

Identificação de compostos orgânicos presentes nos efluentes de branqueamento de pasta celulósica

Miriam Cristina Santos Amaral
Lucilaine Valéria de Souza Santos
Laura Handan de Andrade
Liséte Celina Lange
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG – Belo Horizonte – Brasil

Vagner Fernandes Knupp
Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC – Belo Horizonte – Brasil

Resumo

Na produção de pasta celulósica pelo processo kraft, a unidade de branqueamento constitui-se na maior fonte de geração de efluentes líquidos. Estes efluentes possuem substâncias que conferem toxicidade ao meio. Exemplos destes compostos são substâncias organocloradas, fenólicas e cetônicas. Vários destes compostos podem ser de difícil biodegradabilidade e serem bioacumulados. Neste o objetivo deste artigo é identificar os compostos orgânicos, presentes nos efluentes de branqueamento de pasta celulósica empregando cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massa (CG/EM). Os resultados indicam que mesmo diante da mudança de postura das indústrias de papel e celulose que modificaram seu sistema de branqueamento objetivando gerar efluentes menos tóxicos compostos, ainda são gerados diferentes compostos que podem conferir toxicidade à saúde humana. Desta foram faz-se necessário o uso de tecnologias de tratamento de efluentes que objetivem não somente reduzirem a carga de DQO lançada, mas que removam estes compostos de forma específica.

Abstract

In the production of pulp by the kraft process, the unit of bleaching consists on the major source of liquid effluents. These effluents have various toxic substances. Examples of this substances are organochlorine, phenolics and Ketones. Several of these substances may be difficult to degradation. These substances can be accumulated in the environment. In this context, the objective of this article is to identify the organic compounds of bleach pulp mill using GC/MS. The results show that even before the change of posture of the pulp mill, that have changed their bleaching system aiming produce less toxic compounds, these processes are still generated different compounds that can give toxicity to human health. In this way it is necessary to the use of treatment technologies that aims not only reduce the load of COD effluent, but to remove these toxic compounds.

Palavras Chaves: efluente de branqueamento, identificação de compostos, CG/EM

Keywords: bleach pulp Mill effluent, compounds identification, GC/MS

1. Introdução

O grande volume de água utilizado nos processos de branqueamento e o descarte dessas águas residuárias contendo organoclorados e compostos fenólicos constituem um dos mais sérios problemas ambientais do setor de celulose e papel (Brasileiro, 2001).

A maior parte dos efluentes gerados por este segmento é produzida durante o branqueamento. Nesta etapa produtos químicos são aplicados às polpas celulósicas com o objetivo de aumentar sua alvura. Vários compostos podem ser utilizados durante o branqueamento da polpa celulósica. Dentre eles

destacam-se o dióxido de Cloro e o peróxido de hidrogênio. Estes compostos são oxidantes e fortemente eletrolíticos sendo capazes de quebrar ligações devido a sua avidez por elétrons.

Geralmente efluentes de indústrias de celulose não branqueadas contém resinas ácidas, ácidos graxos e fitoesteróis enquanto que efluentes de indústrias de pasta celulósica branqueada são constituídos dos mesmos componentes dos efluentes de pastas não branqueadas e compostos fenólicos clorados, ácidos orgânicos clorados, alcoóis, aldeídos, acetonas, açúcares e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (Kringstad e Lindstrom, 1984; Suntio et al., 1988; Walden et al., 1986).

A identificação individual de compostos, embora até então tenha sido de interesse mais acadêmico, também pode auxiliar na escolha de processos de pré ou pós-tratamento, direcionando-os para remover determinadas substâncias que apresentam, por exemplo, toxicidade, ou sejam refratárias, assim como pode também evitar a disposição "in natura" de substâncias potencialmente tóxicas no ambiente, principalmente no que diz respeito a contaminação de solos, mananciais hídricos subterrâneos e superficiais (Nascimento Filho et al., 2001).

Aproximadamente quinhentos diferentes compostos organoclorados já foram identificados nos efluentes dos processos de branqueamento (Savant et al., 2006). Cerca de 60% destes compostos correspondem a clorofenóis e hidrocarbonetos clorados. O restante entra em uma variedade de classes que incluem ácidos, aldeídos e cetonas (AET, 2000). De acordo com Kringstad e Lindstrom (1984) e Zini (1993) os clorofenóis, cloroguaicóis, clorocatecóis, clorosiringóis, clorosiringaldeídos e clorovanilinas foram identificados como sendo os principais organoclorados presentes no efluente de branqueamento.

Os compostos organohalogenados formados durante o processo podem produzir efeitos tóxicos em animais e seres humanos, sobretudo nos sistemas reprodutivo, nervoso e imunológico. Estes compostos são altamente lipossolúveis, sendo rápido e eficazmente absorvido pelo trato digestivo, embora esse processo possa ocorrer também através das vias dérmica e respiratória (Nunes et al., 1998).

Ensaio com efluentes do processo de branqueamento demonstraram ser estes agudamente tóxicos a várias espécies de organismos aquáticos indicadores, principalmente peixes; sendo que esta toxicidade varia significativamente com as condições do processo; RINTALA e colaboradores (1991).

Dentre estes compostos, as ligninas, os estilbenos, as resinas ácidas e os esteróides/alcoóis triterpenos contém estruturas individuais com atividade endócrina demonstrada. Alguns destes componentes só apresentam atividade endócrina depois da transformação microbiana, como, por exemplo, metabólitos das resinas ácidas, ocorrida em ambientes anaeróbicos, como no interior anóxico dos sedimentos (LEHTINEN; TANA, 2001). Assim, em ambientes aquáticos, onde os sedimentos podem acumular compostos clorados, especialmente os clorofenóis, a investigação dos efeitos biológicos decorrentes de bioacumulação via cadeia alimentar são de extrema importância (CARLBERG et al., 1987; TALKA; PRIHA 1987). Provavelmente, as resinas ácidas, pela presença do ácido desidroabiético, componente natural de resinas ácidas extraídas de madeira mole, são as substâncias mais tóxicas do efluente da indústria de polpa (OWENS, 1991).

Apesar de muitas resinas ácidas serem facilmente biodegradáveis, alguns de seus componentes, como o ácido desidroabiético, foram identificados em sedimentos. Por exemplo, Tavendale et al. (1996) demonstraram que estas resinas ácidas não foram suficientemente degradadas no sedimento em um período de tempo de 40 anos (LEHTINEN; TANA, 2001).

Várias pesquisas têm apontado correlações entre a exposição aos organoclorados e certas formas de câncer, problemas neurológicos e, mais conclusivamente, alterações do sistema hormonal e, conseqüentemente, na reprodução de espécies aquáticas e humana, pelos EDCs (endocrine-disrupting chemicals) (QUEVEDO; BAZAÑEZ; BARBARIN, 2001).

Estudos sobre a ruptura hormonal em peixes sugerem que combinações de misturas químicas complexas, que respondem por alterações em parâmetros da reprodução de peixes, estão presentes em efluentes de polpa Kraft branqueada (LEHTINEN; TANA, 2001). Além destas alterações, também se demonstrou a capacidade de estas misturas químicas provocarem mudanças da homeostase hormonal, em tilápias (KENDALL et al., 1998) e trutas expostas, sendo, portanto, denominadas disruptores hormonais (MELLANEN et al., 1996).

Os clorofenóis podem ser considerados biodegradáveis, o que diminui o risco de contaminação. Entretanto, alguns compostos organo-clorados como os dibenzo-p-dioxinas e dibenzofuranos apresentam baixa biodegradação e a possibilidade de bioacumulação é bem evidente, constituindo, assim, um grande perigo ao meio ambiente (BRITO, 2004).

Dessa forma o objetivo deste artigo é identificar os compostos orgânicos presentes no efluente do processo alcalino e ácido através do uso Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrofotometria de Massas.

2. Metodologia

2.1. Efluente do branqueamento de pasta celulósica

O efluente do branqueamento utilizado para a realização dos experimentos proveio da Cenibra (Celulose Nipo-Brasileira situada na Rodovia BR 381 – km 172 – Distrito de Perpétuo Socorro). A Cenibra é uma das maiores produtoras mundiais de celulose branqueada de eucalipto (fibra curta). O processo de produção empregado na CENIBRA é o processo Kraft, e o branqueamento é realizado em duas linhas distintas: linha 1 (DEopDEpD) e linha 2 (DEopDP). Para este estudo foram utilizados os efluentes do primeiro estágio (ácido) e do segundo estágio (alcalino) da linha 2.

2.2. Caracterização físico-química

As técnicas envolvidas nas análises de caracterização físico-química foram executadas em conformidade com as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1992) para os seguintes parâmetros: pH, cor demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), índice de fenóis, alcalinidade, e cloretos.

2.3. Identificação de compostos

2.3.1 Condições observadas

Foram testados dois métodos de extração: extração líquido-líquido (ELL) e extração em fase sólida (EFS), empregando para determinação dos compostos CG/MS. Para extração líquido-líquido foram avaliados vários solventes (diclorometano 15% em hexano, acetato de etila, hexano acetona(3:1)). Na extração em fase sólida foram utilizados diferentes cartuchos (C18, Terra Diatomácea e Carbono Vítreo). Foram feitas várias extrações objetivando determinar a melhor metodologia para extração dos compostos orgânicos presentes nos efluentes, principalmente, compostos organoclorados e fenólicos.

Para determinação da melhor metodologia os extratos obtidos foram analisados em CG/MS para que fosse feita uma varredura dos compostos presentes. A metodologia escolhida foi aquela que extraiu maior número de compostos orgânicos. A Tabela 1 apresenta as condições utilizadas para a determinação cromatográfica.

Tabela 1 – Condições de Operação do CG/MS

Parâmetros	Condições
Temperatura Injetor (°C)	270
Temperatura inicial (°C)	60
Temperatura detector (°C)	150
Rampa de aquecimento do forno (°C/min)	60 °C por 5 min/ Taxa 15°C/min até 300°C
Modo de injeção	split de 1:20.
Gás de arraste	He 1 mL/min
Coluna	100% Polidimetilsiloxano

2.3.2 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido dos efluentes foi realizada de acordo com APHA (2005). Uma alíquota de 500mL de cada efluente foi transferida para um funil de separação de 1L onde foram adicionados 30 mL da solução 15% diclorometano em n-hexano. O funil foi agitado vigorosamente por 2 minutos.

Aguardou-se 10 minutos para total separação das fases e drenou-se a fase aquosa para proveta de 500 mL. Novamente o funil foi agitado para assegurar a separação da fase aquosa. Drenou-se a água e transferiu-se a fase orgânica para erlenmeyer de 250mL. Retornou-se com a fase aquosa para o funil e repetiu-se a extração mais duas vezes.

As fases orgânicas obtidas foram reunidas em um único frasco que foi deixado em repouso para evaporação do solvente até volume final de 2 mL. Após a redução de volume os extratos obtidos foram determinados por cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa (CG-MS) no Laboratório de Cromatografia de Centro Tecnológico de Minas Gerais CETEC MG. O equipamento utilizado foi um CG/MS Varian 3800. O mesmo procedimento foi utilizado para os demais solventes.

2.3.3 Extração em Fase Sólida

Na extração em fase sólida foram testados cartuchos de terra diatomácea, C18 e carvão vítreo. Os cartuchos foram conectados ao Manifold, onde se adicionou aproximadamente 5 mL de solvente e em seguida 10 mL de água para o condicionamento. Ajustou-se o pH para 3 de uma alíquota de 250 mL de cada efluente (ácido e alcalino) em seguida passou-se a amostra pelo cartucho.

2.3.3.1 Cartucho C18

Para o condicionamento do cartucho C18 foram utilizados 5 mL de metanol e em seguida água ultra-pura. Antes que a água secasse completou-se o cartucho com amostra e iniciou-se a passagem de 250mL amostra.

Após passagem da amostra lavou-se o béquer que continha a amostra com água ultra-pura e passou-se pelo cartucho. Este procedimento se faz necessário para que a transferência da amostra seja quantitativa.

Para eluição foram utilizados 6 mL de acetonitrila da seguinte forma: passou-se 2 mL de acetonitrila pelo cartucho e deixou-se em repouso por 1 minuto objetivando a solubilização dos compostos retidos no cartucho. Em seguida aplicando-se ar transferiu-se o conteúdo do cartucho para béquer de 50 mL. Repetiu-se este procedimento 3 vezes.

Ao béquer foi adicionada quantidade suficiente de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) objetivando retirar a umidade presente. Transferiu-se o conteúdo do béquer para balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com acetonitrila. Separou-se 2 mL desta solução para posterior leitura no CG/MS.

2.3.3.2 Cartucho de terra diatomácea

Para o cartucho de terra diatomácea não foi necessário fazer o condicionamento devido as propriedades deste material de enchimento. Desta forma passou-se diretamente pelo cartucho 250 mL amostra.

Após passagem da amostra lavou-se o béquer que continha a amostra com água ultra-pura e passou-se pelo cartucho. Este procedimento se faz necessário para que a transferência da amostra seja quantitativa.

A eluição do cartucho de terra diatomácea foi feita utilizando acetonitrila da mesma forma que do cartucho C18. As frações eluídas foram transferidas para béquer de 50mL.

Para retirar a umidade foi adicionado sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4). Transferiu-se o conteúdo do béquer para balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com acetonitrila. Separou-se 2 mL desta solução para posterior leitura no CG/MS.

2.3.3.3 Cartucho de carvão vítreo

Para o condicionamento do cartucho de carvão vítreo foram utilizados 5 mL de acetonitrila e em seguida água ultra-pura. Antes que a água secasse completou-se o cartucho com amostra e iniciou-se a passagem de 250 mL amostra.

Após passagem da amostra lavou-se o béquer que continha a amostra com água ultra-pura e passou-se pelo cartucho.

A eluição do cartucho de carvão vítreo foi feita utilizando acetonitrila da mesma forma que do cartucho C18. As frações eluídas foram transferidas para béquer de 50mL onde foi adicionado pequena quantidade de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) para retirar a umidade. Transferiu-se o conteúdo do béquer para balão volumétrico de 10 mL e completou-se o volume com acetonitrila. Separou-se 2 mL desta solução para posterior leitura no CG/MS.

3. Resultados

3.1. Caracterização físico-química

Na tabela 1 são apresentados os resultados das características físico-químicas dos efluentes do branqueamento ácido e alcalino da pasta celulósica.

Tabela 1: Características físico-químicas dos efluentes

Parâmetros	Unidade	Ácido	Alcalino
DQO total	mg/L	2539 ± 494	2804 ± 1011
DQO solúvel	mg/L	1895 ± 389	1594 ± 345
DBO ₅	mg/L	590 ± 245	741 ± 325
DBO ₂₀	mg/L	994 ± 195	1021 ± 421
DBO ₅ /DQO	-	0,23	0,26
DBO ₂₀ /DQO	-	0,39	0,36
Cor aparente	uH	591 ± 381	756 ± 532
Cor real	uH	545 ± 200	357 ± 81
pH	-	5 ± 1	11 ± 0,34
Alcalinidade	mg/L	226 ± 483	1760 ± 1518
Cloretos	mg/L	647 ± 171	477 ± 106
Índice de fenóis	mg/L	0,095 ± 0,06	0,067 ± 0,01

Observa-se elevada concentração de matéria orgânica em termos de DQO e DBO para os dois efluentes. A relação DBO/DQO indica a baixa biodegradabilidade dos efluentes, porém há um aumento dessa relação quando se compra a DBO analisada com 5 e 20 dias. A grande diferença entre os valores de DQO total e solúvel pode ser atribuída a presença de fibras de celulose. Esta hipótese é reafirmada com os resultados de sólidos suspensos voláteis. A maior concentração de SSV no efluente alcalino justifica a maior diferença entre DQO total e DQO solúvel para o efluente alcalino em relação ao efluente ácido.

As concentrações de cloretos e índice de fenóis são relativamente baixas, embora estejam acima dos valores de padrão de lançamento.

3.2. Identificação de compostos

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os compostos orgânicos identificados nos efluentes do branqueamento ácido e alcalino da pasta celulósica.

Tabela 2: Compostos identificados no efluente alcalino do branqueamento.

Compostos Identificados Efluente Branqueamento Alcalino	1	2	3	4	5	6
[1-(3,4-Dimethoxypheny) cyclopentyl](piperidin-1-yl) methanone	x					
1,2 Benzenediol,3-methoxi-					x	
1,2-Benzenedicarboxylic acid		x				
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis		x	x			
1,2-Benzenedicarboxylic acid , butyl octyl ester		x	x			
1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	x					
1,3,5-Trimethylbenzene	x					
10-Hydroxynortriptyline						x
2(3H)-Furanone, 5-dodecyldihydro-	x				x	
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-		x	x	x		
2(5H)-Furanone, 5-hydroxy-		x	x			
2,6-Dimethoxybenzoquinone					x	
2,7-Bis-octyloxy-fluoren-9-one						x
2-Butene, 2,3-dimethyl-		x	x			
2H-Pyran-2-one, tetrahydro-6-nonyl-						x
2-Octenoic acid	x					
2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-						x
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-						x
4,8,12,16-tetramethylheptadeca-4-olide		x	x			
4,8,12-Trimethyltridecan-4-olide					x	
4-Methylphtalic anhydride		x	x			
5-Chlorovanillin	x					x
6-Propyl-4,4,5-trimethyltetrahydro-1,3-oxazin-2-thione					x	
7-Dehydrosiosgenin						x
9- Desoxo-9-x-acetoxy-3,8,12-tri-o-acetylengol						x
Acetic acid, dichloro-		x	x			
Acetonitrile						x
Benzaldehyde, 2-chloro-4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	x					
Benzaldehyde, 3,4,5-trimethoxy-	x					
Benzaldehyde, 3,4-dimethoxy	x	x	x			
Benzaldehyde, 3-methoxy-4-trimet		x	x			
Benzaldehyde,3-hydroxy-4-methoxy-					x	
Benzaldehyde,4-hydroxy-3,5-dimethoxy-						x
Benzaldetrice,3,4,dimethoxy						x
Benzaldehyde,4-hydroxy-3,5-dimethoxy-						x
Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-	x					
Benzene acetic		x	x			
Benzene, (1-methylethyl)-	x					
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	x					
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	x					
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	x					
Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	x					
Benzene, propyl-	x					
Benzoic acid, 3,4-dimethoxy-		x	x			
Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-		x	x			
Benzyl butyl phthalate	x					
Beta-Sitosterol						x
Chloroform						x
Cycloheptasiloxane						x

(continuação tabela 2)

Compostos Identificados Efluente Branqueamento						
Alcalino	1	2	3	4	5	6
Decanoic acid, trimethylsilyl ester		x	x			
Diethyl phthalate		x	x			
Dodecanoic acid	x					
Dodecanoic acid, trimethylsilyl ester		x	x			
Ethanone,1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-				x	x	
Formamide, N,N-dibutyl				x		
Gamma-sitosterol	x					
Heptanoic acid	x					
Hexadecanoic acid, ethyl ester	x					
Isobornyl acetate				x		
Methyl isocuanide					x	
N-(2-cyano-ethyl)-benzenesulfonamide						x
n-Decanoic acid	x					
n-Hexadecanoic		x	x			
n-Hexadecanoic acid	x	x	x		x	
Nonanoic acid	x					
n-tridecanoic acid, trimethylsilyl ester		x	x			
Octanoic acid	x					
orto-Xylene	x					
Pentadecanoic acid	x				x	
Pentanoic acid				x		
Phenol					x	
Phenol, pentachloro-					x	
Phenol,3,4-dimethoxy-				x		
Phenol-2,6-dimethoxy					x	
Phthalic acid, isobutyl nonyl ester	x					
Propene					x	
Propenylguaethol					x	
Rosalic acid, CI 43800					x	
Tetradecanoic acid	x					
Tetradecanoic acid, trimethylsilyl ester		x	x			
Vanillin	x					x

1-ELL Hexano 15% diclorometano, 2- ELL Acetato de Etila 3-ELL Hexano Acetona(1:3)
 4- EFS Cartucho Terra Diatomáce, 5- EFS Cartucho Terra Diatomáce, 6-Headspace da amostra.

Tabela 3: Compostos identificados no efluente ácido do branqueamento

Compostos Identificados Efluente Ácido	1	2	3	4	5	6
1,2-Benzenedicarboxylic acid		x	x			
1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis (2-methylpropyl) ester		x	x			
1,2-Benzenedicarboxylic acid, butyl 2-methylpropyl ester		x				
1,2-Benzenedicarboxylic acid, diidooctyl ester		x				
1,3-isobenzofurandione,4-methyl-		x	x			
10-Hydroxynortriptyline						x
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	x	x	x			
2(5H)-Furanone, 5-hydroxy-		x	x			
2,5-Dimethoxythiophenol				x		
2,6,10,14,18,22, tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23hexamethyl					x	
2,6-Dymethoxy benzoquinone				x	x	
2-Hydrazino-2-imidazoline		x	x			
2-Propenoic acid, 2-methyl	x					
2-thiophenecarboxylic acid		x	x			
3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid		x	x			
3-thiophenecarboxylic acid		x	x			
4-Chloro-1-trimethylsiloxybenzene	x			x	x	
4-methylphtalic anhydride		x	x			
4-Phenylpropiophenone				x		
5-Chloro-4,5-dimethoxybenzaldehyde-	x					
5-Chlorovanillin	x			x	x	
Acetic acid, dichloro-		x	x			
alpha-Amino-3-hydroxy-4-methoxyacetophenone	x					
Benzaldehyde, 3,4,5-trimethoxy-	x					
Benzaldehyde, 3,4-dimethoxy	x					
Benzaldehyde, 3-hydroxy-4-methoxy		x	x			
Benzaldehyde, 4 hydroxy-3,5-dymethoxy					x	
Benzaldehyde,2-chloro-4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	x					
Benzaldehyde,3,4,5-trimethoxy-	x					
Benzaldehyde,3,4-dimethoxy				x		
Benzaldehyde,4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	x			x		
Benzenamine, 4-octyl-N-(4-octylphenyl)-	x					
Benzene ethaneamine, N[(pentafluorophenyl) methyl]					x	
Benzene, (1-methylethyl)-	x					
Benzene, 1,2,3-Trimethyl-	x					
Benzene, 1,2-diethyl-	x					
Benzene, 1,3-diethyl-	x					
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	x					
Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	x					
Benzene, propyl-	x					
Benzenesulfonamide, N-[(pentafluorophenyl)methyl]-	x					
Benzenesulfonamide, N-butyl-						x
Benzenesulfonamide, N-butyl-						x
Benzofuran		x	x			
Benzoic acid, 3,4-dimethoxy-		x	x			
Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-		x	x			
Beta -silosterol					x	
Camphene						x
Cholestan-3-one,cyclic 1,2-ethanediy l aetal,(5.beta.)-				x		
Decane	x					
Decane,2,2,8-trimethyl-	x					
Decanoic acid, trimethylsilyl ester		x	x			
Dibutyl phthalate	x					
Diethyl phthalate		x	x			

(Continuação tabela 3)

Compostos Identificados Efluente Ácido	1	2	3	4	5	6
Ethanedioic acid, bis(trimethylsilyl)		x	x			
Ethanone, 1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-	x					
Ethanone, 1-(3,4,-dimethoxyphenyl)-	x					
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5 -dimethoxy phenyl)	x				x	
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxy phenyl)	x				x	
Ethanone,1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)				x		
Ethanone,1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-					x	
Ethanone,1-(4-hydroxyphenyl)-					x	
Formamide, N,N-dibutyl-	x					
gamma-sitosterol	x					
Heptadecanoic acid, ethyl ester						x
Indane	x					
Mequinol				x		
n-Decanoic acid	x					
n-Hexadecanoic acid	x					
N-Methyl-9-aza-tricyclo[6.2.2.0(2,7)]dodec-2,4,6,11-tetraene-10-or	x					
Nonanoic acid	x					
nonanoic acid, trimethylsilyl ester		x	x			
orto-Xylene	x					
Oxalic acid, cyclohexyl isohexyl ester	x					
Pentachlorophenol						x
Phenol						x
Phenol,2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	x					
Phenol,2,6-dimethoxy				x		
Phthalic acid, 6-ethyl-3-yl-2-ethylhexyl ester	x					
Phthalic acid, Isobutyl nonyl ester						x
Phthalic anhydride		x	x			
Tetradecanoic acid, trimethylsilyl ester			x	x		
Trichloromethane						x
Vanillin	x			x	x	

1-ELL Hexano 15% diclorometano, 2- ELL Acetato de Etila 3-ELL Hexano Acetona(1:3),4- EFS Cartucho Terra Diatomáce, 5- EFS Cartucho Terra Diatomáce, 6-Headspace da amostra

Observa-se a presença de compostos tóxicos como organoclorados, fenólicos e cetônicos. Os compostos organoclorados como 5-Clorovanilina, Ácido dicloro acético, 2-cloro-4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído e Clorofórmio são compostos que podem ser bioacumulados. Esta propriedade se deve ao fato de serem compostos altamente lipossolúveis sendo, portanto, rapidamente absorvido pelo trato digestivo. Os efeitos da exposição do homem a estes compostos podem ser desde uma simples dor de cabeça ou irritação na pele até a perda da consciência.

Os compostos fenólicos são considerados como biodegradáveis e por isso sua permanência no meio é curta o que reduz o risco de contaminação. Nos efluentes do branqueamento ácido e alcalino vários destes compostos como fenol, pentaclorofenol, 3,4-dimetoxifenol, 2,6-dimetoxifenol foram encontrados. Embora biodegradáveis alguns compostos fenólicos podem levar um tempo maior para degradarem o que aumenta o risco de contaminação e de bioacumulação.

Com a substituição de alguns compostos utilizados no processo de branqueamento outros substâncias orgânicas estão sendo geradas. Percebe-se a presença de um grande número de cetonas e aldeídos como o 4-metil-1,3-isobenzofuranodiona, 3,4-dimetoxi Benzaldeído, 1-(3,4,5-Trimetoxifenil)-4- Etanona. Estes compostos podem interferir no equilíbrio ceto-enólico sendo que mais estudos devem ser feitos para comprovar a ação destes no organismo humano.

4. Conclusão

Com base nos resultados obtidos neste estudo observa-se que mesmo diante da mudança de postura das indústrias de papel e celulose que modificaram seu sistema de branqueamento da pasta

celulósica com o objetivo de reduzir gastos e gerarem efluentes menos tóxicos compostos organohalogenados e fenólicos ainda podem ser encontrados nos efluentes. A maioria dos compostos identificados são tóxicos e por isso podem causar danos à saúde humana mesmo quando encontrados em baixas concentrações. A contaminação contínua de pequenas quantidades de compostos organoclorados impõe ao homem o risco de diversos destes efeitos tóxicos, como neurotoxicidade, carcinogenicidade, mutagenicidade, teratogenicidade, alterações imunológicas e hormonais, irritação e lesão ocular e cutânea. Já a contaminação por compostos fenólicos podem levar ao aumento da incidência de distúrbios gastrointestinais. Desta forma faz-se necessário o uso de tecnologias de tratamento de efluentes que objetivem não somente reduzir a carga de DQO lançada, mas degradarem estes compostos de forma específica.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelos recursos financeiros e bolsas concedidas, a FAPEMIG pelos recursos financeiros concedidos, a CENIBRA pelo fornecimento do efluente e ao CETEC pela utilização do CG/MS.

6. Referências bibliográficas

APHA (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition. American Public Health Association, Washington, DC.

BRASILEIRO, L. B.; COLODETTE, J. L.; VELOSO, D. P.; A utilização de perácidos na designificação e no branqueamento de polpas celulósicas. Química Nova, v. 24, n. 6, 2001.

BRITO, N. N.; PATERNIANI, E. S.; ZAMORA, P. P.; BATTISTI, A.; NETO, A. L. O.; PELEGRINI, R. T. Conseqüências de alguns poluentes halogenados para os recursos naturais: ar, solo e água. IV FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 2004, Brasil.

CARLBERG, G.E., et al. Environmental impact of organochlorine compounds discharged from the pulp and paper industry. *Paperi ja Puu- Paper och Trä*, 4: 337-341, 1987.

KENDALL, R., DICKERSON, R., GIESY, J. Principles and process for evaluating endocrine disruption in wildlife ed. SETAC, Society of Environmental Science Technology, v. 18(8): 236A-248A, 1998.

Kringstad, K.P. and K. Lindstrom, "Spent Liquors from Pulp Bleaching", *Environ.Sci. Technol.*, 18(8): 236A-248A, 1984).

LEHTINEN, K.J., TANA, J. Review of endocrine disrupting natural compounds and endocrine effects of pulp and paper mill and municipal sewage effluents. *Environmental Protection. The Finnish Environment* 447. Helsinki, 2001.

MELLANEN, P., et al. Wood-derived estrogens. Studies in-vitro with breast cancer cell lines and in-vivo in trout. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 136,381-388. (1996).

NASCIMENTO FILHO, I.; MÜHLEN, C. von; CAMARÃO, E. B. Estudo de Compostos Orgânicos em Lixiviado de Aterro Sanitário. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 554-556, 2001.

NUNES, M. V.; TAJARA, E. H.; Efeitos tardios dos praguicidas organoclorados no homem. *Rev. Saúde Pública*, vol. 32, n. 4 São Paulo Ago. 1998.

OWENS, J.W. The Hazard Assessment of Pulp and Paper Effluents in the Aquatic Environment: a review. In *Environmental Toxicology and Chemistry* Volume 10. pp1551-1540 (1990).

Suntio, L.R., W.Y. Shiu and D. Mackay, "A Review of the Nature and Properties of Chemicals Present in Pulp Mill Effluents, *Chemosphere*, 17(7): 1249-1290, 1988).

TALKA, E.; PRIHA, M. Fractionation and identification of some biologically active compounds in bleached Kraft mill effluents. *Paperi ja Puu - Paper och Trä*. v. 3, p. 221-228, 1987.

TAVENDALE, M.H., et al. Bile analysis of goldfish (*Carassius auratus*) resident in a New Zealand hydro lake receiving a bleached Kraft mill discharge. *Chemosphere* 33:11,2273-2289, (1996).

Walden, C.C., D.J. McLeay and A.B. McKague, "Cellulose Production Process", in: *The Handbook for Environmental Chemistry*, O. Hutzinger (ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, Volume 3, Part D, 1-34, 1986).