

Remoção de matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft de branqueamento por ozonólise

Removal of recalcitrant organic matter from bleached kraft pulp effluents by ozonization

Autores: Ann H. Mounteer, ann@ufv.br, Jéssica Joy Mokfienski, Fausto Rodrigues Amorim, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - Brasil

Palavras chaves: celulose kraft branqueada, matéria orgânica recalcitrante, ozônio, tratamento de efluentes

RESUMO

A recalcitrância de uma fração da matéria orgânica dissolvida em efluentes de fábricas de celulose kraft nos sistemas convencionais de tratamento biológico tem levado à busca de alternativas de tratamento que permitam atingir os limites estabelecidos em legislações ambientais cada vez mais restritivas. O tratamento com ozônio se apresenta como tecnologia muito promissora para a remoção de matéria orgânica recalcitrante e tem sido utilizado, principalmente, no pós-tratamento de efluentes, mas sua reconhecida eficiência no aumento da biodegradabilidade dos efluentes e conseqüente aumento da DBO sugere sua utilização como pré-tratamento antes do tratamento biológico. O objetivo do presente estudo foi de caracterizar a natureza química da matéria orgânica recalcitrante de efluentes de celulose kraft branqueada de eucalipto e determinar o potencial de aplicação do ozônio, como pré- e pós-tratamento, sobre a remoção dessa matéria orgânica. Para tal, filtrados de branqueamento ECF de fábricas brasileiras de celulose kraft de eucalipto foram tratados em reator de ozônio labo-

ABSTRACT

The presence of recalcitrant dissolved organic matter in kraft pulp mill effluent treatment systems has lead to a search for alternative treatments to meet increasingly strict environmental permit limits. Ozone treatment is a promising technology for removal of recalcitrant organics and has been used mainly in tertiary treatment for mill effluent color and COD removal, but its recognized efficiency in increasing effluent biodegradability through increasing BOD, suggests its use in pretreatment before biological treatment. The object of this study was to characterize the chemical nature of the recalcitrant organic matter in eucalypt bleached kraft pulp effluents and to determine the potential for pre and post ozone application in removing this organic matter. Industrial bleached kraft pulp effluents were treated in a laboratory ozone reactor. Ozone dose (50-250 mg/L) and flowrate (3-20 mg/min) were varied to determine the pretreatment conditions resulting in the greatest increase in biodegradability (BOD/COD ratio) and these same conditions were also used in the post treatment for comparison. The original and treated effluents were separated into high and low molecular mass fractions and characterized by measuring their COD, BOD, TOC, AOX, color, carbohydrate and lignin contents to evaluate the effect of the chemical composition on ozone treatment efficiency. Pretreatment with 100 mgO₃/L resulted in an increase in all parameters, especially their low molecular mass fractions. Biodegradability increased from 0,54 to 0,64, resulting from a combination of an increase in BOD and decrease in COD. Post treatment with ozone resulted in reduction all parameters, with greater removal of the high molecular mass fraction of COD, TOC and BOD. Degree of chlorination (AOC/TOC ratio) of the dissolved organic matter was unaffected by either pre or post treatment. Ozone pretreatment showed great potential for transforming recalcitrant organic matter into biodegradable matter. We are currently investigating how this potential can be translated into increased biological treatment efficient.

Keywords: bleached kraft pulp, effluent treatment, ozone, recalcitrant organic matter

ratorial. A dosagem (50 a 250 mg/L) e a vazão (3 a 20 mg/min) de ozônio foram variadas para maximizar o aumento de biodegradabilidade do filtrado (relação DBO₅/DQO) no pré-tratamento e essas mesmas condições foram utilizadas para tratar um efluente ECF após o tratamento biológico. Os filtrados originais e tratados foram separados em frações de alta e baixa massa molecular e caracterizadas pela quantificação de DQO, COT, DBO, cor, AOX, lignina e carboidratos, para avaliar a influência da composição química do filtrado sobre a eficiência do tratamento com ozônio. O pré-tratamento com 100 mgO₃/L resultou em aumento de todos os parâmetros, exceto a DQO, com a maior parte do aumento na fração de baixa massa molecular. O pré-tratamento aumentou a biodegradabilidade de 0,54 a 0,64, devido à combinação do aumento de DBO e da redução de DQO. Para fins de comparação, o pós-tratamento com ozônio resultou em redução de todos os parâmetros, com maiores reduções de DQO, DBO e COT na fração de alta massa molecular. O grau de cloração (AOX/COT) da matéria orgânica solúvel nos efluentes não foi afetado pelo pré- ou pós-tratamento. O pré-tratamento com ozônio mostrou grande potencial para transformar matéria orgânica recalcitrante em matéria orgânica biodegradável. Estamos atualmente investigando se esse potencial se traduz em aumento de eficiência do tratamento biológico.

INTRODUÇÃO

As fábricas de celulose kraft branqueada utilizam em seus processos grandes quantidades de água e geram, em consequência, um volume grande de efluentes, aproximadamente 30 a 60 m³ por tonelada de celulose. Tais efluentes são ricos em matéria orgânica dissolvida, que lhes confere um grande potencial poluidor se não forem tratados adequadamente (Springer, 1999). A carga orgânica dos efluentes é caracterizada, tipicamente, pela DQO, DBO, cor e AOX.

Os sistemas de tratamento de efluentes de celulose kraft branqueada conseguem reduções médias da ordem de

90 a 95% para a DBO, mas de apenas 40 a 70% para a DQO (USEPA, 1997; Schnell, 2002). Herstad-Svård et al. (1997) demonstraram que a natureza da matéria orgânica dissolvida no efluente de branqueamento afeta a sua biodegradabilidade durante o tratamento biológico, e que a remoção de DQO em efluentes com maiores concentrações de carboidratos é mais completa que a remoção de DQO em efluentes com níveis maiores de lignina. Alguns compostos, em particular os organoclorados, formados quando cloro e seus derivados são utilizados no branqueamento, são reconhecidamente recalcitrantes, porque contêm estruturas químicas pouco comuns na natureza, como a ligação C-Cl (Jokela et al., 1993), e sua remoção eficiente depende da adaptação da biomassa do sistema de tratamento (Moun-teer e Silva, 2001). Vários autores têm observado que a matéria orgânica de baixa massa molecular (MM < 1000 Daltons) é mais rapidamente degradada do que a de alta massa molecular (MM > 1000 Daltons), fazendo com que a proporção da matéria orgânica de alta massa molecular aumente após o tratamento (Bryant et al., 1992; Dahlman et al., 1995; Martin et al., 1995; Sonnenberg et al., 1995).

A recalcitrância de uma fração da matéria orgânica dissolvida em efluentes de fábricas de polpa kraft nos sistemas convencionais de tratamento biológico tem levado à busca de alternativas de tratamento que permitam atingir os limites estabelecidos em legislações ambientais cada vez mais restritivas (Haberl et al. 1991; Zhou e Smith, 1997). Entre as alternativas, o tratamento com ozônio se apresenta como tecnologia muito promissora, devido à sua eficiência na remoção de cor e AOX (Zhou e Smith, 1997; Yeber et al., 1999). Vantagens do uso de ozônio incluem a possibilidade de utilizá-lo diretamente na forma gasosa, o curto tempo de reação necessário, e sua reação preferencial com substâncias refratárias. Além disso, a aplicação de ozônio não leva ao aumento da produção de lodo (Alborzfar et al., 2000). O ozônio tem sido utilizado, principalmente, no pós-tratamento de efluentes (El-Din e

Smith, 2002), mas sua reconhecida eficiência no aumento da biodegradabilidade dos efluentes e consequente aumento da DBO (Yeber et al., 1999) sugere sua utilização como pré-tratamento antes do tratamento biológico. Desvantagens do uso de ozônio incluem os custos de energia associada à sua produção e o possível desenvolvimento de toxicidade no efluente tratado (Heinzle et al., 1992; Gähr et al., 1994; Strickland e Perkins, 1995; Schroeder, 1996). No entanto, o custo de geração do ozônio tem decrescido de forma significativa nos últimos anos, e efluentes de diferentes fontes podem apresentar tratabilidades variáveis (Yeber et al., 1999, El-Din e Smith, 2002). Portanto, há necessidade de um maior número de estudos para comprovar a eficiência do uso de ozônio para o tratamento de efluentes gerados em fábricas de celulose kraft branqueada brasileiras.

Os objetivos deste estudo são de caracterizar a natureza química da matéria orgânica recalcitrante de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada e avaliar o impacto do pré e pós-tratamento com ozônio sobre a remoção dessa matéria orgânica recalcitrante.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização dos efluentes

Filtrados de branqueamento ECF foram obtidos de fábricas brasileiras de celulose kraft branqueada de eucalipto. Os filtrados foram pré-filtrados (membrana Millipore AP40) e então separados em frações de alta (AMM) e baixa (BMM) massa molecular em célula de ultrafiltração (Amicon 8200, Millipore, Billerica, EUA), equipada com membrana com limite de exclusão molecular de 500 Daltons (Amicon YC05, Millipore, Billerica, EUA). Os valores de DQO, DBO₅, carbono orgânico total (COT) e AOX dos efluentes e suas frações, antes e após os tratamentos com ozônio, foram quantificados de acordo com os procedimentos do "Standard Methods" (APHA, 1995). A DQO foi quantificada pelo método colorimétrico após refluxo fechado e a DBO₅ pelo método Winkler modificado pela azida. O COT foi quantificado em ana-

lisador Shimadzu TOC 500 (Tóquio, Japão) e o AOX em analisador Euroglas 1600 (Delft, Holanda). Para quantificar a lignina, a absorbância do efluente em 280 nm foi transformada em lignina, dividindo-a pelo coeficiente 20 L/g.cm, citado por Tamminen e Hortling (1999). Os carboidratos foram quantificados pelo método colorimétrico de Dubois *et al.* (1956). Todas as análises foram realizadas em triplicata, exceto a DBO que foi feita com duas repetições.

Tratamento com ozônio

O ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro em gerador de ozônio laboratorial (Sumitomo Precision Products, Hyogo, Japão). Os tratamentos com ozônio foram realizados em um reator vertical de vidro de 1L, acoplado a um segundo reator contendo solução de iodeto de potássio (0,1L de KI 1N; 0,5L de H_2SO_4 4N e 2,5L de água destilada). O residual de O_3 foi determinado após cada reação pela titulação da solução de KI com tiosulfato de sódio, 0,1N. A dosagem de O_3 aplicada nas diferentes vazões testadas foi determinada realizando testes diretamente na solução de KI. Foram utilizadas alíquotas de 0,5L do efluente ECF em cada teste. Para cada vazão ($mg\ O_3/min$) foram estabelecidos tempos de aplicação de ozônio para que fossem dosados de 50 a 250 mg de O_3 por litro de efluente. Os efluentes foram acondicionados em banho-maria mantido a uma temperatura de 35°C antes do tratamento. Todos os testes com ozônio foram realizados em triplicata.

Tratamento biológico

Para avaliar o impacto do pós-tratamento com ozônio, realizou-se o tratamento biológico de um efluente ECF em reator laboratorial de fluxo intermitente, capaz de simular o processo de lodos ativados (von Sperling, 1997). Antes do tratamento biológico, ajustou-se o pH do efluente para $7,0 \pm 0,5$ e adicionaram-se nitrogênio (N) e fósforo (P) ao efluente na proporção de 100:5:1 ($DBO_5:N:P$). O biorreator, um béquer de um litro, foi mantido em banho-maria a uma temperatura constan-

te de 30°C. O oxigênio dissolvido (OD) no reator foi mantido acima de 2 mg/L. O reator foi inoculado, inicialmente, com 100 mL de lodo biológico de uma fábrica de celulose kraft de eucalipto e alimentado com 500 mL de efluente. O tempo de cada ciclo de tratamento foi de 12 horas, com 9 horas para reação e 3 horas para sedimentação e repouso. O tempo de residência celular da biomassa foi mantido em 10 dias pela retirada diária de lodo diretamente do reator. Após cada ciclo, o efluente foi retirado e uma nova alíquota de 500 mL adicionada ao reator. A estabilidade do tratamento foi avaliada pela análise de DQO após cada ciclo. Depois que o tratamento se estabilizou (variação de DQO menor que 10% em seis ciclos sucessivos), juntou-se o efluente tratado de seis ciclos para sua caracterização.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do teste preliminar de otimização de ozônio estão apresentados na Figura 1. Não se observou uma relação clara entre a remoção de DQO e a dosagem ou vazão de ozônio. A maior dosagem testada (250 mg/L) resultou em remoção de DQO apenas ligeiramente maior do que a remoção alcançada a 100 mg/L, na vazão mais alta, e a 200 mg/L, na vazão mais baixa. Portanto, optou-se por repetir os testes com 100 e 200 mgO_3/L , com um segundo efluente ECF. Nesse segundo estudo, os efeitos da vazão de ozônio (4 a 13 mgO_3/min) e do pH (2,5

e 7,4) também foram avaliados. Os resultados do estudo estão apresentados no Quadro 1.

O consumo médio de ozônio foi de 94% na dosagem de 100 mg/L, e de 90% na dosagem de 200 mg/L. A maior redução de DQO foi observada na maior dosagem de ozônio, 200 mg/L. O aumento da dosagem de 100 para 200 mgO_3/L aumentou a remoção de DQO em 3,5%, enquanto o aumento da vazão de 4 para 13 mgO_3/min , na dosagem de 100 mgO_3/L , aumentou a remoção em 3%. Com o aumento da vazão, o tempo de reação caiu de 12min15s para 3min50s, enquanto que para o aumento da dosagem de 100 para 200 mgO_3/L , o tempo de reação aumentou de 5min6s para 11min16s. Portanto, a vazão não foi um fator determinante da eficiência.

O tratamento do efluente também foi feito em baixo pH, uma vez que o tratamento de celulose com ozônio é mais eficiente em baixo pH. No caso do efluente, o tratamento a pH 2,5 foi prejudicial, levando ao aumento da DQO solúvel, mas não da DBO, nas duas vazões testadas. Esse aumento pode ser atribuído à degradação de matéria orgânica coloidal, que antes não passava pela membrana utilizada para pré-filtração dos efluentes, antes de sua caracterização. Esse resultado poderia ser interessante se também tivesse levado ao aumento da DBO, porque nesse caso a solubilização de uma fração da matéria orgânica iria torná-la mais facilmente degradada por microrganismos.

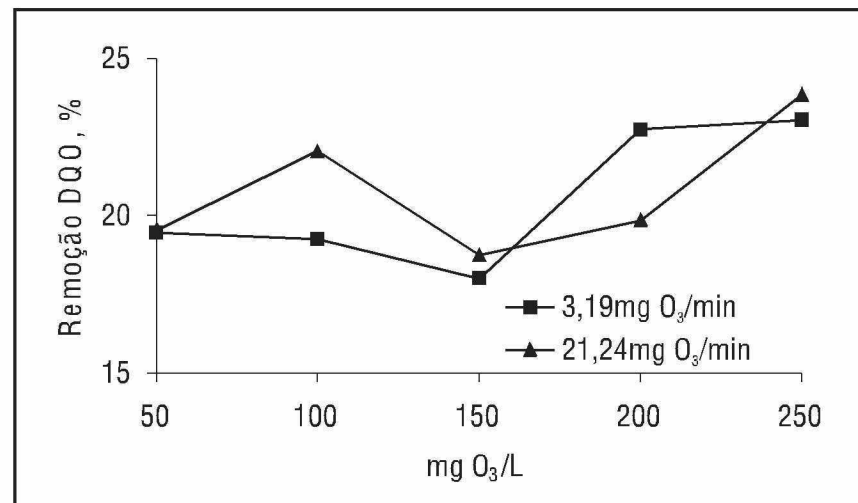


Figura 1 – Valores médios de remoção percentual de DQO de efluente de branqueamento ECF por tratamento com ozônio a diferentes dosagens e vazões.

A biodegradabilidade da matéria orgânica solúvel no efluente, quantificada como a razão DBO/DQO, aumentou nas duas dosagens testadas, quando o tratamento foi realizado a pH 7,4. O maior aumento da biodegradabilidade foi obtido na dosagem de 100 mgO₃/L e vazão de 8,88 mgO₃/min. Nessa condição, a biodegradabilidade aumentou 18,5% (de 0,54 para 0,64), devido à redução de 8% da DQO junto ao aumento de 8% da DBO solúvel. De fato, essa foi a única condição testada que levou ao aumento da DBO solúvel, o que é um resultado interessante, porque indica a transformação de matéria orgânica recalcitrante em matéria orgânica biodegradável. Nos tratamentos realizados a pH 2,5, a razão DBO/DQO caiu de 0,54 a 0,50, devido ao aumento da DQO solúvel, que não foi acompanhado de um aumento de DBO solúvel, conforme já mencionado.

Dado os bons resultados obtidos com a dosagem de 100 mgO₃/L, utilizou-se essa dosagem no tratamento de um terceiro efluente de branqueamento ECF. Nesse estudo, comparou-se o efeito da ozonólise antes do tratamento biológico (pré-tratamento) e após o tratamento biológico (pós-tratamento) sobre a distribuição da matéria orgânica solúvel.

Os resultados do pré-tratamento estão apresentados no Quadro 2. O consumo de ozônio foi superior a 96% da dosagem aplicada. O pré-tratamento com O₃ resultou em aumento de

Parâmetro	Bruto		Pré-O ₃ ¹	
	kg/t	mg/L	mg/L	Aumento, % ²
DQO	55	1.522	1.356	-11
COT	25	682	714	5
DBO	26	711	775	9
AOX	0,46	12,9	13,5	5
Carboidratos	0,65	18	22	23
Lignina	2,7	74	89	20
Cor	6,5	181	166	-8
DBO/DQO	-	0,47	0,57	21
DQO/COT	-	2,23	1,99	-11
AOX/COT	-	0,019	0,019	0

¹ Pré-tratamento com ozônio: 100 mgO₃/L; 10,32 mg O₃/min, pH 7

² Aumento negativo = redução

Quadro 2 – Efeito do pré-tratamento com ozônio nas diferentes formas de matéria orgânica solúvel em efluente de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto

COT, DBO, AOX, carboidratos e lignina, indicando a solubilização de parte da matéria orgânica coloidal. Um aumento da biodegradabilidade (21%) também foi observado para esse efluente, confirmando o resultado do teste inicial. Mais uma vez, esse aumento na biodegradabilidade resultou da redução da DQO (11%) e concomitante aumento da DBO (9%). Esse aumento já foi observado por outros pesquisadores (Yeber *et al.*, 1999) e, enquanto seria indesejado no pós-tratamento com ozônio, é benéfico no pré-tratamento antes do tratamento biológico.

O grau de oxidação da matéria orgânica solúvel (DQO/COT) diminuiu após a ozonólise, indicando que houve remoção preferencial de DQO já parcialmente oxidada. Por outro lado, o grau de cloração (razão AOX/COT) permaneceu inalterado, indicando que os compostos organoclorados foram solubilizados pelo ozônio na mesma proporção que o carbono orgânico total. Finalmente, houve remoção de 8% da cor do efluente após o tratamento com ozônio, confirmando a eficiência deste oxidante na destruição de cromóforos (Zhou e Smith, 1997), o que tem sido seu principal papel no tratamento terciário (Wörster *et al.*, 1997).

A distribuição da matéria orgânica entre as frações de alta e baixa massa molecular, antes e após o tratamento com ozônio, está ilustrada na Figura 2. A matéria orgânica com baixa massa molecular (< 500 Da) é geralmente considerada de maior biodegradabilidade, uma vez que sua menor massa a torna mais facilmente assimilada pelas células microbianas (Sonnenberg *et al.*, 1995). No efluente bruto, a matéria orgânica de alta massa molecular representou 60% da DQO, 55% do COT, 55% da DBO e 51% do AOX. Essa fração também continha 86% da lignina e 73% dos carboidratos, duas das princi-

Dosagem, mgO ₃ /L	pH	Vazão, mgO ₃ /min	DQO		DBO		DBO/DQO
			mg/L	% rem. ¹	mg/L	% rem. ¹	
0	-	-	1.335	-	722	-	0,54
100	7,4	4,08	1.245	6,7	702	2,8	0,56
		8,88	1.224	8,3	778	-7,8	0,64
		13,05	1.206	9,7	676	6,4	0,56
	2,5	3,74	1.348	-1,0	684	5,3	0,51
		14,28	1.340	-0,4	667	7,6	0,50
200	7,4	8,88	1.178	11,8	675	6,5	0,57

¹ remoção negativa = aumento

Quadro 1 - Efeitos da dosagem, da vazão e do pH, do tratamento com ozônio na biodegradabilidade (DBO/DQO) da matéria orgânica solúvel em efluente de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto

país classes de compostos orgânicos dissolvidos em efluentes de celulose (Herstad-Svård *et al.*, 1997). A cor do efluente bruto foi contida, quase que exclusivamente, na matéria orgânica de alta massa molecular.

O tratamento com ozônio resultou no aumento da quantidade absoluta de matéria orgânica dissolvida na fração de baixa massa molecular, para todos os parâmetros medidos, exceto o AOX, que permaneceu quase estável. Na maioria dos casos, a quantidade absoluta de matéria orgânica dissolvida na fração de alta massa molecular diminuiu, com as únicas exceções sendo os carboidratos e a lignina. Apenas no caso da lignina a fração de alta massa molecular aumentou mais (aumento de 10 mg/L) do que a fração de baixa massa (aumento de 4 mg/L) após o tratamento com ozônio. O aumento da matéria orgânica de baixa massa molecular, e redução da de alta massa, se reflete no aumento da biodegradabilidade do efluente após o tratamento com ozônio. Se a DQO e o AOX de baixa massa molecular são mais rapidamente degradados durante o tratamento biológico, conforme observado por diversos autores (Bryant *et al.*, 1992; Dahlman *et al.*, 1995; Martin *et al.*, 1995; Sonnenberg *et al.*, 1995; Souza *et al.*, 2003), os resultados obtidos indicam grande potencial do uso do pré-tratamento com ozônio para a transformação de matéria orgânica recalcitrante em matéria orgânica biodegradável.

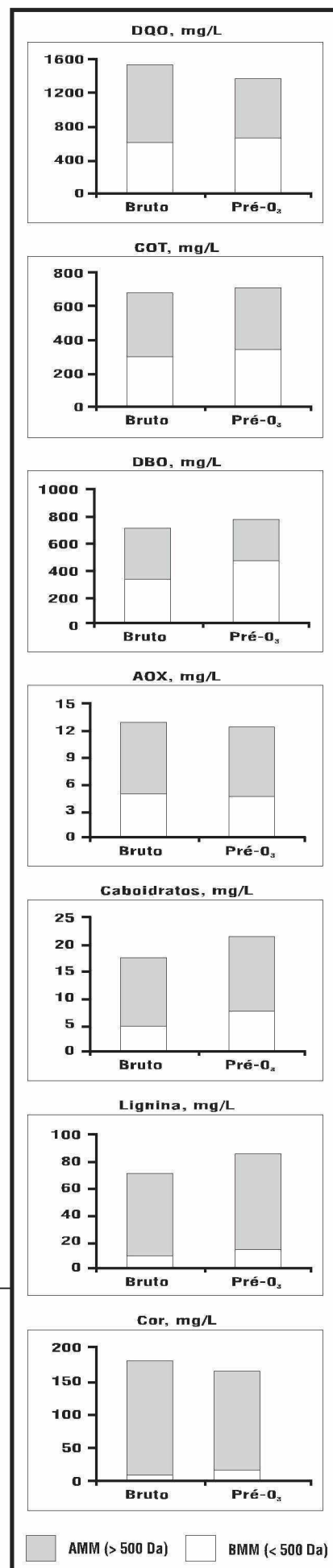
Estamos atualmente estudando a eficiência do tratamento biológico com efluente pré-tratado com ozônio, para verificar se os ganhos obtidos no pré-tratamento podem ser transformados em aumento da remoção de DQO no efluente final. É possível que a reação do ozônio leve à formação de compostos tóxicos aos microrganismos presentes no tratamento biológico, o que afetaria seu crescimento e/ou atividade (Ledakowicz *et al.*, 1999). Portanto, as condições do tratamento biológico precisam ser otimizadas para potencializar os benefícios previstos.

Os resultados do pós-tratamento com ozônio de um efluente de branqueamento ECF tratado biologicamen-

te estão apresentados no Quadro 3. Ao contrário do pré-tratamento, o pós-tratamento levou à redução de todos os parâmetros analisados. As maiores reduções foram observadas para a cor (39%), conforme esperado, e a DBO (36%). O uso de ozônio foi introduzido como tratamento terciário, para remover cor e DQO de efluentes de fábricas de celulose kraft (Zhou e Smith, 1997). Nem sempre o pós-tratamento leva à redução da DBO, porque parte da DQO não biodegradável no efluente biológico é transformada em DQO biodegradável, ou seja, DBO (Wörster *et al.*, 1997). No presente estudo, houve pouca redução na DQO (2%), e o grau de oxidação da matéria orgânica (DQO/COT) aumentou 8%. Essa oxidação parcial da matéria orgânica foi, provavelmente, responsável pelo aumento de DBO. O ozônio atacou, preferencialmente, a matéria orgânica já presente em forma biodegradável, o que explica a queda da razão DBO/DQO. No pré-tratamento, o ozônio removeu, preferencialmente, a DQO parcialmente oxidada, mas não na forma biodegradável. Já foi observado que a remoção de DQO no pós-tratamento é bastante variável, e que a DQO pode até aumentar quando o pós-tratamento é feito na presença de residuais de reagentes de branqueamento, como o peróxido de hidrogênio (Wörster *et al.*, 1997).

A distribuição da matéria orgânica entre as frações de alta e baixa massa molecular, antes e após o pós-tratamento com ozônio, está ilustrada na Figura 3. A maior parte da matéria orgânica solúvel no efluente após o tratamento biológico foi encontrada na fração de alta massa molecular. Enquanto as re-

Figura 2 - Efeito do pré-tratamento com ozônio (100 mgO₃/L e ~10mgO₃/min) sobre a distribuição da matéria orgânica solúvel nas frações de alta (AMM) e baixa (BMM) massa molecular de efluente ECF de celulose kraft de eucalipto. (Bruto - efluente original filtrado; Pré-O₃ - efluente filtrado após o pré-tratamento com ozônio);



Parâmetro	Após trat. biológico	Pré-O ₃ ¹	
	mg/L	mg/L	Redução, %
DQO	406	399	2
COT	186	169	9
DBO	107	69	36
AOX	6,2	5,4	13
Carboidratos	4,2	3,4	19
Lignina	68	57	16
Cor	285	175	39
DBO/DQO	0,26	0,17	35
DQO/COT	2,18	2,36	-8
AOX/COT	0,033	0,032	3

¹ Pós-tratamento com ozônio: 100 mgO₃/L; 10,08 mg O₃/min, pH 8

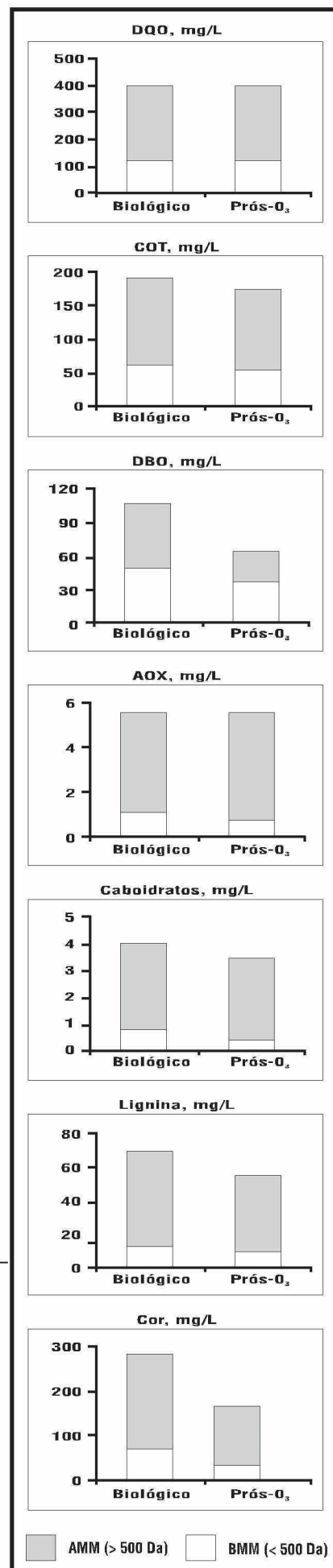
Quadro 3 – Efeito do pós-tratamento com ozônio nas diferentes formas de matéria orgânica solúvel em efluente de branqueamento ECF de celulose kraft de eucalipto

duções de AOX, carboidratos e lignina foram proporcionalmente maiores na fração de baixa massa molecular, o pós-tratamento com ozônio resultou em maiores reduções percentuais de DQO, DBO e COT de alta massa molecular. No caso da DQO, houve um ligeiro aumento de DQO (2%) de baixa massa molecular após o tratamento com ozônio. As grandes reduções observadas na cor e DBO após o pós-tratamento, incluíram remoções de 49% da DBO e 39% da cor de alta massa molecular. Mesmo assim, a fração de alta massa molecular continuava representando mais de 60% de todos os parâmetros, exceto a DBO, após o pós-tratamento com ozônio.

O grau de cloração da matéria orgânica (AOX/COT) diminui apenas 3%, indicando que a remoção de AOX foi proporcional à remoção de COT. A reação de forma igual do ozônio com o carbono orgânico clorado (AOX) e total (COT) já foi observada no pré-tratamento, levando à solubilização dos dois grupos de compostos na mesma proporção. Sabe-se que o ozônio degrada compostos organoclorados com elevada eficiência (Freire *et al.*, 2000) e a solubilização da matéria orgânica, formando produtos de menor massa molecular, é o primeiro passo para sua degradação completa.

O pré-tratamento com ozônio levou ao aumento da quantidade absoluta de matéria orgânica de baixa massa molecular, enquanto no pós-tratamento a reação com ozônio levou à redução da concentração da matéria orgânica nessa fração. O aumento no pré-tratamento deveria facilitar sua remoção durante o tratamento biológico subsequente, mas o impacto da redução no pós-tratamento é menos óbvio. O impacto de matéria orgânica recalcitrante de alta massa molecular no meio ambiente ainda é assunto por discussão (Archibald *et al.*, 1998; Konduru *et al.*, 2001). De qualquer forma, há uma tendência mundial de reduzir limites de DQO nos efluentes da indústria de celulose e o pré-tratamento pode ser a forma mais eficaz do uso do ozônio para atingir tais limites.

Figura 3 - Efeito do pós- tratamento com ozônio (100 mgO₃/L e ~10mgO₃/min) sobre a distribuição da matéria orgânica solúvel nas frações de alta (AMM) e baixa (BMM) massa molecular de efluente ECF de celulose kraft de eucalipto. (Biológico - efluente filtrado após o tratamento biológico; e, Pós-O₃ - efluente filtrado após tratamento biológico e pós-tratamento com ozônio).



CONCLUSÃO

O pós-tratamento de efluente ECF tratado biologicamente levou a reduções substanciais de cor e DBO, mas a uma redução mínima de DQO. O pós-tratamento resultou em maior remoção percentual de DBO e DQO de alta massa molecular, mas de AOX e lignina de baixa massa molecular. O pré-tratamento de efluente ECF com ozônio levou ao aumento da biodegradabilidade do efluente, devido ao aumento da DBO e à redução da DQO. As concentrações de DBO e DQO de baixa massa molecular aumentaram após o pré-tratamento. O pré-tratamento apresentou grande potencial para transformação de matéria orgânica recalcitrante em matéria orgânica biodegradável. Os próximos estudos serão feitos para verificar se esse potencial se traduzirá em aumento de eficiência do tratamento biológico.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão de uma bolsa de iniciação científica para um dos autores e Cenibra e Aracruz pelo fornecimento dos filtrados de branqueamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alborzfar, M., Escande K., Allen, S.J. Removal of 3,4-dichlorobut-1-ene using ozone oxidation. *Wat. Res.* v. 34, n.11, p.2963-2970, 2000.
- Archibald, F., Roy-Arcand, L., Méthot, M., Valeanu, L. Recalcitrant organic compounds in biologically treated pulp and paper mill effluents: their fate and environmental impact in receiving waters. *Water Env. Res.*, v. 70, n. 7, p.1314-1326, 1998.
- APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 19. Washington: APHA, AWWA, WPCF, 1995.
- Bryant, C.W., Avenell, J.J., Barkley, W.A., Thut, R.N. The removal of chlorinated organics from conventional pulp and paper wastewater treatment systems. *Wat. Sci. Tech.*, v.26, n.1-2, p.417-425, 1992.
- Dahlman, O., Reimann, A.K., Stomberg, L.M., Mörck, R.E. High molecular weight effluent materials from modern ECF and TCF bleaching. *Tappi Jornal*, v. 78, n.12, p. 99-109, 1995.
- Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, v 28: p. 350, 1956.
- El-Din, M.G., Smith, D.W. Ozonation of kraft pulp mill effluents: process dynamics. *J. Environ. Eng. Sci.*, v. 1, p. 45-57, 2002.
- Freire, R.S., Pelegrine, R., Kubota, L.F., Duran, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova* v. 23, n.4, p.504-511, 2000.
- Gähr, F., Hermanutz, F., Oppermann, W. Ozonation- an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, v. 30, n. 3, p. 225-263, 1994.
- Haberl, R., Urban, R., Gehringer, R., Szinovata, R. Treatment of pulp-bleaching wastewaters by activated sludge, precipitation, ozonation, and irradiation. *Water Sci. Technol.*, v.24, p.229-239, 1991.
- Heinzle, E., Geiger, F., Fahmy, M., Kut O. M. Integrated ozonation biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic-compounds. *Biotechnology Progress*, v. 1, p. 67-77, 1992.
- Herstad-Svård, S., Basta, J., Jour, P., Wäne, G. Caracterização comparativa dos efluentes de modernas plantas de branqueamento (ECF) — celulose de eucalyptus e de fibra longa. In: Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 30, 1997, São Paulo. Anais. São Paulo: ABTCP, 1997. p.49-62.
- Jokela, J.K., Laine, M., Ek, M., Salkinoja-Salonem, M. Effect of biological treatment on halogenated organics in bleached kraft pulp mill effluents studies by molecular weight distribution analysis. *Environ. Sci. Technol.*, v.27, n.3, p.547-557, 1993.
- Ledakowicz, S., Gonera, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. *Water Research*, v.33, n. 11, p. 2511-2516, 1999.
- Martin, V.J.J., Burnison, B.K., Lee, H., Hewitt, M. Chlorophenolics from high molecular weight chlorinated organics isolated from bleached kraft mill effluents. *Holzforschung*, v. 49, n.5, p.453-461, 1995.
- Mounteer, A., Silva, D.O. Impacto da adaptação do lodo biológico na eficiência do tratamento de efluentes de branqueamento ECF e TCF. In: Congresso Anual de Celulose e Papel da ABTCP, 34, 2001, São Paulo. Anais. São Paulo: ABTCP, Sessão III, p. 1-8, 2001.
- Schnell, A., Steel, P., Melcer, H., Hodson, P.V., Carey, J.H. Enhanced biological treatment of bleached kraft mill effluents - 1. Removal of chlorinated organic compounds and toxicity. *Water Research*, v.34, n.2, p.493-500, 2000.
- Schroeder H. F. Non biodegradable wastewater compounds treated by ozone or ozone/UV-conversion monitoring by substance-specific analysis and biotoxicity testing. *Water Sci. Technol.*, v.33, n.6, p. 331-338, 1996.
- Sonnenberg, L.B., Wimer, P., Ard, T.A. Transformations of wastewater during biological treatment. In: International Environmental Conference. 1995, Tappi Proceedings..., Atlanta: Tappi Press, 1995. p.219-231.
- Springer, A.M. Industrial environmental control — pulp and paper industry, 2 ed. Atlanta: Tappi Press, 1999.
- Strickland A. F., Perkins W. S. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist* 27, 11-15, 1995.
- Tamminen, T., Hortling, B. Isolation and characterization of residual lignin. In: Progress in lignocellulosics characterization, D.Argyropoulos (ed.), Atlanta: Tappi Press, 1999, citado por Liukko, S., Poppius-Levin, K. Characteristics of dissolved organic material in total chlorine free bleach plant and laboratory effluents. *Wat. Sci. Tech.*, v.40, n. 11-12, p. 249-258, 1999.
- USEPA — United States Environmental Protection Agency. Supplemental Technical Development Document for Effluent Limitations Guidelines and Standards for the Pulp, Paper, and Paperboard Category, EPA-821-R-97, Washington: Office of Water, 1997.
- von Sperling, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: V. 4 - Lodos Ativados. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1997.
- Wörster, H.E., Costa, M.M., Colodette, J.L. Utilização do ozônio no tratamento terciário de efluentes de fábricas de celulose kraft branqueada de eucalipto. Viçosa: Laboratório de Celulose e Papel/Universidade Federal de Viçosa, 1997. (Projeto CAG 650/96 - FAPEMIG).
- Yeber, M.C., Rodrigues, J. Freer, J., Baeza, J., Durán, N., Mansilla, H.D. Advance oxidation of pulp mill bleaching wastewater. *Chemosphere*, v.39, n.10, p.1679-1688, 1999.
- Zhou, H., Smith, D.W. Process parameter development for ozonation of kraft pulp mill effluents. *Water Sci. Technol.*, v. 35, p. 251-259, 1997.