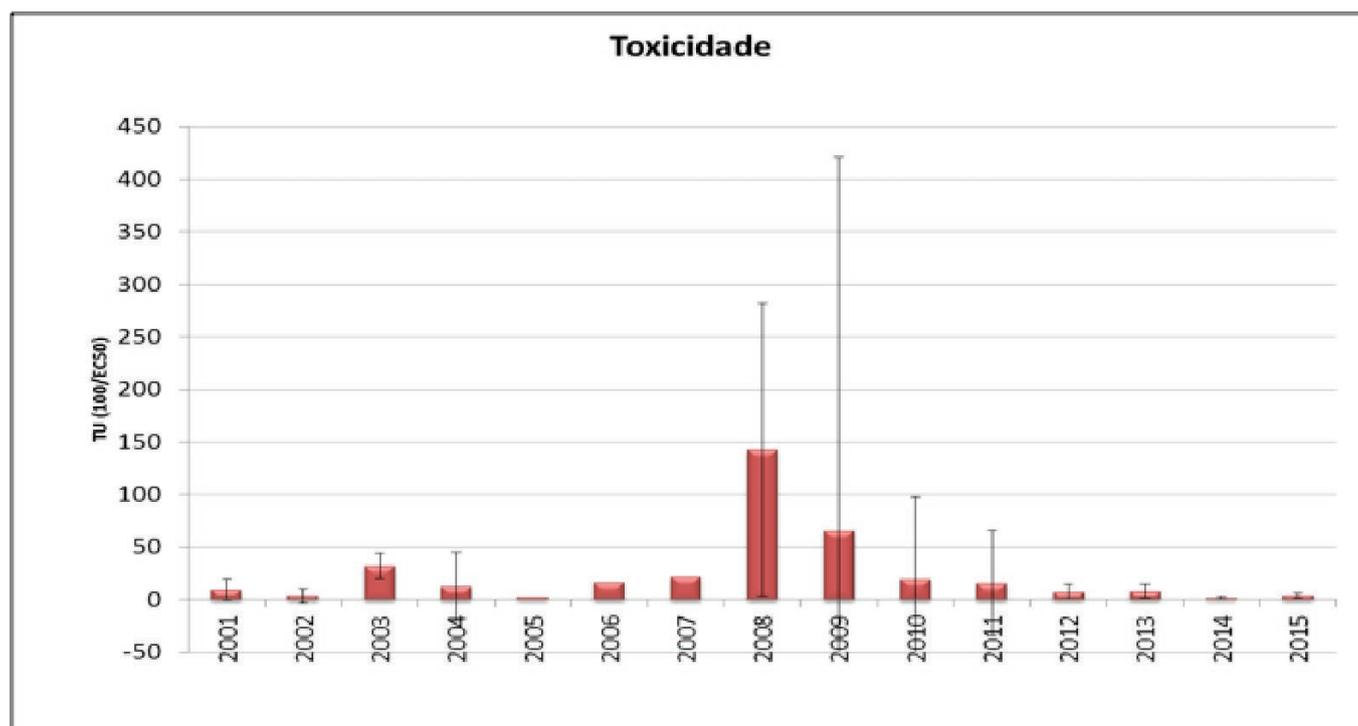


Figura 2. Resultados dos ensaios de toxicidade aguda de efluentes de celulose e papel ao longo dos anos de 2001 a 2015

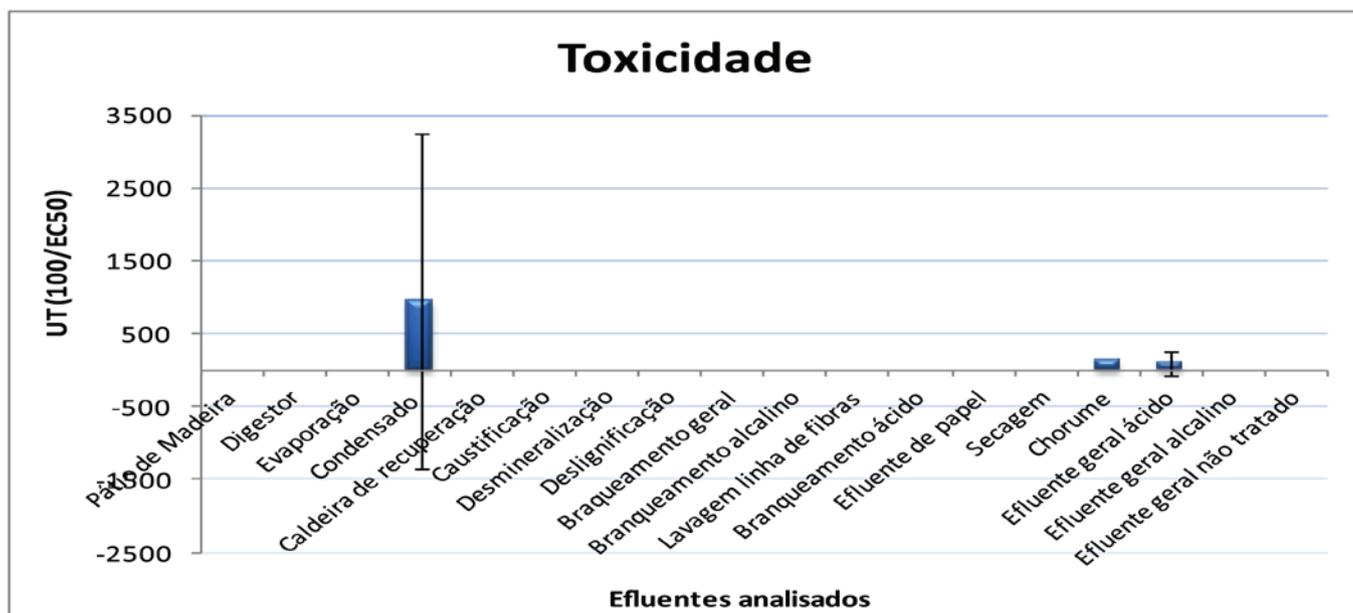


Figura 3. Toxicidade dos efluentes setoriais de fábricas de celulose e papel (UT)

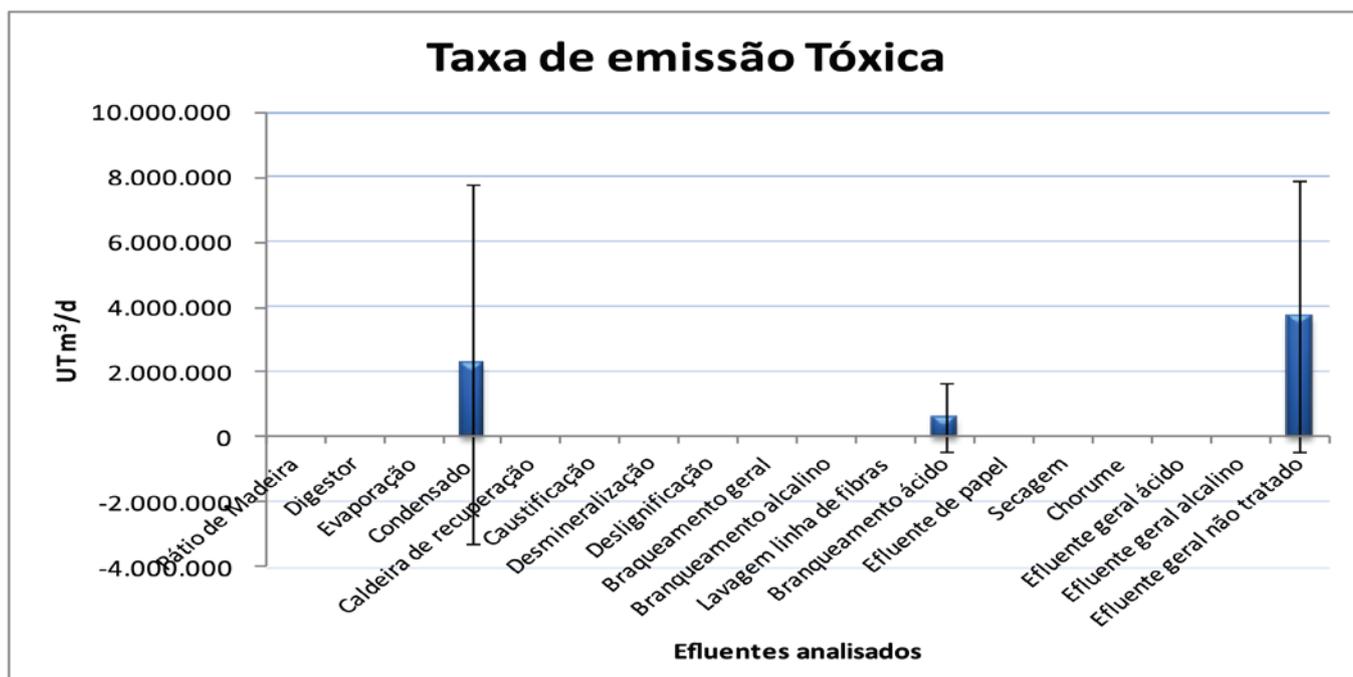


Figura 4. Taxa de emissão tóxica dos efluentes setoriais de fábricas de celulose e papel (UT m³/dia)

toxicidade que levam em consideração a vazão de cada efluente, demonstram que o condensado permanece como sendo o efluente setorial com maior potencial tóxico agudo, uma vez que o seu resultado médio foi superior a 2263489,07 UT m³/dia.

Dube & MacLatchy (2001) demonstraram que a toxicidade do condensado é proveniente de produtos do licor arrastados para este. O condensado contém compostos sulfurados, metanol, terpenos, acetonas e produtos fenólicos. Além disso, possuem ainda os ácidos resínicos e graxos, produtos naturais da madeira, que são bastante tóxicos (Amoth *et al.*, 1992; Brumley *et al.*, 1997). Judd *et al.* (1998) e Peng & Roberts (2000) citam que os ácidos resínicos, presentes na

madeira e conseqüentemente nos efluentes de fábricas de celulose são tóxicos e podem ser bioacumuláveis.

Vale ressaltar que, dependendo da temperatura e pressão nos evaporadores, a característica química do condensado pode variar muito de uma fábrica para a outra. Dube & MacLatchy (2001) identificaram ainda qual efluente setorial de uma fábrica kraft poderia estar inibindo a produção de testosterona em peixes, identificou que moléculas de baixo peso volatilizadas, no quinto efeito da evaporação, podem causar inibições endócrinas em peixes atrapalhando a reprodução.

Os efluentes analisados também foram classificados em relação ao número de ocorrências para a toxicidade aguda, e foi possível

constatar quais efluentes eram mais tóxicos e com maior frequência. Para essa avaliação foram utilizadas 210 amostras e realizados 70 estudos de balanço de carga tóxica.

Os resultados para a toxicidade representada em unidade tóxica evidenciam que os efluentes setoriais do branqueamento alcalino e branqueamento ácido apresentaram a maior frequência de ocorrência de toxicidade, seguidos pelos efluentes da evaporação e do condensado.

Quando este resultado é calculado considerando a vazão de cada efluente setorial, nota-se que os efluentes provenientes do branqueamento tanto ácido quanto alcalino permanecem como os efluentes com a maior frequência de toxicidade nas fábricas de celulose e papel. Ressalta-se que os efluentes do branqueamento são conhecidos por sua elevada toxicidade e por possuírem as maiores vazões quando comparados aos demais efluentes das fábricas.

É importante mencionar que por muitos anos acreditou-se que os compostos clorados eram os maiores vilões do branqueamento. Entretanto, trabalhos mais recentes não acreditam que a toxicidade seja somente devido aos organoclorados, mas principalmente dos extrativos naturais da madeira (Servos, 1996). Araki et al. (1997) observaram uma correlação de 78% entre toxicidade à *Vibrio fischeri* e

DQO, de 83% entre *Vibrio fischeri* e ácidos resínicos, 61% entre *Vibrio fischeri* e ácidos graxos e 96% entre *Vibrio fischeri* e ácidos graxos insaturados. Fisher et al. (1996) detectaram a contribuição dos clorofenóis na toxicidade aguda e crônica de efluentes do branqueamento de várias fábricas de celulose.

Notou-se ainda que o condensado possui frequência alta para a ocorrência de toxicidade nas fábricas mesmo quando a sua vazão é considerada.

A aplicação da *Toxicity Identification Evaluations* (TIE) também no efluente industrial antes de ser tratado pode indicar qual parte do processo de produção é responsável pela toxicidade do efluente, e, conseqüentemente, um manejo nesse processo pode reduzir a toxicidade do efluente bruto para os microrganismos da ETB, elevando a qualidade do tratamento do efluente na ETE e, com isso, reduzindo a toxicidade no corpo receptor (Furley, 2009). 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 de tratamento de efluentes, com base nas informações sobre o composto responsável pela toxicidade.

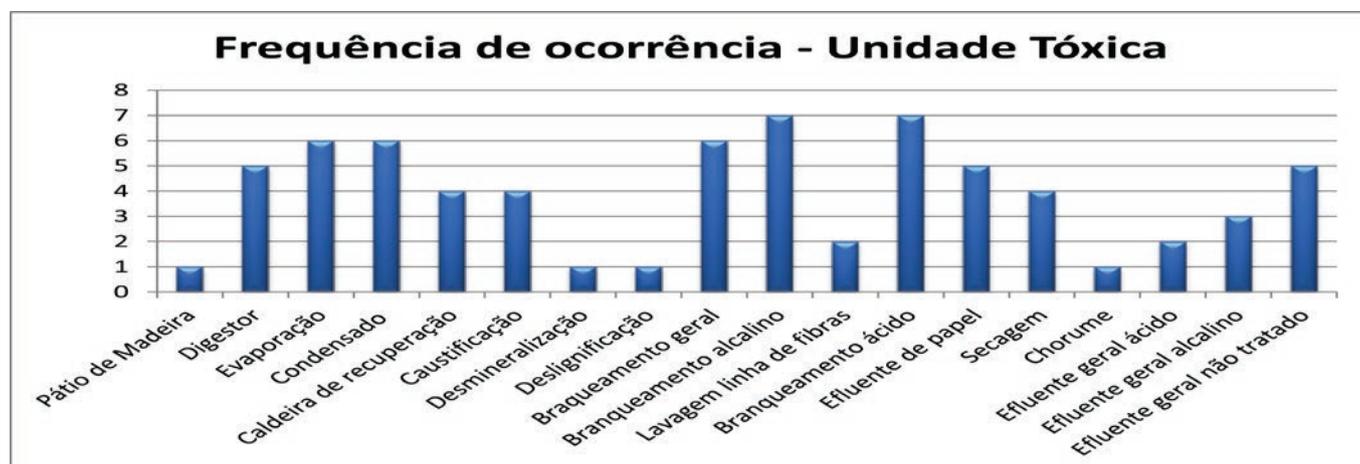


Figura 5. Frequência de ocorrência da toxicidade encontrada nos efluentes setoriais de celulose e papel medida em unidade tóxica (UT)

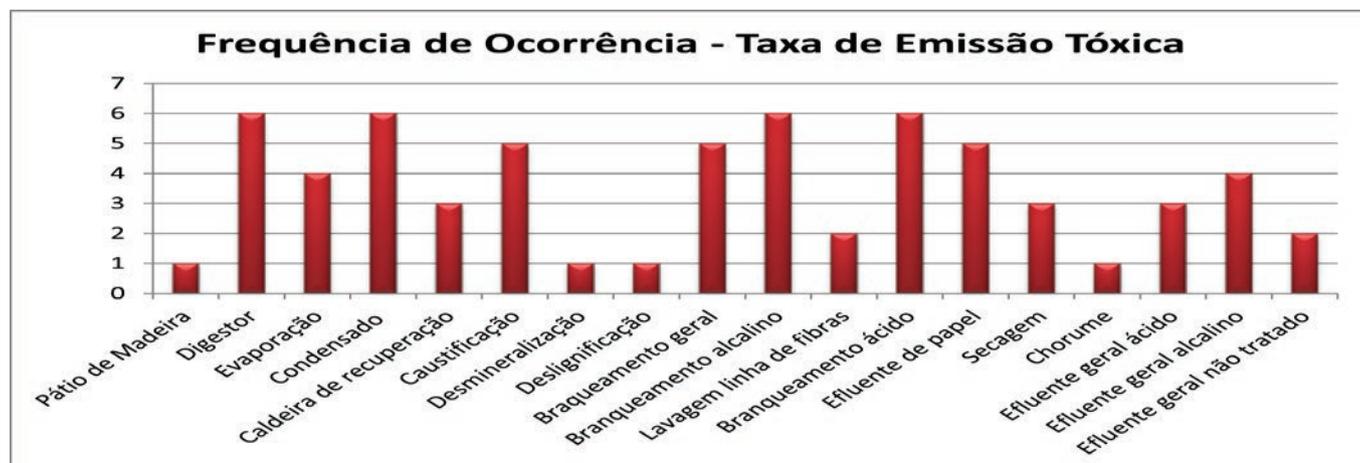


Figura 6. Frequência de ocorrência da toxicidade encontrada nos efluentes setoriais de celulose e papel medida em taxa de emissão tóxica (TET)

Tabela 1. Valores de toxicidade encontrados nas amostras de efluentes antes e após a manipulação mais eficiente e as causas da toxicidade identificadas. (Furley, 2009)

Fábrica Mill	Toxicidade inicial Initial toxicity	Toxicidade após manipulação Toxicity after manipulation	Unidade de toxicidade Unit of toxicity	Causas da toxicidade Toxicity causes
A	10	40	CE NO	Sólidos dissolvidos, amônia <i>Dissolved solids, ammonia</i>
B				
B1	30	62	EC 50%	Voláteis, metais, oxidantes <i>Volatiles metals, oxidants</i>
B2	20	60	EC 50%	Ondantes / Oxidants
B3	25	63	EC 50%	Compostos voláteis de enxofre <i>Volatiles sulfur compounds</i>
B4	43	78	EC 50%	Sólidos suspensos, metais, oxidantes, voláteis / <i>Suspended solids, metals, oxidants, volatiles</i>
B5	18	67	EC50%	Oxidantes, sólidos suspensos <i>Oxidants, suspended solids</i>
B6	10	90	EC50%	Metais / <i>Metals</i>
C	30	100	CENO	Sulfato de alumínio <i>Aluminum sulphate</i>
D				
D1	30	90	ECSO%	Orgânicos sólidos dissolvidos <i>Organics, dissolved solids</i>
D2	5	15	CENO	Orgânicos, sólidos dissolvidos, voláteis, sólidos suspensos / <i>Organics, dissolved solids, volatiles, suspended solids</i>

A Tabela 1 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 na TIE.

No estudo de identificação da causa da toxicidade dos efluentes setoriais constatou-se que as principais causas da toxicidade aguda do efluente de papel e de fábricas de celulose são sólidos dissolvidos, amônia, metais, oxidantes, compostos voláteis do processo e da estação de tratamento de efluentes (ETE) e sólidos suspensos da ETE.

Diversos autores de outros países realizaram estudos de identificação da causa da toxicidade e os resultados encontrados são muito semelhantes ao presente trabalho, bem como as alternativas de remediação utilizadas.

Orr *et al.* (1996) citam que algumas fábricas de celulose apresentam toxicidade causada por amônia. Fein *et al.* (1994) atribuíram a toxicidade de duas 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 os 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 no Japão. Cook *et al.* (1998) citam que, entre 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.

Nessas 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. Vale lembrar que entre 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 & MacLachy, 2001), sendo os extrativos de peso molecular superior a 240 amu os causadores da toxicidade (Hewitt *et al.*, 2002).

CONCLUSÃO

As identidades dos compostos responsáveis pelos impactos reprodutivos dos peixes ainda não foram totalmente elucidadas, entretanto, estudos recentes realizados no Canadá evidenciam que a presença de matéria orgânica nos efluentes tratados de celulose e papel pode causar impactos negativos na reprodução de peixes. Os resultados apresentados neste trabalho apontam que a ocorrência de sólidos suspensos, que podem conter altas frações de matéria orgânica, pode ser uma das causas.

Neste estudo, tanto a matéria-prima quanto os efluentes provenientes das fábricas do Canadá apresentaram os menores valores de IGC em relação às demais fábricas analisadas. Em relação à androgenicidade, excluindo-se a fábrica com alta concentração de sólidos,

os menores valores também foram obtidos nas fábricas do Canadá, sugerindo que estes efluentes podem apresentar menor potencial de efeito reprodutivo na biota aquática.

Por meio de ensaios de ecotoxicidade aguda realizados ao longo de 2001 a 2015, conclui-se que a toxicidade do efluente geral não tratado das fábricas de celulose e papel tem diminuído ao longo dos anos. Os efluentes setoriais que mais contribuem para a toxicidade são o condensado, o chorume e o branqueamento ácido. Os efluentes setoriais que com maior frequência eram os mais tóxicos, foram branqueamento ácido e alcalino, evaporação e condensado.

As principais causas da toxicidade aguda do efluente de papel e de fábricas de celulose foram sólidos dissolvidos, amônia, metais, oxidantes, compostos voláteis do processo e da ETE e sólidos suspensos da ETE.

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. ■

REFERÊNCIAS

1. ARCAND-HOY, L. D.; *et al.* Fish reproduction: an ecologically relevant indicator of endocrine disruption. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, p. 49-57, 1998.
2. BELKNAP, A. M.; SOLOMON, K. R.; MACLATCHY, D.; DUBE, M.; HEWITT, M. 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): p. 2322-2333, 2006.
3. BRUMLEY, C. M.; ANDERSON, S. M.; TAVENDALE, M. H. 3rd Intern. Confer. Environ. Fate and Effects of Pulp and Paper Mill Effluents, Partitioning behaviour of pulp mill effluent constituents in recipient matrices and biota. v. 1, n. 1, 174 p., 1997.
4. CHERR, G.; SHENKER, J.; LUNDMARK, C.; TURNER, K. Toxic effects of selected bleached kraft mill effluent constituents on the sea urchin sperm cell. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6: p. 561-569, 1987.
5. COOK, D.; BORTON, D.; PARRISH, A. & HALL, T. A summary of pulp and paper mill experience with toxicity reduction and toxicity identification evaluations (TIE/TRE). TAPPI International Environmental Conference, p. 1081-1094, 1998.
6. COOK, D.; HALL, T.; DUDLEY, J.; BORTON, D. Toxicity Reduction and toxicity identification evaluation response for the pulp and paper industry. 5th International conference on fate and effects of pulp and paper mill effluents. Seattle, 2003.
7. DUBE, M. G.; MACLATCHY, D. L. *Environmental Toxicology and Chemistry, Identification and treatment of a waste stream at a bleached-kraft pulp mill that depresses a sex steroid in the mummichog (Fundulus heteroclitus)* v. 20, n. 5, 985 p., 2001.
8. EPA, 1991. *Methods for aquatic toxicity identification evaluations - phase I Toxicity Characterization Procedures*, 2a Ed., EPA/600/6-91/003.
9. EPA, 1992. *Toxicity Identification Evaluation: Characterization of chronically toxic effluents. Phase I.* EPA/600/6-91/005F.
10. FEIN, J.; OMOTANI, K.; HUNTER, H.; POTTS, D. Toxicity identification and reduction for two fine paper mill effluents. TAPPI Proceedings of International Environmental Conference. p. 899-922, 1994.
11. FURLEY, T. H. & CARVALHO, A. O.; MONTENEGRO, E. S. Avaliação do impacto das drenagens sobre a microbiologia da ETE e qualidade do efluente tratado da Aracruz Celulose S.A. *Revista Engenharia Ciência e Tecnologia*, v. 4, n. 3, p. 9-18, 2001.
12. 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. 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): p. 682-697, 2008.
13. JOBLINGS, S.; *et al.* Widespread sexual disruption in wild fish. *Environ. Sci. Technol.* 32, p. 2498-2506, 1998.
14. JUDD, M. C.; STUHRIDGE, T. R.; PRICE, R. W. In: Elsevier Science, *Pulp mill sourced organic compounds from new zealand sediments - part 3: mechanical pulp mills and remote sites* *Chemosphere*, v. 36, n. 10, p. 2311-2320, Oxford: J92 p., 1998.
15. KAIZAR H. and NORLI I. *Bioremediation and Detoxification of Pulp and Paper Mill Effluent: A Review* *Research Journal of Environmental Toxicology*, 9: p. 113-134, 2015.
16. KAMALI, M. and ZAHRA K. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 114: p. 326-342, 2015.
17. LANGE, R.; *et al.* Effects of the synthetic estrogen 17 (-ethynylestradiol on the life cycle of fathead minnow (phimephales promelas). *Environ. Toxicol. Chem.* 20, p. 1216-1227, 2001.
18. LARSSON, D. G. J.; FORLIN, L. Male biased sex ratios of fish embryos near a pulp mill: temporary recovery after a short term shutdown. *Environ. Health Perspect.* 110, p. 739-742, 2002.
19. MACLATCHY, D.; *et al.* Exposure to B-sitosterol alters the endocrine status of goldfish differently than 17 B-estradiol. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 16 (9): p. 1895-1904, 1997.
20. MARK R. Servos. *Environmental Fate and Effects of Pulp and Paper: Mill Effluents*, 2010.
21. MARTEEL, H. P.; *et al.* The Relationship between Organic Loading and Effects on Fish Reproduction for Pulp Mill Effluents across Canada. *Environmental Science & Techno*
22. MCMASTER ME, Hewitt L. M., Parrott J. L. A decade of research on the environmental impacts of pulp and paper mill effluents in Canada: field studies and mechanistic research.
23. MILESTONE, Craig, B, *et al.* Evaluating the Potential of Effluents and Wood Feedstocks from Pulp and Paper Mills in Brazil, Canada, and New Zealand to Affect Fish Reproduction: Chemical Profiling and In Vitro Assessments. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, p. 1849-1858.
24. MOHAMMADREZA K.; ZAHRA K. Review on recent developments on pulp and paper mill wastewater treatment. University of Aveiro, Department of Environment and Planning, Portugal, 2014.
25. MUNA A.; SREEKRISHNAN T. R. *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review.* Department of Biochemical Engineering and Biotechnology, Indian Institute of Technology-Delhi, Hauz Khas, New Delhi 110 016, India. 2001.
26. MUNKTRICK, K. R.; *et al.* Survey of receiving water environment impacts associated with discharges from pulp mills. *Environ Toxicol Chem* 13: p. 1089-1101, 1994.
27. ORR, P.; RIEBEL, M. O.; YAZER, M. Approaches to Effluent Toxicity Reduction at Pulp and Paper Mills. NCASI-Sponsored Workshop on TIE/TRE for Pulp and Paper Mills, 1996.
28. OWENS, J. W. The hazard assessment of the pulp and paper effluents in the aquatic environment: a review. *Environ Toxicol. Chem* 10, p. 1511-1540, 1991.
29. PENG, G.; ROBERTS, J. C. In: TAPPI Press, *An improved method for analysing resin acid in wood, pulp, process water and effluent samples.* TAPPI Journal, v. 82, n. 12, p. 1-7, april 2000, Atlanta: P397a, 2000.
30. SCROGGINS, R. P. In-plant toxicity balances for a bleached kraft pulp mill. *Pulp and paper Canada*, 87: 9, p. 344-348, 1986.
31. ZUNINO, P. A. A. Avaliação da desregulação endócrina em peixes expostos a efluentes de indústria de papel e celulose. Zunino, Universidade Federal de Santa Catarina - dissertação de mestrado, 2006.